

国外天然高铝耐火原料综述

鞍山焦化耐火材料设计研究院

技术情报科

一九八〇年四月

目 录

合成高铝耐火原料.....	3
一、分类.....	3
1、电熔氧化铝和烧结氧化铝.....	3
2、合成莫来石.....	6
二、煅烧工艺及其性能和应用.....	8
1、电熔氧化铝(日本东芝陶瓷公司).....	8
2、烧结氧化铝.....	10
(1)、日本水泥公司.....	10
(2)、日本昭和电工公司.....	17
(3)、日本内外耐火材料公司.....	19
(4)、美国铝业公司.....	26
(5)、日本电气化学公司.....	30
(6)、英国 A·P·格林公司.....	31
(7)、日本黑崎窑业公司.....	31
(8)、日本播磨耐火材料公司.....	31
3、电熔莫来石.....	34
(1)、日本昭和电工公司.....	34
(2)、日本东芝陶瓷公司.....	38

4、烧结莫来石.....40

(1)、美国 C、E 公司矿业分公司的子公司—美国

莫来石公司.....40

(2)、日本水泥公司.....42

(3)、日本电气化学公司.....44

(4)、日本内外耐火材料公司.....46

(5)、日本播磨耐火材料公司.....50

(6)、苏联乌克兰耐火材料研究院.....53

(7)、西德某工厂.....55

* 合成高铝耐火原料 *

一、分类

鉴于目前世界上天然资源的缺乏，质量的降低，以及随着钢铁技术的发展，要求杂质少，质量高的耐火原料，已成为世界上迫切而又现实的问题。因此，国外早已开始了种种高纯度的人工合成原料的研制。就高铝耐火原料而言，主要有如下几种：

1. 电熔氧化铝和烧结氧化铝〔1, 2, 3, 4, 5, 6, 7〕

电熔氧化铝是用工业氧化铝为原料在电弧炉内，于 $2000\sim 2400^{\circ}\text{C}$ 下电熔获得的，制得的白色电熔刚玉 Al_2O_3 的含量是99% 电熔刚玉主要适用于磨料工业。但因原来还没有研制成烧结氧化铝所以被应用于耐火材料工业但是作为耐火原料来和烧结氧化铝比较电熔氧化铝存在有本质的缺点从目前来看，在耐火材料工业中，电熔氧化铝已逐渐被烧结氧化铝所代替。

烧结氧化铝是将工业氧化铝经予先磨细、成型后，于回转窑或其它烧成窑中，在近于刚玉熔点（ 2050°C ）下，烧结成 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 刚玉的多晶质固体。这种刚玉结晶体，在各种纯氧化铝变态中，于高温下是最稳定的结晶。

烧结氧化铝是在1940年初被美国铝业（ALCOA）公司研

制成功的。最初被用作飞机上的火花塞原料，当认识了它适用于耐火材料的优点之后，在西欧和美国，又因价格便宜，所以被广泛地应用于耐火材料工业。日本是于1965年初开始从美国输入278吨烧结氧化铝用作耐火材料，随着使用量的增加，1968年从美国

ALCOA公司的オランダ工厂输入1558吨/年。由于当时对烧结氧化铝认识不足，又因价格昂贵，所以使用还受到限制。后来于1971年10月份，在日本国内建立了两个生产烧结氧化铝的工厂。1975年又建立了第三个生产烧结氧化铝的工厂。这样，在日本也使烧结氧化铝的价格从原来比电熔氧化铝贵转变成几乎相等了，而且还有使其向着更加便宜的倾向发展。尤其对其优良性能的逐步认识之后，烧结氧化铝在日本的使用量和使用范围在逐步提高和扩大。因此，于1975年日本的实际消耗量已达到25000吨。下面于表1示出1974年各国烧结氧化铝和电熔氧化铝的实际生产和消耗情况。

表1 1974年各国烧结氧化铝实际生产和消耗情况 (吨)

品名	项目	国 别					欧洲 (包括东欧)	其它	合计
		日本	美国	西德	法国				
烧 结 氧化铝	生产量	7500	98500						106000
	消耗量	18000	35000				22000	11000	106000
电 熔 氧化铝	生产量	42000		17500	6000	2500		34500	102500
	消耗量	47000	23000	18000				14500	102500

