

28-33 硅灰石——一种新兴的工业矿物

李建平 谢玉玲 李前懋

(北京科技大学·100083)

P578-953

硅灰石具有一系列优异性能,近年来在陶瓷、冶金、涂料、塑料、橡胶、建筑材料、新型复合材料等工业中得到广泛的应用。正因如此,世界硅灰石产、销量一直呈现稳定增长的趋势,其开发市场潜力很大。

关键词 硅灰石, 工业矿物, 应用, 开发



工业矿物开发

硅灰石是从 60 年代起开发利用的,全世界已探明矿物储量近 2 亿吨,远景储量约 4 亿吨,主要生产国为美国、印度、墨西哥、前苏联、芬兰和中国等^[1]。我国已探明硅灰石储量 3000 多万吨,远景储量为 0.5~1.0 亿吨,探明储量仅次于印度,居世界第二位,世界硅灰石产量逐年增长,1988 年为 18 万吨,1990 年已达 27.5 万吨。同时,世界硅灰石需求量平均每年以 10% 的速度递增,其中非陶瓷领域增长率为 14%,预计到 2000 年,世界硅灰石的需求量将达到 75 万吨,国内市场需求量约 15 万吨^[2]。随着新用途的开拓,尤其是超细级硅灰石、高长径比硅灰石和表面化学改性硅灰石,日益受到生产厂家的重视和消费者的青睐。

1 硅灰石的矿物学特征

硅灰石是钙的偏硅酸盐矿物($\text{Ca}_3[\text{Si}_3\text{O}_9]$ 或 CaSiO_3),其理论化学组成为 $\text{CaO}48.3\%$, $\text{SiO}_251.7\%$,其中 Ca 常被 Fe、Mn、Mg 等类质同象替换。 CaSiO_3 有 3 种同质多象变体:低温变体三斜硅灰石($\alpha\text{-Ca}_3[\text{Si}_3\text{O}_9]$)、单斜副硅灰石($\alpha'\text{-Ca}_3[\text{Si}_3\text{O}_9]$)

及高温三斜假硅灰石,又叫环硅灰石($\beta\text{-Ca}_3[\text{Si}_3\text{O}_9]$)。硅灰石是热变质灰岩及夕卡岩中常见的矿物,副硅灰石和假硅灰石自然界中较少见。

硅灰石在晶体结构上属于链状硅酸盐,硅氧四面体链是由一个双四面体 $[\text{Si}_2\text{O}_7]$ 和一个单四面体 $[\text{SiO}_4]$ 平行 b 轴交替排列而成,其中一个硅氧四面体 $[\text{SiO}_4]$ 的棱平行链的方向(图 1),硅氧四面体链与 $[\text{CaO}_6]$ 八面体链的配合形式(图 2b)与辉石(图 2a)不同。

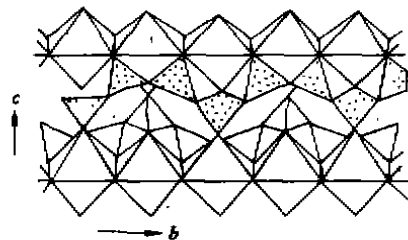


图 1 硅灰石的晶体结构

硅灰石晶体呈沿 b 轴延长的板状或片状极为罕见,多呈针状、纤维状、放射状和块状集合体,细小颗粒也是纤维状的,一般长 0.1~1.0mm,长者 20~40mm,最长达 70mm,一般长度和直径的比率为 7~8。硅灰石一般呈白色至灰白色。纯度达 99% 粒度小于 325 目的其反射率可达 92%~

