

# 高纯刚玉砖用板状刚玉

刘新彧<sup>1)</sup> 徐延庆<sup>2)</sup> 耿可明<sup>2)</sup> Andreas Buhr<sup>3)</sup> Gunter Büchel<sup>3)</sup>

1) 安迈铝业(青岛)有限公司

2) 中钢集团洛阳耐火材料研究院

3) Almatiss GMBH, Frankfurt, Germany

**摘 要** 采用板状刚玉和电熔白刚玉为骨料,研究了其不同比例对高纯高玉砖性能的影响。与板状刚玉相比,电熔白刚玉 SiO<sub>2</sub> 含量高,达 0.10%,且钠含量不稳定。另外,电熔白刚玉气孔率高,达 8.8%,且多以大气孔单独存在或以多个气孔聚集的形式存在,而板状刚玉多为小的闭口气孔,分散在板状刚玉颗粒内部。对板状刚玉和电熔白刚玉不同比例的刚玉砖,烧成后测试其线收缩,体积密度,显气孔率,常温及高温抗折强度,热震稳定性和耐磨性,并采用水煤浆气化炉渣和渣油气化炉渣进行了抗侵蚀试验。结果表明:采用板状刚玉为骨料的刚玉砖性能优于以电熔白刚玉为骨料的刚玉砖,且重要的是采用板状刚玉的刚玉砖多方面的性能均较好。

## 引言

高纯刚玉砖由于具有优异的抗侵蚀性能、耐磨性能和高温强度、荷重软化温度、蠕变等热力学性能,被广泛用作渣油气化炉、煤气化炉、碳黑反应炉、纸浆废液气化炉和其他工业炉的内衬材料。

电熔白刚玉和板状刚玉是制备高纯刚玉砖的两种主要原料,其杂质(如 SiO<sub>2</sub>)含量低,体积密度高,热力学性能好,使得刚玉砖能够抵抗气化炉和其他工业炉运行过程中引起的热学的、化学的和结构的破坏。

电熔白刚玉和板状刚玉生产工艺不同,性能也不同,使得刚玉砖的性能以及使用情况有一定差异。板状刚玉已广泛用于生产炼钢用高性能耐火材料,如滑动水口, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO-C 砖,浇注料和预制件等。而长期以来,用于非钢铁行业,如气化炉以及其他工业炉等的高纯刚玉砖所用的原料主要是电熔白刚玉。通常认为,电熔白刚玉体积密度高,可以提高制品的密度,且其抗侵蚀性能好,可以提高制品的综合性能。然而,这些观点并没有经过详尽的试验评价去证实。

本工作根据板状刚玉和电熔刚玉颗粒本身的不同、制成制品后性能的差异两方面综合比较二者的差异,以为高纯刚玉砖的制备、应用提供指导。

## 试验

### 1. 原料

骨料和细粉采用安迈铝业板状刚玉 T60/64 和中国产电熔白刚玉，并在基质中加入部分安迈铝业煅烧氧化铝微粉 CT800FG。结合剂采用亚硫酸纸浆废液。

### 2. 试验配比

试验采用五种配方，分别命名为 T100, T75, T50, T25 和 T0，数字分别代表砖中板状刚玉含量。表 1 给出了具体的试验配方，粗体表示为板状刚玉。

表 1 试验配比

	<b>T100</b>	<b>T75</b>	<b>T50</b>	<b>T25</b>	<b>T0</b>
骨料，% ( <b>板状刚玉</b> 或电熔白刚玉)					
1~3mm	<b>42</b>	<b>19.5+22.5</b>	42	42	40
0.5~1mm	<b>15</b>	<b>15</b>	<b>12+3</b>	15	15
0~0.5mm	<b>10</b>	<b>10</b>	<b>10</b>	10	10
细粉，% (-325 目 <b>板状刚玉</b> 或-240 目电熔刚玉)	<b>23</b>	<b>23</b>	<b>23</b>	<b>23</b>	25
烧结氧化铝 CT800FG，%	10	10	10	10	10
亚硫酸纸浆废液，%	3	3	3	3	3
板状刚玉总量，%	<b>100</b>	<b>75</b>	<b>50</b>	<b>25</b>	<b>0</b>

