# 利用高铝矾土合成 Molokite 耐火熟料

李如椿

（河北理工学院，河北　唐山　063009）

摘要：采用优良的天然Ⅰ等高铝矾土为主要原料，加入适量的高钾矿物作辅助原料，研制出莫来石含量为 55%～60%，玻璃相为 40%～45%，矿物组成中不含方石英和刚玉相的 Molokite 耐火熟料。经检测分析证明，其矿物组成、显微结构和理化性能都达到了预期的要求。

关键词：Molokite；莫来石；高铝矾土；高钾矿物

中图分类号：TQ175.71$^{+2}$　文献标识码：A　文章编号：1000-6532(2001)05-0009-05

## 1　前　　言

Molokite 是一种优良的硅酸铝质耐火熟料，也是陶瓷耐火工业制备高质量窑具的优良材料。其结构特点是由结晶形态良好的针柱状莫来石形成的相互交织的网络骨架结构及硅酸盐玻璃相组成，没有游离的结晶石英和刚玉相。它的性能特点是有很高的耐火

强，因而 $CaCO_3$ 是较为理想的脱硅物质。

3. 在特定的配方中，$Na_2CO_3$ 具有氧化性能。

4. 在从江锰矿石中加入方解石作为脱硅和氧化剂物质时，焙烧的最佳温度为 1200℃，时间以 0.5h 为宜。时间过长或过短，都不利于矿石的氧化。

## 参考文献：

1　刘英俊，等. 元素地球化学[M]. 北京：科学出版社，1984.

2　潘兆橹. 结晶学及矿物学[M]. 北京：地质出版社，1994.

3　黄伯龄. 矿物差热分析手册[M]. 北京：科学出版社，1987.

# Research on Process and Mechanism of Oxidizing Roast Pretreatment of Congjiang Primary Manganese Ores

LI Ming-qin，MAO De-ming，LI Wen-hui，TAO Da-quan

(Guizhou University of Technology，Guiyang，Guizhou，China)

**Abstract**：This paper describes research results of oxidizing roast pretreatment of Congjiang primary manganese ores and its mechanism. The experimental results indicated that after oxidizing roast of manganese ores for desilication，the content of $Mn^{4+}$ in the calcine was increased to 69.10%. This content is directly proportional to $(CaO+MgO)/SiO_2$ ratio in the ores.

**Key words**：Congjiaing primary manganese ore；Oxidizing roast；Pretreatment；Mechanism

收稿日期：2001-02-05

作者简介：李如椿(1953－)，女，工程师，主要从事陶瓷耐火材料的研究。

万方数据

度和耐磨性，抗热震性能和荷重软化性能优良，热膨胀系数低。它最先由英国瓷土公司生产[1]，后来在我国也见到应用不同原料研制该材料的有关报道，但其性能特点较国外制品仍有相当差距。

传统方法制备 Molokite 耐火熟料，多采用高纯 $Al_2O_3$ 和 $SiO_2$ 作为原料。但由于烧成温度高（不低于 1600℃），保温时间长（10～24h），原料价格昂贵，使其成本大大提高。而且在高温中生成较多莫来石的同时，还存在大量的石英晶体，在实际应用中，由于温度周期性的变化，方石英发生晶型转变而影响耐火制品的使用寿命[2]。传统的观点认为，在合成莫来石的过程中，$R_2O$ 形成的玻璃相会抑制莫来石的生成，促进莫来石的分解，所以应尽量减少熔剂物原料的加入，避免玻璃相的形成。但是实践证明，Molokite 型耐火熟料制品，使用温度主要在 1500℃之内，所以要求在莫来石含量较高的基础上，需二次莫来石发育完善，就需要一定量的玻璃熔体存在以促进析晶，而利于形成相互交错的网络结构，使制品不易变形。在使用温度范围内，玻璃相对其高温强度没有太大的影响。如果适当加大配料中的熔剂含量，还可降低熔体粘度，改变熔体化学组成，更有利于针状莫来石的形成。本研究就是利用我国现有的天然原料和生产工艺，在熔剂物含量较高的条件下，经低温烧成，研制出了性能优良的 Molokite 耐火熟料。

## 2 实验过程

### 2.1 原料及配方

本实验采用山西天然 DK 型 Ⅰ 等高铝矾土作为主要原料，用钾长石、白云母、苏州土作为辅助原料，其化学组成见表 1。

根据 $K_2O—Al_2O_3—SiO_2$ 三元系相图确定出原料的组成点在莫来石初晶区内，依三元无变量在 55%～65%条件下，引入不同含量的钾长石等熔剂，制定出形成 Molokite 最低温度的最佳配方（见表 2）。

