

红柱石矽线石矿物陶瓷蓄热材料的性能

王雪松, 李朝祥, 樊远, 黄若诚

(安徽工业大学冶金与资源学院, 安徽 马鞍山 243002)

摘要:根据蓄热式加热炉的生产实际,通过比较蓄热材料中各种矿物组成的性质差异,选择了红柱石、矽线石为骨料,配加 α - Al_2O_3 、镁砂,经过合适的成型和烧结工艺,制作成蓄热陶瓷球。用水骤冷实验法测试不同配方制作的陶瓷球在高温下的抗热震性能和用坩埚法测试陶瓷球抗 Fe_2O_3 、 FeO 渣侵蚀性能。结果表明:以红柱石为骨料,适当添加 α - Al_2O_3 的蓄热球抗热震性能较好,急冷急热次数平均达到20次;以矽线石为骨料,适当添加镁砂粉的蓄热球抗渣性能较好。

关键词:陶瓷球; 红柱石; 矽线石; 抗热震性; 抗渣性

中图分类号: TB34 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-6532(2006)02-0021-05

蓄热式加热炉是近年来发展起来的一种新式加热炉,由于蓄热式加热炉节能效果特别显著,可达20%~50%,而且可以显著减少 CO_2 和 NO_x 的排放,因此这类加热炉受到了冶金行业的极大重视。与一般的加热炉相比,蓄热式加热炉的燃烧方式、换

热方式、换热介质等方面都发生了重大变化,炉型结构也因此发生了变化。根据蓄热式加热炉的结构特点,需要开发新的耐火材料,以满足蓄热式加热炉炉膛内通道较多、结构复杂、施工困难、烘烤困难的特点^[1-3]。

[5] O. Abollino, M. Aceto, M. Malandrino, C. Sarzanini, E. Mentasti. Adsorption of heavy metals on Na-montmorillonite. Effect of pH and organic substances [J]. Water Research, 2003, 37: 1619 ~ 1627.

[6] 朱利中, 戚群, 沈学优, 沈小强, 胡建中. 有机膨润土吸附苯胺的性能及其在水处理中的应用[J]. 环境污染与防治, 1994(12).

[7] 朱利中, 李益民, 张建英, 王珏. 有机膨润土吸附水中萘

胺、萘酚的性能及其应用[J]. 环境科学学报, 1997, 17(4): 445 ~ 449.

[8] 王凯雄. 水化学[M]. 北京: 化学工业出版社, 2001.

[9] 陈林, 谭欣, 马红钦, 赵林. 膨润土的改性及对重金属离子吸附研究进展[J]. 现代化工, 2002, 22: 88 ~ 90.

[10] 杭瑚, 胡博路, 马兵, 赵小凡, 余季金. 膨润土吸附一絮凝法处理污水中的重金属离子[J]. 环境科学研究, 1994(1).

Adsorption of Heavy Metal Ions in Water with Xinjiang Organobentonite

JIA Jin-xia, LI Ling, ZHEN Wei-jun, LI Zhen-jiang, PANG Gui-ling
(Xinjiang University, Urumqi, Xinjiang, China)

Abstract: In this paper, the adsorption effect and optimum condition for adsorption of heavy metal ions in water with Xinjiang local bentonite and organobentonite were studied, the influence of heavy metal ion concentration in water, organobentonite particle size and adsorption number of times on the adsorption effect was examined. It was shown that the effect of adsorbing heavy metal ions from water with organobentonite was obviously compared to bentonite. The effect of the pH value of solution on the adsorption was maximal, the influence of organobentonite particle size was less than that of bentonite, the logarithm adsorption isotherm of organobentonite was almost in line with heavy metal ion concentration in water. The adsorption isotherm was in accord with Freundlich equation.

Key words: Bentonite; Organobentonite; Adsorption; Heavy metal ion

收稿日期: 2005-07-19

作者简介: 王雪松(1966-), 男, 副教授, 主要从事冶金耐火材料的研究。

自蓄热式热交换技术在国内广泛应用以后,这一技术显著的优点和节能效果受到企业的青睐和认可。随着应用范围的扩大,该技术在应用中存在的问题也日益暴露出来,尤其是陶瓷蓄热材料的性能满足不了工业上长期稳定的生产要求,给加热炉的作业率和生产率的提高带来很大麻烦。造成这一问题的症结主要是许多陶瓷蓄热材料的生产厂家,没有从蓄热式热交换技术的性能要求和蓄热体的工作环境进行有针对性地开发研究,所生产的蓄热体材料要么在蓄热性能上满足不了要求,要么在抗热震稳定性和抗渣性上满足不了工业生产的长期要求^[4,5]。根据部分生产厂家的生产记录显示,目前所用的陶瓷蓄热材料在应用中遇到的最大障碍是陶瓷蓄热体材料的破裂和板结,使用寿命极短。论其主要原因,一是抗热震稳定性不好;另一方面是抗渣性不好。两方面的原因最终造成蓄热体的寿命不长,甚至很短,导致设备不能正常连续生产,生产率降低,原材料等方面造成巨大浪费^[6-8]。