### 3 刚玉砖和测试试样的制备

采用高速混料机将原料充分混炼，困料 8h。混合料经 6300KN 摩擦压砖机压制成型为 230×114×65mm 的标型砖，烘干后在梭式窑中高温煅烧，保温 8h。

检测试样从烧后砖上切取，采用中国相应标准检测，而耐磨性采用 ASTM C704 标准测试。热震稳定性评价采用水冷法，热震温差为 1300℃~室温。蠕变条件为：1500℃×25h, 0.2MPa。

采用回转抗渣法评价砖的抗熔渣侵蚀性。试验中选择两种不同类型的渣，其化学成分示于表 2。试验温度为 1550~1600℃，保温 18h，每隔 30min 加渣一次。

表 2 抗侵蚀试验用渣的化学组成

Wt/%	煤气化炉渣	渣油气化炉渣
SiO <sub>2</sub>	40.8	24.5
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	23.6	31.5
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5.1	1.0
TiO <sub>2</sub>	1.1	2.0
CaO	20.9	39.0
MgO	3.8	0.5
K <sub>2</sub> O+Na <sub>2</sub> O	1.1	/
NiO	/	2.0
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	/	1.1

## 结果与讨论

### 1. 板状刚玉和电熔白刚玉的化学组成和物理性能

表 3 中的化学组成说明, 和板状刚玉相比, 电熔白刚玉 SiO<sub>2</sub> 含量高, 达 0.1%, 钠含量有所波动 (即使同一批泥料制备的试样中也是如此), 平均为 0.35%, 相比而言, 板状刚玉化学组成稳定。

电熔白刚玉体积密度略低于板状刚玉, 开口气孔率则明显偏高 (从图 1 可明显看出), 达 8.8%。板状刚玉开口气孔低, 仅有 2.9%, 没有明显的开口气孔, 而多为封闭气孔或晶间气孔, 尺寸通常小于 10 μm, 均匀分散于颗粒内部。而电熔白刚玉, 气孔通常多为 mm 级的大气孔, 通常以多个气孔聚集的形式存在, 如图 2 所示。

表 3 板状刚玉和电熔白刚玉的化学组成及性能

	板状刚玉	电熔白刚玉
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	99.5	99.36
Na <sub>2</sub> O	0.35	0.35
SiO <sub>2</sub>	0.04	0.10
Fe (磁铁矿)	0.002	/
显气孔率, %	2.9	8.8

