

四川绿豆岩的应用新领域

金 锋 文 燕

(地质矿产部西南石油地质局) (首都钢铁总公司矿业公司)

摘 要 四川绿豆岩剔除8%~15%硅质豆粒等非粘土组分后,是一种天然纯度颇高的新型伊利石粘土矿产资源,可开发出多种产品。

关键词 绿豆岩 伊利石 矿物分析 开发前景 四川

1 引 言

四川盆地三叠系安尼锡克早期 T_2^{1-1} /奥伦尼克晚期 T_2^{5-2} 区域性地层分界标志层的沉积火山凝灰岩(Ashrocks)俗称“绿豆岩”(Green-bean rocks, 下简称 GBR), 在川东北~川西南除泸州古隆起以外的48个县(市), 乃至毗邻的鄂、黔、滇三省边缘地区都有广泛出露, 其层位稳定, 岩性特殊。早在1978年就曾利用其化学组分中钾含量高的特点, 采用立窑法和高炉法成功地开发出含微量元素钾钙复合肥料, 经推广应用能使多种农作物增产, 但给农业带来的经济效益不明显, 故兴办的近40家钾肥厂都先后关停并转。总结经验教训, 要想增加实效就必需加大科技投入。

1995年三峡地区95经济发展战略研讨会上, GBR资源开发利用课题被重新提上议程。我们运用粘土矿物学研究新手段和非金属矿的非传统性开发新思路, 对GBR的粘土矿物组成特点及其应用前景做了新的探索。研究结果发现, 剔除8%~15%的硅质豆粒等非粘土矿物组分后, GBR的粘土矿物组分比较单纯, 伊利石矿物组分可达80%以上。经分选及工艺处理后, 其应用领域相当广阔, GBR资源价值倍增。

2 绿豆岩的基本岩性和化学组分特征

2.1 岩性基本特征

新鲜绿豆岩颜色淡绿~浅灰绿, 质地细腻致密, 摩氏硬度1~1.5, 比重2.6~2.9g/cm³, 贝壳状~平坦状断口, 具滑感, 层状产出, 无明显层理, 不含有机质。风化绿豆岩色带黄, 自然晒干会自裂呈小块剥落, 硬度略增, 吸水但不膨胀, 可塑。非粘土矿物组分约占绿豆岩的8%~15%, 主要是绿豆粒大小的硅质豆粒, 呈星散状分布, 部分呈硅质细条带, 靠近层位底部顺层分布。

偏光显微镜下观察, GBR呈流纹状、絮状、泥球状构造, 残余凝灰及显微鳞片结构。火山玻屑普遍去玻化(晶化), 转化为水云母, 矿物组分较单一, 水云母粘土占86%~94%, 石英豆粒及条带占6%~12%, 偶儿有绿泥石、蒙脱石等。

2.2 化学组分特征

GBR分布地域宽广, 随地质环境不同化学组成亦有所差异(表1)。一般情况下, 川东北地区含K₂O、CaO较高, 含SiO₂、Al₂O₃、Na₂O、MgO较低, 灼失亦小, 川西南地区含铁量稍高。与标准伊利石化学组分相比, GBR粘土的SiO₂、K₂O含量偏高, Al₂O₃、Fe₂O₃含量偏低。而豆粒的组分基本都是

表1 绿豆岩的化学组分比较(%)

比较项目	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃ +FeO	K ₂ O	Na ₂ O	CaO	MgO	灼失量	总计
川东北 GBR	62.68~72.40	11.59~14.19	0.58~1.34	7.12~12.54	<0.1	0.53~2.49	0.14~4.32	1.23~3.98	
川西南 GBR	60.82~65.90	13.12~14.60	1.50~2.01	6.60~8.63	0.3~0.34	0.14~0.53	5.06~6.80	5.50~6.90	
GBR 粘土部分	62.59	14.59	1.47+0.28	8.18	0.34	0.14	2.72	8.99	99.93
GBR 豆粒部分	94.22	0.23	0.69	0.72	0.30	0.53	0.51	1.36	98.56
标准伊利石 ^[1]	49.78	26.35	4.30+0.66	7.02	0.25	0.23	2.75	7.75	99.18