1 实 验

1.1 原料及试样制备

通过比较蓄热材料中各种矿物组成的性质差异,选择红柱石、硅线石为骨料配加 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、镁砂(MgO),烧磁石起降低烧结温度作用,二号土作为黏结剂。试样先研磨,按表1原料配比进行混合,在圆盘造球机内造球,球的直径在15mm左右。将造好的小球自然风干后,在箱式硅钼棒炉内1400℃烧成。原料配比见表1。

1.2 测试方法

用水骤冷实验法测试不同配方制作的陶瓷球在高温下的抗热震性能,将已经烧结的陶瓷球在炉温为1100℃时放入箱式高温电阻炉内,保温10min,然后取出,并迅速将陶瓷球放入流动的冷水中(水温为室温)3~4min,观察陶瓷小球急冷后出现裂纹和破碎的情况。如果陶瓷球破裂,则记录下来,将未破

表1 原料配比/wt%

样号	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	镁砂	红柱石	硅线石	烧磁石	二号土
1			90		5	5
2	10		80		5	5
3	20		70		5	5
4	35		55		5	5
5	50		40		5	5
6	65		25	9	5	5
7		15	75		5	5
8		30	60		5	5
9		45	45		5	5
10		60	30		5	5
11		75	15		5	5
12				90	5	5
13	10			80	5	5
14	20			70	5	5
15		40		50	5	5
16		50		40	5	5
17		60		30	5	5

裂的陶瓷小球再放入炉中进行加热到1100℃,保温10min。重复此热震过程,直到陶瓷小球全部开裂为止。记录急冷急热的次数。

抗渣性实验用坩埚法测试陶瓷球抗 Fe_2O_3 渣以及抗FeO渣的性能,将陶瓷球放入刚玉坩锅中,加入 Fe_2O_3 和焦炭的混合粉末(Fe_2O_3 与焦炭按6:1混合,以使 Fe_2O_3 与焦炭反应产生FeO),直至样品被完全浸没并适当夯实。将刚玉坩锅放入箱式高温电阻炉中加热升温,在温度为1400℃时保温1h后,取出坩锅,并将小球取出,保存放好。用数码相机拍摄陶瓷球表面的受侵蚀情况,然后把侵蚀的陶瓷球锯开,观察其内部(剖面)受侵蚀的情况。

2 实验结果及讨论

2.1 不同原料配比对抗热震性能的影响

抗热震性能测试结果见表2。

1号配料中红柱石占90%,抗热震性非常好,达

表2 抗热震性能测试结果

样号	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17
次数	>30	22	19	9	3	1	27	23	8	4	3	20	19	18	5	4	5

到了30次以上。2~6号是红柱石配加 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$,红柱石与 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的比例依序递减,其抗热震性随

着红柱石配比的减少而降低。由此可见,纯红柱石的抗热震性能是比较好的。7~11号是红柱石配加

镁砂,红柱石与镁砂的比例依序递减,随着红柱石的量逐渐减少,镁砂粉的量逐渐增加,其抗热震性能基本上是逐渐降低的。可见镁砂粉的加入是抗热震性降低的主要原因。

红柱石是中等含铝的铝硅酸盐耐火材料,耐高温。红柱石在常压下加热至 1350℃ 以后,开始转化成与原晶体平行的针状莫来石。莫来石晶体是铝硅酸盐在高温作用下唯一稳定的形式,其理论转化率为 87.64%。红柱石在加热转化成莫来石的过程中,可以形成良好的莫来石网络,体积膨胀约 4%。这是一种不可逆的晶体转化,一经转化,则具有更高的耐火性能,耐火度可达 1800℃ 以上,且耐骤冷骤热。

12~14 号是砂线石配加 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$,砂线石与 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的比例依序递减,在 1100℃ 时急冷急热次数平均达到 19 次。砂线石的荷重软化温度高,气孔率低,热震性能好,耐磨性能好。在 1545℃ 时分解为莫来石,不溶解于各种酸或碱。试样在烧结时所用的温度是 1400℃,并没有达到硅线石分解的温度。因此,这一组试样中的主要成分没有改变,还是砂线石。砂线石本身的热震性能就比较好,而 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 是中性体,对抗热震性能的影响不是十分明显。