体积密度, g/cm <sup>3</sup>	3.56	3.51
-------------------------	------	------

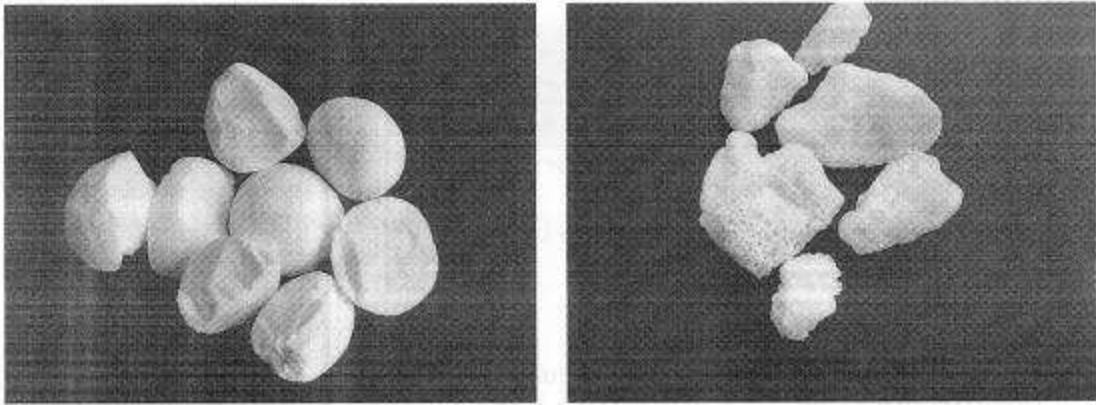


图 1 板状刚玉和电熔白刚玉外观形貌

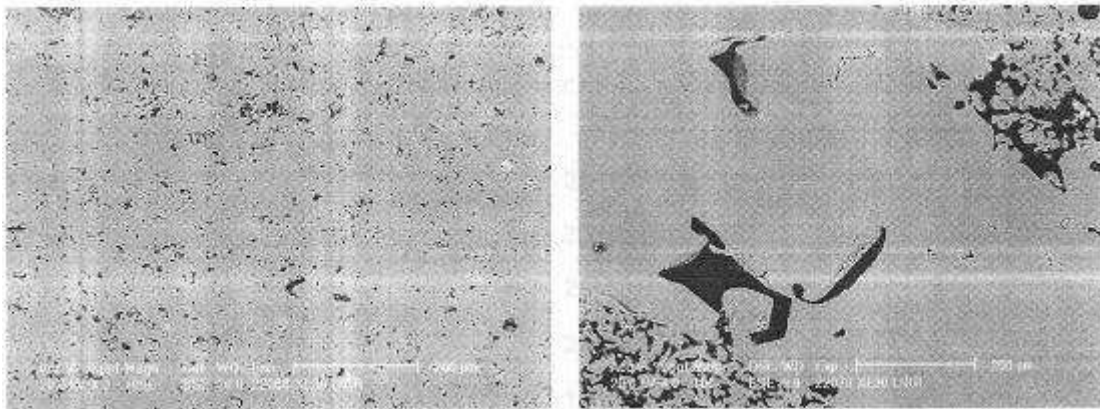


图 2 板状刚玉和电熔白刚玉显微结构

## 2. 烧后砖的体积密度、显气孔率和收缩率

骨料完全采用板状刚玉的刚玉砖 T100 在 1750℃ 烧成后, 显气孔率最低, 体积密度最高, 分别为 13.8% 和 3.26g/cm<sup>3</sup>, 且板状刚玉含量越高, 砖的显气孔率越低、体积密度越高, 如图 3 所示。然而, 骨料完全采用电熔白刚玉的砖 T0 显气孔率最高、体积密度最低, 与通常所认为的观点相矛盾。考虑到板状刚玉砖的烧成收缩, 可以认为, 板状刚玉较好的热力学活性对烧成致密化有利, 使得骨料完全采用板状刚玉的砖在相对较低的温度下就可以实现完全烧结, 这有利于节约成本。

