

高岭土在材料学方面的应用^{*}

朱粉利, 周汉文

(中国地质大学地球科学学院, 武汉, 430074)

摘要:对高岭土在陶瓷、造纸、耐火材料、塑料、橡胶、油漆、环境、人工合成分子筛、宝石抛光粉等方面的应用作了较为详细的论述, 并归纳总结了各项应用对其物理性能指标的要求。

关键词:高岭土; 应用; 材料学; 性能指标

中图分类号:TD873.2 **文献标识码:**A **文章编号:**1001-0076(2004)01-0022-05

Applications of Kaolinite in Materials

ZHU Fen-li, ZHOU Han-wen

(Faculty of Earth Sciences, China University of Geosciences, Wuhan, 430074, China)

Abstract: In this paper, the applications of kaolinite in ceramics, refractory materials, plastics, rubbers, paints, environment, paper making, molecule sieve and jewel polishing powders etc are discussed in detail. The requirements of kaolinite performance index in each application are introduced.

Key words: kaolinite; applications; materials; performance index

质纯的高岭土具有白度和亮度高, 质软(硬度 1~2.5), 强吸水性, 易于分散悬浮于水中, 良好的可塑性和高的粘结性, 优良的电绝缘性, 良好的抗酸性, 强离子吸附性和弱阳离子交换性质以及良好的烧结性和较高的耐火度(约 1800℃)等性能, 使其成为陶瓷生产的主要原料。洁白、柔软、高度分散性、吸附性及化学惰性, 使其在造纸、橡胶、塑料等工业部门广泛应用。高岭土还广泛应用于耐火材料、石油化工、农业、国防尖端技术等领域, 此外, 高档化妆品粉料、洗涤剂助剂和污水净化剂的材料亦可由高岭土产品加工制备出来。

1 高岭土的应用

1.1 高岭土在陶瓷工业中的应用

陶瓷工业是应用高岭土最早、用量较大的行业。一般用量为配方的 20%~30%。高岭土在陶瓷中

的作用是引入 Al_2O_3 , 有利于莫来石的生成, 提高其化学稳定性和烧结强度, 在烧成中高岭土分解生成莫来石, 形成坯体强度的主要框架, 可防止制品的变形, 使烧成温度变宽, 还能使坯体具有一定的白度。同时, 高岭土具有一定的可塑性、粘结性、悬浮性和结合能力, 赋予瓷泥、瓷釉良好的成形性, 使陶瓷坯有利于车坯及注浆, 便于成形。如用在电线中, 可以增加绝缘性, 降低其介电损耗。

陶瓷不仅对高岭土的可塑性、结合性、干燥收缩、干燥强度、烧结收缩、烧结性质、耐火度及烧后白度等有严格要求, 而且涉及到化学特性, 特别是铁、钛、铜、铬、锰等致色元素的存在, 使烧后白度降低, 产生斑点, 因此要求 Fe_2O_3 含量在 0.6%~0.7% 范围内, TiO_2 含量低于 0.5%, 否则半透明度降低。碱元素的存在会改变空隙度, 要求 $(CaO + MgO) < 2%$ 、钾含量小于 1.5%。硫酐(SO_3)的存在会使陶瓷产品产生起泡、溶洞及开裂等缺陷, 以 $< 1%$ 为宜。烧

* 收稿日期: 2003-07-09

作者简介: 朱粉利(1977-), 女, 云南宣威市人, 岩矿专业在读硕士, 研究方向为矿物材料应用。

失量要求 < 15%。对高岭土的粒度要求一般是越细越好,使瓷泥具有良好的可塑性和干燥强度,但对要求快速浇铸、加快注浆速度和脱水速度的浇铸工艺,需提高配料的粒度。此外,高岭土中高岭石结晶程度的差异,也将明显影响瓷坯的工艺性能,结晶程度好,则可塑性、结合能力就低,干燥收缩小,烧结温度高,其杂质含量也减少;反之,则其可塑性就高,干燥收缩大,烧结温度较低,相应杂质含量也偏高。

