

再论吉林球粘土的开发利用

郭瑞峰¹, 刘长龄^{1,2}

(1. 吉林市宝丰球粘土公司, 吉林 吉林市 132207; 2. 天津地质研究院, 天津 300061)

摘 要: 吉林省的球粘土主要分布于舒兰县、永吉县及吉林市等地, 是我国最早甄别和发现的第三纪球粘土。其主要理化指标较高, 工艺性能好而齐全。过去作为耐火粘土开采以水曲柳矿区为重点; 自甄别为球粘土后, 逐步转为大口钦矿区为开发中心。并以地质- 采矿- 选矿- 深加工- 销售- 工业产品等构建产业集中区, 已初具规模并很有发展前途。

关键词: 球粘土; 开发利用; 工艺性能; 深加工; 吉林省

中图分类号: P619.231 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-1412(2008)03-0218-05

1 前言

上世纪 80 年代, 上海宝钢按国际先进水平生产高级耐火材料, 必须用球粘土做结合剂, 当时我国市场上没有, 只得用高价从美国进口。因之, 原冶金工业部下达给天津地质研究院(刘长龄等)开展《我国球粘土的找矿研究》的科研项目。经地质研究, 选择吉林省水曲柳、大口钦等矿区进行验查, 首次甄别和发现了我国的第三纪球粘土矿床^[1-3,5]。开始认为水曲柳矿区的储量较大(> 1 000 万吨), 开发耐火粘土的情况也还好, 故寄予希望^①。然而, 该矿因地下开采成本较高, 且交通不便, 以及一些人为因素使之亏损倒闭。但大口钦矿区的情况大不一样, 因为自然条件较好, 部分为露天开采, 尤其经过边采边探, 使储量越来越大, 由原来作为耐火粘土的探明储量 104 万吨增加到 800 多万吨(不包括已采出销售的 50~ 60 万吨)。今后应扩大到相邻层位中和沿水平延伸方向找矿, 更应将附近矿区(如缸窑等地)连接起来按矿集区的思路通盘考虑, 统一布局将大有前途。尤其国内外球粘土一般产于新生代地层中, 其上覆盖不厚, 可以露天开采(图 1), 这样生产既可大规模开采, 又可减少生产安全隐患, 还可节约矿产资源, 达到综合开采利用(伴生褐煤及砂质粘土等矿



图 1 灰白色与灰褐色或黑褐色球粘土互层
(吉林球粘土露天开采现场)

Fig. 1 The interbedded grey and grey brown or black brown ball clays

层, 有的杂质多的可作陶粒用^[6]。至于少数球粘土过去因级别高而埋藏深的, 也曾考虑地下开采, 例如水曲柳矿区因地下开采, 回采率仅 28%, 而 72% 的矿石被浪费掉很可惜。还是露天开采好, 产量高, 可用矿石(包括围岩)全能利用。而且成本从长远看是较低的, 又安全, 采后的矿坑还可做水库、或搞水产

收稿日期: 2008-05-20; 改回日期: 2008-06-19

作者简介: 郭瑞峰(1970-), 男, 山东乐陵人, 工程师, 长期从事耐火材料及球粘土的找矿与开发利用管理工作。

通信作者: 刘长龄, 教授级高级工程师。通信地址: 天津市河东区十四经路丰盈花园 8-3-402。

①刘长龄. 水曲柳粘土矿甄别为球粘土的研究. 冶金地质动态, 1992, (9).

养殖等农林开发项目。

吉林球粘土形成于新生代, 上覆层不厚, 所受岩层压力不大, 温度不高, 未能固结成岩, 无重结晶和有序化现象, 即仍保持颗粒很细的无序化高岭石晶形。这种矿物晶体表面积大、表面能高, 还常含少量伊利石或蒙脱石(有时为 I-M 间层粘土矿物)及有机质等, 这更有利于增加其可塑性、粘结性和干燥强度; 又能降低烧结温度和增宽烧结范围等。我们曾经将吉林市大口钦球粘土与国外标准球粘土(英国德文郡及美国肯德基矿区)进行详细对比, 其时代、伴生岩石、主要矿物特征、伴生矿物、粘土颜色、化学成分、< 1 mm 颗粒的比例、可塑性、干燥强度、所在纬度、形成气候、沉积环境、物质来源等等都十分相似^[1]。说明吉林球粘土与耐火粘土及高岭土有很大的不同^[1, 3-5]。

