

---

国外多品种氧化铝译文集

---

第 八 集

轻金属情报网氧化铝站

1982年4月

国外多品种氧化铝译文集

第八集目录

1、氧化铝耐火材料的生产状况	1
2、制取耐火制品的配料	17
3、制取刚玉耐火材料的方法	21
4、 $\rho - Al_2O_3$ 胶结不定形耐火材料( I ) 可铸耐火材料概要	24
5、 $\gamma - Al_2O_3$ 多孔耐火砖的制造方法	40
6、石墨及碳化硅耐火材料的焙烧方法	44
7、 $\rho - Al_2O_3$ 胶结不定形耐火材料( II ) 做为粘结剂用的 $\rho - Al_2O_3$ 的基本特性	50
8、制取耐热制品的原料	66
9、高铝耐火砖	69
10、关于出铁溜子的填料用氧化铝	72
11、关于在150吨钢包上试用 $Al_2O_3 - Cr_2O_3$ 耐火砖的试验结果	83
12、氧化铝溶胶的再生方法	87
13、氢氧化铝凝胶的制法	92
14、氧化铝溶胶的制造法	94
15、氧化铝凝胶的生产方法	114
16、球形氧化铝凝胶的制取	118
17、用火焰反射法制取氧化铝溶胶	138

18	、氧化铝烧结磨料	139
19	、氧化铝基优质磨料的生产方法	146
20	、陶瓷粘结剂氧化铝砂轮	148
21	、Durafra <sup>x</sup> 87%氧化铝耐磨内衬	149
22	、白色皂熔氧化铝	153
23	、氢氧化铝阻挡层的光导元件	164

## 氧化铝耐火材料的生产状况

(日本) 阿部 一

(日本) 耐火物 29-398

### 1、前言

昭和43年受人委托从事焙烧马来西亚产的铝土矿以来，根据从事耐火材料的生产经验，决定谈谈关于氧化铝系耐火材料的生产动向。

### 2、本工厂的生产变迁

过去十年之间，在本公司的工厂生产的耐火材料达20个品种以上。

在昭和43-48年经济高度发展时期，因为海外烧结成形的设备的能力不足，资源国有化而引起的价格高涨，所以接受委托实行焙烧输入的天然原料。

本工厂海运方便，可充分利用有利的地区条件，但是由于能源费用，海运费用的高涨以及发展中国家焙烧设备的增设，再者由于铝土矿国际机构价格提高的趋势等条件变化，现在的生产水平减少到最盛时期的50%左右。

在昭和45年末为了适应硅线石资源的枯竭，同时为了满足钢铁用耐火材料高级化的要求开始工业合成莫来石。

表1 氧化铝原料

水分	化学成分										价 目/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 公斤
	烧失量	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O		
11	31.0	4.2 (6.2)	60.9 (38.3)	1.6 (2.3)	2.2 (3.2)	0.20 (0.29)	0.27 (0.39)	0.07 (0.10)	0.01 (0.01)	58 (22)	
3	32.2	4.2 (6.2)	60.4 (39.1)	0.9 (1.3)	2.5 (3.7)	0.20 (0.29)	0.18 (0.27)	0.02 (0.03)	0.06 (0.09)	48 (15)	
11	30.0	3.4 (3.2-9)	57.9 (32.1)	2.6 (3.7)	0.2 (0.3)	0.00 (0.09)	0.20 (0.29)	0.02 (0.03)	0.16 (0.23)	68 (22)	
7	31.7	5.7 (6.5)	57.6 (35.6)	1.7 (1.6)	1.7 (2.5)	0.21 (0.25)	0.22 (0.32)	0.04 (0.06)	0.10 (0.15)	35 (15)	
10	23.0	4.8 (6.7)	57.9 (39.4)	5.9 (3.2)	2.5 (3.5)	0.23 (0.32)	0.10 (0.15)	0.04 (0.05)	0.01 (0.01)	23 (25)	
0	0.4	3.8	(38.9)	2.0	4.9	0.11	0.15	0.09	0.13	28	
0	14.7	4.9 (5.7)	73.6 (86.2)	1.3 (1.5)	2.8 (3.3)	1.37 (1.6)	0.5 (0.65)	0.2 (0.23)	0.07 (0.08)	(29) 32	
0.3	33.8	0.02 (0.03)	65.4 (98.3)	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	
0	0.02	0.12	99.5	0.20	0.08	0.00	0.00	0.36	0.02	(53) 53	
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	
0	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	
24	0.2	0.22	99.3	0.10	0.08	0.04	0.00	0.40	0.01	(26) 34	

