

我国黏土矿物尾矿的现状和利用途径

徐承焱, 孙体昌, 莫晓兰, 刘杰, 杨大伟

摘要: 本文论述了我国黏土矿物尾矿的现状, 从高岭土、蛭石、云母、凹凸棒石等黏土矿物尾矿的利用上, 说明了我国黏土矿物尾矿利用技术仍处在起步阶段。怎样回收黏土矿物尾矿中的有用矿物和诸如蒙脱石、伊利石、绿泥石等黏土矿物尾矿的利用途径, 还有待于进一步的研究。

关键词: 黏土矿物; 尾矿; 高岭土尾矿; 综合利用

中图分类号: TD985 **文献标识码:** B **文章编号:** 1004 - 4051 (2009) 06 - 0086 - 04

The current situation and the utilization ways of China clay minerals

XU Cheng-yan, SUN Ti-chang, MO Xiao-lan, LIU Jie, YANG Da-wei
(University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

Abstract: This paper describes the current situation of China Clay Minerals, from the utilization of the tailings which from Kaolin, vermiculite, Mica, Attapulgitite, etc, it proves that the utilization technique of China Clay Minerals Tailings is still in its starting stage. How to recycle the Valuable Minerals from the tailings of China Clay Minerals and the approaches of make use of the tailings from Montmorillonite, Illite, Chlorite, etc, which need further study.

Key words: clay minerals; tailings; kaolin tailings; comprehensive utilization

1 黏土矿物尾矿的现状

(1) 我国黏土矿物尾矿的现状

随着科技的发展和人类物质文明的进步, 社会对非金属矿制造材料的需求量迅速增加。陆地上的矿产资源, 特别是黏土矿物, 则因长期开采, 富矿和易选矿的储量日益减少, 出现了普遍性的矿产资源短缺现象。

我国是一个矿业大国, 矿产资源总量丰富, 但人均占有量不足, 仅为世界人均水平的 58%, 居世界第 53 位。我国矿产资源总回收率为 30% ~ 50%, 比世界平均水平低 10 ~ 20 个百分点。经过几十年来不断的开采, 矿业固体废料的积存量和年排放量十分巨大, 仅黏土矿物尾矿年排放量以不少于上千万 t 的速度增长。由于黏土矿物尾矿水分含量高, 容易造成滑坡和污水渗透; 黏土矿物尾矿颗粒较细、较轻, 不容易沉淀收集, 且在干旱、刮风的环境下, 容易引起尘土飞扬; 黏土矿物尾矿中常伴生的金属矿物容易风化、氧化形成有害废水渗透

土壤, 污染水源等, 使黏土矿物尾矿存在着更为严重的问题和危害。

以高岭土为典型代表的黏土矿物。是一种工业应用非常广泛的基础性材料, 然而, 优质高岭土资源少, 绝大多数高岭土原矿和多种矿物共生、伴生, 常含有石英、硫化矿及多种贵金属等。我国每年使用高岭土总量约在 600 万 t, 产品档次低, 其中经过选矿提纯除杂的高岭土产品约 150 万 t, 而高岭土资源利用率仅为 20% 左右。因此, 每年产生此类尾矿量达数千万 t, 且逐年增长。伴生的硫化矿可回收利用硫精矿、铅精矿和锌精矿。

从黏土矿物尾矿中综合回收有色金属和稀土产品, 可以有效的缓解我国快速发展的经济对有色金属和稀土资源的需求。同时, 从黏土尾矿中回收的石英砂, 达到建材行业的使用要求, 是新型混凝土空心砌块等新建筑材料及制品的主要原料, 市场前景十分广阔。

我国的黏土矿物种类繁多、储量丰富, 但是, 对其开发应用研究起步较晚, 与之所蕴藏的巨大利用价值相比, 远未达到令人满意的程度, 尤其是在尾矿的综合利用与产业化应用方面更显薄弱。

(2) 我国黏土矿物尾矿的分类

黏土矿物为含水的铝、铁和镁的层状结构硅酸盐矿物。有的在其成分中，还有某些碱金属或碱土金属存在。黏土矿物包括高岭石族矿物、蒙皂石、蛭石、黏土级云母、伊利石、海绿石、绿泥石和膨胀绿泥石以及有关的混层结构矿物，此外还包括具过渡性的层链状结构的坡缕石（凹凸棒石）和海泡石以及非晶质的水铝英石。除水铝英石外，均属层状或层链状结构硅酸盐。

