

无碱玻纤池窑拉丝级叶腊石微粉产品的开发

朱及天

(安徽省地矿局,安徽 合肥 230001)

摘要:无碱玻纤工业的发展,对矿物原料提出了较高的要求。为此,在多专业配合的基础上,研究开发了无碱玻纤池窑拉丝级叶腊石微粉产品,满足了玻纤工业要求,并对叶腊石资源的保护与利用提出了建议。

关键词:无碱玻纤池窑拉丝;叶腊石;加工工艺;气流均化;产品品质

中图分类号:TS102.4+2 文献标识码:A 文章编号:1000-6532(2002)04-0041-04

1 前 言

玻璃纤维是一新型功能材料,具有耐酸碱、耐高温、成品丝无捻、机械强度高、质轻等优点,已广泛应用于航空航天、汽车、电子、建筑、玻璃钢制品、环保等行业。近几年来,由于无碱玻纤池窑拉丝工艺的应用,可以直接采用无碱矿物原料熔融后经铂金漏板拉丝,改变了以前须用矿物原料先生产出玻璃球再拉制成丝的过程。自上世纪90年代从国外引进该技术工艺后,我国无碱玻纤池窑拉丝才开始有一定规模的工业化生产,随着对引进设备和工艺技术的消化和掌握,矿物原料对玻纤无碱拉丝产品质量的重要性越来越被玻纤行业所重视。为适应这一市场要求,地矿系统在地质找矿和矿物加工研究的基础上,选择了合适的叶腊石矿区投资建成了国内第一家专业化无碱玻纤池窑拉丝级叶腊石微粉产品的生产线,规模达年产10万t。其工艺、设备及控制系统、产品质量均代表了国内先进水平。

无碱玻纤池窑拉丝生产工艺水平以日本、美国为代表,在矿物原料的选用上采用以

本国资源有保障的叶腊石、高岭土为主的工艺路线。我国上规模的无碱玻纤池窑拉丝生产的合资企业由沿海地区向内地发展,研究和应用以叶腊石为原料的日本工艺占优势。上世纪80年代开始,日本、韩国从我国大量进口玻纤级叶腊石块矿,促进了我国叶腊石的地质找矿工作,经查我国叶腊石资源主要分布在浙江泰顺、青田;福建省的峨嵋、闽清,探明储量7000万t以上。浙江是我国主产区,二省年产各类叶腊石原矿近百万吨。

为适应国内无碱玻纤工业发展的需求,在研究其工业生产对矿物原料要求的基础上,选择了浙江省某叶腊石作为主原料,开发生产出的微粉产品,其矿物组成、化学成分、粒度大小均能满足玻纤工艺要求,并在中试和工业化生产的过程中,进一步对微粉产品的生产工艺进行了调整、优化和定型。目前已向国内多家玻纤企业提供了品质稳定的合格微粉产品,满足了国内市场的要求,并为我国无碱玻纤池窑拉丝行业的技术进步和产品结构向应用前景更广、经济效益更高的玻纤细丝产品的开发与生产做好了矿物原料的技术和生产准备。

收稿日期:2001-11-12

作者简介:朱及天(1960—),男,高级工程师,主要从事非金属矿开发研究,现在安徽省地矿局从事矿产品开发、贸易及管理工作。

2 无碱玻纤池窑拉丝工业对矿物原料的要求

经反复研究并经应用部门的中试和工业试验,基本掌握了无碱玻纤池窑拉丝生产对叶腊石矿物原料的要求。玻璃纤维属于无碱硅酸盐玻璃体系,含铁、硫等有害元素要低。含铁量越低,使融化过程中玻璃熔窑的窑底温度将有所提高,能源消耗将降低。含铁量对玻璃液的热透性影响较大,但为了保证玻璃液的温度制度和拉丝作业,对含铁量必须控制在一定范围内。硅、铝含量直接影响到玻璃体拉丝透明度、机械强度、化学稳定性和热稳定性,因此对氧化铝、二氧化硅等主要成份含量有特定要求,并控制在很小的波动范围,三氧化二铝含量在中铝靠近高铝的区域内(21%左右)进行搭配使用。另外,要求原料的氧化钾含量、氧化钠含量、表面水和烧失量要低。矿物原料的化学耗氧量(COD值)是影响窑中氧化—还原气氛的主要因素,对熔制工艺的稳定性十分重要,一般要求在200~500mg/L。在矿物组成上,应排除含氧化钾、氧化钠较高的伊利石和含硬水铝石多的硬水铝叶腊石型叶腊石,而采用叶腊石型、石英叶腊石型、地开石叶腊石型和高岭石叶腊石型。叶腊石是天然矿物,纯度不高。三氧化二铝含量波动大,杂质多,因此在使用叶腊石原料生产满足上述要求的产品时,必须进行多类型矿源的搭配。为提高矿物原料化学成份及矿物组成的均匀性,降低原料熔融温度,保证玻璃液成份的变化和拉丝作业的稳定,矿物原料必须是微粉状,同时微粉中不得出现大于250 μm 的颗粒,小于40 μm 含量应在97%以上。

