

铜冶炼炉用镁铝钛砖的研制

徐琳琳¹⁾ 王冲²⁾ 朱维忠²⁾ 任向阳¹⁾ 高峰²⁾ 王越¹⁾ 叶亚红^{1,3)} 袁林^{1,3)}

1) 河南瑞泰耐火材料科技有限公司 河南郑州 451100

2) 云南铜业股份有限公司 云南昆明 650102

3) 瑞泰科技股份有限公司 北京 100024

摘要:以电熔尖晶石(4~1 mm)、电熔镁砂(<4、<0.088 mm)及烧结镁砂(4~2、<2 mm)为主要原料,加入 α - Al_2O_3 细粉、锐钛矿型 TiO_2 细粉,采用无机复合结合剂制成混合物料,经630 t摩擦压砖机将物料压制成230 mm×115 mm×65 mm的标砖,干燥24 h后,经1600℃高温烧制成镁铝钛砖,检测镁铝钛试验砖的体积密度、显气孔率及抗热震性,同时与镁铬砖及镁铝铬砖进行抗铜渣静态坩埚对比试验,并利用XRD、SEM观察分析烧后镁铝钛砖的相组成和显微结构。结果表明: TiO_2 细粉加入质量分数为2%的镁铝钛砖中, TiO_2 与方镁石反应生成 Mg_2TiO_4 尖晶石,随着 Mg_2TiO_4 被 MgAl_2O_4 吸收、固溶,形成新型方镁石-尖晶石-氧化钛硅酸盐系统的复相结构,改善了材料的结构,使其具有良好的烧结性和抗热震性;且镁铝钛砖的抗铜渣侵蚀性与镁铬砖的相当,有可能成为铜冶炼炉用环境友好型耐火材料。

关键词: 镁铝钛砖; 铜冶炼炉; 抗铜渣侵蚀; 无铬耐火材料

中图分类号: TQ175.7

文献标识码: A

文章编号: 1001-1935(2012)05-0347-03

镁铬系耐火材料具有高强度和良好的抗侵蚀性,曾广泛用于钢铁工业的平炉、转炉、电炉等关键部位,至今,在钢铁、有色冶炼仍沿用着镁铬系材料,如有色金属冶炼炉包括引进设备中的闪速炉(从炉底沉淀池至炉顶)、诺兰达炉、艾萨炉等,其内衬的砌筑都较大比例地使用镁铬质材料。但镁铬材料抗热震性较差,使用后 Cr^{6+} 离子的污染严重,且我国铬铁矿资源贫乏。因此,加速开发、研制及应用碱性无铬耐火材料刻不容缓。

有研究表明:氧化镁-尖晶石耐火材料中加入 TiO_2 添加剂能够改善其抗热震性^[1]。因此,针对有色铜冶炼炉用耐火材料,本试验中主要通过引入 TiO_2 细粉和 α - Al_2O_3 细粉进行无铬化耐火材料的研制试验。

1 试验

1.1 主要原料

以电熔尖晶石(4~1 mm)、电熔镁砂(<4、<0.088 mm)及烧结镁砂(4~2、<2 mm)为主要原料,同时引入锐钛矿型 TiO_2 细粉(≤ 0.045 mm)和 α - Al_2O_3 细粉(≤ 0.045 mm),原料的理化指标见表1。

表1 主要原料的理化性能

Table 1 Chemical compositions and physical properties of main starting materials

原料	化学组成(w)/%						体积密度/ (g·cm ⁻³)
	MgO	SiO ₂	CaO	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	TiO ₂	
电熔镁砂	97.55	1.19	1.08	0.60	0.22		3.48
烧结镁砂	95.12	2.22	1.19	0.76	0.38		3.28
电熔尖晶石	50.2	1.8		1.5	46.6		3.30
α - Al_2O_3 粉		0.08		0.04	99.04		
TiO_2 粉						99.1	