2 大口钦球粘土的物质成分

吉林球粘土开发现以大口钦矿区为主要区段, 赋矿地层为第三系棒槌沟组, 球粘土矿层即产于其中。矿石分为 3 种类型, 灰色或灰白色球粘土、黑褐或紫褐色球粘土和含粉砂球粘土。3 种矿石的主要矿物均为无序高岭石。矿层顶板为第四系的覆土层和砂砾层, 厚度几米至十几米不等, 覆盖于矿层之上。矿层夹层或底板层岩性为粉砂质岩层或砂层等, 多数夹层与矿层呈互层状产出, 矿层厚度为 1.5 ~ 2 m 或 8~ 20m; 少数夹层呈扁豆状或透镜体夹于矿层之中, 或分岔膨大包夹矿层。总之形态多变复杂, 二者在采矿时易混杂一起, 多通过选矿予以提纯。

大口钦球粘土矿床及吉林球粘土经研究认为是始新世晚期棒槌沟组沉积时期形成的, 是广泛发育的黑云母斜长花岗岩等酸性火成岩在温湿气候条件下的风化产物, 经水流长时间搬运和波浪反复冲刷磨蚀, 在受舒兰—河湾子深断裂控制的槽状湖盆中形成的湖河及湖泊相沉积。

2.1 大口钦球粘土的矿物成分

通过差热分析及 X 射线粉末分析与电镜观察等, 得知其主要由无序高岭石组成。从图 2 综合热分析看高岭石脱结构水温度仅 534℃, 放热峰相转变仅 992℃, 变为莫来石的温度也较低, 则应用产品所需热能少而成本较低。从图 3、图 4 分析, 其 X 射

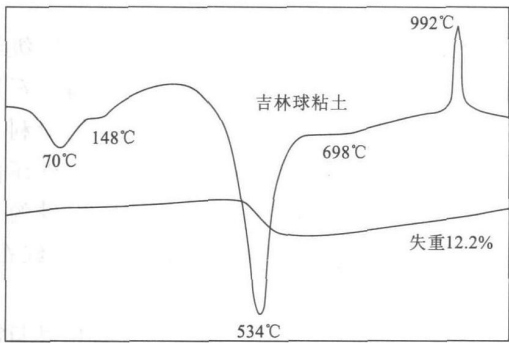


图 2 吉林球粘土的综合热分析

Fig. 2 Synthetic thermal analysis of the Jilin ball clay

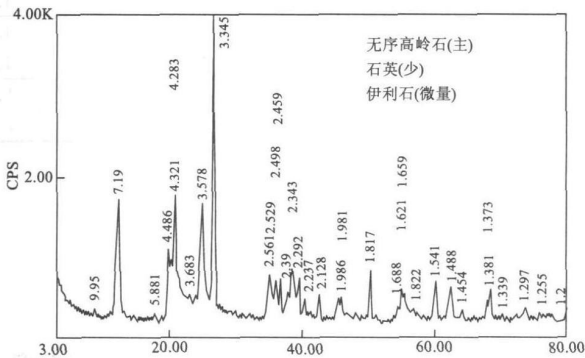


图 3 吉林大口钦灰白色球粘土的 X 射线衍射仪分析

Fig. 3 The X-ray diffraction analysis of grey white ball clay from Dakouqin, Jilin province

线衍射峰 001 与 002 之间的 6 条峰减少、变宽而不对称, 证明是无序高岭石。从电镜下观察, 无序高岭石为不规则鳞片状, 边缘不整齐, 粒径常< 1 mm, 很少见到六方片状自形的高岭石, 看来无序高岭石多为机械搬运而来, 而有机质的作用使自生成因的高

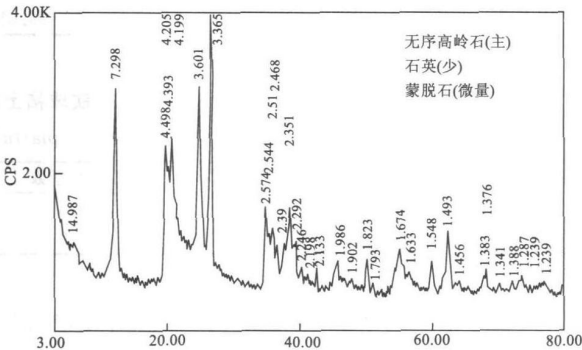


图 4 吉林大口钦黑褐色球粘土的 X 射线衍射仪分析

Fig. 4 The X-ray diffraction analysis of black brown ball clay from Dakouqin, Jilin province

