

对再生镁碳砖制备过程中碳化铝的研究

宋 薇¹⁾ 张国栋¹⁾ 罗旭东¹⁾ 刘海啸²⁾

(1. 辽宁科技大学高温材料与镁资源工程学院, 鞍山 114051;

2. 辽宁科技大学材料与冶金工程学院, 鞍山 114051)

摘 要: 针对在镁碳砖或再生镁碳砖制备过程中被公认为有害物质的碳化铝进行了研究。在所研究的热处理温度范围内, 确定了碳化铝的形成机理。在实验中研究了热处理温度和石墨加入量对碳化铝(Al_4C_3)形成的影响。

关键词: 镁碳砖; 金属铝粉; 石墨; 碳化铝

中图分类号: TQ175.12 **文献标识码:** A **文章编号:** 1673-7792 (2014) 01-0020-04

Research on aluminium carbide in preparation of regenerated magnesia

Song Wei¹⁾ Zhang Guodong¹⁾ Luo Xudong¹⁾ Liu Haixiao²⁾

(1. College of High-Temperature Material and Magnesium Resource Engineering of Liaoning University of Science and Technology, Anshan 114051, China;

2. School of Materials and Metallurgy, University of Science and Technology Liaoning, Anshan 114051, China)

Abstract: This paper studies the aluminium carbide, a recognized harmful substance formed in preparation of magnesia carbon bricks or regenerated magnesia carbon bricks. The formation mechanism of aluminium carbide is determined within the range of thermal treated temperatures. The paper also studies the effects of thermal treated temperatures and graphite additions on the formation of aluminium carbide(Al_4C_3).

Key words: Magnesia carbon bricks; Aluminum powder; Graphite; Aluminium carbide

1 引言

由 Al-C 二元相图(图 1)看出,在铝这一侧,与 Al 平衡的相为 Al_4C_3 ,它在熔融铝中的溶解度在 1 300~1 500℃下低于 0.05%,而在 1 000~1 100℃下几乎为零。 Al_4C_3 属于六方晶系,理论密度为 $2.36\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 。

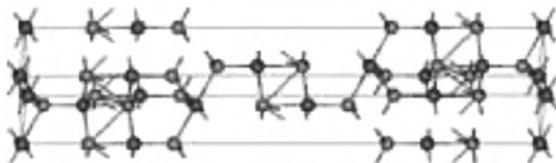


图 1 碳化铝晶体结构图

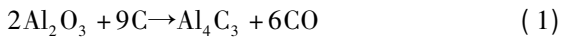
添加 Al 的含碳耐火材料热处理后极易水化,并产生龟裂。近年来,随着炼钢技术的发展,要求耐火材料要具有优良的抗热震性、抗炉渣渗透性和抗熔损性。含碳耐火材料虽然具有上述特点,但其缺点是碳易氧化和强度偏低。为了解决上述问题,在含碳耐火材料中加入了金属 Al、Mg 等金属粉。但是这些添加剂,尤其是 Al 由于在烧成中形成极易水化的 Al_4C_3 ,因此,在存放和使用中易出现龟裂和粉化,从而使制品报废或使用寿命大大降低,这些缺点受到了极大的重视。

某些学者研究了利用煤系铝矾土制取碳化铝的方法,利用自然界中的铝矾土经烧结后矾土脱去结晶水并使 $\alpha-Al_2O_3$ 转变为 $\gamma-Al_2O_3$, $\gamma-Al_2O_3$ 再与

收稿日期: 2013-07-10

作者简介: 宋 薇 (1983-), 女, 研究生

碳(无烟煤或焦炭)在电炉中共熔反应生成碳化铝,其反应过程为:



当所用原料碳和氧化铝的纯度比较高时,反应温度大致在 2 100℃ 左右。本次实验在相关文献研究工作基础上,以金属铝和石墨为原料,通过固相反应合成出 Al_4C_3 ,研究了不同温度制度和不同石墨含量对 Al_4C_3 固相反应程度的影响。

2 实验

2.1 原料

实验所用原料为金属 Al 粉、抗氧化性优良天然鳞片状石墨和 5% 浓度聚乙烯醇。

2.2 试样制备

将金属铝粉(Al)和石墨(C)按表 1 配比称量后,在玛瑙研钵中混匀,以聚乙烯醇(浓度为 5%)为结合剂。将 2g 上述混合物放入 FW-4A 型粉末压片机中,成型尺寸为 $\Phi 13\text{mm} \times 2\text{mm}$,成型压力为 100MPa,成型后试样于 110℃ 下干燥 12h。然后将片状试样在高温匣钵中进行埋炭处理,置于以硅钼棒为发热体的箱式电炉中,以 $3^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 的速度升温至 400~1 200℃,保温 2h。烧后试样自然冷却至室温。