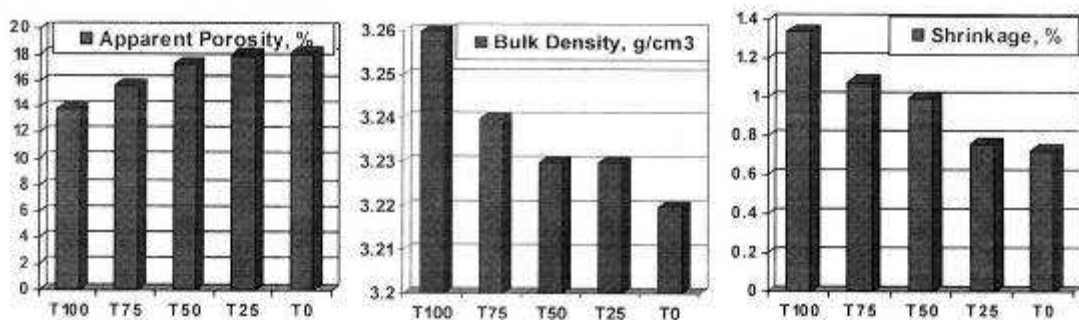


图 3 烧后刚玉砖的显气孔率、体积密度和收缩率

### 3. 热力学性能

图 4 和图 5 给出了烧后刚玉砖的常温耐压强度、常温抗折强度以及 1400℃下的高温抗折强度。对常温耐压强度，骨料完全采用板状刚玉的刚玉砖 T100 高达 147MPa，是骨料完全采用电熔白刚玉砖 T0 的两倍。同样，板状刚玉砖的常温和高温抗折强度也明显较高。骨料完全采用电熔白刚玉的砖强度最低不但与刚玉骨料本身有关，还与砖烧后形成的陶瓷结合有关。如图 6 所示，骨料完全采用电熔白刚玉的刚玉砖骨料颗粒和基质间存在明显的微裂纹，这不利于提升强度。

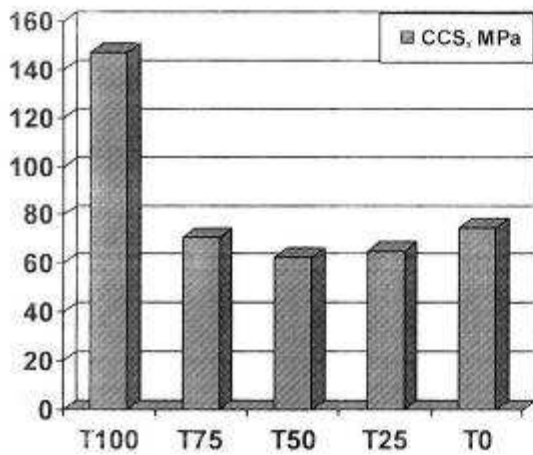


图 4 常温耐压强度

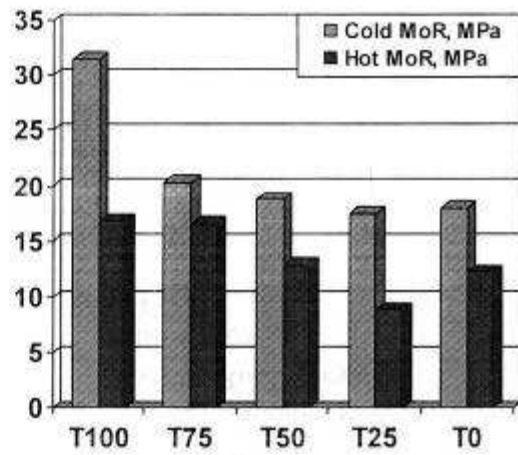


图 5 常温及高温抗折强度

砖的耐磨性试验结果如图 7 所示。可以看出，纯板状刚玉砖 T100 耐磨性最好，材料损失仅 4.4cm<sup>3</sup>，只有纯电熔白刚玉砖 T0 的一半。良好的陶瓷结合和板状刚玉本身的高韧性使得纯板状刚玉砖具有优异的耐磨性能。复合采用板状刚玉和电熔白刚玉作为骨料时并没有获得更好的耐磨性能。

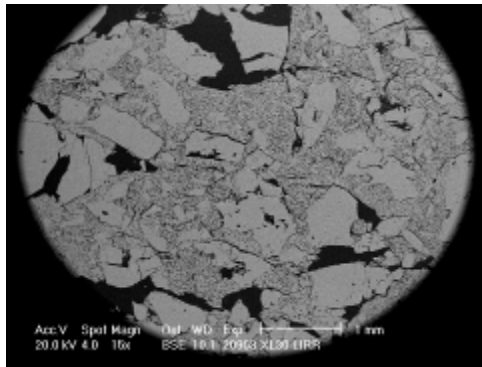


图 6 纯白刚玉砖的显微结构

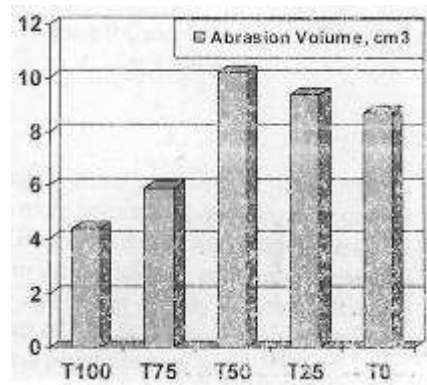


图 7 刚玉砖的耐磨性 (ASTM C704)