烧结氧化铝和电熔氧化铝性能的比较，说明无论是在纯度方面，还是烧结性能和高温特性等方面，烧结氧化铝都是优越的。现归纳如下几点：

(1)、烧结氧化铝在化学成份上， Al_2O_3 的纯度是很高的，达到99.5~99.6%以上，杂质比电熔氧化铝少， Na_2O 尤其少。

(2)、烧结氧化铝的组织结构是一个致密的 $\alpha-Al_2O_3$ 多结晶的烧结体（被晶粒界线隔开的结晶颗粒的三元集合体），含有少量 $\beta-Al_2O_3$ 结晶，不存在玻璃相，而电熔氧化铝是具有平板状伟晶面的单晶体。烧结氧化铝晶体是不规则的和多角形的，结晶尺寸为5~80微米，而电熔氧化铝是由片状和棒状的1000微米左右的结晶组成的。

(3)、烧结氧化铝的烧结性能比电熔氧化铝好。因为它是在1900°C以上的温度下煅烧的，使结晶尺寸从几十微米成长为一百多微米，形成结晶之间的致密烧结。烧结氧化铝比电熔氧化铝在煅烧时的收缩大，这可以在适当调节骨料配料粒度之后使收缩尽量降低。但是，正因为有在烧结时有收缩，才使其在制砖时再也不会产生收缩，从而保证获得尺寸精确的制品。并使制品具有能在低温下烧结的特点。

(4)、烧结氧化铝比电熔氧化铝的机械强度大。因为烧结氧化铝的结晶粒子表面有微小的凸凹，是很容易和结合剂结合为一体的。另外，由于结晶没有过大的成长，保留了适当的活性，很容易和各种结合剂

以很高的强度而致密结合。而电熔氧化铝的结晶从几百微米成长为几千微米，而且粒子表面是平滑的，缺少活性，很难与结合剂结合成坚固的结合体。另外，烧结氧化铝的机械强度除了与结晶大小有关，而且和气孔率大小有关，因烧结氧化铝体积密度大，气孔少，所以强度是大的。

(5)、根据上述原因，烧结氧化铝的化学稳定性很高，其熔融和软化温度高，热传导率大，具有优良的耐急冷急热性，耐熔融金属和熔渣的侵蚀能力也高，具有优良的高温和低温电绝缘性，在氧化和还原气氛下是稳定的，而且很硬，具有很高的耐磨性能。

所以烧结氧化铝这种高铝耐火原料是大有发展前途的。

2. 合成莫来石 (8, 9)

莫来石的化学分子式是 $3 \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ 真比重为

3.15，在高温下是 $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ 系中最稳定的化合物。

它的结构和英国伦敦 Mull 岛发现的矿石结构相同，所以 N. L.

Bouen 就根据这个地名开始将其命名为莫来石。

莫来石的化学组成为 Al_2O_3 71.8%， SiO_2 28.2%，矿物组成有莫来石、刚玉和玻璃相物质。它的熔点是 1850°C ，过剩的刚玉固溶了，刚玉的共熔温度是 1840°C ， SiO_2 的共熔温度是 1595°C 。与天然的硅线石矿物 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ 的结晶学性质很相似。莫来石是发达的针状结晶组织，所以具有很低的膨胀

率，常温或高温下的强度和耐热冲击性很高，所以很适宜作耐火材料。

人工合成的莫来石一般凡是用硅酸铝质原料（如高岭土、粘土等）和氧化铝（如铝土矿、拜尔法工业氧化铝等）制造而成含 Al_2O_3 为 60—85% 的合成原料，通称为合成莫来石。

合成莫来石人造原料的特点是与天然原料不同的，其化学组成、矿物组成、物理性质等是均匀的。又因为从低温到高温使之形成了稳定的莫来石，这是实现了烧成收缩之后而获得的致密组织，所以质量性能是稳定的。另外，由于是合成制品，所以在性能设计方面，自由度很大，可以合成任意等级的制品。

下表示出 1974 年世界各国合成莫来石的实际生产和消耗情况

(吨)

国别		日本	美国	西德	英国	法国	欧洲 (包括东欧)	其它	合计
品名	项目								
合成	生产量	41000	40000		15000	15000		50000	171000
莫来石	消耗量	50000	45000	3600	6000	15000	47000	50000	216000