1.2 镁铝钛砖的制备

镁铝钛砖的配料组成见表2。

表2 镁铝钛砖的配料组成

Table 2 Formulations of test bricks

原料	w/%				
	M1	M2	M3	M4	
烧结镁砂	4~2 mm	25	25	25	25
	<2 mm	25	25	25	25
电熔镁砂	<4 mm	50	49.5	49	48
	<0.088 mm	50	49.5	49	48
电熔尖晶石(4~1 mm)	16	16	16	16	
TiO_2 粉(≤ 0.045 mm)	1.0	1.5	2.0	3.0	
α - Al_2O_3 粉(≤ 0.045 mm)	3	3	3	3	
添加剂(<0.088 mm)	5	5	5	5	
结合剂(外加)	2.5~3.0	2.5~3.0	2.5~3.0	2.5~3.0	

* 徐琳琳:女,1989年生,本科,助理工程师。

E-mail: xll_0221@126.com

收稿日期:2012-03-30

编辑:周丽红

按表2配料,采用无机复合结合剂,将称量好的原料经过混练,630 t 压力机机压成 230 mm × 115 mm × 65 mm 的标砖,砖坯体积密度为 3.0 g · cm⁻³,干燥后经 110 m 天然气高温隧道窑 1 600 °C 保温 6 h 烧成。

1.3 测试方法

采用 GB/T 2997—2000 (2004) 测试镁铝钛砖的体积密度和显气孔率;采用 YB/T 376.1—1995 测定抗热震性;采用静态坩埚法进行镁铝钛砖与本公司产镁铬砖及镁铝铬砖的抗铜渣侵蚀对比试验,铜渣加入量为 50 g,其化学组成(w)为:FeO 45.78%,SiO₂ 27.84%,CuO 14.07%,CaO 0.41%;经 1 400 °C 保温 6 h 烧后观察坩埚的剖面,并对侵蚀坩埚进行测量并计算渗透或侵蚀面积;利用 XRD、SEM 分析烧后镁铝钛砖的相组成和显微结构。

2 结果与讨论

2.1 TiO₂ 细粉加入量对镁铝钛砖性能的影响

图1和图2分别示出了不同 TiO₂ 细粉加入量镁铝钛砖的体积密度、显气孔率和抗热震性。从图1、图2中可看出,随着 TiO₂ 含量的增多,体积密度逐渐增大,显气孔率逐渐降低,抗热震性逐渐提高。当 TiO₂ 细粉加入质量分数为 2% 时,镁铝钛砖 M3 的烧结性能最好,抗热震次数也在 18 次左右。说明在富镁尖晶石中加入适量的 TiO₂ 细粉起烧结助剂的作用,使得材料的烧结温度降低,形成许多封闭的微孔结构(见图3),改善了材料的抗热震性。

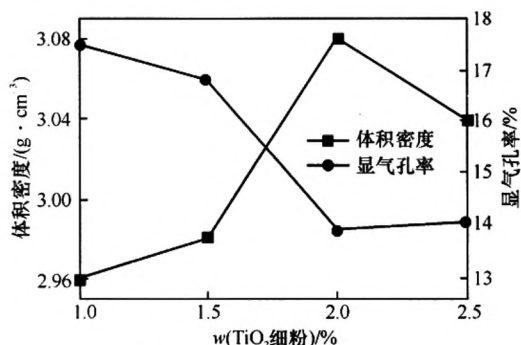


图1 不同 TiO₂ 细粉加入量镁铝钛砖的体积密度和显气孔率
Fig.1 Bulk density and apparent porosity of test bricks with different TiO₂ powder additions

由图3还可看出,材料的整体结构较为致密,且气孔多为闭口圆孔。由于 TiO₂ 的加入,增大了液相和固相的润湿角,提高了固相的直接结合率。通过 XRD 图谱(见图4)可看出,材料中形成了以方镁石为主晶相,尖晶石固溶体为次晶相,并含有少量高熔点

钛酸钙,微量硅酸盐相的新型方镁石-尖晶石-氧化钛硅酸盐系统的复相结构。

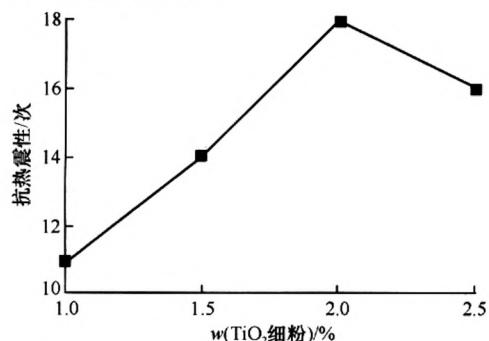


图2 不同 TiO₂ 细粉加入量镁铝钛砖的抗热震性(1 100 °C, 水冷)
Fig.2 Thermal shock resistance of test bricks with different TiO₂ powder additions (1 100 °C, water cooling)