从图 8 可以看出，含有板状刚玉的砖热震稳定性相对较好，试验中可经受的热震次数

为 5~7 次。在如此苛刻条件下，通常认为这样的结果是可以满足使用要求的。复合采用板状刚玉和电熔白刚玉对热震稳定性有利，可能与板状刚玉颗粒和电熔白刚玉颗粒间存在的膨胀失配有关。然而，这一方法太过苛刻，不能作为一种理想的方法用于评价化学组成和性能非常相近的制品热震稳定性的差异。

刚玉砖在 1500℃ 保温 10h, 15h, 20h 和 25h 后的蠕变率如图 9 所示。结果表明，纯板状刚玉砖 T100 和纯电熔白刚玉砖 T0 的蠕变性能优于复合采用板状刚玉和电熔白刚玉的砖。因此，采用复合骨料并不能提高刚玉砖的抗蠕变能力，这一结果与热震稳定性结果相反。板状刚玉和电熔白刚玉不同的膨胀行为可能是其荷重条件下变形量略大的原因。

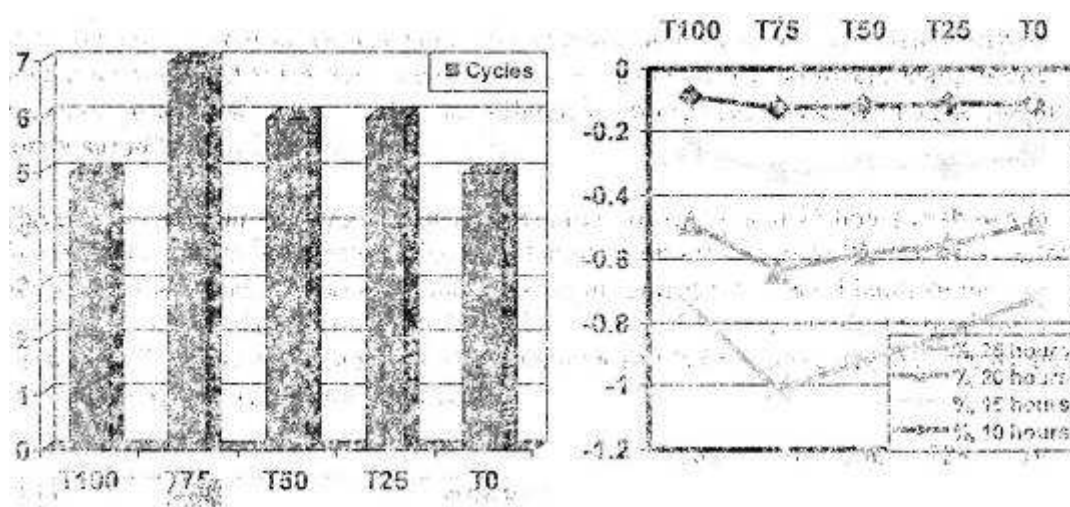


图 8 热震稳定性 (1300℃—水冷)

图 9 蠕变 (1500℃)

#### 4. 抗渣性

图 10 给出了刚玉砖抗水煤浆气化炉侵蚀试验后的照片。很明显，试验中渣的渗透要比侵蚀严重的多，纯板状刚玉砖 T100 渗透最浅，而纯电熔白刚玉砖 T0 渗透最深，且随板状刚玉含量的增加，抗渗透性相应提高，参见图 11。含板状刚玉的砖低较低的显气孔率，较高的体积密度和良好的陶瓷结合是抗渗透性较好的原因。试验中，高铬砖 (Cr brick) 侵蚀和渗透均较低。

