

# 低钠烧结板状刚玉的研究

黄凯 1,2) 赵义 1,2) 马铮 1) 叶林 1)

1) 浙江自立氧化铝材料科技有限公司 邮编 312300

2) 浙江自立股份有限公司 邮编 312300

**摘要:** 本文主要研究了生产原料、不同水源和添加不同外加剂等工艺参数对低钠板状刚玉的性能制备产生的影响,探索出生产低钠板状刚玉的方法。结果表面,采用国内低钠氧化铝粉为原料制备的试样容易出现过烧,同时颜色偏黄,而采用国外进口的低钠氧化铝粉生产出的试样指标和颜色都正常;在成球过程中,采用去离子水取代自来水可以降低  $\text{Na}_2\text{O}$  含量 0.06-0.12%;在原料中添加 0.1%的  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,可以对目前的板状刚玉脱钠处理,降低  $\text{Na}_2\text{O}$  含量 0.08-0.15%。

**关键词:** 板状刚玉 氧化钠 脱钠 烧结

## 前言

烧结板状刚玉具有高纯度、高耐火度、优异的抗热震性、抗蠕变性和抗剥落性,广泛应用于钢铁、铸造、石化、陶瓷、玻璃等行业的高性能耐火材料中<sup>[1~3]</sup>。目前国内生产烧结板状刚玉一般都是以拜耳法制备的工业氧化铝粉,其  $\text{Na}_2\text{O}$  的含量在 0.3%以上,导致目前板状刚玉产品中  $\text{Na}_2\text{O}$  的含量也在 0.3%-0.4%之间。 $\text{Na}_2\text{O}$  含量的增加,在高温下会和  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  发生反应生产  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$ ,导致  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  转变为  $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ <sup>[4]</sup>。 $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$  熔点低于  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,同时机械性能、抗蠕变性、抗剥落性都要差于  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 。因此,  $\text{Na}_2\text{O}$  含量的增高,会降低烧结板状刚玉的高温使用性能。

因此,降低烧结板状刚玉中  $\text{Na}_2\text{O}$  含量是提高耐火材料行业用烧结板状刚玉品质的一个重要方向,也是大力推广烧结板状刚玉应用范围的一种方式<sup>[5]</sup>。根据市场需求,浙江自立氧化铝材料科技有限公司自主研发出  $\text{Na}_2\text{O}$  低于 0.1%的烧结板状刚玉,成功制备出低钠烧结板状刚玉产品。低钠烧结板状刚玉的成功制备不但提高了板状刚玉在耐火材料中的使用性嫩,而且大力推进了烧结板状刚玉在特种陶瓷、石化等行业的使用。

## 1 实验过程

为了降低烧结板状刚玉中  $\text{Na}_2\text{O}$  含量,制备出低钠烧结板状刚玉,本实验主要从三个不同的方向研究降低  $\text{Na}_2\text{O}$  含量的方法。分别是低钠原料、添加外加剂在高温下脱钠、采用去离子水成球三种方法分布研究降低  $\text{Na}_2\text{O}$  含量的方法。

### 1.1 原料

本实验中主要采用的原料为生产上正常使用的进口工业氧化铝粉,为了研究

低钠原料的作用，分别也采用了进口低钠氧化铝粉和国产低钠氧化铝粉分别实验。其三者之间的化学成分如表 1 所示。在研究添加剂脱钠作用时采用的添加剂为 ，其均为分析纯。

## 1.2 制备过程和检测方法

本实验先将原料于球磨机中球磨成 325 目细粉，然后加水混合后经压机压制成圆柱形试验样，经烘箱烘干后放入竖窑烧结成板状刚玉。接着按照国标检测各试样的体积密度、显气孔率、吸水率和化学成分含量，在扫描电镜下观察其显微结构。

表 1 实验原料的化学成分组成， wt%

原料	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> O
一般进口工业氧化铝	99.05	0.06	0.02	0.01	0.32
进口低钠氧化铝	99.45	0.16	0.02	0.01	0.03
国产低钠氧化铝	99.23	0.08	0.05	0.02	0.08

## 2 结果与讨论

### 2.1 利用低钠原料制备低钠烧结板状刚玉

从表 1 的三种原料化学成分分析上可以看到进口低钠氧化铝和国产低钠氧化铝原料中 Na<sub>2</sub>O 含量都不到 0.1%，而正常生产采用的原料进口工业氧化铝粉中 Na<sub>2</sub>O 含量都超过 0.3% 的含量。因此，采用低钠氧化铝作为原料生产低钠板状刚玉是一种可行的方法。