注) 化学成分下栏是表示烧成基准换算值。价格( )内是湿的基准, 下栏表示每公斤 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的价格。

表2 粘土原料

	水分		化学成分						价格 圆/公斤		
	烧失量	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O		K <sub>2</sub> O	
朝鲜高岭土 P.O.美	30	13.0	43.0	17.5	1.7	0.9	0.4	0.4	0.4	0.40	7.0
入米高岭土	20	12.1	52.2	32.2	1.5	1.3	0.0	0.2	0.09	0.03	6.5
北朝鲜地开石	2	13.5	45.9	36.9	0.2	0.7	0.3	0.2	0.05	0.08	16.1
(菲律宾)	40	(5.6)	42.4	38.3	0.7	2.0	0.8	0.2	0.02	0.02	8
(印度尼西亚) 高岭土	10	12.8	48.5	36.7	1.1	0.4	0.4	0.2	0.74	0.80	12
(印度尼西亚) 高岭土	2	10.5	53.7	28.9	0.6	0.5	0.3	0.2	0.15	0.56	15
(印度尼西亚) 高岭土	2	12.1	51.3	34.3	0.8	0.4	0.2	0.1	0.07	0.72	12
(印度尼西亚) 马来西亚高岭土	11	15.1	45.1	33.2	1.1	1.1	0.7	0.0	0.05	0.30	15
澳大利亚高岭土	3	7.8	56.4	24.9	3.8	1.0	0.5	1.4	0.09	3.38	-
(苏联) 高岭土	-	10.2	65.6	26.3	1.0	5.3	0.4	0.4	0.18	0.11	-
高岭土	2	12.1	49.8	34.9	0.8	0.4	0.1	0.1	0.17	1.18	16.2
高岭土	-	14.2	46.2	36.6	1.0	24.5	0.4	0.7	0.19	0.26	-