表 1 原料及其化学组成

| 原 料 | 化学组成/% | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | $Al_2O_3$ | $SiO_2$ | $Fe_2O_3$ | $TiO_2$ | CaO | MgO | $K_2O$ | $Na_2O$ | IL |
| 高铝矾土 | 72.99 | 11.84 | 0.32 | 0.54 | 0.34 | 0.49 | 0.49 | 0.24 | 13.41 |
| 钾长石 | 17.39 | 67.37 | 0.20 | — | 0.30 | 0.23 | 9.48 | 3.03 | 2.01 |
| 白云母 | 13.44 | 79.54 | 0.28 | 0.13 | — | 0.32 | 3.96 | 0.40 | 1.72 |
| 苏州土 | 39.87 | 46.43 | 0.5 | — | 0.32 | 0.10 | 0.08 | 0.05 | 12.30 |

表 2 配方化学组成/%

| 编 号 | $Al_2O_3$ | $SiO_2$ | $K_2O$ | $Na_2O$ | $Fe_2O_3$ | $TiO_2$ | MgO | CaO |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| A | 64.84 | 33.36 | 2.35 | 0.64 | 0.28 | 0.41 | 0.44 | 0.37 |
| B | 60.55 | 35.28 | 2.83 | 0.52 | 0.27 | 0.39 | 0.47 | 0.33 |

### 2.2 实验方法

将高铝矾土、钾长石、白云母、苏州土等原料分别在球磨机中磨细（粒度＜200 目），干燥后按配方配料，加入 2%的聚乙烯醇作为结合剂混合均匀。采用半干压成型，成型压力约 80MPa，压制成 12×12×100mm 的试条，干燥后在高温炉中煅烧，煅烧温度 分别为 1300℃、1350℃、1400℃、1450℃，除 1450℃保温 4h 外，其余均保温 3h。

烧后试样进行显气孔率、体积密度、热膨

万方数据

胀系数、常温抗折强度等理化性能指标的检测。采用 XDR 方法分析试样的相组成。用 SEM 方法分析材料的显微结构，观察晶体的形成及发育情况。

## 3　结果与讨论

### 3.1　熔剂物含量及烧成温度对新 Molokite 耐火熟料显气孔率、体积密度的影响

从图 1 中明显看出，在配方不同、烧成制度相同的条件下，$K_2O$ 含量较高的 B 试样较 A 试样显气孔率低，体积密度较大。其原因是 B 配方中熔剂含量较高，在烧结过程中促使其熔体的结构发生显著变化。硅氧络阴离子的聚合程度小，对应其熔体的粘度小且

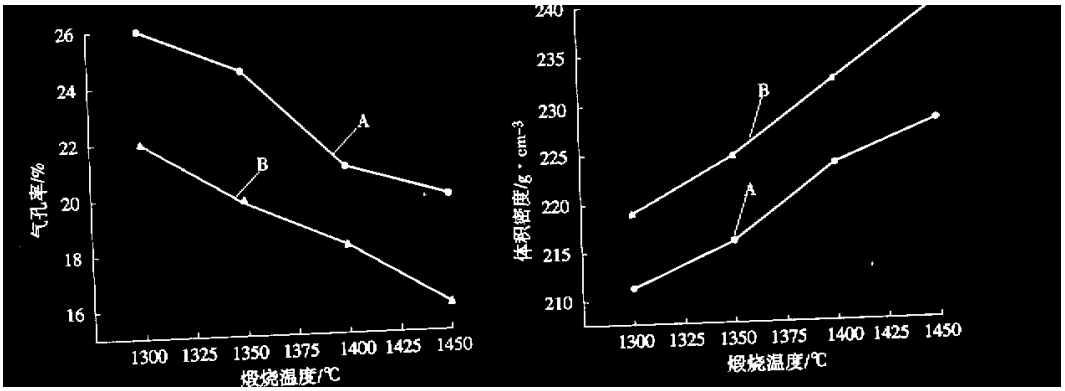


图 1　熔剂物含量及烧成温度与试样气孔率、体积密度的关系

液相量相应增多。而配方相同、烧结温度不同的试样，在烧结过程中，随着温度的不断升高，高铝矾土中的 $Al_2O_3$ 大部分进入结晶相，而 $K_2O$、$Na_2O$ 全部进入玻璃相，$SiO_2$ 部分熔入玻璃相，在高温下熔融成液相。它的作用首先把固体颗粒拉紧在一起，促进它们相互接触反应，原来为点接触的颗粒在接触处形成晶界，同时逐渐发生固相溶解和析晶，导致晶粒堆积致密[3]，使气孔变小，体积密度不断提高。

