

高温烧结条件下蓝晶石的莫来石化

宋继芳, 李君文

(成都理工大学材料与生物工程学院, 四川 成都 610059)

摘要: 采用两种不同粒度的蓝晶石为主要原料, 加入不同数量的轻烧高铝矾土, 并分别于 1600℃ 和 1650℃ 下烧结, 研究讨论所得试样的烧结性能。试验结果表明: 提高铝硅比可以降低莫来石形成的起始温度; 适当提高合成温度, 可使莫来石含量提高, 气孔率降低, 体积密度增加。

关键词: 蓝晶石; 莫来石; 高铝矾土

中图分类号: TQ175.71 文献标识码: A 文章编号: 1000-6532(2003)05-0027-04

1 引言

莫来石为铝的硅酸盐矿物, 具有耐火度高、抗热震性好、抗化学侵蚀、抗蠕变、荷重软化温度高、体积稳定性好、电绝缘性强等性质, 是理想的高级耐火材料, 被广泛应用于冶金、玻璃、陶瓷、化学、电力、国防、燃气和水泥等工业。然而世界上尚未发现具有经济价值的天然莫来石矿, 因此英、美等一些国家就从容易得到的矿物(如高岭石、叶腊石、硅线石、红柱石等)来人工合成莫来石, 它最先由英国瓷土公司生产^[1], 后来在我国也有科学工作者应用不同原料进行过研制, 但以蓝晶石精矿为原料, 则未见详细报道。

蓝晶石($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$)是天然的优质耐

火矿物, 在高温条件下不可逆地分解为莫来石($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$)和熔体 SiO_2 , 因而采用蓝晶石合成莫来石在工艺设备上要求简单, 并且原料粒度越小, 烧成温度较低。鉴于此, 本实验采用蓝晶石精矿为主要原料, 轻烧高铝矾土为辅助原料进行了合成莫来石的研究。

2 实验

2.1 原料及配方

本实验采用河南南阳蓝晶石精矿为主要原料, 用山西轻烧高铝矾土作为辅助原料, 其化学组成见表 1。根据 Al_2O_3 - SiO_2 系二元相图确定出原料的组成点, 控制铝硅比(A/S)在 2.55~2.90 范围内引入不同数量的轻烧高铝矾土, 原料配方见表 2。

表 1 原料及其化学组成/%

项 目	Al_2O_3	SiO_2	Fe_2O_3	TiO_2	CaO	MgO	K_2O	Na_2O
蓝晶石	58.20	39.20	0.24	1.25	0.29	微	0.16	0.05
高铝矾土	76.27	2.65	1.85	3.57	0.21	0.28	0.08	0.04

2.2 实验方法

将蓝晶石和轻烧(700℃)后的高铝矾土分别在球磨机中进行湿磨, 蓝晶石粉磨成两

种粒度的原料, 粉磨时间为 6h 和 12h, 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, 在 2t 油压

机上压制成 12mm × 12mm × 100mm 的试条,成型压力约 80MPa。成型好的试样置于 110℃ 烘箱中干燥 2h,然后在氧化锆炉内分别于 1600℃、1650℃ 下烧结,升温速度约每分钟 10℃,保温 3h 后随炉自然冷却。

表 2 试样配方

编号	蓝晶石/%	高铝矾土/%	铝/硅
A	66	34	2.40
B	63.4	36.6	2.51
C	67.8	32.2	2.58
D	66.8	33.2	2.62
E	64.7	35.3	2.70
F	57.4	42.6	2.79

测定试样的显气孔率、吸水率、体积密度、热膨胀系数等理化性能指标。用 X 射线衍射仪测定烧后试样的矿相组成,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 A/S 比对合成莫来石的影响

莫来石的理论化学式为 $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$,含 Al_2O_3 71.8%, SiO_2 28.2%, $A/S = 2.55$ 。当莫来石从熔体中析出时, Al_2O_3 在莫来石中可有相当数量的固溶,此时 Al_2O_3 可