石油危机以来，由于电熔耐火材料的价格显著高涨，而大力发展用烧重油的回转窑熔烧耐火材料的结果，完成了烧结氧化铝、高铝水泥的工业化。

最近为了节省能源发展轻质耐火材料以及在中性和碱性耐火材料的制品上也做了多方面的努力。

### 3、原料

我国天然资源缺乏，品质良好的原料基本上是靠海外，氧化铝以及高岭土原料也不例外。（表1，表2）

氧化铝原料的价格，当然与其中杂质的含量成反比。

对铝土矿等天然原料来说，即使仅从运费角度来看，也不得不转向输入烧结料。

用拜耳法生产氢氧化铝，以及烧结氧化铝，均需以铝土矿为原料，由于同样的原因价格也显著比欧美各国高，所以今后输入烧结氧化铝也必须认真探讨。

从节省资源方面来看，也应该按其用途考虑铝屑废渣、石油化工用的催化剂载体等工业废弃物的再利用。

作为高岭土原料以往主要系用南朝鲜河东高岭土。最近由于当地的晋州耐火公司（耐火土厂）的消耗量急剧增加，同时又强化了森林保护法等，所以供给不稳定的因素在增加。

因此注视菲律宾、印度尼西亚等地的高岭土资源，正在积极地进行调查。

为了确保资源，有必要和东南亚各国的工厂合作，积极地向海外发展。

北朝鲜产的地开石纯度高，但是由于价格的原因不能认为它是稳定的资源。

## 4、生产工序

### 4、1 配料

本工厂采用干式连续配料的方式，实行机械化，从原料的进入，输送、干燥、调合到粉碎等工序，只用一个人控制。

与湿法相比，因为干法是以干基准来配料，所以不受水分变化的影响，配料精确。

另一方面湿式配料是分批配料，所以需要压滤脱水工序，生产效率低。

因为碾磨机粉碎出粉达95%均通过325目筛孔，使混合时杂质能均匀分散，也确保了易烧结性。（图1）

### 4、2 成形

粉料在烧结过程中，热压成形不良，熔着在烧结带炉壁上，形成团块，易于引起通风故障等事故。

因此，装入窑中的原料往往进行除粉甚至造球处理。作为耐火材料用的造球机一般使用高压型团矿机，真空脱气式螺旋机。

在螺旋成形的情况下，因为坯料水分成为20%以上，所以装窑前需要干燥，但也有机械另件磨损少的优点。

对于法来说，因为不能指望所谓“陈腐”效应，所以装入成形机前有必要充分地捏和。（图2）



干法(本工厂合成莫来石) 湿法(其他公司)

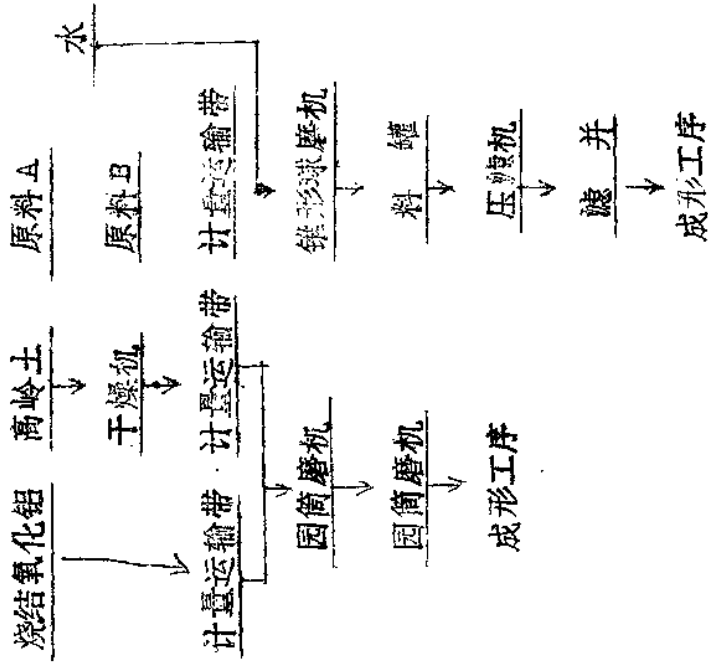


图7 配料

合成莫来石, 熔渣氧化铝铝例

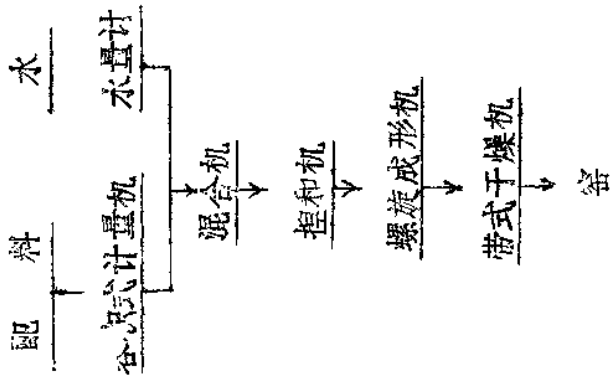
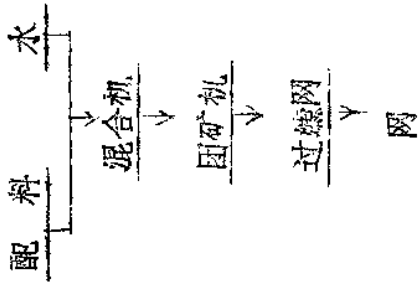


图2 成形(干法)