1.2 高岭土在造纸工业中的应用

国外造纸工业是高岭土的最大市场,用量远远超过陶瓷、塑料、橡胶和油漆等行业。在造纸业中,高岭土可用作填料和涂布料,因为高岭土在纸浆中不与其它配料发生化学反应,具有稳固性,可很好地保留在纸张纤维之间;同时,高岭土粒度细,易于流动,能适应机械化高速生产,可保证纸张表面的薄膜状涂层厚度均匀。作填料时,根据高岭土在纸浆中的稳固程度决定加入的数量,高岭土填料在纸浆中的稳固程度一般为 35% ~ 60%,稳固性与高岭土的细度有关,最佳细度为 2 ~ 20 μm 。其作填料的作用是充填纸张中木质纤维之间的空隙,以提高纸张的密度及纸面的平滑度,降低其透明度,保证更好地吸收印墨油墨。作涂料时是利用高岭土的覆被能力,作用是将片状高岭土微粒涂在纸张表面,使其光滑、光亮整洁,具不透明性和可印性。也就是说,高岭土作填料时,既可作为增量剂,部分替代价格较贵的材料,又不影响最终产品的性质;也可作为功能性填料,作为色料增强白度。高岭土作涂布料时,其功能是改善纸对油墨的包容性、渗透性和外观。

造纸业对高岭土的质量要求可概述如下:高岭土中高岭石的含量越高越好,主要成分 Al_2O_3 和 SiO_2 的含量越接近理论值越好, Al_2O_3 含量影响纸张的光泽度,一般 Al_2O_3 含量高可增加纸张的光泽度, SiO_2 含量过高,会影响纸张的光泽度,并提高高岭土的硬度,使磨损值增大,影响纸张的质量。致色成分 Fe_2O_3 、 TiO_2 等越少越好。硫酞(SO_3)的存在会使纸张因长时间保存而出现变黄的现象。矿物晶形以薄片状为好,易于使涂料具有触变性,且可增加光泽度,粒径与厚度之比以 8:1 为宜,管状晶形会降低光泽度,加大粘度。高岭土的白度越白越好。高岭土的粘浓度值要高,则其粘度低,流动性好。如用于刮刀涂布高岭土白度要求大于 85%,粘浓度值要大于

70%;粒度分布要适宜,但并不是越细越好,要有一定的级配,< 10 μm 的要大于 98%,< 2 μm 的大于 85%,< 0.5 μm 的小于 10%。

1.3 高岭土在耐火材料工业中的应用

高岭土具有高的耐火度,常用来生产耐火材料。其制品具有抵抗高温,并在高温下承受负荷而不变形的能力。

以高岭石为主要成分的高岭土,以及膨润土和铝土矿等,据其耐高温的用途,统称为耐火粘土。我国把耐火度大于 1580 $^{\circ}\text{C}$ 的粘土,耐火度大于 1770 $^{\circ}\text{C}$ 的铝土矿,通称为耐火粘土。前者分为硬质粘土、软质粘土、半软质粘土,后者称高铝粘土。某些带色的高岭土,不能用于陶瓷和造纸,却是耐火材料的好原料。因此,耐火材料是综合应用高岭土的重要市场。

高岭土用作耐火材料制品主要有两类:耐火砖、硅铝棉。前者是耐火度不低于 1730 $^{\circ}\text{C}$, $2 \times 10^5 \text{Pa}$ 荷重软化开始温度不低于 1350 $^{\circ}\text{C}$,重烧线收缩率小于 0.5%(1400 $^{\circ}\text{C}$, 2h),可据需要制成各种尺寸与形状的耐火砖。后者是一种轻质耐火保温材料,其制造方法是采用高岭土,经 1000 ~ 1100 $^{\circ}\text{C}$ 焙烧,再用 2000 $^{\circ}\text{C}$ 电弧炉将矿石熔融,在高速气流下吹制成棉。

