

国内外玻璃纤维用高岭土的质量差距 及提高我国高岭土质量的对策

韩利雄^{1,2}, 姚远², 刘国斌²

(1. 中国地质大学环境学院, 湖北 武汉 430074; 2. 重庆国际复合材料有限公司, 重庆 400082)

摘要:高岭土是 E-玻璃纤维的重要原料之一,其用量可占配合料的三分之一,但国内玻纤用高岭土高端市场一直被进口产品所占据。选取了美国 ITC 进口高岭土、宜昌硬质高岭土和云南水洗高岭土这三种有代表性的玻纤用高岭土,通过荧光光谱分析、X 射线衍射分析、扫描电镜分析和激光粒度分析详细对比了它们在化学成分、物相组成、微观形貌和粒度分布四方面的差异。研究发现,美国玻纤用高岭土在产品纯度、粒度控制和质量稳定性方面有明显优势;国内玻纤用高岭土矿源品质并不差,只是由于缺乏专门的质量标准,同时受限于国内非金属矿产加工水平,而无法生产出高质量的产品。未来我国高岭土行业应尽快通过整合做大做强,努力提高高岭土选矿、均化等加工工艺水平,填补国内高档玻纤用高岭土产品空白。

关键词:玻璃纤维; 高岭土; 化学组成; 物相组成; 粒度组成; 微观形貌

中图分类号:TD985 **文献标识码:**A **文章编号:**1000-6532(2011)05-0007-04

前言

全球玻璃纤维工业从 20 世纪 30 年代末期诞生后,发展十分迅速,现已成为一门独立工业体系,并逐步渗透到全球各国国民经济的各个工业部门,如交通、建筑、电子、电气、化工、基础设施、航空航天及军用尖端等工业领域,成为工业发展及科技进步不可缺少的新型工程材料与结构材料^[1]。

90% 以上玻璃纤维采用 E 玻璃配方,其主要成分为 SiO_2 、 Al_2O_3 和 CaO 。为了降低成本,这些组分通常由天然矿物原料引入,主要包括高岭土、叶蜡石、石灰石、硼钙石和石英粉等,其中高岭土和叶蜡石用于引入 SiO_2 和 Al_2O_3 ,用量可占原料总量的三分之一以上^[1]。我国由于叶蜡石资源较丰富,生产成本低,因而国内玻纤企业大多采用叶蜡石为主要原料;而国外则以应用高岭土为主。近年来,我国玻纤产业发展十分迅速,2010 年中国玻纤产量预计突破 230 万 t,早已超过美国成为世界最大的玻纤生产国,未来还将以每年 10% 以上的速度递增^[2]。与此相应,玻纤行业对原材料的需求也大幅增加,现有叶蜡石产量已无法满足生产需要;并且近年来叶蜡石

开采过量,逐渐贫化,杂质多,质量不稳定,越来越无法适应高质量玻纤生产要求。因此,很多玻纤企业开始增加原料中高岭土的用量^[3]。

玻纤属于技术密集型行业,各项控制工艺非常精细,对原料质量也有严格要求。国外在玻纤用高岭土方面研究多年,有着较成熟的生产工艺和产品。国内的玻纤用高岭土则是刚刚起步,各高岭土生产厂家普遍缺乏足够的认识和重视,因而产品质量上常常达不到玻纤生产的要求。目前,国内电子级玻纤用高岭土基本都依赖于进口。本文选取了有代表性的三种玻纤用高岭土进行质量检测分析,探讨其中存在的差异以及国内玻纤高岭土的发展方向。

1 国内外玻纤用高岭土质量分析

目前国内玻纤用高岭土主要包括三类,一是进口的玻纤用高岭土,多来自美国 ITC 公司,其产品主要应用于电子纱市场;二是在宜昌、内蒙古等地区煤系高岭土基础上开发出的玻纤用高岭土;三是云南、广西等地生产的玻纤用高岭土(软质高岭土)。后两种国内生产的玻纤用高岭土经过近几年的发展已逐渐应用于玻纤粗纱中,但与进口产品在质量方面

收稿日期:2011-01-14

作者简介:韩利雄(1981-),男,博士,主要从事矿物材料深加工以及玻璃纤维复合材料方面的研究。

仍有一定差距。本文分别选取 ITC、宜昌和云南三地的玻纤用高岭土(下文中分别简称为美国高岭土、宜昌高岭土和云南高岭土)进行详细的对比分析,希望能对国内玻纤用高岭土生产企业有所启发。