表 1 试样配比

原料	含量 / %			
金属 Al	40	30	20	10
石墨	60	70	80	90
5% 聚乙烯醇(外加)	5	5	5	5

2.3 表征

用 X 射线衍射仪分析试样的矿物相。用日本电子 JSM6480LV 型 SEM 扫描电镜分析试样的显微结构。

3 结果与分析

3.1 温度对 Al_4C_3 形成的影响

图 2 所示为 C:Al = 4:1 的混合物在 800℃ 和 1 200℃ 加热 2h 后所得产物的 XRD 图谱。可以看出,经不同温度处理后的试样中均有碳化铝生成,此外还有未反应的 Al 和石墨相;随加热温度的提高,生成物中 Al_4C_3 所占比例有减小趋势,可见提高加热温度并没有促进 Al 和 C 生成 Al_4C_3 的反应。

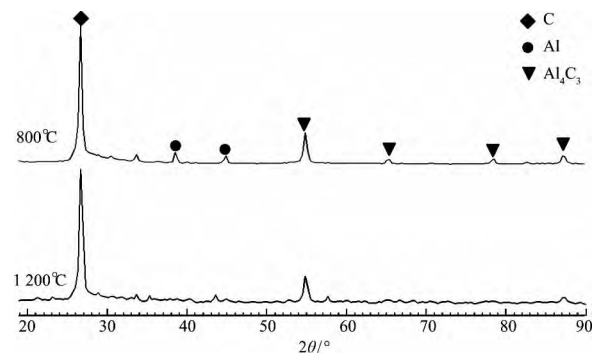


图 2 试样经不同温度热处理后的 XRD 图谱

添加金属铝粉的试样在不同温度热处理后呈现出明显不同的显微结构。由图 3 可以看出:加热前混合物的形态是 Al 小颗粒包裹在石墨大颗粒的表面;800℃ 保温 2h 后,液态 Al “流入”石墨间隙,将石墨晶体整体包围,生成物 Al_4C_3 便在被包围的位置形成,成环状,并随着石墨加入量的增多,环状范围逐渐扩大,将整个鳞片状石墨包围。与图 3 相比较而言,图 4 中的 Al_4C_3 的环状部分比较混浊,而且并没有随着石墨加入量的增多成片状增长。图 5 所示为 1 200℃ 时保温 2h 后生成物中有较多的环状物存在,从图中看到有非常多的亮点,应该是反应不充分的金属 Al。并且随着石墨含量的增多,环状区域有增大但不够明显,说明 Al_4C_3 的生成没有因为温度的提高而增加。结合图 2 中 XRD 分析结果,推测片状较黑部分应为未反应的石墨。