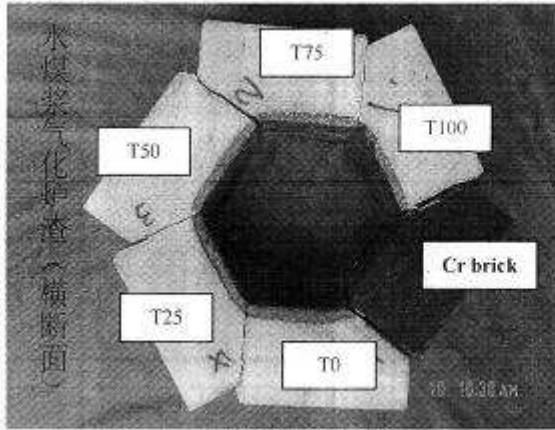


图 10 抗煤气化炉试验后残砖

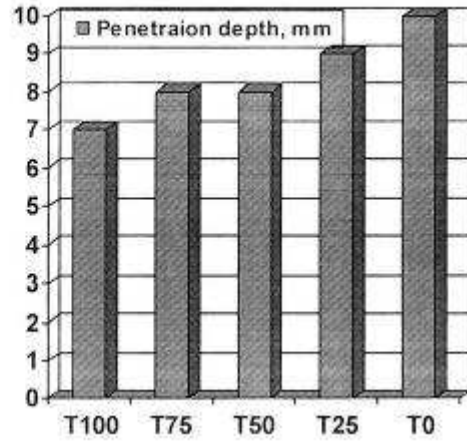


图 11 煤气化炉渣在砖中的渗透深度

抗渣油气化炉渣试验中，侵蚀和渗透均比较严重，如图 12 所示。在所有刚玉砖中，板状刚玉砖 T100 侵蚀和渗透深度均最低，且随着板状刚玉含量的增加，采用复合骨料的刚玉砖抗侵蚀性得以提高，如图 13 所示。侵蚀试验后，在渣层和过渡层形成了钙黄长石 ( $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ )， $\text{Ca}_2(\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3)$ ，少量的  $\text{CaO} \cdot \text{V}_2\text{O}_5$ ，富含 NiO 和  $\text{V}_2\text{O}_5$  的玻璃相，如图 14 所示。 $\text{V}_2\text{O}_5$  和 NiO 形成了低温液相，明显的增加了渣侵蚀。为了确定抗渗透性，采用 EDXA 分析了距工作面不同距离处的  $\text{SiO}_2$  含量。结果如图 15 所示，板状刚玉砖 T100 和 T75 渗透深度约 12mm，而纯电熔白刚玉砖在距工作面 15mm 处  $\text{SiO}_2$  含量仍较高。板状刚玉不但可以提高抗侵蚀性，也可提高抗渗透性能。高铬砖抗渣油气化炉渣的侵蚀和渗透能力仅略好于刚玉砖。就抗侵蚀而言，纯板状刚玉砖 T100 最好，能和高铬砖相媲美，可以取代高铬砖以保护环境。