工业部门往往需要利用的是黏土矿物中硅酸盐或铝硅酸盐矿物的物化性能，而伴生其中的其它矿物往往被认为是无益甚至是有毒的。人们在开采利用此类矿物时，仅将其中所谓的有用矿物提取出来，而将大量所谓无益或有害的伴生矿物作为废渣、尾矿丢弃。黏土矿物尾矿的伴生矿物，目前大致分为三大类：第一类是尾矿中伴生有常见的金属矿物，如黄铁矿、针铁矿、褐铁矿、铅锌矿、钛铁矿、金红石等；第二类是尾矿中伴生有常见的石英、长石等非黏土矿物；第三类是尾矿中伴生有贵重金属矿物或稀土矿物，如 Cu、Ag、Au 等贵重元素以及钽、锆、铀、镭、铯、钷等稀土元素。

2 目前的研究及应用

(1) 高岭土尾矿

龙岩东宫下高岭土矿是我国大型优质高岭土矿床，储量为 5 299.1 万 t。该矿区年采 60 万 t，13 个选矿厂精矿产量为 12 万 t。由于工艺技术和市场因素，选矿厂处理原矿的精矿产率一般为 28% ~ 30%，而占产率 70% 左右的粗砂和扫选细尾矿（以下简称扫选尾矿）尚未被开发利用。由于粗尾矿属高硅石英矿物，纯度不是特别高，除少部分用于建筑用砂，其使用价值也不高。而扫选尾矿含铝较原矿高，粒级较细， Al_2O_3 含量为 20% ~ 23%，比原矿高出 2 ~ 5 个百分点。扫选尾矿由于其含铝高，含铁、钛低，也具备成瓷基本成分。陈文瑞等人^[1]采用机碾改善尾砂的颗粒外形和粒级结构，通过配矿和水力选矿，分选回收 200 目粒级和 325 目粒级生产 200 目 A 级产品和 325 目高岭土精矿。

陈国华^[2]等以高岭土尾矿为主要原料，并添加其他的组分，采用烧结法能够制备出性能优良的尾矿微晶玻璃。高岭土尾矿的引入量可达 55%。研究发现，该尾矿玻璃具有低温烧结特性。在 900 烧结下，可获得致密的单相 - 堇青石的微晶玻璃，其性能满足微电子封装的要求。

王海^[3]利用高岭土尾矿和白云石为主要原料烧制玻璃陶瓷，可以免除原料在采矿、破碎、细磨及

提纯等方面的费用，大大降低了原料成本，而且可以变废为宝，因而具有一定的社会价值和经济价值。样品的四点弯曲强度达到 62MPa 以上，在使用过程中，较之人造大理石具有较高的强度。所制备的玻璃陶瓷具有较高的耐磨性，样品的莫氏显微硬度均高于 7.6。热膨胀系数在 30 ~ 380 $\mu m/m \cdot ^\circ C$ ，分别是 7.1×10^{-6} 和 6.5×10^{-6} 。玻璃陶瓷的耐酸耐碱度较好，可以广泛应用在环境恶劣的地区，而不致影响玻璃陶瓷的表面装饰效果。

某分选高岭土后排放的尾渣，其尾渣按颗粒级配进行筛分测试，其模数为 3.05，属粗砂范围，可作砷细骨料使用可就地排放，就地综合利用，减少污染。兰琼^[4]利用该骨料成型的砌块，外观呈灰白色，较为美观，为使混合骨料级配趋于合理，增加砌块强度，掺入骨料总量 30% 左右的碎石瓜子石作粗骨料，其强度均达到国家标准，切实可行。

江西抚州高岭土矿是江西陶瓷工业制瓷的主要原料产地。该尾砂中主要矿物为石英，其次是白云母和长石，少量高岭石以及微量褐铁矿，云母已单体解离，石英部分已单体解离，部分与长石共生。成岳等人^[5]采用分级-浮选流程对该高岭土尾砂进行处理，可获得最终产品——云母精矿、长石精矿、石英精矿和瓷泥等。