SiO₂, 岩性及粒度差异悬殊, 较易选别剔除。

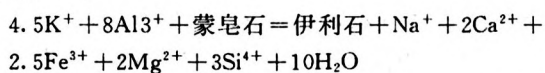
光谱半定量分析表明, GBR 中还含有 48 种微量元素, 其中 P、B、Mn、Cu、Zn、Mo、Li、Be、Ga 等都属微量元素肥料组分, 可供综合利用。

GBR 粘土的粉晶 X 射线衍射图谱、热分析图谱、红外吸收光谱、扫描电子显微镜等分析均与国内外标准伊利石样本具有良好的可比性, 显示 GBR 粘土的主要粘土矿物应是伊利石, 定量分析表明伊利石含量 > 80%; GBR 粘土的粉晶 X 射线衍射图谱还显示有绿泥石衍射峰, 综合判定绿泥石组分 < 10%。GBR 豆粒组分的差热曲线表现出明显的石英吸热谷。

3 成矿地球化学背景简析

近十年来, 粘土矿物学在国内外石油地质应用研究方面的结果表明, 非晶质火山灰和玻璃质凝灰岩在风化~成岩作用过程中会发生脱玻化(晶化)作用, 形成以蒙皂石为主的矿物组合^[2]:

火山玻璃 + H₂O → 蒙皂石 + 方石英 + K⁺ + OH⁻
持续的水解作用使母岩中碱性的阳离子淋失, 造岩矿物向粘土矿物转化, 母岩矿物成分逐渐单一。而在成岩过程中最主要的成岩化学和粘土矿物变化就是蒙皂石向伊利石转化^[3,4]:



其次还有蒙皂石 → 绿泥石、高岭石 → 伊利石等转化。国内外研究结果均显示, 随着地质年代和埋深的增加, 沉积岩粘土中的伊利石、绿泥石丰度呈显著递增趋势。一般情况下, 老于

中生代的沉积岩中, 粘土矿物主要是伊利石、绿泥石^[1]。

蒙皂石向伊利石转化是一个复杂的加钾、加铝、去硅、脱水过程, 主要受控于母质来源、古环境条件和成岩作用条件。川盆三叠系安尼锡克早期/奥伦尼克晚期的沉积火山凝灰岩具备良好的伊利石形成地球化学背景条件组合: (1) 母岩自身的水解作用足以保障钾、铝母质来源; (2) 高盐度富 K⁺ 的古水介质环境提供了形成伊利石的良好古环境条件; (3) 有中生代早期以来的地质历史和超千米大埋深的成岩转化作用条件, 使漫长的纯化演变过程比较完全, 有利于形成自然纯度较高的伊利石粘土矿产资源。

4 绿豆岩资源的应用开发新领域

研究 GBR 基本粘土矿物组分为其工业开发应用开拓出了崭新的前景。鉴于其应用开发的科技含量大幅度提高, 各产区还应进一步掌握本地 GBR 粘土的矿物组成特点及工艺特性, 结合地区工业配置需求, 有针对性地开展选矿、提纯、改性工艺及应用技术攻关(这是非传统性矿产资源利用所必需的), 提高资源综合效益。

伊利石资源开发在我国尚属新兴产业, 近年已在多种国民经济领域获得了实质性突破, 具有良好的社会、经济、环境和资源效益。

4.1 作陶瓷制品配料及玻璃熔剂添加剂

利用 GBR 粘土含伊利石组分高等矿物及工艺特性, 可作多种陶瓷制品配料开发。国内工业实践表明, 其粒度、白度、密度、可塑性、结合性、干燥性能、烧结性、烧成收缩率等

均能满足陶瓷配料要求,并有如下优点:(1)配料比可达 25%~30%,便于就近取材,价廉物美;(2) K_2O 含量高,可降低高温煅烧成温度 20~30℃,节约能耗;(3)可降低干燥灵敏度,瓷化快干、减少废品,并可直接压成板材;(4)热敏性小,可降低烧成收缩率,提高产品合格率;(5)可弥补陶用硅砂中 Al_2O_3 不足,增加产品强度;(6)产品色泽晶润亮丽,具微透明感,可提高产品档次。

作玻璃熔剂添加剂,可降低熔炼温度 20~30℃,明显节能;节碱率可达 30%~35%;提高耐用强度;选矿剔出的石英砂 SiO_2 纯度高、含 Fe 低,可作玻璃砂、硅砂等综合利用。