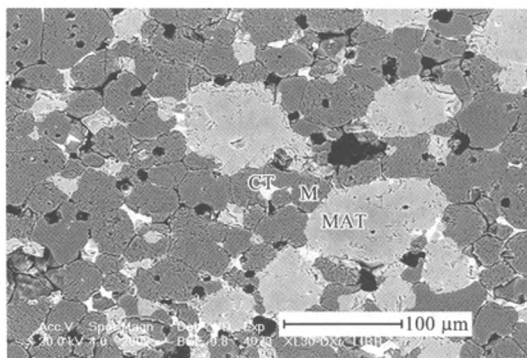


图3 镁铝钛砖 M3 在 1 600 °C 6 h 烧后的 SEM 照片
Fig.3 SEM photograph of test brick M3 fired at 1 600 °C for 6 h

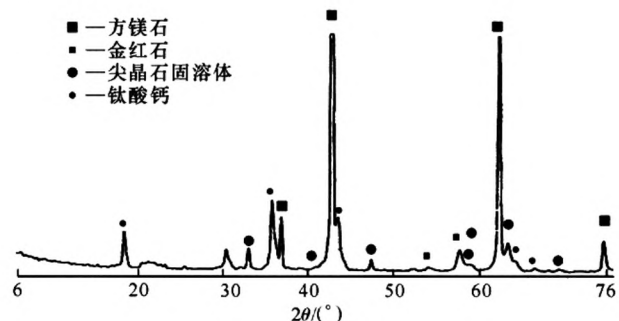


图4 镁铝钛砖 M3 的 XRD 图谱
Fig.4 XRD pattern of test brick M3

由 MgO-Al₂O₃-TiO₂ 系相图^[2]可知,TiO₂ 在一定温度下可与尖晶石生成 Mg₄Al₂Ti₉O₂₅ 固溶体。由于 TiO₂ 对 MgAl₂O₄ 的固溶作用,TiO₂ 促进富镁尖晶石烧结致密化的效果比 V₂O₅、Cr₂O₃、B₂O₃、AlF₃、Y₂O₃ 等添加物的好。TiO₂ 的固溶与 Al₂O₃ 从尖晶石结构中的脱溶,使 Ti⁴⁺ 占据在尖晶石晶格中 Al³⁺ 的位置上导致空位的产生,促进了原子的扩散和物质的迁移,有利于镁铝尖晶石的致密化^[2]。

2.2 抗渣侵蚀性

1 400 °C 保温 6 h 抗铜渣侵蚀对比试验后的坩埚

测量结果见表3。

表3 抗侵蚀试验结果
Table 3 Corrosion results of test bricks

试样编号	侵蚀深度/mm			最大侵蚀深度/mm	渣柱高度/mm	渗透面积/cm ²
	侧壁	底部	底角 对角线			
镁铝钛砖	4.7	4.3	7.5	26	4.5	4.04
镁铬砖	5.1	4	7	22	6	5.67
镁铝铬砖	6.8	9	11	28	5	9.0

由表3可以看出:渗透面积由小到大分别为镁铝钛砖 M3、镁铬砖、镁铝铬砖。这可能是 TiO₂ 与 MgAl₂O₄ 反应形成 Mg_xAl_{2(1-x)}Ti_(1+x)O₅ 固溶体^[3],同时 TiO₂ 与 MgO 反应形成 Mg₂TiO₄ 尖晶石(熔点1 730 ℃),Mg₂TiO₄ 尖晶石与 MgAl₂O₄ 尖晶石(熔点 2 135 ℃)在高温下固溶,温度降低时其互溶度降低,析出二次尖晶石,填充了气孔,减少了铜渣侵蚀的通道。因此,含 TiO₂ 的镁铝尖晶石砖在使用中于 FeO-SiO₂ 渣界面处形成保护层,堵塞渣渗入的通道,减少熔渣的侵入深度,从而减少结构剥落。