1.1 化学成分分析

对 ITC、宜昌和云南三地的玻纤用高岭土随机选取 5 个批次,抽样检测化学成分。其平均化学成分和均匀度见表 1。

表 1 国内外玻纤用高岭土化学成分分析/%

| 样品 | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | CaO | MgO | Fe ₂ O ₃ | K ₂ O | Na ₂ O | TiO ₂ | SO ₃ | COD* | 均匀度 |
|-----|------------------|--------------------------------|------|------|--------------------------------|------------------|-------------------|------------------|-----------------|------|------|
| ITC | 46.03 | 38.67 | 0.15 | 0.14 | 0.62 | 0.11 | 0.09 | 1.50 | 0.01 | 661 | 98.7 |
| 宜昌 | 45.65 | 38.17 | 0.13 | 0.20 | 0.52 | 0.23 | 0.08 | 1.62 | 0.15 | 2548 | 97.2 |
| 云南 | 46.58 | 36.74 | 0.04 | 0.24 | 0.62 | 0.35 | 0.38 | 0.23 | 0.13 | 567 | 98.8 |

* 单位为 10⁻⁶

在无碱玻纤中,高岭土主要引入 Si 和 Al,由于产地和成因不同,高岭土中 Al 含量略有偏差,但均要求产品批次内均匀度 $\geq 97\%$,批次间均匀度 $\geq 95\%$ 。高岭土中 K、Na、Ca、Mg 一般含量都较少,无明显异常时可不作特别要求。Fe₂O₃ 含量是玻纤用高岭土质量控制的一个重要指标,它不仅影响玻璃纤维的着色问题,对池窑中玻璃液的传热性能也有重要影响。一般要求高岭土中 Fe₂O₃ 含量 $\leq 0.5\%$,但由于高岭土需求量巨大,资源开采过度,目前低铁含量的高岭土已非常稀缺,因而实际应用中高岭土 Fe₂O₃ 含量通常限制在 $\leq 0.65\%$ 。S 含量和 COD 值直接影响着池窑玻璃液气氛和澄清状态,一般要求 SO₃ $\leq 0.3\%$,COD 值 $\leq 1000 \times 10^{-6}$ (煤系高岭土要求 COD 值 $\leq 2700 \times 10^{-6}$)。

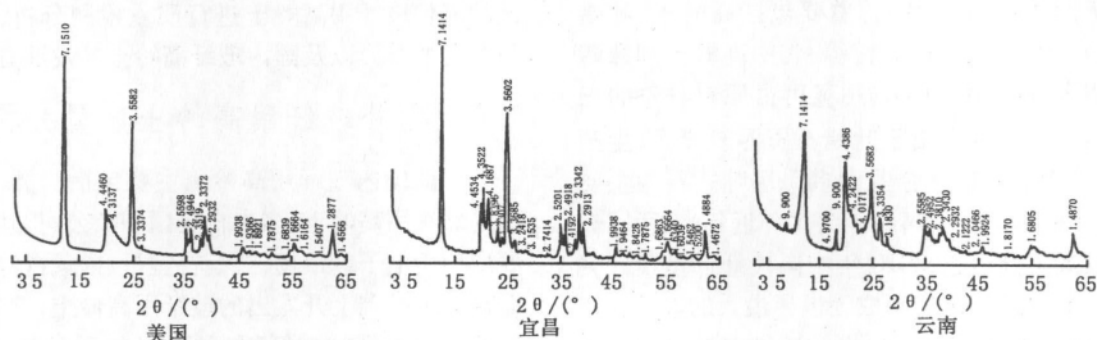
从表 1 的检测结果来看,三种样品在化学成分上均符合玻纤用高岭土的质量要求,均匀度都非常好。其中美国 ITC 高岭土 Si、Al 含量最接近理论值,杂

质含量非常少,K、Na、Ca、Mg 含量都非常低,只有 Fe、Ti 含量略偏高。宜昌玻纤用高岭土为近年来开发的低 COD 值煤系高岭土,从化学成分上看,它与美国 ITC 高岭土非常接近,纯度较好,COD 值虽偏高,但仍在可接受范围内(COD 值 $\leq 2700 \times 10^{-6}$)。云南玻纤用高岭土为砂质高岭土,与美国 ITC 高岭土相比,SiO₂、K₂O 与 Na₂O 含量偏高,而 TiO₂ 只有 0.23%,这对于控制玻璃色泽更为有利。

总的来看,美国高岭土在产品纯度和成分稳定性方面做得非常好,但估计由于原矿品位下降原因,其 Fe₂O₃ 含量也无法长期控制到低水平,呈逐年递增趋势。这也是目前困扰玻纤用高岭土开发的一大难题。国内玻纤用高岭土在化学成分上与进口产品差距不明显,但关键是要做到长期都能保持产品的成分稳定。