本文 1995 年 5 月收到,范若苏编辑。

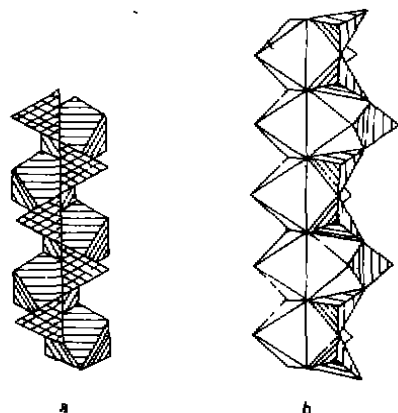


图2 硅灰石链(b)与辉石链(a)的对比

96%，具有很高的白度或亮度，这在高级陶瓷产品和优质白色油漆与发亮涂料的生产中有重要价值。

硅灰石是一种良好的助熔剂，能在较低温度下(1060~1149℃)与氧化硅、氧化铝等相熔，起到降低混合物熔融温度的作用。

硅灰石具有极高的介电性、耐热性和化学稳定性，在受热情况下具有线性热膨胀的特点和小的热膨胀系数(在25~800℃，约为 $6.5 \times 10^{-6} \text{ mm/}^\circ\text{C}$)，以及低的吸水率和吸油率(100克吸收20~26mg)等。

2 硅灰石的成因类型

硅灰石属变质成因矿物，常见于中酸性、酸性侵入体与灰岩、钙质砂岩和钙质页岩的接触带，由 $\text{CaCO}_3 + \text{SiO}_2 \rightarrow \text{CaSiO}_3 + \text{CO}_2$ 反应而成，或产于深成变质岩的钙质结晶片岩中，目前发现的有工业意义的硅灰石矿床可分为3种类型：①接触交代(夕卡岩)型矿床；②接触变质(大理岩—硅灰石)型矿床；③区域变质(硅灰石—大理岩)型矿床。世界上已开采的矿山多属于夕卡岩型矿床，该类矿床矿物组成复杂，储量大。

3 硅灰石的人工合成技术

世界上已有20多个国家发现了硅灰石

矿床，主要在亚洲及北美地区，欧洲的硅灰石资源极为贫乏，但消费量却超过了亚洲和北美，成为全球最主要的消费地区。为了满足需求，欧洲一些国家如德国、丹麦、法国、英国等早在70年代就开始人工合成硅灰石。且人工合成硅灰石比天然硅灰石质量好、纯度高，故人工合成硅灰石生产近年又重新兴起。据晓非统计，近年来国外发表的硅灰石专利文献中，人工合成技术的专利占1/4。常用的合成方法有：

(1)熔铸法 用白垩(CaCO_3 的土状块体)、石英砂，掺少量白云石(助熔剂)混合成浆状，置于窑内加热至1560℃，形成熔融状玻璃液，然后快速进行水淬，得到玻璃质半成品，将半成品分级，分别送到第二个窑中加热到1250℃完成结晶。

(2)烧结法 采用方解石或白垩、硅石或石英砂按理论分子比 $\text{CaO} : \text{SiO}_2 = 1 : 1$ 配料，在1200~1300℃条件下加热，通过固相反应生成假硅灰石。

(3)水溶液合成法 将 CaCO_3 和石英原料调成溶液，使它们在水溶液中发生反应。把化学纯的硅酸钠溶液和纯石灰乳，按理论分子比混合，加热至90~95℃搅拌，然后进行真空过滤，获得含水的偏硅酸钙($\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$)。用水冲洗，除去 Na^+ ，再加入挥发剂，在高温下($>1150^\circ\text{C}$)煅烧，即生成较纯的硅灰石。