注：除日本以外，都包括电熔合成莫来石

合成莫来石根据其制造方法，大致可以分为电熔莫来石和烧结莫来石两种。

(1)、电熔莫来石是把在硅石或者硅酸铝质原料中加入白色铝土矿或拜尔法工业氧化铝组成的混合物，放入到电弧炉里熔融，将其浇注成型后，粉碎成制品。

(2)、烧结莫来石是把上述混合料经研磨、成型、煅烧、破碎、筛分而成的制品。

两种制品比较的结果，烧结莫来石要比电熔莫来石的性能好。因为电熔莫来石的结晶是有方向性的成长发达成较大针状结晶。而且因在铸造后冷却过程中产生气体，使之含有气泡，加上冷却时，内外有温差，使形成的结晶组织、相分布、玻璃基质的含有状态都有不同。而烧结莫来石的结晶是以小的针状结晶相互交错，互相缠绕成长发达的，使结晶组织致密而均匀。因此，烧结莫来石和电熔莫来石比，刚性好，在高温下荷重软化性能、透气率、耐热崩裂性等都很优越。

二、煅烧工艺及其性能和应用

1、电熔氧化铝（10）

日本东芝陶瓷公司的电熔氧化铝（又称为电熔刚玉）是以拜尔法氧化铝或铝土矿、焦炭为原料，在电炉里熔融之后，再进行选择性处理和精制处理之后制造而成的。

用拜尔法氧化铝作为原料的电熔氧化铝是高纯度的，呈白色。而

用铝土矿为原料时，在制造过程中，虽然大部分 SiO_2 、 Fe_2O_3 、 TiO_2 等杂质被还原成金属，但仍有少量杂质存在于刚玉中，所以呈褐色。

电熔刚玉的化学组成如表2所示。

表2 电熔刚玉的化学组成，%

	A	B	C (美)	D	E	F
Al_2O_3	99.78	99.20	99.40	97.03	99.34	94.81
SiO_2	0.02	0.06	0.02	0.54	0.08	1.09
Fe_2O_3	0.02	0.13	0.04	0.05	0.06	0.06
Na_2O	0.15	0.40	0.30	—	0.39	3.59
TiO_2	—	—	0.003	2.25	—	0.02
CaO	—	—	—	—	0.13	0.28
MgO	—	—	—	—	—	0.15
					$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 92%	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 44%
					$\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 8%	$\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 55%
						玻璃相 1% 以下

2、烧结氧化铝(11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21)

(1)、日本水泥公司门司工厂以往曾生产耐火材料原料,如浅野氧化铝水泥和浅野合成莫来石等产品供应有关用户使用,后来又进一步研制成高级耐火原料,叫浅野烧结氧化铝制品。

浅野烧结氧化铝是在回转窑内将高纯度氧化铝在高温下(接近刚玉熔点 2050°C)烧结,获得刚玉多晶烧结体。

其特点有①体积密度高,气孔率低,吸水率小;②质量高, SiO_2 、 Fe_2O_3 、 Na_2O 杂质少;③质量稳定、均匀;④熔点高,耐火性能好,化学性能、机械性能、热性能稳定。

浅野烧结氧化铝的化学组成和物理性能如表3和表4所示。

表3 化学组成 % (以粒度为 $3.36\sim 2.00$ 毫米为例)

灼 减	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	TiO_2	CaO	MgO	Na_2O	K_2O	合 计
0.06	0.18	99.48	0.10	0.02	0	0	0.16	0	100

表4 物理性能

总气孔率%	湿气孔率%	体积密度	假比重	真比重	吸水率 %
7.34	1.02	3.66	3.70	3.95	0.28

粉碎产品的粒度分布：

粒子的大小范围(μ)	含量, %
44 μ 以上	1.6
44 μ 以下	98.4

浅野烧结氧化铝的销售粒度

粒 度	
小于6 目者	3360 μ 筛上物小于5%
小于14 目者	1190 μ 筛上物小于5%
小于28 目者	590 μ 筛上物小于5%
小于48 目者	297 μ 筛上物小于5%
小于200目者	74 μ 筛上物小于5%
小于325目者	44 μ 筛上物小于5%
6~14 目者	3360 μ 筛上物小于5% 1190 μ 筛下物小于5%
14~28 目者	1190 μ 筛上物小于5% 590 μ 筛下物小于5%
28~48 目者	590 μ 筛上物小于5% 297 μ 筛下物小于5%