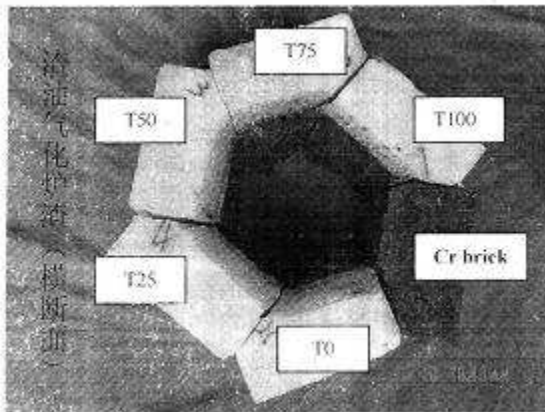


图 12 抗渣油气化炉渣试验后残砖

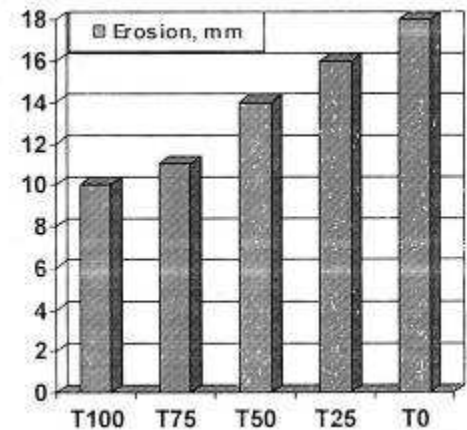


图 13 抗渣油气化炉渣试验后侵蚀深度

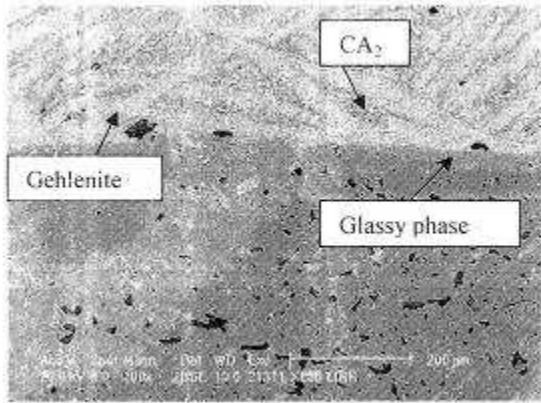


图 14 抗渣油气化炉试验后 T50 砖显微结构

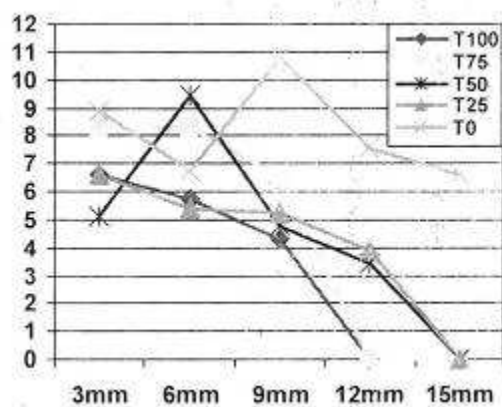


图 15 距工作面不同距离处 SiO<sub>2</sub> 含量

## 结论

对板状刚玉和电熔白刚玉在高纯刚玉砖的应用进行了详细的研究。结果表明，板状刚玉砖能够提高刚玉砖的性能，尤其是综合性能，总结如下，

- 含板状刚玉的刚玉砖具有较好的烧结活性，可以提高刚玉砖的致密程度；
- 含板状刚玉的刚玉砖体积密度高，显气孔率低；
- 纯板状刚玉的刚玉砖具有较高的常温耐压强度，常温抗折强度和高温抗折强度；
- 板状刚玉砖的耐磨性能最好；
- 含板状刚玉的刚玉砖抗煤气化炉渣和渣油渣侵蚀和渗透性能优于纯电熔白刚玉砖；
- 复合采用板状刚玉和电熔白刚玉作为骨料可提高刚玉砖的热震稳定性；
- 纯板状刚玉砖和纯电熔白刚玉砖抗蠕变性能优于采用二者复合作骨料的刚玉砖。

## 致谢

感谢中钢集团洛阳耐火材料研究院为完成该课题所作的辛勤工作。

## 参考文献

1. Richard C. Johnson, Michael S. Crowley, State of the Art Refractory Linings for Hydrogen Reforming Vessel, Proceedings of UNITECR' 05, p926-929
2. 胡宝玉, 用烧结刚玉研制再结合刚玉砖. 耐火材料, 1997, 31 (4) :214-217
3. K. S. Kwong, J. Bennet, C. Powell, The Improvement of Slagging Gasifier Refractories, Proceedings of UNITECR' 05, p949-953.