1.2 物相分析

由图1可以看到,三组样品中美国高岭土纯度



稳定性提供了保证。

当然,结合样品的化学成分分析结果来看,宜昌高岭土和云南高岭土中石英、水铝石、长石和伊利石等杂质矿物含量也都非常少,而且无有害化学成分,理论上它们对玻璃的熔制不会产生负面影响^[4],经重庆国际复合材料有限公司多次试用后也证明,上述两种国产玻纤用高岭土完全可用于无碱粗纱的生产。另外,高岭土结晶程度差,一定程度上也降低了其反应活化能,有利于节省能源。但是,如果用于生产要求更为严格的电子级玻璃纤维,国产玻纤用高岭土仍需向美国进口高岭土学习,进一步提高加工技术水平,使产品纯度更高、质量更稳定。

1.3 微观形貌分析

高岭土的微观形貌与其矿物成因紧密相关,通常沉积型高岭土片状结构发育完整,显微镜下可见明显片层状,杂质矿物含量少,美国高岭土和宜昌高岭土即属于此类(见图2(a、b));理论上讲,片状完整、结晶程度好的水洗高岭土便于选矿,杂质易清除,加工成本相对较低,容易得到高纯度产品,这也

是美国高岭土品质好的原因之一;宜昌高岭土虽也为沉积型,但它已成岩,用常规方法无法除去杂质,因而对原矿质量和加工要求更高。云南高岭土属于风化型,微观形态十分不规整,呈集合体,天然粒径细小,结晶程度较差,风化后残积的其他矿物较多,但都为母岩风化产物,多数易水洗清除,而且基本不含对玻纤有害的成分,图2(c)中还可看见部分高岭土水化后形成的管状埃洛石。这些微观特征也佐证了云南玻纤用高岭土易于熔化、能耗少的特点。

1.4 粒度分析

矿物原料(尤其是硅铝原料)粒度大小对玻璃纤维的生产有十分重要的影响。粉料粒度小,不仅有利于配合料的均匀混合,防止风力输送过程中配合料出现分层,还有助于提高粉料的熔化速度,减少原料因未熔化完全而出现结石的可能性。目前行业中一般要求玻纤用高岭土粒度为 -0.074mm 全通过、 -0.043mm 目筛上小于1%。

图3为三种玻纤用高岭土的粒度检测结果。可以看到,三种玻纤用高岭土粒度都符合玻纤行业的

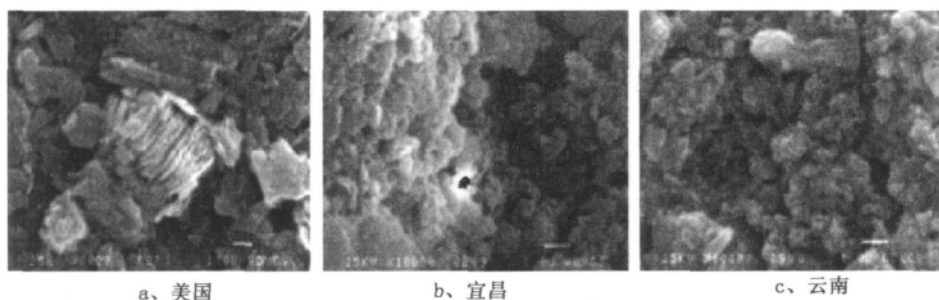


图2 各地高岭土 SEM 照片

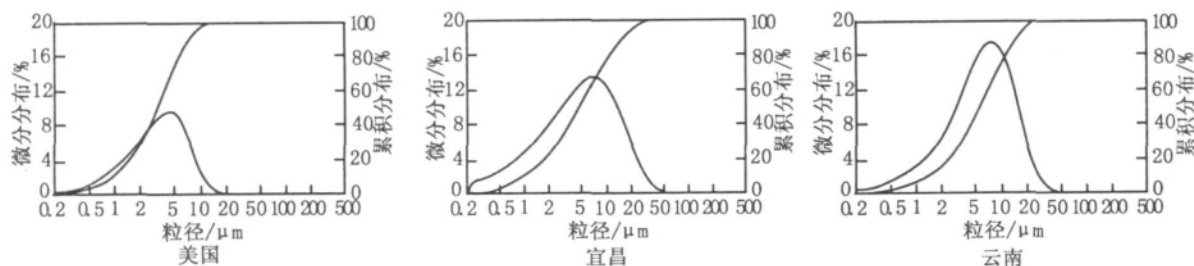


图3 各地高岭土粒度分析

基本要求。但从粒度数据看,美国高岭土的粒度要明显小于宜昌和云南玻纤用高岭土粒度,其 $D_{90} = 7.43\mu\text{m}$, D_{99} 约为 $13\mu\text{m}$,最大粒径约 $19.5\mu\text{m}$;而宜昌和云南玻纤用高岭土粒度差不多,其 D_{90} 在 $15\mu\text{m}$ 左右, D_{99} 约为 $25\mu\text{m}$,最大粒径约 $41\mu\text{m}$ 。美国玻纤