(4)高压热水合成法 将石灰与硅藻土相混，置高压釜中煮沸生成含水的偏硅酸钙，再在高温条件下煅烧，生成硅灰石。

(5)磷渣改造法 将生产黄磷的尾矿渣，掺入硅石，经高温处理获得硅灰石。

4 硅灰石的加工技术

硅灰石的生产加工主要为选矿提纯和深加工两个方面，据方和平等人统计^[3]，1989~1992年美国化学文摘每年摘录这方面的文献75~85篇，其中绝大多数涉及硅

灰石深加工和应用技术及配方问题。

4.1 硅灰石的选矿提纯

目前,硅灰石在发达国家主要为机选产品,而我国及不发达国家则主要为手选产品。选矿主要为强磁选、浮选和强磁选—浮选联合流程或配合光电选或静电选预选流程^[4,5]。典型的选矿厂是美国纽约福克斯诺(Fox Knoll)硅灰石选厂和芬兰 Partek 公司拉彭兰塔硅灰石选厂。前者采用高梯度磁选,硅灰石的原矿品位 55%~65%(石榴子石高达 40%),磁选后得到品位 75%,含 Fe_2O_3 0.55% 的硅灰石精矿;后者从单一浮选流程改为浮选—强磁选流程后,又改为光电选—浮选—强磁选联合流程,浮选精矿品位可达 85%~90%,选矿回收率平均只有 60%。在芬兰,对硅灰石平均品位 18%~20%,含方解石和透辉石的矿石,均采用光电选—浮选工艺提纯。

我国已在十几个省(区)发现了具有商业价值的硅灰石矿,并已建矿开采售矿,主要为手选,但选矿理论和应用研究相对活跃。

毛钜凡等采用浮选, ξ -电位测定和 XPS 能谱分析,研究硅灰石的可浮性和与方解石分离,指出硅灰石表面主要是 Si 和 O,而 Ca 则隐蔽在矿物内部,纯硅灰石不能被阴离子捕收剂浮选,需金属离子活化后才能浮选。

方和平等对富含石榴子石、透辉石和石英的夕卡岩型硅灰石矿的选矿提纯,进行了比较深入的研究。对原矿品位 57%~60%, Fe_2O_3 含量大于 2% 的硅灰石矿石采用单一浮选新工艺,并在实验室进行连续选矿试验获得成功,硅灰石精矿品位可达 90%, Fe_2O_3 含量小于 0.25%,选矿回收率为 70%。

袁继祖等报道了硅灰石与透辉石浮选分离理论研究,采用十二烷基盐酸胺作捕收剂,丹宁酸作抑制剂,能有效地浮选出硅灰

石。张守祥等研究了硅灰石与石英浮选性质的差异,指出在弱酸性介质中,十二胺与油酸钠混合使用,可加强对石英的捕收能力,提高浮选过程的选择性。

4.2 硅灰石的深加工

近几年硅灰石工业发展迅速,随着新用途的开拓,对硅灰石产品的要求不仅仅是一般的粉状和块状,而更注重深加工产品,如超细级硅灰石、高长径比硅灰石、表面化学改性硅灰石等。目前硅灰石深加工产品分类、应用及至 2000 年国内市场需求预测见表 1。

表 1 深加工硅灰石粉分类

级别	粒度(μm)	应用领域	需求预测(kt)
普通级	>25	建筑陶瓷、冶金保护渣、塑料、涂料、橡胶	100
超细级	25~10	油漆、涂料、橡胶、塑料、造纸	10
超微细级	特别是-5	油漆、涂料、橡胶、塑料、造纸、精细陶瓷、粘结剂	10
针状粉	$L/D \geq 15 \sim 20:1$	建材、复合材料、橡胶、塑料	20
改性级		广泛	

硅灰石深加工技术主要涉及超细粉碎技术和化学改性技术。

超细粉碎技术要求所加工的硅灰石粒度细,保持其针状形态,达到最大的长宽比。通过特殊粉碎机械及分离方法,使 $45\mu\text{m}$ 、 $38\mu\text{m}$ 以下的矿粉,长宽比为 $(8 \sim 12):1$,部分为 $15:1$; $13 \sim 10\mu\text{m}$ 矿粉长宽比为 $(12 \sim 15):1$,部分为 $20:1$; $6\mu\text{m}$ 以下的长宽比仍能保持 $(10 \sim 12):1$ 。

