

● 林彬荫 等 编著

蓝宝石

红柱石

硅线石

LANJINGSHI
HONGZHUSHI
GUIXIANSHI

冶金工业出版社

蓝晶石 红柱石 硅线石

林彬荫 等编著

北 京

冶金工业出版社

1998

内 容 简 介

本书是介绍蓝晶石、红柱石、硅线石(简称三石)矿物的一本专著。全书共分三篇:第一篇,三石矿物总论;第二篇,三石矿物分论;第三篇,三石矿物的应用。本书比较系统、全面地阐述了我国三石矿床类型、选矿工艺,三石各矿物的成分、结构、性质、烧结特性及其在冶金、陶瓷等工业部门的应用。

本书反映了我国十余年来在三石矿物方面的研究与应用成果,是目前一本资料新、信息丰富而具有实用性的重要参考书。本书可供从事三石矿物选矿、耐火材料研究和生产的工程技术人员、大专院校有关专业师生参考。

图书在版编目(CIP)数据

蓝晶石 红柱石 硅线石/林彬荫等编著. —北京:冶金工业出版社, 1998.8

ISBN 7-5024-2218-8

I. 蓝… II. 林… III. ①蓝晶石-矿物-中国②红柱石-矿物-中国③硅线石-矿物-中国 IV. P578.94

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (98) 第 0957 号



出版人 卿启云(北京沙滩嵩祝院北巷 39 号, 邮编 100009)

责任编辑 许晓海 美术编辑 王耀忠 责任校对 栾雅谦

昌平百善印刷厂印刷; 冶金工业出版社发行; 各地新华书店经销

1998 年 8 月第 1 版, 1998 年 8 月第 1 次印刷

850mm×1168mm 1/32; 10.75 印张; 286 千字; 331 页; 1—2500 册

20.00 元

(本社图书如有印装质量问题, 本社发行部负责退换)

编写人员:

林彬荫	张建武
司书庆	潘宝明
李居洲	赵永安

前 言

近十余年来,我国蓝晶石、红柱石、硅线石(简称三石)的开发应用取得了可喜的进展。实践表明,利用三石的特性,有效地改善了 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系材料的显微结构,提高了其高温性能,从而展示了三石开发应用的良好前景,为更好地利用我国丰富的矾土资源开辟了一条有效途径。

但是,我国三石开发应用与国外相比,起步较晚,至今存在开发力度不够大,推广应用步伐不快的问题。基于此,为了进一步促进我国三石开发应用,把我国高铝耐火材料提高一个档次,多开发高铝耐火材料新型品种,我们在多年研究与实践的基础上,结合国内外的有关研究资料,编著了《蓝晶石 红柱石 硅线石》一书。书中比较系统、全面地阐述了我国三石矿物矿床类型、选矿工艺、三石各矿物的成分、结构、性质、烧结特性及在冶金、陶瓷等工业部门的应用。此外,在附录中介绍了我国部分三石矿物选矿厂、三石矿物应用的部分耐火材料厂的情况及其主要产品,意在沟通信息,搭起供需的桥梁。

本书是武汉冶金科技大学林彬荫、中国地质大学(武汉)潘宝明、南阳市开元蓝晶石矿司书庆、巩义市第五耐火材料总厂张建树、李居洲、赵永安共同编著的。可以讲,本书是大专院校、生产厂家、应用厂家三结合的产物。在过去的十年,我们曾友好合作,以三石为基,开发了多种高铝高效新品种,诸如应用于某钢铁公司大型高炉(容积 3200m^3)的低蠕变砖系列产品;应用于某钢铁公司150t、260t鱼雷铁水罐内衬的红柱石-SiC-C砖。这些产品均取得明显的经济与社会效益。今后,我们将一如既往,搞好科研-生产-应用的三结合,深化三石的开发应用研究。

本书承蒙中国地质大学(北京)博士生导师苏良赫教授,原冶金工业部卢钧华高工审阅,作者特向他们致以深切谢意。

在本书撰写过程中,曾得到很多单位、很多朋友的热情鼓励和

大力支持,他们是:

中国耐火材料行业协会 陶若璋

冶金工业部规划院 刘鸿权

中国非金属矿工业协会 徐立铨

中国耐火粘土协会 魏存增、王遂群

洛阳耐火材料研究院 方正国、任国斌

武汉冶金科技大学 饶东生

武汉工业大学 曾宪滨

贵州达信矿业有限公司(外资) 黄种嘉、卢时吾

河南鲁山县工业局 李俊峰、许捍东

冶钢集团有限公司耐火材料公司 王建新

南阳市云阳钢厂 李玉先

黑龙江林口县经委 牟丽娟

黑龙江柳毛石墨矿 黄金哲

上海耐火材料厂 朱乃荣

海南省万宁丰谷岛旅游开发区 林琼柏

对本书编写工作给予帮助的还有北京昌河耐火材料厂胡龙;林口县华鑫特种耐火材料厂董志文、于兆才;南阳市云钢蓝晶石选厂刘心才;江苏沐阳蓝晶石矿沙育锋;鞍山赫威红柱石矿曲永久,曲直;西峡红柱石矿张光林;中国冶金矿业总公司马继民、康立民;南阳市镇平二龙硅线石选厂马平均;河北硅线石厂张玉良;林口硅线石矿业公司李文生、顾广州;河南鲁山县耐火材料厂杨奇、梁建民;郑州磨料磨具厂孟春亮;北京晶石特种耐火材料公司郭海珠及鸡西非金属矿工业公司张宇、张克复。

对本书编写工作做出贡献的尚有原武汉钢铁学院材料系 218 室成员:王新全、吴畏虎、黄河、宋汝波、刘惠珍、潘峰、录向阳、张少伟、王洪顺、张忠波、贾志勇、苏北平、吴升阳、刘琼瑶、李国庆、杨灿、潘民安等。

中国地质大学(北京)李博文热情为本书提供大量显微结构照片。武汉冶金科技大学尚野茫、路肃、刘新敏、冀哲民做了大量的 X

衍射、扫描(SEM)及化学分析。许婉平及巩义市第五耐火材料总厂的同志们为本书资料的整理、图表的复制和书稿的缮写做了大量的工作。

借此书出版之际,对上述诸同志一并致以诚挚的感谢。

由于本书内容较新,涉及面较广,加之作者水平有限,书中肯定存在一些不妥之处,敬请读者批评指正。

林彬荫

1996年12月初稿于海南万宁丰谷岛

1997年11月修改稿于巩义市第五耐火材料总厂

目 录

第一篇 三石矿物总论

第一章 我国三石开发应用概况	(1)
第二章 三石矿产资源	(8)
第一节 世界三石矿产资源	(8)
第二节 中国三石矿产资源	(11)
第三章 三石矿床类型与矿床实例	(14)
第一节 矿床类型	(14)
第二节 矿床实例	(16)
第四章 三石矿物选矿概论	(40)
第一节 选矿基本原理与方法	(40)
第二节 三石选矿实例	(47)
第五章 三石矿物的晶体结构和基本性质	(53)
第一节 硅酸盐矿物的分类	(53)
第二节 三石晶体结构	(54)
第三节 三石矿物的基本性质	(61)
第六章 三石精矿的研究方法	(63)
第一节 三石的肉眼鉴定和光学显微镜鉴定特征	(63)
第二节 三石粉末的 X 射线衍射分析	(65)
第三节 红外吸收光谱分析	(69)
第四节 差热分析	(72)
第五节 扫描电镜、电子探针及能谱分析	(72)

第二篇 三石矿物分论

第七章 三石矿物的莫来石化	(77)
第八章 蓝晶石	(79)
第一节 蓝晶石的莫来石化研究	(79)
第二节 蓝晶石精矿在煅烧过程中显微结构的变化	(85)