### 3.2　熔剂物含量及烧成温度对新 Molokite 熟料热膨胀系数、抗折强度的影响

耐火材料的热膨胀系数取决于它的化学矿物组成[3]，从图 2 可看出，熔剂原料长石、白云母等含量较高的 B 试样热膨胀系数小于 A 试样，而且接近并小于莫来石的热膨胀系数，说明试样在高温烧结中所产生液相内部的相互作用大，类似于无定型玻璃，因为无定型玻璃的质点排列无规则，加热时质点间距增加或减小，它们相互抵消[3]，且具有较低的热膨胀系数。烧结温度较高的试样热膨胀系数较小，这是由于材料主要是由莫来石和玻璃相组成的复合体，热膨胀各相异性比较小，键合强度在各个方向比较均匀，原子空间的变化只是中等程度，这就导致热膨胀在不同的结晶轴上只有很小的变化。而且它们在烧后的冷却过程中会产生内应力，微观热应力的存在牵制了热膨胀，使抗热震性能变好、抗折强度增高，如图 2 所示。

本研究又对试样 $A_4$ 和 $B_4$ 进行了荷重软化温度的测定，其结果为 $A_4$：$T_{0.6\%}=1500℃$，$B_4$：$T_{0.6\%}=1550℃$，达到了预期的目的。说明试样中形成的莫来石较多，搭接成网络结构分散在液相中，不易发生变形，而且配方中 $Al_2O_3$ 含量较高，$Al^{3+}$ 以四配位形式进行补网，使硅酸盐玻璃相的粘度增大，也有利于材料对变形的抵制。

万方数据

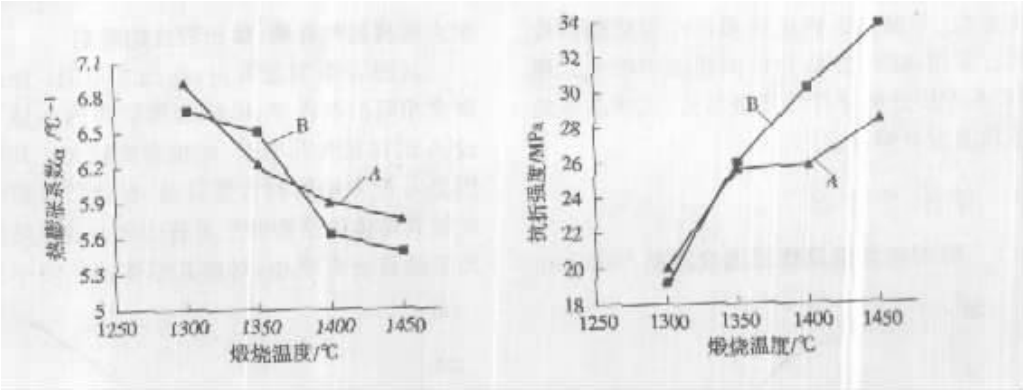


图 2　熔剂物含量及烧成温度与试样热膨胀系数、抗折强度的关系

### 3.3　新 Molokite 耐火熟料显微结构及矿物组成分析

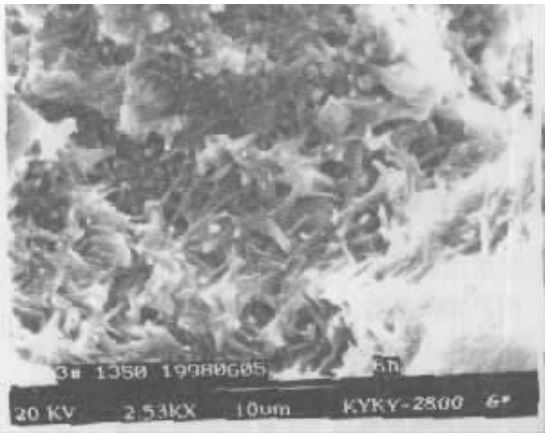


图 3　试样 $B_2$(1350℃保温 3h)的显微结构

从试样 $B_2$、$B_4$ 的显微结构(见图 3、图 4)观察,针柱状莫来石晶体在 1350℃时已开始形成,但发育不够完善,随着温度的升高,保温时间的加长,尤其是熔剂原料较多的 B 试样,到 1450℃保温 4h 时针柱状莫来石网络结构已非常明显,发育更加完全,而且针状晶体的尺寸较大,因为莫来石晶体属斜方晶系,按几何结晶学特征,在有玻璃相存在时,沿 C 轴生长。说明晶体的成核与生长均需一定的温度和时间。晶体生长一般取决于其结晶习性及外界生长条件,不同物质在不同条件或同一物质在相同条件下,结晶形貌各不相同。如果有足够的保温时间则结晶完善。如果温度过高,则莫来石会发生熔解,反而不利于针柱状交错结构的形成。