美国、芬兰、印度等几个主要硅灰石生产国都十分重视生产微粉级针状硅灰石及高长径比硅灰石产品。如芬兰近年已开发出一系列微粉级针状硅灰石($10\mu\text{m}$ 、 $20\mu\text{m}$ 、 $40\mu\text{m}$ 、 $63\mu\text{m}$)。我国这项技术还处于研究阶段,国产设备还不过关,彭长琪等对大冶硅

灰石进行了立式搅拌磨矿试验,并对细磨过程中粉体的物性变化规律和硅灰石微粉碎机械力化学进行研究;徐伟昌等利用特殊的粉碎机械和分离方法生产超细粉和针状粉;梨树硅灰石矿业公司目前已可生产 100 目到 2500 目(平均粒度 2.49μ)各种规格的硅灰石粉和针状硅灰石粉 [$L/D=(12\sim15):1$]。

表面化学改性技术是为了满足塑料、橡胶工业对硅灰石填料日益增长的需求而发展起来的。硅灰石和石灰石、长石、萤石等同属于高化学活性类。对硅灰石表面改性主要取决于各种化学处理剂的正确选择,据硅灰石在塑料、橡胶业填料的要求,采用硅烷偶联剂处理硅灰石是成功的。如英国 Blue Circle 工业矿物公司采用氨硅烷和甲基丙烯含氮硅处理硅灰石,经机械及热性能试验表明,经改性的硅灰石具有一系列优点。

天然硅灰石具明显的亲水性、疏油性,故在树脂或橡胶中的分散性能差,作为填料应用受到限制,经处理,使其疏水亲油,且在 $pH=6\sim8$ 水相中 100 小时可保持 99% 悬浮率,同时,硅灰石改性处理后,还能增加填料的添加量。

目前国内亦开展了这项研究工作。李冷、曾宪滨^[5]在硅灰石微粉碎过程中,用硬脂酸作表面改性剂进行表面改性研究,采用渗透法、沉降法、付里叶变换、红外吸收光谱仪和综合热分析仪等测试方法,定性定量地检测了改性的硅灰石粉体,结果表明:这种简便易行的改性方法,明显地提高了硅灰石粉体与高聚物的相容性,使硅灰石由亲水转变为亲油。

目前,梨树大顶山矿可以生产多种以硅灰石为基料的产品,如 RB 粉(橡胶专用)、超细白粉、橡胶级 ST 钛白粉、GL-3 冶金保护渣、GL-5 冶金连铸颗粒渣、釉面砖粉、硅肥、改性硅灰石粉、塑料填充剂、人参膜母料、电器绝缘材料填料、涂料级硅灰石

粉、代石棉功能填料等^[7]。上述产品代表了我国硅灰石深加工水平。

5 硅灰石的开发应用

5.1 在陶瓷工业中的应用

硅灰石是主要的陶瓷原料,已占硅灰石用量的 50%。在陶瓷原料中加入 20% 的纯硅灰石,就能大大降低陶瓷的烧成温度和缩短烧成时间,从而节约了大量的石油、煤、电,既节约了燃料,又降低了成本,所以世界各国普遍注意硅灰石的利用,并把硅灰石视为生产陶瓷的新原料。有人预言,不久的将来,陶瓷工业将进入“硅灰石时代”。

据国外资料,目前硅灰石主要用于生产釉面砖,其次是卫生陶瓷、低介电损耗陶瓷、多孔过滤陶瓷、精密铸造陶瓷模具等,从 60 年代起,美、日等国先后在陶瓷工业中普遍使用硅灰石。我国从 70 年代初开始,尤其是 1979 年以来,对硅灰石进行低温快速烧成釉面砖的试验,取得了显著的效果。如吉林延吉陶瓷厂在配方中加入 40%~50% 的硅灰石,烧制釉面砖,坯体素烧温度为 1020~1080℃,烧成温度为 980℃,烧成时间 24 小时,实现了低温快烧、坯体素烧,合格率达 82%,比原配方合格率提高了 5%~15%,成本下降 16%~23%,燃料消耗下降 30%~50%,表 2 列出了硅灰石的应用实例。