岭石较少。

高岭石中常伴生少量石英碎屑,在各个粒级组中均有石英存在, - 2 μm 粒级中有的比高岭石还小,这有利于干燥强度的增高。还有很少的伊利石(图 3)、蒙脱石(图 4)或 I- M 间层矿物,此外还偶见很少的埃洛石、一水软铝石、方解石、石膏、铁的氧化物或氢氧化物等。钛除极少为独立矿物金红石、

锐钛矿外,和铁离子一样在八面体内交换铝离子,使高岭石更加无序化。

2.2 大口钦球粘土的化学成分

现将大口钦球粘土的原矿、粘土泥浆及< 2 μm 颗粒的化学成分列于表 1。数据表明,大口钦球粘土要比英国德文北郡、美国肯德基的球粘土好些。

表 1 大口钦球粘土的化学成分										
Table 1 Chemical analysis of ball clay from Dakouqin										$w_{\text{B}}/\%$
样品		SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	IL
原矿	1 号	54.31	30.34	1.64	1.16	0.14	0.38	0.64	0.11	11.68
	2 号	54.54	29.74	1.54	1.19	0.33	0.23	0.59	0.04	11.78
粘土泥浆	1 号	54.32	31.03	1.54	1.10	0.15	0.30	0.61	0.12	11.04
	2 号	55.49	30.67	1.37	1.11	0.12	0.23	0.63	0.09	10.76
< 2μm 粒级	1 号	47.12	35.33	1.49	0.83	0.96	0.56	0.91	0.11	13.10
	2 号	49.45	34.12	1.65	0.98	0.60	0.47	0.64	0.19	12.26

3 大口钦球粘土的工艺性能

(1)分散性。大口钦球粘土在水中易浸散,粒度细,未固结成岩(表 2)。王瑞生等(2001)用激光粒度测试的结果表明,此地球粘土粒度变细小,而比表面积大,粒度范围集中,数量分布统计数据为 ≤1 μm 的颗粒粒级达到 90% 以上,平均粒径仅为 0.67 μm。同时,球粘土中有约 25% 的颗粒< 100 μm,因

此球粘土是一种含有天然纳米颗粒、物化活性高的粘土原料。这种高分散性使之配制的泥浆具有良好的悬浮性,保证了泥浆的流动性、厚化性系数等性能以满足工艺要求,也是卫生瓷坯试样干燥强度高的主要原因^①。

(2)可塑性。大口钦球粘土的可塑性好,属于高可塑性土(表 3)。当原矿石不均匀时则使可塑性指数不同,但经深加工后均为 25^[7],可见经深加工后指标提高,且能均匀稳定,这点很重要。还应考虑用添加剂提高可塑性。

表 2 大口钦球粘土的粒度组成							
Table 2 Grain size distribution of ball clay from Dakouqin							
样品号	真密度/ g • (cm ²) ⁻¹	> 60 μm	< 20 μm	< 10 μm	< 5 μm	< 2 μm	< 1 μm
1	2.63	0	100%	100%	97.4%	87.4%	76.7%
2	2.60	0.8%	99.0%	96.1%	89.3%	78.9%	70.8%

表 3 大口钦球粘土的可塑性能测试结果 ^①						
Table 3 The tested plasticity of ball clay from Dakouqin						
样品号	液限/ %	最大分子吸水值/ %	可塑性指数	湿坯强度/ MPa	湿坯水分/ %	湿坯体密度/ g • (cm ²) ⁻¹
1	44.5	25.7	18.8	0.07	25.4	1.87
2	42.6	24.7	17.9	0.06	24.6	1.90

关于球粘土用添加剂增加可塑性的研究,杨淑金^[8]指出,“添加剂的加入可提高泥坯的可塑性,碳酸钠的效果尤为明显,添加剂对球粘土中丰富的有

机腐殖物质的作用是球粘土可塑性提高的主要原因”。“添加剂对球粘土坯料具有良好的减水效果,综合考虑,最佳用量约为 0.1%。在添加剂相同时,

① 王瑞生,郭瑞峰.吉林宝仁球粘土在卫生陶瓷生产中的应用(内部资料).2001.