3 叶腊石均化微粉的工业化产品开发和生产

3.1 矿物组成

叶腊石一般是由火山喷发岩经过热液作

用变质生成,常见的共生矿物有石英、绢云母、水铝石、高岭石、长石、电气石等。自然界的叶腊石矿床大多是组分复杂的混合物,须根据需求和可能对矿物进行有选择的应用。在对浙江省泰顺、青田等叶腊石矿研究的基础上,选择了按 Al_2O_3 不同含量划分的三种品级的叶腊石矿石,其X衍射分析结果如表1所示。

表1 不同类型叶腊石的矿物组成

矿 石 类 型	主要矿物 /%	次要矿物 /%
低铝矿石 (Al_2O_3 15%~19%)	叶腊石 44	石英 42、水云母 10、地开石/高岭石 3、少量磷酸盐矿物、黄铁矿、刚玉、锐钛矿
中铝矿石 (Al_2O_3 19%~25%)	叶腊石 54	石英 30、水云母 10、地开石/高岭石 3、硬水铝石 2、少量磷酸盐矿物
高铝矿石 (Al_2O_3 >25%)	叶腊石 55	石英 22、水云母 8、地开石/高岭石 12、硬水铝石 2~3、少量磷酸盐矿物

3.2 加工工艺

在玻纤生产工艺和叶腊石矿物研究的基础上,参考日本玻纤微粉工业生产的实践,并满足矿物组成、化学成分和粒度要求的前提下,利用上述三种矿物的特定比例,首先分别对三种矿石进行粗碎—弱磁除铁—中碎—粉磨—中磁除铁—控制筛分—一次气流均化,然后按微粉产品矿物组成和化学含量的要求,将上述三种中间产品按一定比例进行混合,混合物再进行二次气流均化,计量包装后出产品。由于对不同品级的矿石单独加工,矿石经二段磁选,即可选出矿石中的磁性矿物,又可剔出在加工过程中的磨介损失物;控制筛分作业可严格控制产品的最大粒度;粉料的二次气流均化,保证了产品在矿物组成和化学含量上的均一性;产品加工、称量、气流输送、混合、气流均化全过程的PLC微机控制系统的使用,一次均化50t产品物料等工艺,在国内非金属矿物加工业中均为首次应用。经重庆国际复合材料有限公司万吨无碱

玻璃纤维生产线二年多的生产应用表明,该微粉产品完全符合玻纤工业生产要求。微粉产品经日本日东纺的测试表明,可用于 $\Phi 4 \sim 5\mu\text{m}$ 的高档玻纤拉丝产品的生产,为今后我国无碱玻纤产品由中丝向细丝化的产品结构发展做好了矿物原料的准备。由于在微粉的矿物、加工、设计、产品的均化上充分发挥地质、岩石矿物、矿物加工、化学分析、硅酸盐、质量管理等地矿行业的技术优势,较玻纤行业自购矿物加工微粉生产出的玻纤产品在产

量、质量、节能上都有明显提高,生产成本显著下降。目前在玻纤行业无论工艺、技术或规模占相当地位的重庆国际复合材料有限公司、重庆玻璃纤维有限公司、山东泰山玻纤有限公司均使用该微粉产品,在国内玻纤原料的技术开发、工艺水平、设备管理水平、自动控制程度和产品的市场占有率上居领先地位。

3.3 产品质量

(1)叶腊石微粉的化学成分,见表2。

(2)粒度检测。每10kg样中+180 μm 颗

表2 叶腊石微粉的化学成分

项 目	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	SO ₃	K ₂ O+Na ₂ O	TiO ₂	LOI	H ₂ O ⁻
指标/%	72.5±0.6	21.0±0.4	0.25±0.1	0.15±0.1	<0.5	<0.4	5~6	<0.4

粒不超过二颗;325目筛余<1%。

(3)样品均匀性考核。为检验产品的均匀性,在 $\Phi 3.2\text{m} \times 10.5\text{m}$ 混合塔的三个不同高程设取样点,然后按物料均匀性公式 $A_0 = [1 - (A_{\text{大}} - A_{\text{小}}) / A_{\text{平均}}] \times 100\%$ 进行考核, $A_0 > 98\%$ 者,样品均匀性为很好。现场检测结果如表3所示。

表3 产品均匀性考核结果

样品名称	取样点	均化时间/min	Al ₂ O ₃ /%	样品重/t	A ₀ /%
中铝矿	1	30	18.39		
	2	30	18.42	45	99.23
	3	30	18.26		
高铝矿	1	30	23.19		
	2	30	23.24	45	99.72
	3	30	23.22		
低铝矿	1	30	15.48		
	2	30	15.40	30	99.48
	3	30	15.42		
混合产品	1	60	21.00		
	2	60	21.12	50	98.77
	3	60	21.04		