15~17 号是砂线石配加镁砂,砂线石与镁砂的比例依序递减,抗热震性能普遍较差,急冷急热次数平均只有 4 次左右,与上组相比,抗热震性能差异极大。主要原因在于所配料镁砂粉与 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 性质的不同。 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 化学性质稳定,是中性体,因此对硅线石本身较好的抗热震性能没有多大的影响,而镁砂的主要成分是 MgO , MgO 抗热震性不佳,直接导致了试样抗热震性能的降低。

2.2 不同原料配比对抗渣性能的影响

试样剖面侵蚀情况见图 1~8。

1~6 号:从 1 号球已被侵蚀了一大部分的情况来看,说明纯的红柱石的抗渣性能不好。虽然红柱石在常压下加热至 1350℃ 以后,转化成与原晶体平行的针状莫来石,可以形成良好的莫来石网络,具有更高的耐火性能,耐火度可达 1800℃ 以上,且耐骤冷骤热、机械强度大、抗热冲击力强、荷重转化点高等优点,但是它的抗 Fe_2O_3 、 FeO 性能不好。2 号球的抗渣性有所增强,渣侵蚀了球的一半,3 号球只是侵蚀了表面一层。从 1~3 号样可以说明少量 $\alpha\text{-}$

Al_2O_3 加入可以提高红柱石的抗渣性能。但是 4~6 号样都被侵蚀完全了,这主要是因为 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 在球中逐渐成为主要的成分。由此可知, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的抗 Fe_2O_3 、 FeO 渣性能不好。

7~11 号球的抗渣性能较差,7 号基本被侵蚀完全,8~10 号只有中间一部分没有被侵蚀,11 号被侵蚀了将近一半。从 7~11 号这组配料的情况来看,随着镁砂粉的增加,镁砂逐渐成为主要成分,球的抗