利用塑限表征各添加剂的减水作用, 可取得良好的对比效果”。刘长龄^[5]曾提到,“(大口钦矿区)一种褐色含有机质球粘土, 其粒度较细而可塑性更好”。证明这种球粘土更适合添加剂碳酸钠等的加入而增加球粘土的可塑性, 这将对吉林球粘土(特别是掺料后 Al₂O₃ 质量分数高的)开发利用更为有利。

(3) 结合性能。即干燥性能, 用干燥强度(MPa)来表示。大口钦球粘土的干燥强度见表 4。干燥强度并不能完全代表球粘土可塑性的高低, 如南宁球粘土因颗粒特细, 其可塑性指数为 36~ 53, 而干燥强度的抗折强度仅为 0.48 MPa, 表面积大而吸附水逸出后容易裂开。但王瑞生^②用大口钦球粘土与高

岭土(苏州土)和耐火粘土(唐山紫木节)对比, 有明显的不同。从表 5 看出, 在相同胶结砂量的条件下, 大口钦球粘土胶砂结合的抗折强度比高岭土高 56%~ 86%, 比耐火粘土高 20%~ 30%。随着胶结砂量由 40% 增加至 60%, 球粘土胶砂的抗折强度降低程度最小, 抗折强度保持率为 63.90%, 而高岭土与耐火粘土的抗折强度保持率分别为 19.93% 和 55.89%。可见大口钦球粘土的结合性能明显优于耐火粘土和高岭土, 而大口钦球粘土用作陶瓷坯体的配合料, 可提高陶瓷坯体的成形性能以及坯体的强度。

表 4 大口钦球粘土的干燥性能测试结果
Table 4 The tested property results of ball clay from Dakougin

样品号	成型水分/ %	湿坯体密度/ g • (cm ²) ⁻¹	干坯体密度/ g • (cm ²) ⁻¹	孔隙率/ %	干燥强度(MPa) Φ20mm(Φ10mm)
1	25.75	1.87	1.82	31.26	5.29(8.40)
2	24.65	1.90	1.83	31.27	4.31(6.37)

表 5 不同粘土的结合性能对比实验结果
Table 5 Test results of bonding property for different clays

粘土名称	大口钦球粘土		高岭土(苏州)		耐火粘土(唐山)	
	加砂 40%	加砂 60%	加砂 40%	加砂 60%	加砂 40%	加砂 60%
抗折强度/N	6.25	4.0	2.76	0.55	5.07	2.8

(4) 其他性能。据王瑞生等测试, 大口钦球粘土的耐火度较高, 达 1 710 ℃, 烧结温度为 1 280 ℃, 烧结温度范围> 200 ℃; 还有优良的耐热震性、中高温抗折强度、低蠕变、抗剥落及耐侵蚀等性能^[7]。产品广泛应用于塑相陶瓷结合、莫来石-刚玉制品, 粘土坩埚, 粘土结合碳化硅, 粘土-高铝制品, 隔热制品、窑具、磨具、粘土结合浇注料、可塑料、陶瓷泥浆、工业高铝瓷、电瓷、卫生建筑陶瓷、底釉、化工载体等^[7]。煅烧高岭石到 700 ℃, 全部变为非晶质的变高岭石, 活性极好, 各项指标都符合橡胶填料的最好要求^[8]。

根据球粘土的物理化学特性, 特别是地开石矿及超白球粘土的白度> 80, 还可开发更为宽广的用途, 如用作橡胶、塑料及造纸的填料、动物饲料添加剂、肥料中的抗固结剂等。

4 吉林球粘土深加工产业集群集中区的构建

由于新生代球粘土没固结成岩, 无序高岭石矿

物未产生重结晶和有序化现象, 因此球粘土保持了优异的理化性质和良好的工艺性能。我国第三纪球粘土主要分布于吉林省的吉林市(大口钦及缸窑等地)、舒兰市(水曲柳、刘家炉、田大桥及东富等地)、黑龙江省的牡丹江市(黄花)、林口、鸡东、虎林、密山等地。两省估计储量共约 2 亿吨。第四纪球粘土主要分布于广西、广东、福建及云南、四川等地。我国球粘土的总储量估计约 5 亿吨, 超过了英国(2.18 亿吨), 仅次于美国(7.89 亿吨), 位居世界第二位。美、英两国的球粘土矿多已开采很久, 现希望开发中国及东南亚的球粘土, 例如英国 WBB 跨国公司曾在广东设立球粘土分公司, 并建有深加工企业; 美国也曾派员调查我国的球粘土或搜集有关资料。

第三纪球粘土与第四纪球粘土也有所差异。因固结成岩作用程度不同, 虽属同一时代、同一成矿带的两个矿区其性能也不尽一致。例如广西第四纪球粘土, 维罗矿区的质点小, 广西扶绥盛唐矿物材料公司李生才主张用附近矿集区扶绥县的球粘土较好, 其粒度与可塑性虽稍差, 但完全可用; 因干燥强度较好, 且成本低, 受到电瓷企业的欢迎。总之, 应注意