表 2 不同原料对板状刚玉物理指标的影响

原料	体积密度 g/cm <sup>3</sup>	显气孔率%	吸水率%	颜色
一般进口工业氧化铝	3.55	4.2	1.2	白色
进口低钠氧化铝	3.57	3.9	1.0	白色
国产低钠氧化铝	3.55	4.5	1.4	浅黄色

表 2 是利用上面三种不同的原料制备出的烧结板状刚玉样品后破碎成 5-3mm 的颗粒后测出的物理指标。从指标上分析出三种制备出的试样物理指标均已达标。但是从外观颜色上稍有差别，用国产低钠氧化铝粉为原料的试样颜色

出现浅黄色, 这个结论也与之之前许多厂家利用国产工业氧化铝粉生产板状刚玉而出现的黄色产品现象一致, 其原因尚不明确。

为了检测试样  $\text{Na}_2\text{O}$  含量的准确性, 每种特抽取 6 组试样进行化学荧光分析, 其  $\text{Na}_2\text{O}$  含量的变化趋势如图 1 所示。用进口低钠氧化铝制备的试样  $\text{Na}_2\text{O}$  的含量平均在 0.1% 左右, 用国产低钠氧化铝制备的试样  $\text{Na}_2\text{O}$  的含量平均在 0.15% 左右, 而用进口工业氧化铝制备的试样  $\text{Na}_2\text{O}$  的含量平均在 0.35% 左右。可见采用低钠原料可以降低  $\text{Na}_2\text{O}$  含量 0.2-0.25% 左右, 尤其以进口低钠氧化铝为最佳, 其制备出的试样  $\text{Na}_2\text{O}$  含量可以达到 0.1% 以下。虽然此方法可以制备出合格的低钠烧结板状刚玉, 但是由于低钠氧化铝原料成本之高, 限制了其推广。

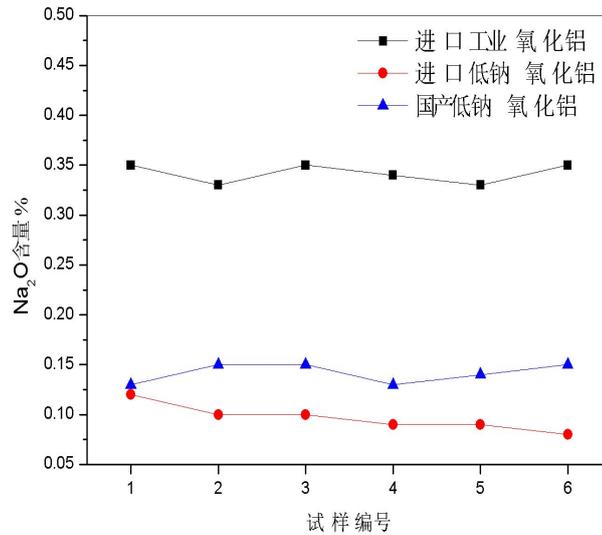


图 1 不同原料制备出板状刚玉  $\text{Na}_2\text{O}$  含量的变化

从表 1 和图 1 数据对比发现一个现象, 就是试样中  $\text{Na}_2\text{O}$  含量反而比原料中  $\text{Na}_2\text{O}$  含量增多。在高温烧结过程中, 应该有部分  $\text{Na}_2\text{O}$  会以气态的形式挥发掉, 从而会降低  $\text{Na}_2\text{O}$  含量, 然而实验结果是相反, 造成这样现象的原因可能是在成型过程中加入的水中引入钠离子杂质而提高  $\text{Na}_2\text{O}$  含量。为此, 接下来就利用去离子水研究脱钠。

## 2.2 水中钠离子的影响

采用去离子水设备对自来水进行处理, 分析其处理前后钠离子的数据如表 3。  $\text{K}^+$  含量减少 0.1%,  $\text{Na}^+$  含量减少 0.5%。可见对自来水过滤处理后, 水中离子的含量明显减少。