粘土60例



### 4.3 烧成

迴转窑和竖窑是代表性的烧成窑。在我国多采用生产率高的迴转窑，而欧美从保持烧成时间和热经济性方面考虑采用竖窑。

因为在耐火材料烧成用的迴转窑中排出废气的热损失很大，所以有必要设计予热干燥器回收热量。（图3）

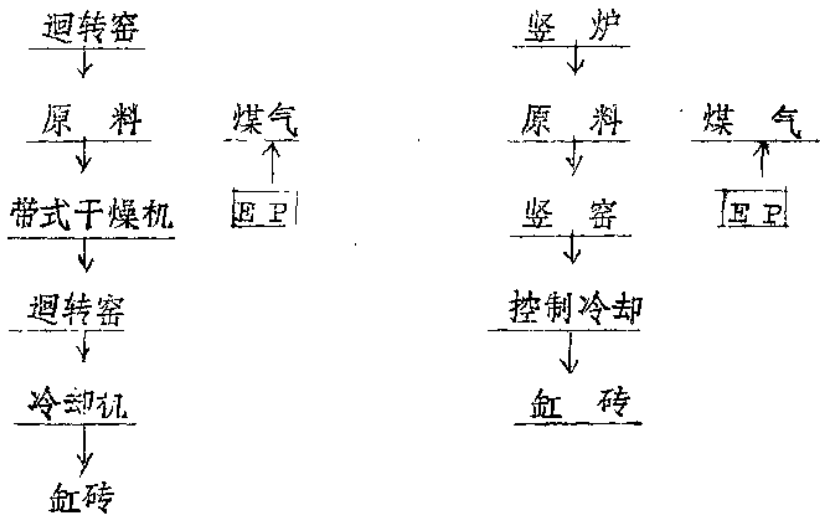


图3 烧成

种类	热膨胀曲线	备注
五岛蜡石 (1290°C)		537°C α-石英 1270°C 玻璃化 1400°C β-石英→白硅石 1400°C 膨胀软化

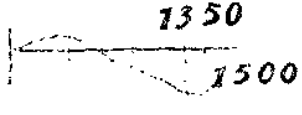

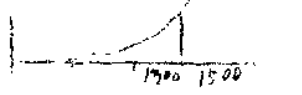
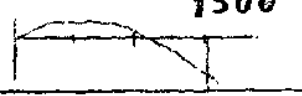
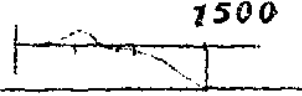
博山蜡石 (1350°C)		1350°C → 白硅石假比重 1400°C 2.25 1600°C 2.10
欧他比粘土 (1600°C)		→ 莫来石
兰晶石 (1600°C)		1300°C 兰晶石 → 硅线石 1450°C 硅线石 → 莫来石 + 玻璃
锡巴铝土矿 (1600°C)		→ α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
东里南铝土矿 (1780°C)		→ α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>

图4 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> SiO<sub>2</sub>系原料的热膨胀系数和  
密的烧成温度

因为在氧化铝系耐火材料的情况下，不能估计单一品种满足大型回转窑烧成能力的需要量，所以往往像本工厂那样进行多品种交替生产。

#### 4.4 粗碎细碎

一般耐火材料的尺寸是3000~150微米左右的，所以很难选择粉碎机和筛分设备。对于150微米以下的微粉，若采用大型球磨机，排除铁份的问题是不可能的。

粗碎料的贮存也有粒度偏析问题，认真研究了各种办法，没找到决定性的对策，一般是采用把粒度相差不多的几种料在出厂前混合的方法。

### 5. 烧成温度

#### 5.1 烧成温度的决定方法

随着进行烧结而热压耐火材料，一般要显著地收缩，所以必须以足够高的温度进行烧成。

在  $Al_2O_3 - SiO_2$  系耐火材料中，认为单纯是  $Al_2O_3$  含量越多越好的想法是危险的。因为  $Al_2O_3$  越多烧结就越困难，在烧成温度不足的情况下，反而容易形成不均匀的多孔质组织。

为了提高在高温下的容积稳定性、耐磨性和耐蚀性，必须选择适于该原料的烧成温度。

耐火材料的烧成温度比耐火砖的烧成温度大致高  $100^\circ C$ ，但严格来说是按各原料的热膨胀系数决定的。（图4）

低氧化铝质原料，若以适当的温度烧成，由于生成玻璃相，能形成黏性高的均质熔固层，增强耐蚀性。

可是在更高的温度下因为组织发泡，即所谓“膨胀”现象，所以要限制烧成温度。

对高氧化铝质原料来说在可以抑制“包覆”，“烧球”等的异状成长之最高温度下，换句话说原料是在开始烧结的温度下被烧成的。

往往是测定窑出口端缸砖温度作为回转窑烧成带温度的代用特性，比试验炉的气体介质温度低  $30 - 50^\circ C$  的温度下，可得到同质缸砖。

（由于回转窑的转动蒸压效果）

## 5.2 燃烧技术

在燃烧重油的回转窑中，为了实现  $1200^\circ C$  以上的超高温，必须采取低过剩空气率，二次空气的高温，一次空气的高温化等高速燃烧减少窑壳的散热量等措施。