用高岭土在粒度方面优势明显。国内的宜昌玻纤用高岭土属于硬质高岭土,为干法生产。而目前我国非金属矿加工技术和设备发展非常快,通过技术升级将硬质高岭土磨细至进口产品粒度,工艺上完全可以达到。云南玻纤用高岭土天然粒径非常细小,

多呈集合体,部分长管状埃洛石可能会影响粒度的检测,但只要严格控制好工艺条件,其粒度达到进口产品水平难度不大。

2 需重点解决的问题及发展方向

通过上述检测分析对比,三种产品质量差距不大,都符合玻纤粗纱的使用要求,但在一些细节上美国玻纤用高岭土显然做的更好。而正是这些细节之处,凸显出了国内外加工企业的认识差距。

提高国内玻纤用高岭土质量需要从以下几个方面入手:

(1) 均化技术。对于玻纤行业而言,单个原料的化学成分高低不是最主要因素,原料的质量稳定性才是关键。通常要求原料批次(大宗原料单个批次应大于 500t)内组分均匀度大于 97%(以引入成分计),批次间组分均匀度大于 95%。对于硬质高岭土,其均化技术相对要复杂些,首先应对所属矿山进行全面检测,准确掌握各矿点矿石品质变化规律,根据需要进行配矿,在矿山就对原矿进行预均化,然后在生产加工过程中采取机械均化、风力均化等均化技术,以保证每个批次产品稳定性符合要求。对于水洗高岭土,只需建立多个大型的储浆池,便可实现物料的均化。

(2) 严把质量关。随着科技的进步,我国矿物加工技术水平和装备水平与国外的差距越来越小,但在质量意识和细节控制方面却仍重视不够。我国

高岭土在原矿品质上不比国外的差,产品质量不高很多时候只是细节问题,而这常常是生产时的质量疏忽所导致的。例如某玻纤厂退货的多批高岭土,其各项指标都比较理想,只是因为包装时混入杂质而被退货,非常可惜。要获得优质稳定的高岭土产品,严谨的质量意识、精细化生产和严格的细节控制是必不可少的。

(3) 建立合作机制。进入 21 世纪,我国玻纤行业发展十分迅速,2008 年产量达 235 万 t,已跃居世界第一,未来还将以 10% 以上的速度增长。如此巨大的生产规模也预示着对矿物原料的巨大需求。国内高岭土企业应该抓住这个机遇,与大型玻纤企业建立起紧密的战略合作关系和沟通机制,根据自身矿源特点和用户需要,有针对性、有计划性地调整开采和生产工艺,减少盲目生产,降低人为损失,实现互利共赢。

参考文献:

- [1] 张耀明,李巨白,姜肇中. 玻璃纤维与矿物棉全书[M]. 北京:化学工业出版社,2001.
- [2] 危良才. 全球玻璃纤维生产现状及其玻纤制品最新开发动向[J]. 印制电路信息,2008(2):32-35.
- [3] 陈丽昆,李勇,张忠飞,等. 玻璃纤维用高岭土的开发应用[J]. 非金属矿,2005,9(28):35-37.
- [4] 张师,林远金. 叶蜡石无碱玻纤配合料的熔化及熔制过程的物理化学变化[J]. 玻璃纤维,2001(4):9-18.

Differences of Kaolin Quality for Glass Fibers Made in China and Abroad and Improving Measures of Kaolin Quality Made in China

HAN Li-xiong^{1,2}, YAO Yuan², LIU Guo-bin²

(1. School of Environmental Studies, China University of Geosciences, Wuhan, Hubei, China;

2. Chongqing Polycomp International Co., Ltd., Chongqing, China)

Abstract: Kaolins are one of important materials for E-glass fibers, which accounts for about 1/3 of blend mass. But the high-end market of kaolin for glass fibers was dominated by imports in China. Three kinds of kaolin samples produced by ITC, Yichang and Yunnan for glass fibers were studied in this paper. The differences in chemical composition, phase, microstructure and granulometric composition were compared in detail by XRS, XRD, SEM and LPS. The research found that products of ITC had obvious advantages in product purity, particle size control and quality stability. In fact, the quality of domestic Kaolins is not bad, but because it is lack of specific quality standard and limited by the processing level of domestic non-metallic mineral, high-quality products cannot be obtained. In the future, kaolin industry should become bigger and stronger by integration as soon as possible and try hard to improve the processing level of kaolin such as ore dressing, homogenization, etc. to fill the gap in the high-grade kaolin products for glass fibers.

Key words: Glass fiber; Kaolinite; Chemical Composition; Phase Composition; Size distribution; Microstructure