湖南省汨罗高岭土精选总厂年产精土 6000t，每年要排放 2 万 t 的废弃尾矿。尾矿主要组成矿物为石英、白云母、少量长石、铁锰矿物及残余高岭土等。其高岭土精尾矿中的脱云母筛的筛上和旋流器粗选底流试样，由云母、石英、高岭土及少量铁锰矿物组成。谢建国等^[6]采用摇床重选-精矿脱泥流程处理筛上物或用筛分-摇床-筛分流程选别粗选底流，均可获得品位大于 97%、回收率大于 73% 以上的白云母精矿。

陆小波^[7]采用杨梅山高岭土尾矿取代一级高岭土，研制出各种高温陶瓷色釉制品。试验配方中尾矿用量大，加入量达 25% ~ 28%，配方中原料品种少，配料简单，成本低。该尾矿经脱泥加工后，含 Al_2O_3 、 SiO_2 、CaO、MgO 等，对色釉配方有利。

欧克英等^[8]以杭州高岭土矿尾砂为研究对象，通过矿物组成研究发现，高岭土尾砂中主要矿物为石英（矿物含量为 60.39%），其次为白云母（矿物含量为 20.28%）和长石（矿物含量为 12.61%），少量高岭石（矿物含量为 5.62%）以及微量褐铁矿（矿物含量为 1.1%）。云母已单体解离，石英部分单体解离，部分与长石共生。根据

矿物性质特点,进行了分级-浮选流程的条件试验,开路、闭路试验,试验获得的产品—云母精矿、石英精矿、长石精矿、瓷泥等,均达到了有关行业对原料产品的要求。其选矿工艺流程简单,药剂为常规药剂。其次,利用尾砂开发利用的其他硅酸盐制品,主要包括尾砂在电焊条敷料、日用细瓷、薄胎高白釉瓷、熔融石英玻璃及匣体、尾砂彩釉砖、玻璃马赛克等应用。

究矿集团北海高岭土有限公司水洗后高岭土尾矿所检项目,符合 GB/T 14682—2001《建筑用砂》要求,可以替代建筑用砂作为建筑砌块的原材料。冯宝侠^[9]利用该尾矿,按配合比为 m (粉煤灰) m (水泥) m (高岭土尾矿) m (中砂) m (水) = 3.6 : 16 : 67.1 : 11.2 : 2.1, 制出的砌块质量所检项目,符合 GB 8239—1997《普通混凝土小型空心砌块》MU10 级要求。

巴西东北部小规模的高岭土矿的开采很常见,选矿方法一般为先混匀后通过筛子和旋流器分级。J. Y. P. Leite^[10]等以其选厂的尾矿为研究对象,通过矿物组成研究发现,尾矿中含有 Al_2O_3 15.55%, 主要矿物为长石、白云母、伊利石、高岭石等,其中 - 325 目中 Al_2O_3 达到市场需求品位 (35%)。对产率为 7%~34% 的这部分 (- 325 目) 再加工,作为陶瓷工业的原料是可行的。

(2) 凹凸棒石尾矿

凹土尾矿中常伴有白云石、方解石、蒙脱石、蛋白石、石英及少量重矿物,在利用前,一般都要选矿提纯,才能满足生产需要。其选矿提纯方法有干法和湿法。据不同要求用不同方法,但大多采用湿法。湿法提纯以控制分散、重力和离心力以及选择性絮凝分离等物理方法为主,辅以利于分离的化学药剂的综合选矿提纯工艺。经提纯,可从凹土尾矿中获得具有工业价值的白云石、方解石等精矿^[11]。J. H. Potgieter 等^[12]用凹凸棒石为主的坡缕石作水溶液的吸附剂,可去除水溶液中的铅、镍、铬、铜等金属离子。从上面这个研究可以看出,可以利用凹凸棒石尾矿,经过选矿提纯,使凹凸棒石得到富集,即可用于制作去除水溶液中的金属离子的吸附剂。在凹凸棒石尾矿中,石英、白云石、方解石、蒙脱石等黏土矿物,可通过分级-浮选达到一定的工业应用指标,或可用于一般的建筑材料^[13]。