万方数据

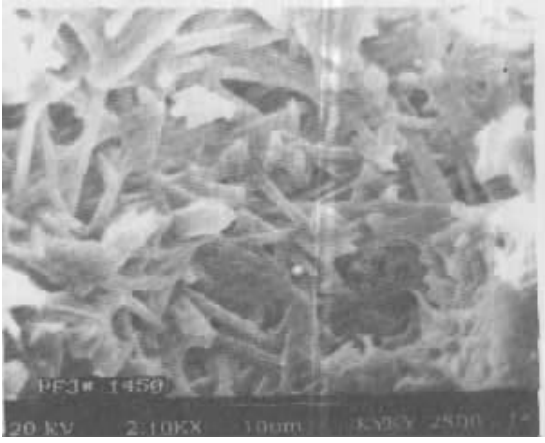


图 4　试样 $B_4$(1450℃保温 4h)的显微结构

从 $B_4$ 试样的 X 射线衍射结果分析,在化学组成相同的条件下,1350℃保温 3h 烧成时,矿物相组成中还有较多的刚玉相和方石英,莫来石并不是主要矿物。而烧成温度达到 1450℃保温 4h 时,矿物组成中主晶相为莫来石和玻璃相,只有少量刚玉相存在,方石英已基本消失。

## 4　结　　论

1. 利用全天然原料高铝矾土为主要组分,引入长石、白云母等高钾矿物为熔剂原

# 钼铜铅锌硫化矿脱铅富硫新工艺*

吴　萍，马　宠，李华伦
（中国地质科学院成都矿产综合利用研究所，四川　成都　610041）

摘要：高铅低硫的钼铜铅锌硫化矿矿石产出的混合精矿，通过在线控制氧化电位浸出脱铅富硫，解决了该精矿综合利用过程中焙烧工序因铅含量高易结块、硫含量低不宜制酸而空排放对环境的污染问题，为该类硫化矿的合理利用提供了依据。

关键词：钼铜铅锌硫化矿；高铅低硫；氧化电位；脱铅富硫；脱铅渣
中图分类号：TD925.7　文献标识码：A　文章编号：1000-6532(2001)05-0013-05

料，使其在高温烧结中形成较多的玻璃相，而且在二次莫来石反应的同时，矾土中的杂质与 $Al_2O_3$、$SiO_2$ 反应形成液相，并在一定浓度范围内，一定温度下进入莫来石晶格，形成有限固熔体，更有效地促进莫来石针柱状晶体的生长。

2. 在较低的烧成温度下煅烧（1450℃），适当延长保温时间（4～5h），就能形成莫来石交织网络结构，而且相组成中的刚玉相减少，方石英晶体逐渐消失。完全符合 Molokite 型耐火熟料的结构特性。

## 参考文献：

1　郑可敦. 1987年国际陶瓷工业展览会上的窑具[J]. 中国陶瓷，1988(1)：34.
2　李红霞，等. 莫来石—高硅氧玻璃复相材料的研制[J]. 耐火材料，1997，31(1)：16～17.
3　王维邦主编. 耐火材料工艺学[M]. 北京：冶金工业出版社，1984，110～111.

# Composition of Molokite Refractory Clinker by Using High Aluminium Bauxite

LI Ru-chun
(Hebei Institute of Technology, Tangshan, Hebei, China)

**Abstract**: A new Molokite refractory clinker containing 55%～60% mullite and 40%～45% glass phase was compounded using fine Dk as a major material and high potassium minerals as accessory material. The mineral constituent of this clinker not contains cristobalite and corundum. Examination results showed that the mineralogical composition, microstructure and physicochemical property of the new Molokite refractory clinker has reached expectant demand.

**Key words**: Molokite; Mullite; High aluminium bauxite; High potassium mineral

---

* 新一轮国土资源大地调研究项目
收稿日期：2001-04-13
万方数据
作者简介：吴萍（1959—），女，副研究员，主要从事冶金化工试验研究工作。