耐火材料对高岭土的质量要求不是十分严格,但高岭土中 Al_2O_3 和 SiO_2 含量的比值变化直接影响耐火度的变化。在优质高岭土中 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ 的值一般在 0.7 ~ 0.8 之间或稍高。纯高岭土中 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ 比值为 0.85,该比值大于 0.85 时,有富铝矿物存在,会提高耐火度。而小于 0.7 时,高岭土含量低,有石英存在,会降低耐火度。另外,高岭土中 Fe_2O_3 、 TiO_2 、 K_2O 的含量高都会降低耐火度,具有一定的危害性。

1.4 高岭土在橡胶工业中的应用

高岭土在橡胶工业中用作填料,将其加入乳胶混合物中,能改善橡胶的性能,提高橡胶制品的机械强度,增强耐磨性和化学稳定性,延长橡胶的硬化时间。原因是高岭土表面的活性点与有机大分子结合,形成交联结构,交联点传递分散应力起加固作用。同时还可调整橡胶的流变性、混炼性和硫化性能,赋予未硫化橡胶增稠性,防止制品的下垂、软管、管材的塌陷和压扁,改变橡胶的化学性质,如降低渗透性、改变化学活性、耐水性、防火阻燃性等。另外,加入高岭土还可减少橡胶中原胶的用量,在不显著

降低合成橡胶性能的情况下大大降低橡胶的成本。改性后或煅烧过的高岭土应用在橡胶中,除上述作用会更加显著外,还可全部或部分代替白炭黑,取得更大的经济价值。煤系煅烧高岭土用于制造药用橡胶瓶塞工艺中,能提高橡胶瓶塞的理化性能,具有适宜的 T10 和 T90 时间,良好的硫化性能,可以替代进口煅烧高岭土。

橡胶中高岭土填料的用量一般为 10% ~ 12% (按体积计)。橡胶工业对高岭土的质量要求,必须严格控制锰的含量,因为锰会使橡胶制品老化,一般要小于 0.007% ~ 0.0045%。还希望 Fe_2O_3 、 SO_3 的含量要低。对水的要求也有严格控制,一般不要大于 1.5%,但又要具有一定的湿度。白度大于 75%。粒度要求为 0.5 ~ 5 μm , 100 目筛剩余为 0, 325 目筛余 < 2.5%, 形状为鳞片状。若用在橡胶中作补强剂,则要求粒度非常细小,呈粉末状。

1.5 高岭土在油漆工业中的应用

油漆工业使用的主要矿物原料是 CaCO_3 、滑石、 TiO_2 和高岭土。高岭土用在油漆中的主要作用是充填物和色料替代物,因为它具有化学惰性、高的覆盖能力、理想的流动性和悬浮性、成本低、色白等特性,能减少昂贵染料的需要量。对于煅烧高岭土除具有上述普通高岭土所具有的特性外,还具有不规则的形状、有优良的光学性能、油吸收率和颜料体积浓度高、不易老化、耐磨和在水或油介质中易乳化等优点,具有很高的遮盖力,因此是油漆工业中必不可少的填充剂和颜料,它在油漆工业中主要是代替白色颜料,尤其是二氧化钛。

不同粒度和类型的高岭土用于不同类型的油漆中。粗粒高岭土用于需要黯淡光泽或平光漆中,细粒高岭土则用于产生高光泽的油漆,或用于制造乳胶状颜料,能使涂层具有较好的不透明性、防腐性和防沉降性,提高涂膜硬度、改进涂膜质量。漂洗的高岭土容易分散在水中,特别适用于制造乳胶状颜料。有些高岭土通过表面改性处理,具有亲有机化合物而疏水的性质,适用于室外以油为底层的油漆。煅烧高岭土用于浅色的墙壁油漆,或高温、耐磨以及金属制品的底层油漆中,由于具有较佳的性能,正在大量用于日益增长的油漆生产中。