(3) 蛭石尾矿

李金洪等^[14]以新疆且干布拉克蛭石矿区的选矿厂尾矿为试验样品,通过化学分析、XRD 分析

和 DTA 分析发现,新疆且干布拉克蛭石尾砂是由金云母、蛭石以及蛭石尾砂化金云母组成的混合物。通过试验发现:蛭石尾砂在 950~1 050 °C 下,膨胀倍数会随粒度的增大、时间的延长而提高,膨胀效果较为理想。在最佳粒度为 80~100 目时,蛭石尾砂具有较好的固硫效果;在 950 °C 和 1 050 °C 时,膨胀性能好、活性强。蛭石尾砂在型煤燃烧过程中膨胀产生的疏松结构,不仅能提高燃煤固硫效率,还能为煤中碳质成分的充分燃烧创造条件,减少煤炭因不完全燃烧形成的碳质飞灰,减少烟尘污染。Makarov V. N. 1^[15]等人用硫酸对蛭石尾矿进行处理,可获得镁的改良物。Knoll 和 Frank S^[16]利用静电分选,可以从与蛭石共生的脉石矿物中回收损失掉的那部分矿物。由此可见,可以利用静电分选的选矿方法,从蛭石尾矿中回收损失在尾矿中的少量蛭石矿物。

(4) 云母尾矿

河北灵寿一带的碎云母矿,采用的加工工艺为:原矿-粉碎-风选,每年产出尾矿约 3 万 t。这些尾矿干粉尽皆堆放在各加工场点周围,目前总量已达数十万 t,不仅占去农田,而且造成环境污染^[17]。李永聪^[17-18]利用磁选、重选、浮选等选矿方法,从灵寿碎云母矿风选尾矿中,分选出产率为 26% 的白云母精矿、15% 的长石精矿、40% 的石英精矿、5% 的钛赤铁矿,使二次尾矿的利用率达到了 85% 以上,其中石英精矿纯度达到 99.93%。C. E. Jordan, G. V. Sulliva 等人^[19]利用破碎、筛分、分级设备设计出的空气分选系统,可从云母尾矿中回收 + 65 目的云母。对于缺水地区,此种分选方法很有优势。

3 发展方向

综合利用:尤国平^[20]采用重-浮联合工艺流程,从生产造纸涂料用高岭土矿的选矿尾矿中综合回收高岭土并富集黄铁矿。邱侃^[21]利用高岭土尾矿,除了制取碱式抓化铝净水剂之外,由于 SiO_2 在二次残渣中得到富集,经过粉碎-水洗后,可以用作生产水玻璃的原料,或再经筛分后,可以用作建筑徐料中的填料、防水沥青油膏中的填料。用高岭土尾矿制取的碱式氯化铝的成本,是用传统原材料——铝灰制取的成本的 80%,因此容易推广、应用,并有很高的经济价值。

固体废弃物资源化:巴西专家用亚马逊地区高岭土及其尾矿制造高活性偏高岭石、细粒 SiO_2 , 并成功用于生产建筑材料。利用高岭土尾矿选矿提纯后的精矿产品,可以作为陶瓷行业、建筑行业等

的原料，减少尾矿对环境的污染，变废为宝，符合我国建设节约型社会的需要^[22]。

从上述高岭土尾矿的利用上可以看出，黏土矿物尾矿的发展方向，是向综合利用、固体废弃物资源化方向发展，唯有如此，才能最大程度的利用正渐渐萎缩的矿物资源。

4 结论

从上面的论述可以看出，黏土矿物尾矿的应用在目前阶段主要集中在矿物材料方面，而通过选矿方法再回收尾矿中的有用矿物并不多见，其次就是高岭土尾矿利用的比较多，对其他黏土矿物尾矿的研究应用还较少，这为广大科研工作者提出了新的挑战。怎样充分利用黏土矿物尾矿中的黏土矿物、非金属矿物、重金属矿物，是我国矿业进入飞速发展中的一个瓶颈，解决这一问题，有待于科研院校和厂矿企业的共同努力。不难看出，从矿物加工理论上来说，充分利用黏土矿物尾矿是可行的，尽管在工业中存在一定的问题，但只要新的选矿工艺和好的药剂，应该可以实现从黏土矿物尾矿中回收诸如铅、锌等有色金属以及某些贵金属的工业化。从以往的生产实践来看，从高岭土尾矿中回收长石、石英、云母以及再次回收高岭土的分级-浮选技术已经成熟。或是利用高岭土尾矿、蛭石尾矿、凹凸石尾矿作玻璃、陶瓷原料、建筑原料、固硫剂等，或是再选云母尾矿而得到云母精矿，这些用黏土矿物尾矿作矿物材料的技术在某种程度上，也比较成熟。因而，如何利用黏土矿物尾矿中的有色、黑色金属矿物以及贵金属矿物，是摆在科研人员面前的一大难题。通过广大科研工作者的不断创新，相信尾矿资源利用的新一途径，会在不久的将来呈现。