第三节	蓝晶石精矿的膨胀性	(91)
第四节	蓝晶石精矿煅烧过程中堆密度和显气孔率的变化	(103)
第五节	蓝晶石精矿的技术指标和我国蓝晶石精矿	(107)
第九章	红柱石	(111)
第一节	红柱石的莫来石化行为	(111)
第二节	红柱石莫来石化的 X 射线定量分析	(123)
第三节	红柱石精矿在不同煅烧温度下显微结构的变化	(128)
第四节	红柱石精矿的热膨胀性	(137)
第五节	红柱石精矿在煅烧过程中堆密度和显气孔率的变化	(139)
第六节	红柱石精矿技术指标和我国红柱石精矿	(142)
第十章	硅线石	(145)
第一节	硅线石精矿的基本性能	(145)
第二节	硅线石精矿烧结样品物相定性分析	(153)
第三节	硅线石精矿烧结样品物相定量分析	(160)
第四节	硅线石精矿的膨胀性	(168)
第五节	硅线石精矿煅烧过程中堆密度和显气孔率的变化	(174)
第六节	硅线石精矿技术指标和我国硅线石精矿	(180)

第三篇 三石矿物的应用

第十一章	耐火材料性质	(185)
第一节	化学矿物组成	(185)
第二节	耐火材料组织结构性质	(187)
第三节	耐火材料力学性质	(192)
第四节	耐火材料热学性质	(198)
第五节	耐火材料高温使用性质	(200)
第十二章	高炉用硅线石砖	(204)

第一节	使用部位与对耐火材料的要求	(204)
第二节	高炉用硅线石砖生产实例	(205)
第十三章	热风炉用低蠕变砖	(211)
第一节	低蠕变砖技术路线设计思路	(211)
第二节	硅线石质低蠕变砖	(219)
第三节	红柱石质低蠕变砖	(231)
第四节	蓝晶石质低蠕变砖	(235)
第五节	硅线石质高铝砖的蠕变特征与在热风炉长期 使用的可靠性	(239)
第十四章	鱼雷式铁水罐用红柱石耐火材料	(243)
第一节	鱼雷式铁水罐的构造、功能与对耐火材料的 要求	(243)
第二节	红柱石砖和以红柱石为基的 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiC--C(ASC)}$ 砖在国外鱼雷罐内的应用	(244)
第三节	红柱石-SiC-C 砖的开发	(248)
第四节	红柱石砖在鱼雷式铁水罐中的应用	(255)
第十五章	改性高铝耐火材料	(256)
第一节	添加三石后材料的物相组成与烧结性能	(256)
第二节	添加三石对高铝矾土高温性能的影响	(261)
第三节	添加三石改善高铝耐火材料性能	(263)
第四节	微膨胀高铝砖	(272)
第五节	磷酸盐结合高铝砖	(273)
第十六章	三石在抗热震及隔热材料中的应用	(277)
第一节	用三石改善耐火材料的抗热震性	(277)
第二节	三石在隔热耐火材料中的应用	(283)
第十七章	三石在不定形耐火材料中的应用	(286)
第一节	不定形耐火材料概述	(286)
第二节	三石在不定形耐火材料中的应用实例	(288)
第十八章	用三石合成莫来石	(298)
第一节	用三石合成莫来石的基本原理	(298)

第二节	用硅线石精矿合成莫来石	(300)
第三节	用蓝晶石精矿合成莫来石和锆莫来石	(306)
第十九章	三石矿物的其他用途	(311)
参考文献		(328)

第一篇 三石矿物总论

本篇主要介绍蓝晶石、红柱石及硅线石矿物(简称三石)的开发应用概况、矿产资源、矿床类型、矿物结构与性质、其选矿与研究方法等内容。

第一章 我国三石开发应用概况

讨论伊始,略述蓝晶石、红柱石、硅线石矿物名称,便于以后讨论。

蓝晶石、红柱石、硅线石三种矿物,化学式相同,为 Al_2SiO_5 , 或写成 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$, 化学成分: Al_2O_3 62.93%, SiO_2 37.07%, 均属硅酸盐类,但其晶体结构各异。蓝晶石、红柱石属于具有附加阴离子的岛状基型,其结构式为: 蓝晶石 $\text{Al}_2[\text{SiO}_4]\text{O}$, 红柱石 $\text{AlAl}[\text{SiO}_4]\text{O}$; 硅线石属链状基型的铝硅酸盐,结构式为 $\text{Al}[\text{AlSiO}_5]$ 。这三种矿物是同质多象变体。