品质、经济价值高、用途广的无碱玻纤池窑拉丝的中、细丝产品,得到了各国的重视,目前国外发达国家玻纤行业95%以上采用池窑玻纤技术。我国由于该技术装备国产化较低,须从国外引进,因此我国池窑拉丝产品只占玻纤产量的20%,而且只能生产中丝产品。目前国内也只有五家企业达到年产万吨以上的生产规模,产品供不应求,满足不了市场的需要,而对用途更广泛、经济价值为中丝产品五倍以上的细丝产品,国家每年须花大量外汇进口。最近国家已将一万吨及以上无碱玻纤池窑拉丝技术装备的开发及制造列入重点鼓励发展的产业、产品和技术目录,国家的引导和市场的刺激使许多经济、技术实力很强的企业和科研部门开始关注和介入该行业,今后几年该行业会有很大进步与发展,必然会对叶腊石微粉产品有更大的需求。

叶腊石是一种相对短缺的矿物,产地主要集中在日本、中国、韩国,澳大利亚等国。随着工业技术的发展,叶腊石在耐火材料、陶瓷、建筑材料、农药、橡胶、造纸、油漆等行业将会得到广泛应用。目前国内矿山基本为乡镇、个体经营,一无地质资料,二无专业技术人员,三无开采设计方案,对矿物性能和采矿技术缺乏了解,资源利用率低。例如,青田优

4 资源的保护与利用

万方数据

玻璃纤维作为新兴材料产业,尤其是高

质矿已进入地下开采,产量急剧下降,同时矿区开采存在加工程度低,基本上销售原矿和初加工产品。近 10 多年来,日本、韩国从本国资源战略保护的角度出发,大量从我国进口高品质的玻纤级叶腊石原矿。高品质矿石的流失,使本可与其搭配使用的中、低品位的矿石失去较高的经济用途,矿床总的经济价值大大降低。政府有关部门应做好开发的合理规划 and 指导,特别是对高品质的叶腊石原矿的出口加强管理,否则待几年后玻纤工艺和设备的技术实现国产化后,可大量生产中、细丝池窑拉丝产品时,高品质叶腊石资源的短缺将会制约我国玻纤行业的发展。

5 结 语

Development of Microfine Grade Pyrophyllite Product for Alkali-free Glass Fiber Pool Kiln Wiredrawing

ZHU Ji-tian

(Anhui Bureau of Geology and Mineral Resources, Hefei Anhui, China)

Abstract: The development of alkali-free glass fiber industry requires higher quality of mineral materials. Based on the poly-academic study, a microfine grade pyrophyllite product which meets the requirements of alkali-free glass fiber pool kiln wiredrawing industry was prepared. Some suggestions on protection and utilization of pyrophyllite resources are put forward as well.

Key words: Alkali-free glass fiber pool kiln wiredrawing; Pyrophyllite; Processing technique; Gas flow homogenization; Product quality

(上接 34 页)

Chemical Phase Analysis of Lead Oxide (PbO · Pb₃O₄) in the Lead Ores

LI Yao

(Chengdu Institute of Multipurpose Utilization of Mineral Resources, CAGS, Chengdu, Sichuan, China)

Abstract: A chemical phase analysis method for determination of lead oxide in the lead ores was briefly described in this paper. The analytical procedures include leaching of lead vitriol (PbSO₄) with 20% NaCl - 10% NH₄Cl solution, and separation of limestone (CaCO₃), witherite (BaCO₃), strontium carbonate mineral (SrCO₃), smithsonite (ZnCO₃), siderite (FeCO₃), etc. metallic carbonates. Then, leaching of cerussite (PbCO₃) and PbO · Pb₃O₄ with 5% HAc - 15% NH₄Ac solution. The content of PbO · Pb₃O₄ is determined by means of subtracting lead content in the cerussite from overall lead content in the leach liquor.

Key words: Chemical phase analysis; Lead oxide; Lead ore

1. 作为新兴材料的无碱玻纤池窑拉丝产品,市场需求日益增大,工艺技术、设备、矿物微粉原料是三大技术关键,矿物微粉原料开发是该产品实现国产化的前提。

2. 根据无碱玻纤池窑拉丝产品对矿物原料的要求,在叶腊石矿区选择合适的几种矿石,经破碎、粉磨、磁选、配料、二次气流均化,生产出的微粉产品可满足国内无碱玻纤拉丝工业的要求,也达到了日本生产更高品质玻纤细丝的技术要求。

3. 叶腊石在世界上和我国都属紧缺矿种,做好合理的规划,保护和利用好我国的叶腊石资源,是今后相关高新技术产业可持续发展的保证。