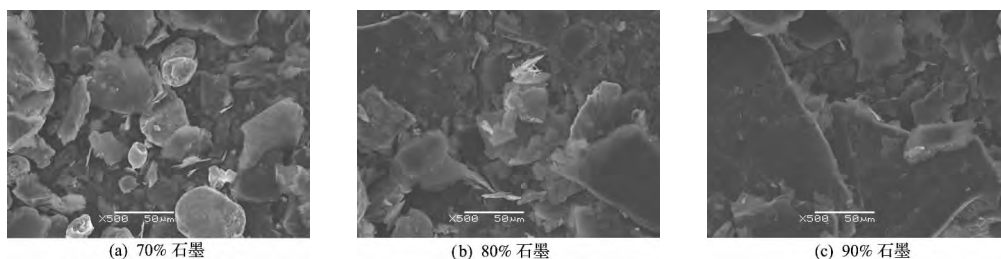


图 3 分别加入 70%、80% 和 90% 石墨,经 800℃ 热处理后的碳化铝试样的显微结构

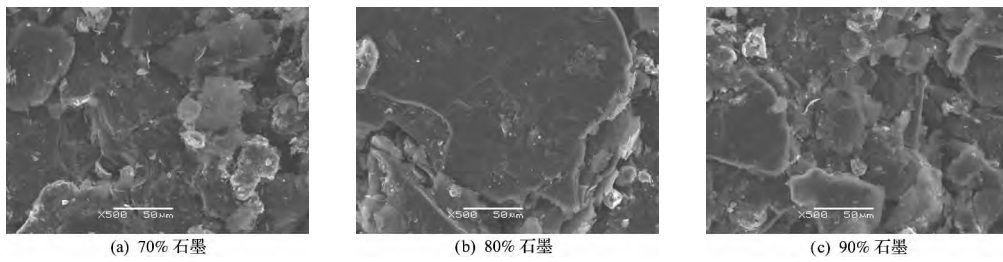


图4 分别加入70%、80%和90%石墨,经1000℃热处理后的碳化铝试样的显微结构

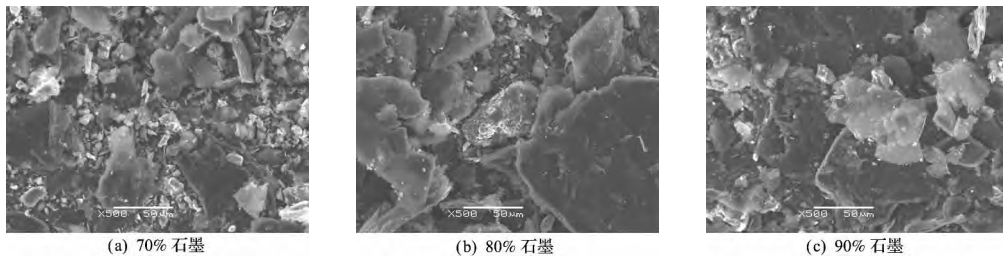


图5 分别加入70%、80%和90%石墨,经1200℃热处理后的碳化铝试样的显微结构

3.2 石墨加入量对 Al₄C₃ 形成的影响

不同石墨加入量的试样经 800℃ 热处理后的 XRD 图谱如图 6 所示。以 800℃ 的烧成温度为例,从图 6 可以看出以石墨和金属铝为原料制备的试样经过烧成后可以清晰看到有碳化铝相在 (110) 晶面的特征峰,反应生成物中有大量的 Al₄C₃ 和极少量

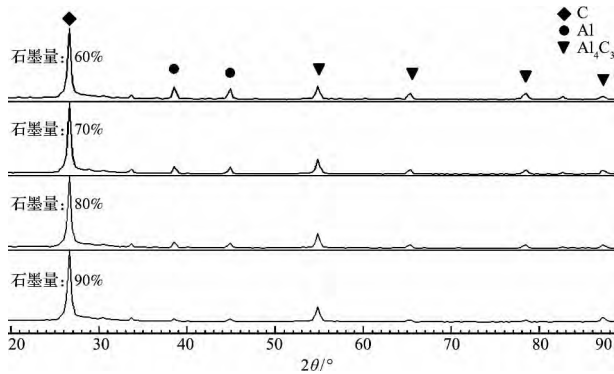


图6 不同石墨加入量的试样经800℃烧成后的XRD图谱

的 C 和 Al。图中碳化铝特征峰以 (110) 晶面最为显著。

在图 7 中可以清晰地看出 800℃ 时石墨加入量为 80% 较加入量为 70% 时,反应区的颜色明亮,表明石墨与金属铝的反应更加充分,说明碳化铝的生成随石墨加入量的增多呈逐渐增加趋势。

按表 1 的配比,在埋炭条件下试样于 200~1200℃ 加热,保温 2h,结合衍射结果,从图 8 可以看出,随着试样中石墨加入量的增加,各温度下生成物中 Al₄C₃ 含量都逐渐增加,说明随着石墨加入量的增多促进了 Al₄C₃ 的形成。当温度达到 800℃ 时,Al₄C₃ 的衍射峰强度最高,说明 800℃ 为形成 Al₄C₃ 的最佳温度。但随着温度逐渐升高,碳化铝的特征峰值就越小,这表明碳化铝的形成越来越困难,说明温度的升高对 Al₄C₃ 的形成起到阻碍作用,这和热力学计算得到的结果正好吻合。