每个矿区球粘土的特性,还应考虑产品深加工的工艺性能。

我国沉积高岭石矿(包括球粘土)资源丰富,由于生产技术落后,一般只能生产粗加工产品或出口原矿;但从国外进口的深加工产品价格是我国原矿的几倍甚至几十倍。吉林市有关单位提出的《吉林球粘土深加工产业集中区发展战略(报批稿)》对我国球粘土这一重要资源的开发,提出构建地质找矿→采矿→选矿→深加工→销售→工业产品一体化的产业集中区,并把它建成为吉林省及东北地区球粘土综合开发产业基地。这一战略构想不仅可整合区域产业资源,还可节省大量的运输等费用,同时,与球粘土伴生的褐煤、砂质粘土或粘土质砂岩等均可得到综合开发(更利于露天开采)和利用^[1,6]。

目前这个产业集中区的工业企业已有不少,与球粘土直接有关的共 53 家,已初具规模。区内又分南北两区,南区为保温耐火材料生产基地,北区为陶瓷制品生产基地。预计到 2010 年,全区的生产总值将为 15 亿元,进区企业达 300 家,规划总投资 50 亿元。

5 结 语

吉林球粘土大口钦矿区通过边采边探,原有储量已增至 800 多万吨(不包括已开采销售的矿石量及新发现的 786 万吨地开石矿)。球粘土的质量经掺料深加工以后,理化指标升高,工艺性能更好,例如有益成分 Al_2O_3 可由< 30% 提高到 36% 以上,而

有害杂质 Fe_2O_3 及 TiO_2 由> 1% 减至 1% 以下。其他成分及性能可根据用户要求予以适当调整。掺料主要是指在原矿中加入适量的维罗球粘土或煤系夹矸(硬质耐火粘土),再经深加工和必要的选矿等工艺。掺料深加工既可由球粘土公司在采选时进行,也可由工业部门在生产时进行,或两部门分担自定。经过深加工的球粘土更加均匀稳定,经各陶瓷及耐火材料制品厂家试用后感到满意。

参考文献:

[1] 郭瑞峰,刘长龄. 吉林球粘土大口钦矿区的开发[J]. 非金属矿, 2007, (3): 47-50.

[2] 刘长龄. 我国与美国球粘土的对比研究[J]. 地质与勘探, 1992, (6): 22-28.

[3] 中国地质矿业家刊编委会. 中国球粘土矿的发现者们(中国地质矿业家刊传)[M]. 北京: 新华出版社, 1994: 48-49.

[4] 刘长龄,刘钦甫,李生才. 加入 WTO 后,我国球粘土更应为独立的矿种[C]. // 中国金属学会论文集. 北京: 冶金工业出版社, 2003: 202-205.

[5] 刘长龄,陈新帮. 东北地区球粘土的地质特征和成矿条件[J]. 地质找矿论丛, 2004, (4): 243-251.

[6] 朱朝良. 柏木峡陶板岩矿床地质特征和成矿条件[J]. 中国非金属矿工业导刊, 2007, (6): 20-21.

[7] 郭瑞峰. 吉林宝仁球粘土矿[J]. 国外耐火材料, 2006, (3).

[8] 杨淑金,吴伯璋. 维罗球粘土改性试验及增塑机理研究[J]. 非金属矿, 2008, (2): 15-20.

[9] 刘钦甫,侯丽华. 煅烧水洗高岭土性能研究[J]. 非金属矿, 2008, (4): 12-15.

REDISCUSSION ON THE DEVELOPMENT AND
UTILIZATION OF BALL CLAY IN JILIN

GUO Rui-feng¹, LIU Chang-ling^{1,2}

(1. Jilin Baofeng Ball Clay Co., Jilin 132207, Jilin, China; 2. Tianjin Geological Academy, Tianjin 300061, China)

Abstract: Ball clay is mainly distributed in Shulan county, Yongji county and Jilin city. It is the earliest recognized and discovered Tertiary ball clay with high physical and chemical indexes and complete process performances. previously refractory material is mainly mined in Shuiqiliu mining district and the mining center is shifted to Dakouqin since recognition of the ball clay. Dakouqin is now the industrial area integrated with geological exploration, mining, beneficiation and deep procession.

Key Words: ball clay; development; process performance; industrial area; industrial scale production