达 77.3%, SiO_2 22.7%, $A/S = 3.41$,由 $Al_2O_3-SiO_2$ 系相图确定,在 1820℃ 以下稳定存在的莫来石固溶体的 Al_2O_3 上限为 74.3%, SiO_2 25.7%,此时 $A/S = 2.89$ 。所以从保证尽可能多的莫来石含量出发,其合成配料可选择 $A/S = 2.55 \sim 2.90$ 的范围。Wei 和 Halloran^[2] 指出莫来石形成是一个在富 SiO_2 基质中成核和生长的过程。他们认为,莫来石形成反应是由界面控制或由 $Al/Mullite/Si$ 界面附近的短程扩散控制的。在恒温条件下,生长速率与时间有关: $V = t_m^{-0.63}$ 其中, t_m 是标准时间($t - t_0$), t_0 是成核诱导期。在不同的 A/S 混合物的反应烧结过程中,莫来石形成之前总是液相产生,尽管对液相产生的原因尚存在不同认识,但不同类型 SiO_2 和 $\alpha-Al_2O_3$ 反应涉及到三个速率过程:(1) Al_2O_3 颗粒向非晶富 SiO_2 基质相中的溶解过程;(2) Al_2O_3 向生长着的莫来石晶粒的扩散过程;(3) Al_2O_3 与莫来石表面结合进入莫来石晶格过程。在高温下(1650℃ 左右)莫来石生长速度由扩散过程控制。试验表明:提高 A/S 比可以降低莫来石形成的起始温度,改变 A/S 比对莫来石的晶粒形态也有一定的影响。不同 A/S 比试样烧结性能如表 3 所示。

表 3 不同 A/S 比烧结试样性能

性能	粗粒级						细粒级					
	A	B	C	D	E	F	A	B	C	D	E	F
热膨胀系数 ($10^{-6}/^\circ C$)	5.409	5.446	5.529	5.071	5.11	5.241	4.131	5.646	6.183	6.048	5.368	5.282
吸水率/%	18.4	8.48	4.0	9.3	8.63	8.72	11	10.8	11.7	7.7	16.5	7.1
显气孔率/%	34.4	19.3	9.8	21.2	19.7	20	23.7	23.3	25	17.8	32.1	16.7
体积密度/ $g \cdot cm^{-3}$	2.85	2.89	3.33	3.21	2.87	2.29	2.9	2.92	3.21	3.29	2.82	2.88

3.2 不同粒度蓝晶石对合成莫来石的影响

蓝晶石的分解是从颗粒表面开始,逐渐向颗粒内部推进的,因此颗粒的比表面积大小对坯体的烧结程度具有重要的影响。粒度越小,比表面积越大,表面能越高,烧结温度

越低。原料的粒度及粒度级配不同,坯体的烧结性能差别较大。通过试验发现,当蓝晶石粒度较大时,坯体需要在 1450~1500℃ 才能烧结;而采用蓝晶石微粉制成的坯体,烧结温度降低 300℃ 左右,在 1150~1200℃ 即可实现

良好的烧结,其节能效果是显著的。尽管试样的致密程度尚不够理想,但常温耐压强度得到显著提高。与普通粉体不同的是,微粉制品的力学性能主要取决于莫来石晶体的形态(长宽比)和由莫来石晶体构成的网络结构的强度。由此可见,粒度显著影响蓝晶石的烧结性能。采用蓝晶石微粉为原料,利用其比表面积大、烧结温度低、分解程度高的特点,可大幅度降低制品的烧结温度,提高制品的机械强度^[3]。

3.3 煅烧温度对合成莫来石的影响

蓝晶石微粉的烧结过程是伴随蓝晶石—莫来石相变作用开始的,属液相烧结,即蓝晶石在高温下首先发生分解反应,形成莫来石晶体的同时产生熔体相 SiO_2 ,在熔体相的参与下实现烧结的。原料中含有的少量低熔点

杂质,促进了熔体相的产生和坯体的烧结。

由扫描电镜和 X 射线衍射分析结果表明,在 1200~1300℃ 之间,有 AS , A_2S_3 以及 A (刚玉) 相存在,当温度达到 1350℃ 时, AS 消失,开始大量生成莫来石,温度达到 1400℃ 时, A 相消失,莫来石进一步增加。随着温度的升高, A_2S_3 晶体增大增多,当温度达到 1450℃ 时,蓝晶石已完全莫来石化了,柱状晶体发育明显, AS 的假象仍残留, A_2S_3 晶体有沿母体方向定向分布的特点,随着温度的进一步升高,莫来石晶体进一步发育,构成很明显的交错网状结构, AS 母盐假象已无残留。所以要使蓝晶石生料转化为莫来石,需要在 1500℃ 以上煅烧。本实验在 1600℃ 和 1650℃ 合成莫来石。烧结后试样的性能对比见表 4。