对这三种矿物的称谓,因资源特点不一,各国称谓也不一。如前苏联称为蓝晶石族矿物,澳大利亚称硅线石族矿物,法国称红柱石族矿物,美国则使用蓝晶石族和硅线石族两个名称。从矿物学角度,因分类观点不一,各学者也有不同的称谓。如前苏联 A. Γ. 别捷赫丁著《矿物学教程》及南京大学编著《结晶学与矿物学》称为蓝晶石族,而王濮等编著的《系统矿物学》,分类观点偏重于结构,故将蓝晶石及红柱石两种矿物称红柱石族矿物,硅线石和莫来石归在另一族中。

在非金属和耐火材料应用领域,尤其在耐火材料中,为方便起见,将蓝晶石、红柱石、硅线石三种矿物,简称三石。

三石的开发应用,国外起步较早。在第一次世界大战前,三石未被使用,还仅是博物馆的珍品。但在第二次世界大战期间,已在

航空发动机和火花塞上使用,还作为新型陶瓷原料。到了本世纪中期,由于发现三石矿物的特殊性质,欧美一些国家已将三石作为特种耐火材料使用。当时主要应用于玻璃和陶瓷方面。50年代中期至今,在冶金工业领域使用范围不断扩大,三石的消耗量迅速增长。

与世界先进国家相比,我国三石矿物的开发应用,起步较晚。但开发应用前景看好。

60年代末(1968年左右),我国三石开发应用开始起步。当时福建莆田忠门将盛产的白云母硅线石片岩,直接切割或加工成各种形状、尺寸的耐火材料,销售省、内外。

70年代末(1978年),上海宝钢建设,促进了我国三石的开发与利用。当时,外方提出使用三石矿物的要求。用量为:硅线石 660t,红柱石 1725t,蓝晶石 365t。宝钢应用三石的主要用途见表 1-1。

表 1-1 宝钢应用三石矿物的主要用途

原料名称	主 要 用 途
硅线石 A	均热炉、加热炉(关键部位)的高铝砖,
B	300t 钢包用刚玉质上下滑板
红 柱 石	均热炉、加热炉(关键部位)的高铝砖,混铁车用高级粘土砖
蓝 晶 石	高铝质混凝土、高铝质火泥

表 1-1 中,硅线石 A、B 的理化指标见表 1-2。

表 1-2 硅线石 A、B 的理化指标

原料名称	Al_2O_3	SiO_2	Fe_2O_3	TiO_2
硅线石 A	72 ~ 78	14 ~ 20	≤ 2	≤ 4
硅线石 B	≥ 53		≤ 1	≤ 2

使用硅线石 A、B 及红柱石为原料,其制品的理化性能见表 1-3。

表 1-3 宝钢部分耐火制品的理化性能

用 途	均热炉、加热炉用高铝砖		320t 混铁车用 高级粘土砖	300t 钢包用 上下滑板
牌 号	H ₁	H ₂	MC	HRD-SNU
特点	耐侵蚀性好	耐磨性好	热稳定性、耐 侵蚀性好	耐侵蚀、耐磨性、 耐剥落性好
耐火度/℃	>1850	>1825	>1950	>1920
堆密度/g·cm ⁻³	2.40~2.60	2.25~2.40	2.31~2.33	3.10
显气孔率/%	19~23	19~23	12~15	15.2
耐压强度/MPa	>39.2	>39.2	>58.8	>117
荷重软化温度/℃ (2%, 0.2MPa)	>1650	>1550	>1550	>1600
热膨胀率/% (1000℃)	0.4~0.6	0.4~0.6	0.5~0.7	0.75
化学成分/% SiO ₂	22~26	30~35	—	4.0
Al ₂ O ₃	>70	>60	38~43	95.0
Fe ₂ O ₃	—	—	<2.0	—
使用的主要原料	硅线石 A, 红柱石, 电熔 氧化铝, 莫来石 A 等		红柱石, 高密度 粘土熟料等	硅线石 B, 烧 结氧化铝等

据叶国平, 1981.