4.2 作造纸填料及涂布料

伊利石属非膨胀性 2:1 层型层状构造硅酸盐矿物,二八面体结构层间阳离子主要由 K^+ 呈离子键联结。层间 K^+ 作用特殊,水化弱,层间滑动性适中,易鳞片状剥离超细粉碎,粒度分布较均匀;化学惰性好,易水中分散,白度高。国内已成功开发出用于生产高级纸张的刮刀级、涂布级造纸填料。利用这种伊利石填料制成的铜板纸、涂层纸等产品的密度、白度、亮度、平滑度、磨损度、二甲苯吸附性等均达到或超过国家标准,遮盖性、对红兰黑三色油墨吸收性、防墨水渗透性、耐水性都符合使用要求。目前国内生产高级纸张所需造纸填、涂布级造纸填料,利用伊利石资源开发造纸填料,可为缓解国内这一供需矛盾开创出一条新途径。

4.3 作塑料、橡胶制品填料和涂料添加剂

伊利石填料可用于天然及人工合成橡胶的增强充填和表面改性,代替昂贵的炭黑、白炭黑,能提高橡胶制品的硬度、耐磨性及抗拉伸扯裂和抗老化等性能。还可代替滑石粉作离型剂、抗粘连剂等。

因工艺性能好,在塑料填料方面作为增强充填剂的应用更为广泛,可使产品尺寸稳定、耐热耐寒、耐腐蚀、电绝缘性均有提高,能使塑料玻璃钢制品表面平滑光亮,提高外观

及内在质量。

作涂料添加剂可使涂料具有良好化学惰性,与涂料相溶性好,可提高涂料遮盖能力、悬浮性和流变性。

4.4 作石化、日化及环保用材料

伊利石矿物晶层层面存在不饱和构造负电荷,层状构造和微粒性使它具有较大比表面积($S_0=30m^2/g$),有良好的离子交换吸附潜能($CEC=10\sim40mmol/100g$, $AEC=4\sim17mmol/100g$)。可制成性能特异的离子交换剂、合成分子筛、催化触媒剂等高科技材料。四川已开发出重油精炼 4A 分子筛、精细化工气体分离过滤吸附剂、无磷氯污染第四代洗涤添加剂、强吸附性活性白土等新材料。

利用其吸附性好、附着力强、pH 值近中性、物性似滑石、具珠光白色泽、无生物毒性等工艺特性,还可用于石油改性触媒剂、日用化妆品、人畜药品载体、食用油脂及食糖的过滤、环保废气废液处理剂、核废料处理等。

4.5 化工和化肥产品综合开发

摆脱传统开发困境,加大科技投入,实行化工化肥产品联产,可从根本上解决 GBR 制化肥“增产不增收”难题。

4.5.1 硫酸加热浸取法

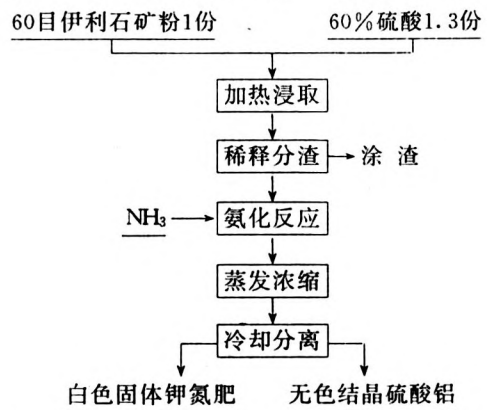


图1 伊利石制硫酸铝及钾氮肥工艺流程
硫酸加热浸取,再用 NH_3 中和浸取酸液,并利用中和(放热)反应余热帮助蒸发浓缩、干燥^[5],冷却分离可获得结晶硫酸铝和固体钾氮复合肥产品。 $Al_2(SO_4)_3 \cdot nH_2O$ 是常用化

学处理絮凝剂,大量用于污水化学处理和造纸、染织、鞣革、电镀、木材防护、灭火药剂等众多行业,具有良好而稳定的产品市场。本法制得的钾氮复合肥料,肥效远高于一般单一化肥。工业生产中 1 t 伊利石矿粉耗用 1.37 t H₂SO₄,可获得 1.85t Al₂(SO₄)₃ · nH₂O 和 0.56t 钾氮复合肥,具有良好的综合效益。