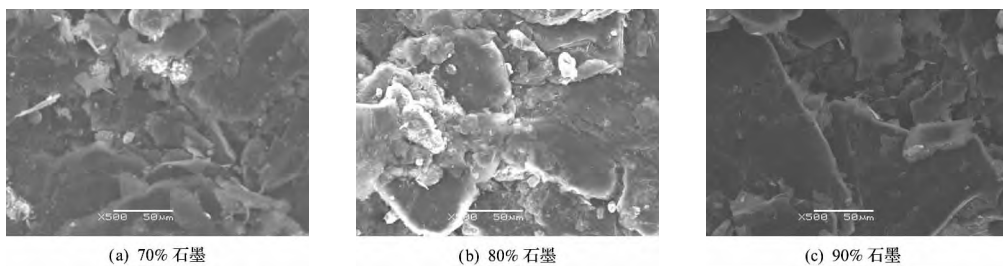


图7 经800℃热处理后的碳化铝试样的显微结构

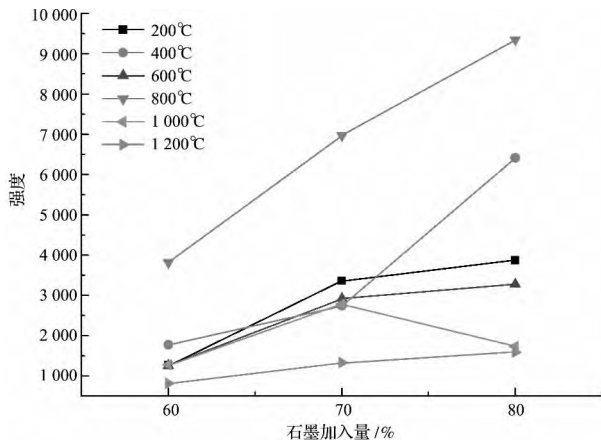


图8 不同热处理温度下碳化铝在(110)晶面的衍射峰强度

4 结论

1) 添加金属铝粉的铝碳材料在热处理过程中不可避免地产生 Al_4C_3 , 但随着热处理温度的提高, 阻碍了 Al_4C_3 的形成, 其中 $800^\circ C$ 为 Al_4C_3 形成的最佳温度。

2) 温度不同, 热处理后材料的显微结构也明显不同, $800^\circ C$ 时, Al_4C_3 的环状区域十分明显, 且边缘清晰, 但随着温度的提高, Al_4C_3 的形状越来越不规则, 且边缘混浊。

3) 随着石墨加入量的增加, Al_4C_3 的形成量也越多。

李连洲 编辑

(上接第19页)

电能, 整流/回馈柜装置能将其发出的电能送回电网, 使得电能的消耗大大减少, 经济性能非常突出。另外还采用了自耦变压器, 它有以下优点: 即使在发电状态下工作仍有最大的电机转矩; 当供电系统较弱或电压发生瞬时跌落时仍有高度可用性。

改进后的控制系统比原控制系统能力更加强大, 能在较短时间达到规定的力矩、转矩输出, 另外更加经济可靠。

3.4 耐火材料选型的设计优化

外方在耐火材料的设计选型时没有考虑中国国情, 投资过大, 为减少工程投资, 结合柳钢原料、燃料及生产工艺的实际情况, 对筑炉设计作了重大改进, 采用国产耐火材料, 以节省投资, 将原外方设计的高档镁砖改用高铝砖, 同时对高铝砖和黏土砖理化指标进行优化调整; 调整部分工作层砖型; 调整隔热材料规格指标等。通过采取以上措施, 3#麦尔兹窑耐火材料的投资费用降低约150万元, 达到节约工程投资的目的, 同时不影响麦尔兹窑的生产。

4 结论

1) 国内同类型窑也发生类似的悬挂缸浇注料脱落事件, 主要原因是外方的设计存在缺陷。以吊挂砖为主, 锚固筋为辅, 悬挂缸浇注料采用全莫来石钢纤维浇注料, 替代进口刚玉浇注料, 既满足工艺要求, 又降低了工程投资。

2) 圆筒筛的改造, 既节约了投资, 又提高圆筒筛的筛分能力, 满足设计要求。

3) 整流/回馈单元在烟气除尘器电机变速的应用, 控制系统比原控制系统能力更加强大, 能在较短时间达到规定的力矩、转矩输出, 同时更加节能、经济环保。

4) 耐火材料选型的设计优化, 耐材投资费用降低约150万元, 达到节约工程投资的目的。

5) 柳钢3#麦尔兹窑于2010年9月12日点火烘炉, 9月18日即生产出合格的冶金石灰, CaO 含量平均为92.47%, 活性度平均为389mL。2011年年产优质冶金石灰达19万t。实践证明, 柳钢3#麦尔兹窑的设计优化是科学合理的。

李连洲 编辑

征 订 启 事

《耐火与石灰》编辑部 现存有2007~2013年《耐火与石灰》期刊合订本, 每套40元, 欢迎订购。