为满足宝钢建设的需要, 也为填补我国三石矿物开发应用的空白, 在国内大力开展三石的找矿、勘探、选矿、物化性能的测试、制品试验研究等工作。在找矿、勘探方面, 对 24 个省、市、自治区初步勘查的矿床和矿点有近百处, 其分布和矿石储量见第二章。可以讲, 我国有较丰富的三石矿产资源, 堪称三石资源大国。

80 年代初期, 冶金工业部冶金建筑研究总院首先使用新疆契布拉盖蓝晶石块矿做了很有成效的试验研究工作, 作为膨胀剂应用于不定形耐火材料中, 以增加材料的体积稳定性。之后, 对黑龙江鸡西硅线石也做了大量的试验研究工作。

80 年代中、后期至今, 三石的开发应用有了较大进展, 主要表现在以下几个方面:

1. 有了三石精矿并批量投入市场。1986 年 10 月, 黑龙江鸡西非金属矿工业公司首先建成国内第一条硅线石精矿生产线, 年产精矿 4000t, 质量指标: 精矿中全三氧化二铝 TAI_2O_3 55.23%, 其中硅线石的三氧化二铝 SAI_2O_3 55.15%, $\text{Fe}_2\text{O}_3 \leq 1.5\%$ 。以后相继开

发有多种牌号硅线石精矿,并有酸洗的精矿。此条硅线石生产线的建成,结束了我国无三石精矿的落后被动局面,对我国三石开发应用起了重要的推动作用。

随着人们对三石的进一步了解,市场需求量增大,三石选矿厂随之增多。至 1995 年,我国三石选矿厂已有 20 余个,年产精矿已达十余万吨。产量不但能自给,还有部分出口。

2. 国家制定了三石精矿技术标准(YB4032-91),规范了三石精矿的质量要求,逐步与国际市场接轨。

3. 三石开发应用有了较大发展。由于有了三石精矿,为开发应用提供了可靠的物质基础。

例如在莫来石或矾土中添加三石矿物(称为加法)制成低蠕变砖,广泛应用于热风炉上。关于“加法”成果的应用,应首推 1987 年由武汉冶金科技大学(原武汉钢铁学院)研制、巩义市第五耐火材料总厂生产的低蠕变莫来石-硅线石砖(简称硅线石砖)。他们率先大批量生产约 4000t 硅线石砖,供给武钢 3200m³ 大型高炉热风炉使用。产品综合水平,经冶金工业部信息标准研究院评审,达到国际先进水平,代替进口产品(见表 1-4)。

表 1-4 巩义市第五耐火材料总厂生产的硅线石砖与国外标准对比

项 目	企业标准		实物质量		日本新日铁株式会社		德国 MP 公司		英国 GR-STEN 公司	
	WH23	WH31	WH23	WH31	H23	H31	CS 58	CS63	A	B
Al ₂ O ₃ /%	≥65	≥55	65~65.5	60~65	≥65	≥50	55~60	60~65	54.9	66.3
Fe ₂ O ₃ /%	<1.5	<1.5	0.8~1.5	0.8~1.1	≤2.0	≤2.0	1.0	1.0	1.8	1.1
堆密度/g·cm ⁻³	≥2.5	≥2.5	>2.55	>2.6	≥2.45	≥2.45	2.55	2.55	2.37	2.56
显气孔率/%	≤19	≤17	17~19	15~16	≤19	≤17	15	14	18.4	16.8
常温耐压强度/MPa	>60	>65	80~95	>100	≥49	≥49				
荷重软化温度/℃:										
0.6%	1620	1600	1650	1670	—	—	1650	1700		
2%	—	—	—	—		1550	—	—		
蠕变率/(% (0.2MPa))	1450℃, 50h		1450℃, 50h		1450℃, 50h					
	0.8		0.158~0.5		1.0					
耐火度/℃	>1790	>1790	>1790	>1790	≥1850	≥1790			1700	1850
热震稳定性/次 (1100℃, 水冷)			>10				>30	>30		

十余年来,巩义市第五耐火材料总厂共用三石精矿约4万t,其中硅线石2万余t,红柱石1.8万余t,蓝晶石约0.10万t。该厂使用三石精矿用量,目前是国内最多的。它生产的产品,主要是炼铁系统用耐火材料,如低蠕变砖系列,包括:蠕变温度1550~1300℃的硅线石砖、红柱石砖等系列产品及陶瓷燃烧器、红柱石-SiC-C砖和矾土基各种高效耐火材料等,供给武钢、包钢、攀钢、鞍钢、邯钢等各大钢厂使用。