油漆工业对高岭土的基本要求是:具有高度的分散性,没有大的颗粒,以及染色氧化物含量少。

1.6 高岭土在塑料工业中的应用

高岭土作为填料用于塑料工业,其作用是使表面光滑、减少热裂和收缩,有利于抛光、尺寸的精确度、耐化学腐蚀性等。塑料中高岭土的添加量从 15% 到 60%。在聚氯乙烯的制造中,使用高岭土作为一种强化剂,它使塑料更经久耐用,煅烧与部分煅烧的高岭土在聚氯乙烯电线的绝缘体中作填充剂,能增大吸附表面和活性,把塑料中残留的导电离子吸附,使电绝缘性提高,增加其电阻率,煅烧高岭土按重量以 7% ~ 8% 添加到聚乙烯薄膜里,能增强红外线吸收特性。处理过的高岭土变成功能性填料,改进尼龙、聚酯和其它塑料的机械、电学和热学性质。在制造玻璃纤维强化聚酯时,高岭土的加入可以解决大型产品的流动性能问题,能制造汽车的车身和船体等,因为高岭土能产生一种强度较高且均匀的整体。另外,在某些塑料体系中,修整表面时,高岭土可以提高分散性。

经过表面改性处理的煅烧高岭土在塑料中主要有以下几种特殊用途:(1)部分代替昂贵的树脂,从而降低塑料制品的成本;(2)利用其优良的电绝缘性能,可作为 PVC 等聚乙烯绝缘电线的包皮;(3)可作为功能性填料,如在高密度聚乙烯中添加 40% 的煅烧改性高岭土,抗张强度为 $2.1 \times 10^7 \text{Pa}$, 伸长率为 60%, 还可作为聚丙烯的结晶成核剂,用在聚苯乙烯基的薄膜复核材料中制造印刷纸张,改善纸张的光学性能和不透明度;(4)代替二氧化钛做白色颜料。

1.7 高岭土在人工合成分子筛中的应用

分子筛在石油、化学、冶金及电子工艺方面有广泛的用途。迄今为止,我国大多数分子筛工厂都是利用碱、水玻璃和铝的氢氧化物合成,消耗大量的化学药品,阻碍了分子筛的成批生产。因此,从 20 世纪 90 年代开始利用高岭土等作为原料,合成 0.4nm 沸石分子筛。试验结果证明,高岭土合成的分子筛用于富氧、脱蜡煤油等工艺里与由铝的氢氧化物和水玻璃合成的分子筛同样有效。

0.4nm 沸石因其分子结构有效孔径约为 0.4nm 而得名,组成为 $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 分子式为 $\text{Na}_{12}[(\text{AlO}_2)_{12} \cdot (\text{SiO}_2)_{12}] \cdot 27\text{H}_2\text{O}$ 。其制备方法为精制高岭土在 600 ~ 700 $^\circ\text{C}$ 煅烧 → 偏高岭石 → 合成 → 过滤 → 水洗 → 干燥 → 包装成品。该 0.4nm 沸石具有白度高、粒度细、分散性好、交换容量大、速度快、吸

附性能好等优点,可广泛用于洗涤剂和石油化工等行业,不存在环境污染,从根本上解决了化学合成物排放过程中富磷污染问题。另外,高岭土还可采用熔融法合成0.4nm沸石。由于用于洗涤剂助剂的沸石质量要求较高,白度>95%,粒径小于4 μm 占85%,钙交换能力>290mgCaCO₃/g干沸石,pH<11,因此合成沸石的生产难度较大。

近年来以高岭土为原料合成NaY型分子筛取得成功。其合成方法是,将一部分高岭土原粉经高温焙烧得高温焙烧土,另一部分高岭土在较低温度下焙烧得偏高岭土,将两种焙烧高岭土按一定比例混合后或在其中的一种焙烧高岭土存在时,于水热条件下进行晶化反应,得到一种NaY型分子筛含量为40%~90%、硅铝比3.5~5.5的晶化产物,对晶化产物用不同方法处理后,即可制得不同类型的NaY型分子筛。

1.8 高岭土在搪瓷工业中的应用

搪瓷产品的外层包裹着一层珐琅釉层,以保护中间的铁质坯不生锈、不被腐蚀,而且使制品美观耐用。为了使珐琅釉浆具有一定的悬浮性、粘度、附着性及能耐高温煅烧,在珐琅釉中必须加入高岭土,使珐琅釉层经煅烧后与铁质坯体牢固结合。