浅野烧结氧化铝的应用：由于具有上述许多优良特性，因此可以用于高炉，热风炉、滑动水口等处用的耐火原料或用作催化剂等。

浅野烧结氧化铝的制造工艺如图 1 所示

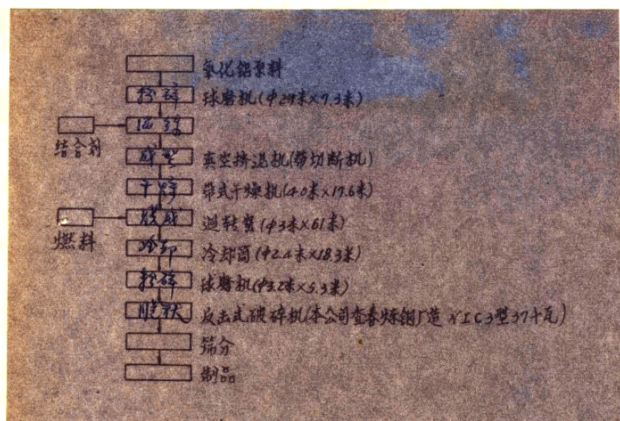


图 1 浅野烧结氧化铝的制造工艺

此生产所使用的原料大部分靠国外进口，氧化铝原料来源如表 5 所示。

原料的配合采用干式连续配合方式，操作方便，从原料接收、输送、干燥、配合到粉碎，每个工序只用一名工人进行操作即可。

干法是以干基准配合，没有受到水份变动的影晌，所以比湿法的配合精度好。另外，湿法每批料配合之后，还要用压滤机进行脱水，所以生产效率很低。

表5

氧化鋁原料來源和組成

分類	来 源	選分 %	化 学 成 分										價 格 元/每公斤原
			灼 減	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O		
鋁 土 礦 系	圭亞那 (レイノルズ)	11	31.0	4.2 (6.1)	60.9 (86.3)	1.6 (2.3)	2.2 (3.2)	0.2 (0.29)	0.27 (0.39)	0.07 (0.01)	0.01 (0.01)	58	
	スリナム (アルキサン)	3	32.2	4.2 (4.2)	60.4 (89.1)	0.9 (1.5)	2.5 (3.7)	0.20 (0.3)	0.20 (0.29)	0.20 (0.28)	0.16 (0.09)	(22) 48	
	セーバー (馬來西亞)	11	30.0	4.4 (12.0)	57.9 (82.7)	2.6 (3.7)	0.2 (0.3)	0.20 (0.29)	0.20 (0.29)	0.20 (0.28)	0.16 (0.23)	(15) 48	
	印 度	7	32.7	5.7 (8.5)	57.6 (85.6)	1.1 (1.6)	1.7 (2.5)	0.71 (1.05)	0.22 (0.33)	0.24 (0.36)	0.10 (0.15)	(22) 35	
	コロン (澳大利ヤ)	10	28.0	4.8 (4.7)	57.9 (80.4)	5.9 (8.2)	2.5 (3.5)	0.23 (0.32)	0.10 (0.14)	0.04 (0.06)	0.01 (0.01)	(15) 23	
	广 西 (中国)	0	0.4	3.8	88.9	2.0	4.9	0.11	0.15	0.09	0.13	(25) 28	
	矾土頁岩 (中国)	0	14.7	4.9 (5.7)	73.6 (85.2)	1.3 (1.5)	2.8 (3.3)	1.37 (1.61)	0.50 (0.59)	0.20 (0.23)	0.07 (0.08)	(29) 32	
	氢氧化鋁 (拜耳法)	0.3	33.8	0.02 (0.03)	65.4 (98.8)	0.10 (0.15)	0.06 (0.09)	0.07 (0.11)	0.00 (0.00)	0.26 (0.39)	0.01 (0.02)	(38) 58	
	经燒氧化鋁	0	0.02	0.12	99.5	0.20	0.08	0.00	0.00	0.36	0.02	(53) 53	
	化 鋁 系	付产氢氧化鋁 (サツシエ)	14	33.2	0.22 (0.33)	65.4 (97.9)	0.10 (0.15)	0.02 (0.03)	0.00 (0.00)	0.00 (0.00)	0.44 (0.66)	0.01 (0.02)	(16) 29
炭酸化剂		8	15.3	0.26 (0.31)	81.1 (95.7)	0.20 (0.24)	0.36 (0.43)	0.99 (1.17)	0.41 (0.48)	0.22 (0.26)	0.00 (0.00)	(16) 22	
アルミックス (氧化鋁汚泥)		24	0.2	0.22	99.3	0.10	0.08	0.04	0.00	0.40	0.01	(26) 34	