冶金部建筑研究总院、冶金部洛阳耐火材料研究院等关于“三石”的研究应用成果,也相继转为社会商品,批量产品先后投入市场。洛阳耐火材料研究院用添加蓝晶石精矿制造的含蓝晶石高铝制品的工艺技术获得国家专利。

原山东耐火材料厂的热风炉红柱石砖,河南焦作耐火材料厂供宝钢用的高炉硅线石砖(H_{31}),贵阳耐火材料厂供宝钢使用的微膨胀高铝砖等都是“加法”成果应用的成功事例,此外,在电炉顶、水泥回转窑等冶炼和热工设备上使用的磷酸盐结合高铝砖、磷酸盐耐磨高铝砖等新产品,都加入“三石”(加法),改善材料显微结构,从而提高其高温性能的结果。

可喜的是,关于“加法”成果的应用,在定形耐火材料中,现在使用已很普及广泛了,因为它简明、实用、有成效。无疑,这对改善我国矾土的品质,提高耐火材料的档次有重要的意义。

在不定形耐火材料中,80年代初冶金部建筑研究总院首先明确提出:蓝晶石作为不定形耐火材料良好的膨胀剂,并披露其使用、生产方法。同样,这对国内不定形耐火材料的发展有重要作用。现在,在不定形耐火材料中,普遍引入蓝晶石作为膨胀剂,以抵消材料在高温下的收缩,改善其高温性能。这样的技术措施,在耐火同行中已是人所共知。

陶瓷窑具、棚板、料碗、料棒等也大量使用三石精矿,以提高其抗热震性。咸阳陶瓷研究院等做了大量的研究应用工作。

用蓝晶石合成莫来石,用三石生产隔热轻质材料、耐火纤维、绝缘瓷、高强轻质铝硅合金等的开发也在进行之中。

总之,由于我国有了三石精矿,由于它具有在高温下不可逆转变为莫来石和 SiO_2 , 并伴随有体积膨胀等特性,明显促进了我国高铝耐火材料的发展。在矾土原料中,添加三石(加法),改善了材料的显微结构,增加了莫来石晶相含量,尤其在基质部分。由于莫来石化过程形成良好的莫来石网络,因此,有两个明显效果:

1. 改善了材料的高温性能如高温强度和重烧收缩等,提高了材料的档次。

2. 开发了多种矾土基高效耐火材料,有不同特色的新产品问世,如低蠕变砖、高荷软砖、高热震砖、微膨胀高铝砖及电炉顶、水泥回转窑用的磷酸盐结合高铝砖等。

我国矾土熟料中含有较多的 TiO_2 , R_2O , Fe_2O_3 杂质,致使物相含量中玻璃相含量、刚玉含量较高而莫来石很少,影响制品的高温性能和使用温度。然而,在矾土中添加三石(加法),改善了显微结构,增加了莫来石含量,制品高温性能得以改善,作者认为这是一条改善我国矾土原料的有效途径,值得大力开发应用。

国家在“八五”和“九五”计划期间,都对三石列题开发研究,可以预料,三石的开发应用必将有更大的发展。我国高铝耐火材料,由于“加法”的应用,在品种结构上必将有更大的突破。

十余年来,我国三石开发应用概况见表 1-5。

表 1-5 我国三石开发应用概况

一、工业窑炉名称、部位		材质名称与所用主要三石矿物
(一)冶 金		
1. 焦炉	炉门	高热震砖:红柱石
2. 热风炉	拱顶	低蠕变砖:硅线石,红柱石
	蓄热室、燃烧室	低蠕变高铝砖:硅线石,红柱石、蓝晶石
	陶瓷燃烧器	低蠕变高热震砖:红柱石,硅线石
3. 高炉	铁口、风口区;	硅线石砖(H_{31}):硅线石,红柱石
	装料系统	浇注料:红柱石
4. 铁水罐	鱼雷式铁水罐	不烧红柱石砖、红柱石-SiC-C 砖:
	冲击与非冲击部位	红柱石为主
5. 钢包及中间包	钢包包底、包壁;中间包衬	微膨胀高铝砖、浇注料、红柱石砖:硅线石,红柱石,蓝晶石