表 3 自来水处理前后离子含量的变化, %

原料	$\text{K}^+$	$\text{Na}^+$
自来水	0.15	0.62
去离子水	0.04	0.13

以进口工业氧化铝粉为原料, 采用去离子水成型的试样, 其化学分析结果如

图 2 所示。从图 2 中可以分析出用去离子水制备的试样  $\text{Na}_2\text{O}$  含量要比用未处理的自来水制备出的试样要低很多， $\text{Na}_2\text{O}$  含量可平均降低 0.06-0.1%。按照加水量在 20% 计算，而过滤水前后  $\text{Na}^+$  含量可减少 0.5%，这样计算出  $\text{Na}_2\text{O}$  含量也正好在 0.1% 左右，与实际试验出结果一致。可见利用去离子水可以较好降低目前板状刚玉  $\text{Na}_2\text{O}$  含量较高的问题。虽然  $\text{Na}_2\text{O}$  可以得到降低，但是含量还是在 0.25% 左右，所以为了制备出  $\text{Na}_2\text{O}$  含量低于 0.1% 的低钠板状刚玉还需要进一步高温脱钠处理。

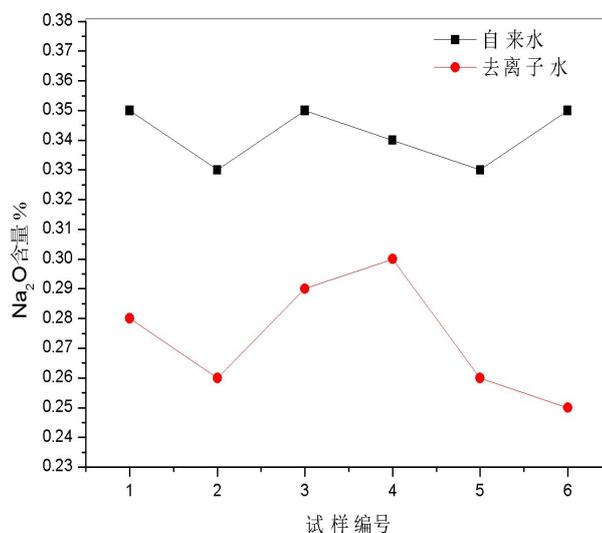


图 2 不同水对板状刚玉  $\text{Na}_2\text{O}$  含量的影响

### 2.3 添加剂高温脱钠

以进口工业氧化铝为原料，分别添加 0.1% 的  $\text{AlF}_3$  和  $\text{NH}_4\text{Cl}$  作为高温脱钠添加剂，混合球磨后，用去离子水成型，再高温烧成制得样品。其制备出样品中  $\text{Na}_2\text{O}$  含量结果如图 3 所示。

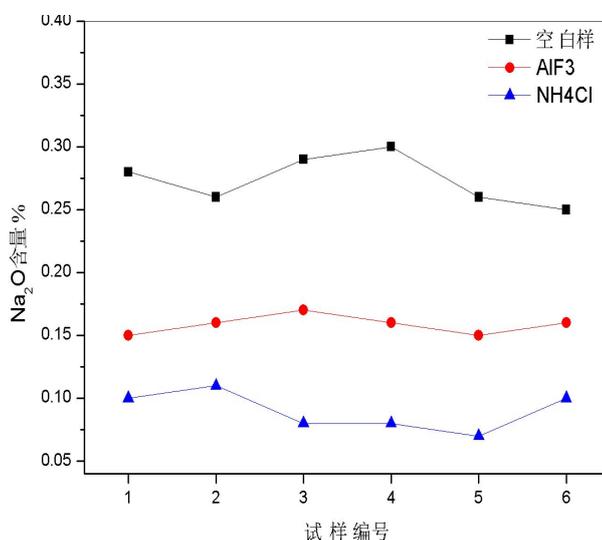


图 3 添加剂对板状刚玉 Na<sub>2</sub>O 含量的影响

从图 3 中的 Na<sub>2</sub>O 含量对比可以看出，加入添加剂后试样的 Na<sub>2</sub>O 含量都明显得到降低。加入 AlF<sub>3</sub> 的试样 Na<sub>2</sub>O 含量平均在 0.15% 左右，加入 NH<sub>4</sub>Cl 的试样 Na<sub>2</sub>O 含量在 0.1% 左右。加入 NH<sub>4</sub>Cl 后可 Na<sub>2</sub>O 含量可降低 0.08-0.15%，脱钠效果最佳。AlF<sub>3</sub> 和 NH<sub>4</sub>Cl 在高温下能进行脱钠的主要原理是因为高温下 AlF<sub>3</sub> 能产生 F<sup>-</sup> 离子和 NH<sub>4</sub>Cl 产生 Cl<sup>-</sup> 离子，两种离子能与高温下的 Na<sup>+</sup> 结合以卤族盐的形式挥发掉，从而起到脱钠作用。同时加入 AlF<sub>3</sub> 和 NH<sub>4</sub>Cl 两种添加剂的试样体积密度均在 3.55g/cm<sup>3</sup> 以上，显气孔在 4.5% 以下，可见两种添加剂的加入并没有影响到试样的物理指标。