搪瓷工业对高岭土的质量要求,Al₂O₃含量不小于36%,SiO₂含量不大于48%,Fe₂O₃不大于1%,SO₃不大于1.5%,(CaO+MgO)不大于1%,白度不小于75%,悬浮度不大于100%。颜色为白色,有时略显淡黄色或淡灰色,1300℃煅烧为白色。泥浆细度:250目筛余不大于0.5%。

1.9 高岭土在环境方面的应用

首先,可作为环境演变标志矿物。高岭土是硅酸盐矿物如长石、云母和辉石在各种不同的自然地理环境中的分解产物,一般认为,它是在潮湿气候酸性介质中岩石被强烈淋滤形成的,是低纬度地区的产物,代表潮湿温暖的气候条件。

其次,它还可用于环境污染的防治。高岭石具有比表面积大、孔隙多以及极性等特点,特殊的晶体结构赋予高岭石许多特性,如较强的吸附性、脱水、复水性能、膨胀、收缩性能、可塑性能和离子交换性能等。因此它可用于化工和生活用水的过滤,水中重金属离子Ni²⁺、Hg²⁺、Cd²⁺、Pb²⁺、Cr³⁺、As³⁺等的去除,阳离子污染物和有机污染物的吸附,以及废

水中的NH₃-N、H₂PO₄⁻、HPO₄²⁻、PO₄³⁻等的清除处理。高岭石因为吸附性强,还可用于大气污染的净化和对土壤进行自净,前者主要用于臭气、毒气及有害气体如NO_x、H₂S等的吸附过滤,后者主要用于土壤中有农药、有机洗涤剂及工业废水中的酚和苯等,通过稀释、扩散、挥发、氧化还原及络和作用、离子交换和吸附作用而实现自净。

1.10 高岭土用作宝石抛光粉

宝石抛光粉的基本要求是:最大颗粒小于3.5 μm ,硬度大于或等于宝石硬度。高岭土主要由高岭石组成,纯净者为白色,硬度为1~3,易加工至细度 $\leq 3.5\mu\text{m}$ 。高岭石在煅烧过程中随着温度的升高,会产生不同的相变,使其硬度明显提高,煅烧至1100~1150℃时,可抛光硬度 $\leq 7\sim 7.5$ 的宝石(如紫晶、黄晶、孔雀石、芙蓉石、磷灰石、月光石、日光石、橄榄石等)。因此,用纯高岭土可生产出良好性能的宝石抛光粉,如尖晶石-方石英或莫来石-方石英质抛光粉,其抛光效果与常用的三氧化二铬抛光粉相当。但煅烧达到1250℃或更高温度时,抛光粉有明显的烧结现象,影响抛光粉作业和抛光效果,所以,煅烧温度应控制在1250℃以下。

另外,用高岭土生产的宝石抛光粉和常用的抛光粉(如氧化铬、氧化铈)相比较,具有对人体无害、不污染宝石、不污染环境等优点,有利于宝石加工业与环境保护的协调发展。

1.11 高岭土用于制造池窑玻璃纤维

含铁低的高岭土用于玻璃纤维制造业,主要作用是提供铝和硅的来源,还能使其光泽黯淡。刚刚崛起的高新技术——池窑玻璃纤维的生产,又为高岭土开辟了新的应用领域。池窑玻璃纤维拉丝技术含量较高,对玻璃纤维成型而言,要求达到准光学水平。其工艺流程可表示为:合格原矿→选矿→配矿→除铁→破碎→混匀→磨矿→除铁→配矿→均化→包装。

影响池窑玻纤拉丝的首要因素,是高岭石均化微粉的质量及其稳定性,无碱池窑玻纤对高岭石均化微粉,有苛刻的质量要求。首先是化学成分的要求:Al₂O₃控制在规定值的 $\pm 0.5\%$ 内波动;SiO₂控制在规定值的 $\pm 0.8\%$ 范围内。其次是矿物类别组成优化、粒度组成、水分、化学需氧量、有害杂质和微量元素的要求。矿物类型优化配比可大幅度提高玻璃