表 4 不同煅烧温度后试样的性能

性 能	1600℃			1650℃		
	B	C	D	B	C	D
热膨胀系数/($10^{-6}/\text{C}$)	5.846	6.183	5.942	5.258	5.667	5.071
显气孔率/%	23.9	25	17.8	2.47	2.50	2.44
体积密度/ $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	2.98	3.21	3.29	7.06	8.05	10.9

由表 4 可知,对于化学组成相同的原料,烧成温度越高时间越长,晶体越发育。适当提高合成温度,可使莫来石含量提高,气孔率降低,体积密度增加。但温度过高会使玻璃相含量提高。

4 结 论

1. 利用蓝晶石精矿作主要原料,高铝矾土作辅助原料,按照 A/S 比约为 2.55 配料,经过简单的工艺流程可以制得优质的莫来石。

2. 提高 A/S 比可以降低莫来石形成的起始温度,改变 A/S 比对莫来石的晶粒形态也有一定的影响。

3. 蓝晶石所含杂质及自身的粒度(尤其

是粒度)对蓝晶石转化成莫来石有一定的影响。一般来说,蓝晶石颗粒越细,其转化成莫来石的温度越低,而杂质含量越多则转化温度越高。

4. 适当提高烧成温度,延长保温时间,莫来石晶体可以发育完善。这是提高制品性能的有效工艺措施。

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] Wei W and Halloran, J. W. Transformation kinetics of diphasic aluminosilicate gels, J. Am. Ceram. Soc., 1988, 71: 581~587.
- [3] 李博文, 周珉若, 翁润生. 蓝晶石微粉的烧结性能及其机理 [J]. 耐火材料, 1999, 33(6): 320~322.

用离子交换树脂从氰化物 溶液中回收金的技术及其展望

袁利伟, 陈玉明

(昆明理工大学, 云南 昆明 650093)

摘要:树脂提金是一种先进的无过滤提金技术, 金在树脂上的吸附容量很高, 有机物质对树脂的吸附过程影响不大, 树脂提金工艺成熟, 回收率高, 对矿石的适应性强。本文将探讨离子交换技术浸金的化学原理, 浸金树脂类型研究的最新进展及其前景以及在生产中的工艺特点。

关键词:提金; 离子交换技术; 弱碱性树脂; 螯合树脂

中图分类号:TF831 **文献标识码:**A **文章编号:**1000-6532(2003)05-0030-05

1 研究概况

1954 年, F. C. 纳霍德最早提出了用离子交换树脂提金的方法。1967 年, 前苏联建成了世界上第一个离子交换树脂提金工艺试验装置, 其原矿处理能力达 200t/d^[1]。之后, 加拿大、南非以及美国也相继对树脂提金工艺进行了研究。在国内, 一些高等院校在上世纪 60 年代就对树脂提金工艺进行了研究, 并取得很大的成就。到上世纪 80 年代末, 我国自

行研究设计的安徽东溪金矿^[2]以及新疆的阿希金矿^[3]顺利投产, 两者均采用离子交换树脂提金法。到目前为止, 我国的树脂提金技术已达到国际先进水平。然而受某些因素的限制, 离子交换树脂提金法并没有得到更广泛的应用。

2 离子交换树脂

2.1 概念

离子交换树脂是一种具有活性交换基

Mullitization of Cyanite at High Sintering Temperature

SONG Ji-fang, LI Jun-wen

(Chengdu University of Technology, Chengdu, Sichuan, China)

Abstract: The sintering performance of the samples composed of two different sizes cyanite and different amount of bauxite has been investigated at 1600 C and 1650 C. The test results showed that the starting temperature of forming mullite can be decreased by increasing Al/Si ratio. Moderately increasing sintering temperature can increase content of mullite and bulk density, and also decrease porosity.

Key words: Cyanite; Mullite; Bauxite