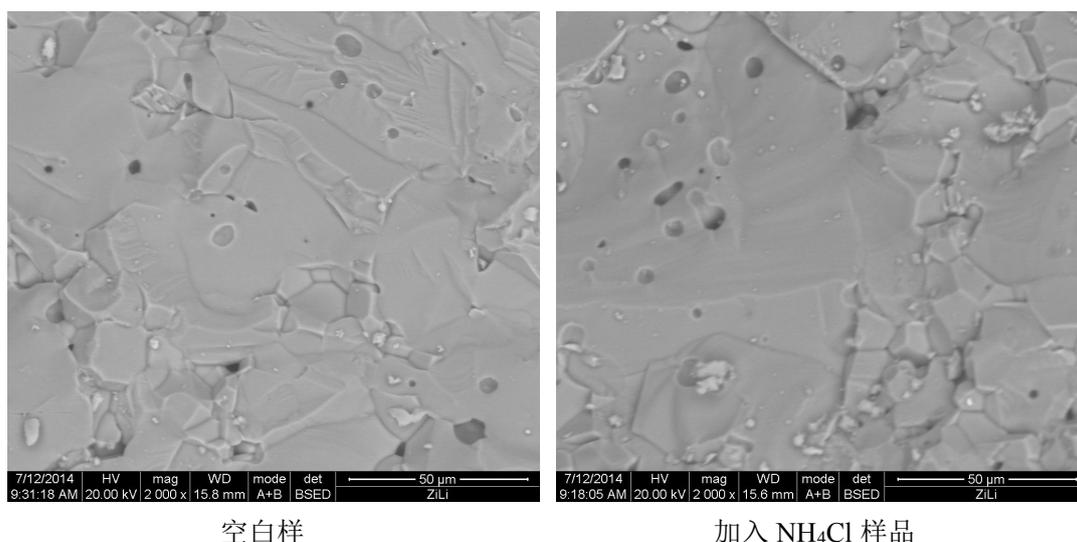


图 4 添加剂对显微结构的影响

图 4 为未加入任何添加剂试样和加入加入 NH<sub>4</sub>Cl 后试样的显微结构对比。两种图中显示出晶体发育均较好，晶界结合完好，在晶体内部分布有较多小气孔，此为闭气孔。可见添加剂的加入也没有明显改变其显微结构的变化，只不过添加剂的加入在高温下可脱掉部分的氧化钠，减少 β-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的产生，综合提高了板状刚玉的高温性能指标。

以进口工业氧化铝为原料，添加 0.1% 的 NH<sub>4</sub>Cl，采用去离子水成型可以制备出 Na<sub>2</sub>O 含量低于 0.1% 的低钠板状刚玉，达到预期目标。

### 3 结论

(1) 直接采用低钠氧化铝粉作为原料可以制备出 Na<sub>2</sub>O 含量低于 0.1% 的低钠板状刚玉。然而国产低钠氧化铝粉易烧出浅黄色制品，进口低钠氧化铝粉烧出的制品颜色和指标均合格但价格昂贵。

(2) 在成球过程中，采用去离子水取代自来水可以降低板状刚玉中 Na<sub>2</sub>O 含量 0.06-0.12%。

(3) 添加 0.1% 的 NH<sub>4</sub>Cl，可以对板状刚玉进行高温脱钠处理，降低 Na<sub>2</sub>O

含量 0.08-0.15%。

(4) 以进口工业氧化铝为原料，添加 0.1%的  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ，采用去离子水成型可以制备出  $\text{Na}_2\text{O}$  含量低于 0.1%的低钠烧结合板状刚玉。

### 参考文献

- [1] 刘解华. 板状氧化铝的生产、特性及应用[J]. 耐火材料, 1994, 28 (5): 286-289.
- [2] 赵义, 沈明科, 李雪, 等. 板状刚玉在中国的发展状况[J]. 耐火材料, 2013, 47 (1): 61-64.
- [3] 艾桃桃, 冯小明, 王晓林. 板状刚玉的制备及性能研究[J]. 无机盐工业, 2010., 42 (10): 29-30.
- [4] 高振昕. Tabular 氧化铝的显微结构[J]. 耐火材料, 1994, 28 (5): 293.
- [5] 蒋炜. 低钠 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的制备及  $\text{Al}_2\text{O}_3$  中杂质元素的分析[D]. 中南大学, 2002.