4.5.2 盐酸加压酸浸法 如图2,本法工艺

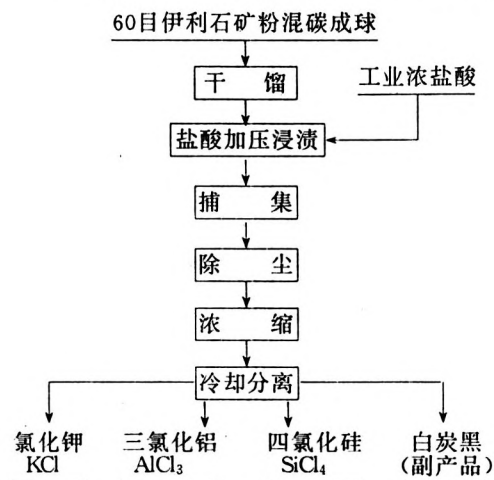


图2 伊利石制 KCl、AlCl₃ 工艺流程

成熟、设备较简单,矿粉中 Al₂O₃、K₂O 的浸出率 >80%,制得的 AlCl₃ 纯度较高,回收率 >90%,是石油炼制用烷基催化剂;SiCl₄ 是电子工业半导体材料制备中间体;还有副产品白炭黑等都是高附加值工业原料。联产获得的 KCl 质亦较纯,是我国急缺化肥品种。

4.5.3 高温氯气法 在有电解盐工业过剩 Cl₂ 的地区,利用廉价 Cl₂ 取代工业盐酸制取 KCl、AlCl₃,只需将图 2 工艺中的盐酸加压浸渍改为高温氯气法(其余步骤不变)即可,由于原料成本进一步下降,其原材料费用可降至成品产值的 40%左右,具更佳的经济效益。

4.6 轻质建材水泥骨料

质量欠佳的 GBR 原矿和精选遗弃的矿渣,经粉碎、混炭、成球焙烧可制成陶粒骨料。为城市高层建筑提供紧缺的新型轻质建材水泥及制品,实现无(少)废弃物生产。

参考文献

[1] 杏媛等. 粘土矿物与粘土矿物学. 北京:海洋出版社,1991
 [2] Erno Nemezc. Clay minerals. Akademiai Kiado Budapest,1981
 [3] Hower. J.. Shale diayensis, Clay and the resource geologist, in Longastaff,1981
 [4] F. L. (ed). Short course handbook, Mineralogical Association of Canada ,1981
 [5] 金锋等. 高效复合肥生产工艺. 资源开发与市场,1994,(2)

(收稿日期:1996-03-13)

非金属矿产品及制品 进口关税大幅度下调

我国已于 4 月 1 日起实行的进口非金属矿及制品的优惠税率是:

肥料类矿产品平均为 5.13%,其中过磷酸钙、天然磷酸钙、钾盐、硫酸钾、氯化钾及各种复合肥为 5%。

非金属原矿(原岩)及其加工产品平均为 10.51%,下调 53.8%。其中砂岩、其他形状的石英岩、红柱石、蓝晶石及硅线石、磷灰石、黄铁矿、菱镁矿、冻石、冰晶石、长石、萤石为 3.0%;已碾磨磷灰石为 4%;硫磺、石墨、重晶石、毒重石、云母片(粉、废料)、石榴石、霞石及霞石正长岩为 6%;耐火粘土、长纤维石棉为 8%;石英、硅砂及石英砂、其他天然砂、高岭土及类似土、膨润土、漂白土、白垩、硅质土、浮石、刚玉及人造刚玉、板岩、大理石及石华、建筑料石、花岗岩、矩形砂岩、各类碎石及矿渣、白云石、轻(重)烧镁、氧化镁、石膏、硬石膏、石灰石、生(熟)石灰、滑石块(粉)、冻石粉、硼砂、蛭石、珍珠岩、绿泥石为 10%;其他石棉为 12%。

非金属矿制品平均为 28.06%,下调 43.4%。其中耐火砖为 12%;云母制品、矿棉制品为 15%;石棉水泥制品、石棉纤维 18%;玻璃纤维、石棉制品 20%;浮法玻璃 25%;陶瓷面砖 35%;石膏制品 45%;釉面砖 60%。

宝石、贵金属首饰类平均为 14.93%。其中钻石原料 3%,宝石或半宝石原料 6%,红宝石、蓝宝石、绿宝石、翡翠原料 20%。

伟摘自《工业矿物导报》1996,(5)