3 结论

(1)TiO₂ 能有效促使镁铝钛制品在较低温度下烧结,加入 TiO₂ 质量分数为 2% 的镁铝钛砖烧结性能和抗热震性较好。

(2) 在镁铝钛砖中,TiO₂ 与方镁石反应生成 Mg₂TiO₄ 尖晶石,从而与 MgAl₂O₄ 形成固溶体,随着 Mg₂TiO₄ 被 MgAl₂O₄ 吸收、固溶,形成新型的方镁石-尖晶石-氧化钛硅酸盐系统的复相结构,改善了材料的结构。

(3) 镁铝钛砖的抗铜渣侵蚀性与镁铬砖的相当。

参考文献

- [1] 邹明,蒋明学,李勇,等. TiO₂ 含量对镁铝钛耐火材料烧结及显微结构的影响[J]. 耐火材料,2007,41(6):409-412.
- [2] 张智慧,李楠. TiO₂ 加入量对富铝尖晶石烧结性能的影响[J]. 耐火材料,2005,39(1):56-58.
- [3] 王守权,译. 添加氧化钛的尖晶石烧结构状[J]. 国外耐火材料,2000(3):55-59.

Research on magnesia alumina titania brick for copper smelting furnace/Xu Linlin, Wang Chong, Zhu Weizhong, Ren Xiangyang, Gao Feng, Wang Yue, Ye Yahong, Yuan Lin//Naihuo Cailiao. - 2012, 46(5):347

Abstract: The magnesia alumina titania brick with dimensions of 230 mm × 115 mm × 65 mm was prepared using fused spinel (4-1 mm), fused magnesia (<4 and <0.088 mm) and sintered magnesia (4-2 and <2 mm) as main starting materials, adding α-Al₂O₃ fines, anatase type TiO₂ fines and inorganic complex binder, shaping with a 630 t friction press, drying for 24 h and firing at 1 600 ℃. The bulk density, apparent porosity and thermal shock resistance of the brick were determined. The copper slag resistance of the developed brick was compared with that of magnesia chrome brick and magnesia-alumina-chrome brick by static crucible method. The phase composition and microstructure of the brick were observed by XRD and SEM. The results show that for the magnesia alumina titania brick with 2 mass% TiO₂, TiO₂ reacts with periclase forming Mg₂TiO₄ spinel, and a new periclase-spinel-titanium silicate system complex phase structure is formed with absorption and solid solution of Mg₂TiO₄ by Mg₂Al₂O₄, improving the structure, sintering ability and thermal shock resistance of the brick. The magnesia alumina titania brick has the same copper slag corrosion resistance as magnesia chrome brick, and is possible to be used as an environmental protection refractory for copper smelting furnace.

Key words: magnesia alumina titania brick; copper smelting furnace; corrosion resistance to copper slag; chrome-free refractories

First author's address: Henan Ruitai Refractory Materials Technology Co., Ltd., Zhengzhou 451100, Henan, China

铜冶炼炉用镁铝钛砖的研制

作者: [徐琳琳](#), [王冲](#), [朱维忠](#), [任向阳](#), [高峰](#), [王越](#), [叶亚红](#), [袁林](#), [Xu Linlin](#), [Wang Chong](#),
[Zhu Weizhong](#), [Ren Xiangyang](#), [Gao Feng](#), [Wang Yue](#), [Ye Yahong](#), [Yuan Lin](#)

作者单位: [徐琳琳, 任向阳, 王越, Xu Linlin, Ren Xiangyang, Wang Yue \(河南瑞泰耐火材料科技有限公司 河南郑州 451100\)](#), [王冲, 朱维忠, 高峰, Wang Chong, Zhu Weizhong, Gao Feng \(云南铜业股份有限公司 云南昆明 650102\)](#), [叶亚红, 袁林, Ye Yahong, Yuan Lin \(河南瑞泰耐火材料科技有限公司 河南郑州451100; 瑞泰科技股份有限公司 北京100024\)](#)

刊名: [耐火材料](#) **ISTIC PKU**

英文刊名: [Refractories](#)

年, 卷(期): 2012, 46(5)

本文链接: http://d.g.wanfangdata.com.cn/Periodical_nhc1201205008.aspx