假定绝热燃烧，考虑到由于  $CO_2$ 、 $H_2O$  的气体热分解吸收热量，计算重油在二次空气量为  $70\%$  ( $430^\circ C$ ) 燃烧的情况下的理论燃烧温度。在  $m = 1$  时为  $2000^\circ C$ ， $m = 2$  时为  $1900^\circ C$ 。

可是，在实际燃烧时  $m = 1.02$ ，火焰的极限温为  $1850^{\circ}\text{C}$  左右。

在不冲击炉壁的范围内，火焰的形状越大传热效果越好。

作为决定原料烧结度的主要因素，烧成时间也很重要。可是因为长焰使火焰温度下降，热效率变差，所以一般用短焰燃烧，最高温度保持时间只不过是  $15 - 20$  分左右。

在  $1850^{\circ}\text{C}$  以上的超高温烧成时使用氧枪。

氧枪大致可分成如下两种形式，即用氧富化由主管吹入的空气和用纯氧枪使主火焰下部高温化。

在本工厂是采用纯氧枪助燃的方式，在  $1900^{\circ}\text{C}$  烧成的场合，氧的消耗量约为  $110$  米<sup>3</sup> 千升左右。

### 5.3 降低燃料单耗的方法

降低迴转窑燃料单耗的方法有：控制从迴转窑外壳的散热，降低废气温度（隔子砖、升降砖、托架等在窑内的热交换）利用废热（通过热交换器和干燥机）等。

在高温烧成窑内，为了提高烧成带的温度，是需要热量的，用同一窑烧造，即使增加原料的装入量，在一定限度内也看不到燃烧带温度的变化，结果是废气温度的下降。

根据本工厂合成莫来石的实践可见，烧成带用粘土砖（ $150\text{mmH}$ ）高铝砖（ $200\text{mmH}$ ）砌两层，可减少从炉壳的散热，随着窑断面的减少，重油的吹入量也能减少。

### 5.4 内衬砖

关于氧化铝耐火材料烧成窑的内衬砖有如下几点：

#### (1) 圆周方向的膨胀缝

为了防止铁混入产品中，膨胀缝不能用铁板。因此要空砌，可是

烧成带因膨胀而开裂，现在使用拱型砖或扇形砖，在顶部形成圆锥形的膨胀接缝，但还不能完全解决问题。

#### (2)、由于熔融物浸透烧结

因为烧成多品种的原料，常点火和止火，常由于烧成层（耐火砖表面层70~80mm的层）的剥落而激烈损伤。

使用焦油浸渍的高铝砖，但效果不显著。

#### (3)、由于残余收缩而脱落

为了使烧成带容壳绝热，试验用粘土砖等砌两层，但由于收缩易发生脱落，希望用低膨胀、收缩性的耐火砖。

#### (4)、由于粘土砖的污染

合成莫来石，烧氧化铝等高级原料的烧成窑内，易受损伤的粘土砖熔渣的污染，所以在烧成带深处也要用 $Al_2O_3$ 含量少的高级砖。

#### (5)、托架，隔砖

为了提高热效率，要用托架，突出砖，隔砖等，但不耐久。

### 6、氧化铝系耐火材料最近的动向

因为石油危机以来，电熔耐火材料的价格显著高涨，有用烧重油的迴转窑来制造耐火材料的动向。

本公司也着手于烧结氧化铝，用迴转窑熔融法生产高铝水泥，但最近由于公害和资源问题，也需要尖晶石等碱性材料，将来也有高温烧成氧化镁耐火砖的可能性。

电熔耐火材料的容积稳定性好，烧结耐火材料有烧结性好，单位强度大，无开裂性等优点。而且价格低，可判断今后有能源继续转换（电力→重油）的倾向。

另一方面，作为窑炉节能手段，要求用轻质耐火砖，在最近向无定

形化转化，强烈希望能研制它。

### 6.1 烧结氧化铝

以往烧结氧化铝用于烧口等特殊用途上，因能源费用高涨，与电熔氧化铝的价格倒过来的结果，一般开始使用高铝砖和无定形耐火填充材料。烧结氧化铝和电熔氧化铝的质量对比时，因容积稳定性差，最近越来越趋向高温烧成化了。（表3）