在高压电瓷坯、釉料配方中加入硅灰石,利用硅灰石的助熔作用,以及在低温下与硅、铝生成长石的反应,可使烧成温度降低 40~60℃,瓷质性能达到或超过国家标准。

5.2 在塑料、橡胶工业中的应用

硅灰石作为塑料、橡胶制品的填充、增强改性剂,其效果明显优于滑石、高岭土、碳酸钙等填料。对聚脂浇铸、聚乙烯溶胶、环氧树脂等复合材料也有很好的增强和改性效果,并应用在 PP、PE、PVC 等膜、管、铸件中。徐伟昌等进行了硅灰石在聚丙烯、PVC

人造革、尼龙及聚四氯乙烯工程塑料中的填充试验及硅灰石填充母料试验,结果表明:硅灰石可作各种塑料填充增强改性剂,可以

改变塑料的性质,保证产品具有高的热稳定性、低的介电指标和吸水率、高的机械强度,并能降低成本。

表2 硅灰石在釉面砖、墙地砖方面的应用

研制单位	配方						温度(℃)	时间(小时)	次数
	硅灰石	粘土	叶蜡石	石英	滑石	废坯			
唐山陶瓷厂等	30~40	20~25	25~35	<5	5~10		1060~1065	18	2
咸阳陶瓷研究所	40~45	25~30	铝矾土 0~13	5~15	0~25		1050±20	25	2
沈阳陶瓷厂	30~69	20~35	25~30	0~5	0~5		1150±15	46	2
湖北通城二瓷厂	28~30	57~62				1~13	1080~1120	52	2
湖北襄樊建陶厂	45~50	15~20	20	0~10	0~5		1080~1120	37	2
湖北黄石市瓷器厂	40~45	25~45		5~15	0~25		1050±20	25	2
唐山陶瓷厂彩色墙地砖	20	30		40		10	1080~1120	52	2
沈阳陶瓷厂墙地砖	10~20	80~90					1160		1

据日本专利报道,含5%硅灰石的聚氯乙烯塑料溶液,在140℃下贴于钢材表面形成3mm薄膜,薄膜抗拉、抗扯,延展率可达215%;用润滑剂和硅灰石作填料,可制成象纸一样薄的聚乙烯薄膜。含硅灰石和碳酸盐的聚矾树脂用于铸膜印刷电路板,具有极好的电镀、机械和热性能。用硅灰石(30%)能制成高膜量聚烯烃模制品。用含硅灰石热塑树脂铠装覆盖光纤电缆—光纤芯线束,体积稳定性得到改善。

在橡胶工业中,江西上高硅灰石粉可全部或部分代替钛白粉或立德粉。作为橡胶工业中的着色剂,替代橡胶中的半补强炭黑,其制品具有明显的补强效果。大顶山为橡胶行业研制的RB型硅灰石粉,于1986年通过省级鉴定。用RB硅灰石粉代替立德粉、部分钛白粉、白炭黑、轻钙、陶土等,其制品的各项性能指标得到改进。硅灰石还能提高白色着色剂的遮盖能力,起到一定的增白作用;在浅色胶料中,可大量代替钛白粉和钙土及立德粉,起到一定的补强作用,降低了产品成本。硅灰石与偶联剂并用,可改善胶料性能,扩大了应用范围。

5.3 在冶金及建材工业中的应用

硅灰石在冶金工业及建材工业中的应用已见成效。1985年,大顶山矿与东北大学等单位合作,研制出以硅灰石为基料的连铸

冶金保护渣。现在从普通钢、锰钢到不锈钢连铸,渣型从小方坯、大方坯、大板坯到炉外精炼等,都广泛应用了以硅灰石为基料的保护渣,取代了价格昂贵的进口保护渣,对冶金炼钢行业的发展起到了促进作用。此外,硅灰石和萤石混用,作熔炼铁矿石的矿渣具有更优越的特性。硅灰石还可作为大型烧结炉制造时水泥的填料和制成熔融金属的抗渗耐火材料。