熔液质量;高岭石均化微粉粒度大小与熔制反应速度的平方成正比,粒度组成要窄,+325目不允许存在或微量存在;水分大于0.5%就不能使用;有害杂质和有害矿物成分的控制,包括对 Fe_2O_3 、 TiO_2 、 K_2O 、 Na_2O 、S、C及蓝晶石、红柱石、刚玉、水铝石等的控制。

1.12 其它用途

高岭土的用途很广泛,除上述用途外,还可用于生产白水泥、聚合铝,低铁和低硫的高岭土可在催化剂生产中应用。高岭土有亲水性,经常用疏水物质覆盖其颗粒表面。此外,还在化肥、农药、化妆品等方面应用。

2 结语

高岭土的用途多种多样,随着经济的发展,各行各业对高岭土的需求量急速增加,对高岭土的质量要求也越来越高,普通的高岭土已不能满足工业的需求,综合开发利用高岭土资源是很有必要的。途径就是发展深加工,开发新产品,从传统的应用领域转向高科技、新技术、高效益的领域。造纸涂料级高岭土、煅烧高岭土、超细和提纯高岭土以及其它高精尖产品的研制将会使高岭土具有更好的物化性能,随着科学技术的进步,它的应用范围将会越来越广泛。

参考文献:

[1] 赵良超.高岭土的综合评述[J].吉林地质科技情报,1994,(4):27-38.
 [2] 张锡秋,胡立勋,等.高岭土[M].北京:轻工业出版社,1988.103-133.
 [3] 杨雅秀,张乃娴,等.中国粘土矿物[M].北京:地质出版社,1994.20-55.

[4] 任磊夫.粘土矿物与粘土岩[M].北京:地质出版社,1992.13-47.
 [5] 吴铁轮.我国高岭土行业现状及发展前景[J].非金属矿,2000,(2):5-7.
 [6] 周国平,赵念真,等.茂名高岭土矿的矿物组成、造纸工艺性能及成矿地质条件探讨[J].矿床地质,1989,(3):55-64.
 [7] 苏良赫,金振清.广东茂名高岭土的特性与应用研究[J].现代地质,1992,6(4):431-436.
 [8] 柳思忠.煅烧高岭土在石化行业中的应用[J].内蒙古石油化工,1994,(3):23-24.
 [9] 石艳,邵建波.高岭土的深加工及开发应用现状[J].吉林地质,2000,(4):40-46.
 [10] 袁继祖,夏惠芳.高岭土深加工技术[J].矿产保护与利用,1994,(4):20-25.
 [11] 刘长龄.论我国耐火材料用结合粘土的发展[J].地质找矿论丛,1995,(12):87-96.
 [12] 赵丽颖,蒋引珊,王秀平.改性粘土矿物在橡胶中的应用[J].世界地质,2001,(1):95-99.
 [13] 汤艳杰,贾建业,谢先德.粘土矿物的环境意义[J].地学前缘,2002,(2):337-345.
 [14] 鲁安怀.环境矿物材料在土壤、水体、大气污染治理中的作用[J].岩石矿物学杂志,1999,18(4):292-300.
 [15] 魏俊峰,吴大清,刁桂仪.铅在高岭石表面的吸附模式[J].地球化学,2000,(4):397-400.
 [16] 李永绣,何小彬,等.天然高岭石类粘土矿物对 Se^{3+} 、 Th^{4+} 的吸附[J].稀土,1996,(6):19-22.
 [17] 郝爱华.用矿物原料合成4A沸石的工艺条件研究[J].长春地质学院学报,1994,(4):468-477.
 [18] 李凯琦,陆银平.高岭土生产宝石抛光粉的研究[J].非金属矿,2002,(2):30-31.
 [19] 陈雄祝,林希焦.高岭石在池瓷玻纤中的应用研究[J].非金属矿,2003,(3):15-16.
 [20] 程先忠,沈上越,等.硬质高岭土在药用橡胶中的应用研究[J].非金属矿,2003,(3):13-15.

编辑部电话号码更改启事

本编辑部电话号码已改为0371—8632026。请各位读者、作者及有关单位注意,以方便随时联系。

《矿产保护与利用》编辑部