表-3 烧结、熔融氧化铝的性质

	烧 结 氧化铝	烧 结 氧 化 铝			电 熔 氧化铝	
		A公司	B公司	C公司		
烧失量	0.06	0.13	0.16	0.42	0.26	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	99.50	99.65	99.58	99.28	99.58	
SiO <sub>2</sub>	0.18	0.15	0.26	0.36	6.20	
TiO <sub>2</sub>	0.02	0.00	0.02	0.02	0.02	
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.10	0.09	0.15	0.10	0.10	
Na <sub>2</sub> O	0.16	0.20	0.16	0.18	0.21	
K <sub>2</sub> O	0.00	0.00	0.01	0.00	0.61	
物 性	表观气孔率	1.02	2.78	3.35	5.92	5.81
	堆积比重	3.66	3.62	3.58	3.52	3.62
	表观比重	3.70	3.72	3.71	3.72	3.89
	吸水率	0.20	0.77	0.94	1.68	1.58
热 特 性	玻璃质量	1.2	1.0	1.6	2.3	1.8
	再加热收缩(1500°C)	-1.8	-1.1	-2.7		-1.3
	蠕变1500°C 2kg·2hr	-2.0	-1.9	-0.3	-1.9	
	耐散裂稳定性	98.7	95.5	97.5		89.4
	耐碱性(1200°C 2小时)	89.5	89.5	92.0		92.8

## 6.2 合成莫来石

为了改善合成莫来石剥落的缺点，正在进行高强化的试验。（表4）

## 6.3 轻质耐火材料

为了提炉体的轻量化和绝热化，需要轻质耐火材料

本工厂将有机物微粉化与耐火材料混合，用圆盘制粒机造球，可进行大量生产。

轻质耐火材料的代表性质，如图5所示。

表-4 合成莫来石的性质

		莫 来 石			
		A-70	A-73	A-85	A-70N
化 学 成 分	烧失量	0.2	0.2	0.2	0.2
	$SiO_2$	28.1	25.1	13.5	28.3
	$Al_2O_3$	70.0	73.0	85.0	70.3
	$Fe_2O_3$	0.9	0.8	0.6	0.3
	$TiO_2$	0.1	0.1	0.1	0.2
	$CaO$	0.3	0.2	0.2	0.2
	$MgO$	0.2	0.2	0.2	0.3
	$Na_2O$	0.3	0.31	0.34	0.2
	$K_2O$	0.26	0.23	0.14	0.1
物 性	表观气孔率	0.5	0.5	1.0	2.8
	堆积比重	2.79	2.86	3.16	2.76
	表观比重	2.80	2.88	3.19	2.84
	吸水率	0.20	0.20	0.30	1.0



		莫来石			
		A-70	A-73	A-85	A-70N
矿物组成	莫来石	91	88	41	93
	刚玉	0	5	53	0
	玻璃质量	9	7	6	7
	耐火度SK	38-39	39-40	40<	39

表5 轻质耐火材料的特性

		粘土	烧结氧化铝
化学成分	烧失量	0.54	0.30
	SiO <sub>2</sub>	51.40	0.20
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	41.96	99.31
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.65	0.25
	TiO <sub>2</sub>	0.26	0.04
	CaO	1.90	0.10
	MgO	0.65	0.05
	Na <sub>2</sub> O	0.64	0.04
	K <sub>2</sub> O	1.04	0.00
耐火度SK		33	40<
物性	表观气孔率	59.13	60.20
	堆积比重	1.00	1.56
	表观比重	2.44	3.92
	吸水率	59.31	38.61
	堆积密度	0.54	0.82