法 化学成份里的下栏是表示燒燒的換算值。

價格的括号内是運基準，下栏表示了每公升 Al₂O₃ 的價格。

研磨是使用筒磨机，使通过 325 筛目的颗粒含量达 95%，使不纯物能被均匀的混合，所以确保了易烧性（看图 2）。

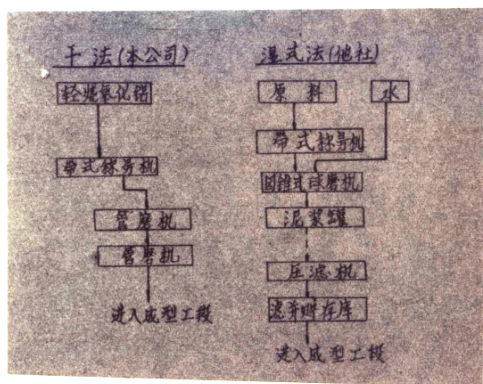


图 2 原料的配合

粉状原料在煅烧工序，因烧结不好，同时还向炉壁熔着，形成团块，妨碍透气，所以必在煅烧之前进行成型处理，一般使用高压成球机、螺旋挤压成型机。

使用螺旋挤压机成型时，因毛坯的水份达 20% 以上，所以在烧成前要进行干燥处理（看图 3）。

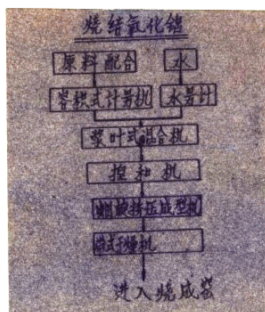


图 3 成型工艺

氧化铝系耐火原料，每单一品种是不能与大型回转窑的煅烧能力相平衡的，所以象本工厂那样，大多是多品种进行交替生产(看图4)。

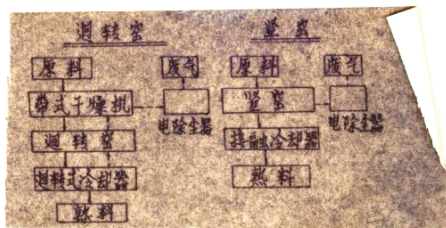


图 4 煅烧工艺

耐火原料的煅烧温度要比耐火砖的煅烧温度高 100°C 左右，但严格来说应把各原料的热膨胀性能作为基础来确定（看图 5）。

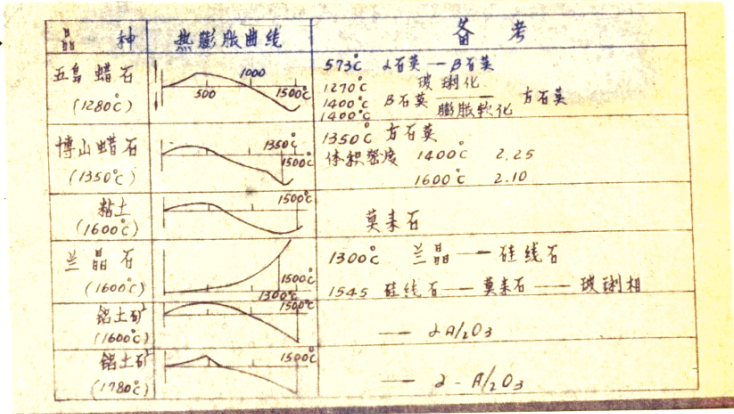


图 5 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$ 系原料的热膨胀特性和
窑的煅烧温度

烧结氧化铝耐火原料一般要求 $3\sim 0.15$ 毫米的粒度，所以粉碎和筛分设备的选择很困难，对于 0.15 毫米以下的细粉，如果采用大型的球磨机的话，除了存在除铁的问题外，没有其它问题。

粗碎品的贮藏还有个粒度偏析问题，一般采用多条窄皮带将各种