硅灰石由于具有色白、针状、低吸油率和抗紫外等优点而被广泛应用于建材工业。用大顶山质纯白度高的涂料级硅灰石粉,在丙—苯无光乳胶漆及醇酸底渣中应用,可代替原配方中30%~40%的钛白粉。这一成果使硅灰石在内墙涂料、乳胶漆中迅速得到应用。国外这方面的报道很多,有关文献专门评述了硅灰石在高性能涂料和油漆中的应用。美国专利等报道用硅灰石、粘合剂和水制成用于陶瓷制品的防水涂料。

硅灰石作为水泥添加剂,广泛用于特种水泥、建筑绝热材料和新型水泥制品,制作大理石色调的水泥板、无石棉水泥制品地板材料、防裂性能的水泥制模材料、硅灰石型硅钙板、墙面装饰材料等。日本公开特许报道,用44粉硅灰石和其他原料制成轻质高强度的建筑材料。

5.4 在摩擦材料及其他领域中的应用

硅灰石其针状形态、高强度及优异的耐热性和化学惰性,是石棉的优良代用品之一。印度将硅灰石用于刹车面料、屋瓦、矿物棉等。李国华等采用大冶硅灰石矿提供的硅灰石针状粉,试验生产了少石棉东风 140 汽车制动片,经批量装车使用证明,各项性能良好。补强性能更好的针状高品位硅灰石,在少石棉和无石棉摩擦材料的生产中,必将有更好的应用前景。

环保上用硅灰石制成吸附剂除镍、处理酸性废水等。还用于制造稀土氧化抛光材料。日本公开报道,用硅灰石做声乐器材的复合材料。以硅灰石为主,配加少量辅助材料制成的硅肥,是水稻生长发育不可缺少的衣肥。此外,硅灰石在焊接材料、防水材料、造纸、玻璃钢等制品中,都有开发前景。由此可见,随着现代工业发展及硅灰石深加工技术的进步,应用范围日益拓宽,尤其是非陶瓷业的用途增多,乃是当前硅灰石矿开发的明显趋向。

结合我国硅灰石矿消费量低,利用领域单调,加工技术落后等现状,在国家“八五”科技攻关“非金属矿产资源深加工技术”项目中,已把“硅灰石选矿技术研究”和“硅灰石深加工技术研究”列入专题项目。相信在不远的将来,我国硅灰石矿的开发利用将会有一个明显的变化。

参考文献

- 1 Mike O'Driscoll. Wollastonite production. Temporis-es as markets grow, *Industrial Minerals*. 1990, (9): 15~23.
- 2 晓菲. 国外硅灰石矿开发利用若干动向. *矿产保护与利用*, 1994, (3): 43~45.
- 3 方和平等. 硅灰石的加工及应用. *矿产保护与利用*, 1993, (6): 21~23.
- 4 李湘洲. 国内外硅灰石选矿现状. *化工矿山技术*, 1994, (1).
- 5 徐洪林. 世界硅灰石选矿研究和生产概况. *矿产保护与利用*, 1989, (4): 36~39.
- 6 李冷, 曾宪滨. 微粉碎技术与硅灰石表面改性的研究. *非金属矿*, 1993, (5): 13.
- 7 张梦显, 李如. 浅谈硅灰石的深加工及应用. *非金属矿*, 1994, (4): 42~45.

WOLLASTONITE—ONE TYPE OF NEW INDUSTRIAL MINERALS

Li Jianping, Xie Yuling, Li Qianmao

Wollastonite as one type new industrial minerals has many good features. It has been widely applied in industry. The wollastonite production tempo rises as markets grow. The ceramics market continues to be wollastonite's main market while metallurgical and various filler markets also remain important consumers. However chief growth areas have been perceived as reinforcements in plastics, rubbers, asbestos replacement, and markets for chemically modified grades of wollastonite.

Key Words: wollastonite, industrial mineral, applied growth