参考文献

- [1] 陈文瑞, 郭阿明. 高岭土扫选尾矿资源的开发利用 [J]. 中国非金属矿工业导刊, 2002, 27 (3): 12.
- [2] 陈国华, 等. 利用高岭土尾矿制备低温烧结微晶玻璃 [J]. 矿产综合利用, 2005, 6 (3): 41.
- [3] 王海. 利用高岭土尾矿和白云石制备玻璃陶瓷 [J]. 中国陶瓷工业, 2005, 12 (5): 30.
- [4] 兰琼. 利用高岭土尾矿渣作细骨料生产礅小型空心砌块的试验研究 [J]. 昆明理工大学学报, 2001, 26 (5): 67 - 69.
- [5] 成岳, 等. 高岭土尾矿分级—浮选工艺的研究 [J]. 矿产保护与利用, 1997, 2: 27 - 30.
- [6] 谢建国, 徐珊慧. 从汨罗高岭土尾矿中回收白云母的试验研究 [J]. 矿产保护与利用, 1994, 6: 41 - 43.
- [7] 陆小波. 高岭土尾矿工艺陶瓷色釉制品研制 [J]. 云南建材, 1996, (4): 36.
- [8] 欧克英, 等. 高岭土尾砂综合利用工艺研究 [J]. 陶瓷学报, 1997, 12 (1): 17.
- [9] 冯宝侠. 高岭土尾矿作为人工砂在混凝土空心砌块中的应用 [J]. 新型建筑材料, 2008, (8): 36 - 37.
- [10] J. Y. P. Leite etc. Technological characterization of kaolin tailing from small-scale mining in RN and PB states-Brazil [J]. Mineral Engineering, 2007, 20 (9): 959.
- [11] 周济元, 崔炳芳. 国外凹凸棒石黏土的若干情况 [J]. 资源调查与环境, 2004, 25 (4): 25.
- [12] J. H. Potgieter etc. Heavy metals removal from solution by palygorskite clay [J]. Mineral Engineering, 2006, 19 (5): 463 - 464.
- [13] 宋宁宁, 等. 凹凸棒石黏土资源化现状研究 [J]. 中国环保产业, 2007, (1): 26 - 28.
- [14] 李金洪, 等. 蛭石尾砂在燃煤固硫除尘中的利用 [J]. 岩石矿物学杂志, 2001, 20 (4): 518 - 519.
- [15] Makarov V. N. 1 etc. Optimization of Olivine Processing To Obtain Magnesium Meliorant [J]. Russian Journal of Applied Chemistry, 2003, 76 (2): 171 - 174.
- [16] Knoll, Frank S. Method of separating vermiculite from the associated gangue [P]. USA: 05/953882, 1981-01-27.
- [17] 李永聪. 碎云母矿风选尾矿再选初探 [J]. 非金属矿, 2002, 25 (2): 39 - 40.
- [18] 李永聪, 米丽平. 灵寿碎云母尾矿综合利用试验研究 [J]. 中国矿业, 2005, 14 (7): 52 - 56.
- [19] C. E. Jordan etc. Pneumatic Concentration of Mica [R]. Bureau of Mines Report of Investigations, 1980: 23.
- [20] 尤国平. 高岭土尾矿综合利用的研究及生产实践 [J]. 金属矿山, 1998, (4): 15.
- [21] 邱侃. 高岭土尾矿的综合利用 [J]. 适用技术市场, 1997, (12): 21 - 22.
- [22] 万朴. 矿物材料对非金属矿工业的拉动效应正不断增强 [EB/OL]. <http://www.china-talc.cn/zjlt304.htm>, 2008-10-26.