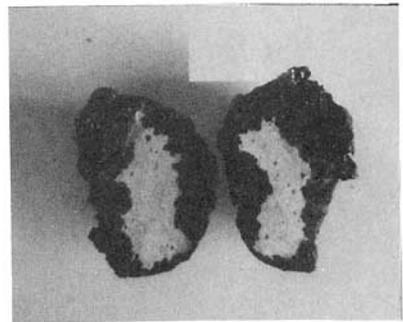


图 1 1 号样剖面侵蚀图

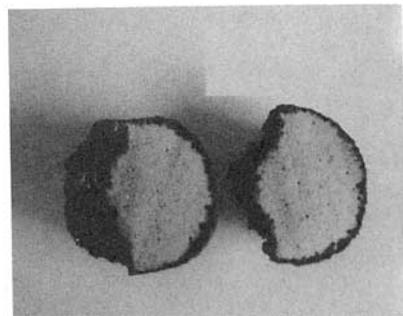


图 2 2 号样剖面侵蚀图

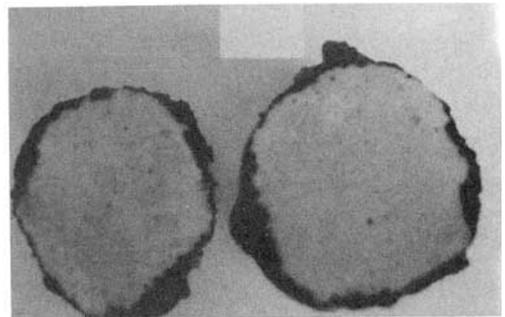


图 3 3 号样剖面侵蚀图

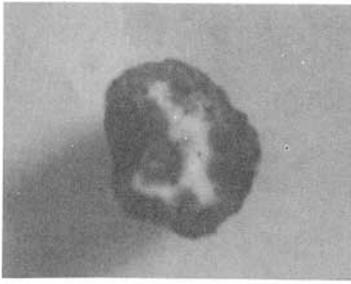


图 4 8 号样剖面侵蚀图

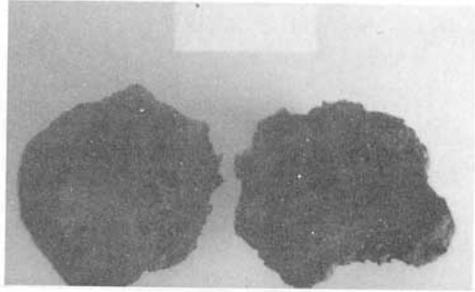


图 8 12 号样剖面侵蚀图

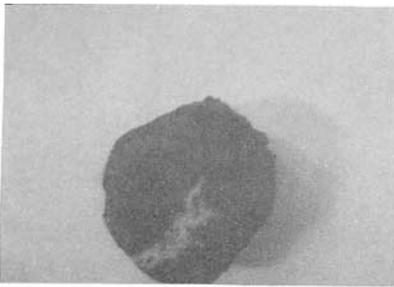


图 5 9 号样剖面侵蚀图

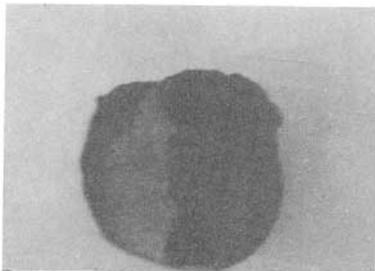


图 6 10 号样剖面侵蚀图

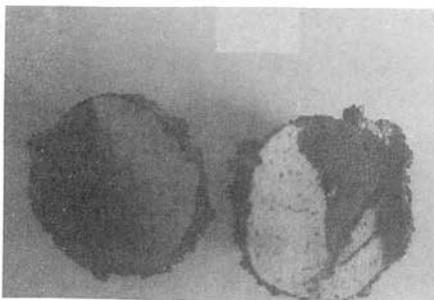


图 7 11 号样剖面侵蚀图

渣性能逐渐增强。11 号小球中镁砂粉的含量达到 75%，抗渣性能较好，因此可以说镁砂具有良好的抗 Fe_2O_3 、 FeO 渣性能。

12~14 号这一组的抗渣性能都比较差，12 号试样在 $1400^{\circ}C$ 的温度下熔渣侵蚀 1h 后表面几乎被侵蚀完全，将试样锯开，试样的内部已经被熔渣完全浸透。而 13、14 号试样在炉内保温的 1h 内已完全被侵蚀。

15~17 号这三个试样均有较多的熔渣粘在表面，与前几组相比差别不大。但从剖面图观察就能发现不同之处，特别是 17 号试样，表面只有很小的一部分被侵蚀，内部完好。15、16 号只是一小部分被渣侵蚀。总的来说，该组试样的抗渣性能比较好，且随着镁砂粉含量的增加，抗渣性能越来越好。

2.3 熔渣侵蚀机理的探讨

熔渣侵蚀过程主要是陶瓷球在熔渣中的溶解过程和熔渣向陶瓷球内部的渗透过程，这两个过程分别受熔渣与陶瓷球间的化学反应及熔渣向陶瓷球内部的扩散所控制。具有代表性的耐火材料溶解速度经验公式为：

$$\Delta d = A \cdot (T/\eta)^{1/2} \cdot t^{1/2}$$

式中： Δd 为耐火材料的熔损量(厚度)； A 为常数； T 为熔渣温度； η 为熔渣的粘度； t 为反应时间。熔渣对陶瓷球的渗透能使其表面附近的组成和结构发生质变，形成溶解程度高的变质层，加速陶瓷球的损坏。渗透所占的比例大致与陶瓷球的气孔率成正比。所以，即使陶瓷球的化学组成相同，由于其组织结构不同，蚀损速度也显著不同。熔渣的渗透方式有以下几种：通过气孔渗透，耐火材料中的液相渗透，在固相中扩散。其中，渗透速度最大的是通过气

孔渗透。渗透速度不仅与气孔率有关,而且还与气孔的形状、大小和分布,熔渣的粘度及润湿角等因素有关。通常,随着溶解于渣中陶瓷球浓度的增加,熔渣的粘度会发生变化。当熔渣强烈溶解陶瓷球后其粘度会迅速增大而凝结,使溶解速度显著降低,甚至会在制品表面处形成所谓“覆盖层”,同时使渣难于进一步渗入陶瓷球孔隙的深处。

3 结 论

1. 红柱石的抗热震性好,加入 $\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$ 、 MgO 后降低了陶瓷球的抗热震性。并且随着 $\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$ 、 MgO 量的增加,球的抗热震性呈降低趋势。

2. 红柱石的抗渣性能较差。以红柱石为骨料,配加 10% ~ 20% $\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$ 抗渣性变好;超过 20% 抗渣性变差。

3. 以硅线石为骨料,适当添加 $\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$ 的蓄热球抗热震性能较好,急冷急热次数平均达到 19 次,但抗渣性能差;以硅线石为骨料,适当添加镁砂粉的蓄热球抗渣性能较好,但抗热震性能差。

4. 经过比较,可以看出 3 号球 (70% 红柱石 + 20% $\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$) 的配方最佳,热震性好,可以达到 19 次以上,且抗 Fe_2O_3 、 FeO 侵蚀性能良好。

参考文献:

- [1] 蔡九菊,饶荣水,等. 陶瓷球蓄热室传热特性研究[J]. 钢铁,1999,34(2):55~58.
- [2] 陈光,蒋晶,史建国. 新型陶瓷换热器材料的实验研究[J]. 耐火材料,1994,28(4):198~200.
- [3] 沈君权,沈弘涛. 蓄热燃烧技术及其在工业炉上的应用[J]. 硅酸盐通报,2001,29(5):28~32.
- [4] 张先耀,尹丹模,张建国,等. 蓄热室新型蓄热体材料的选用[J]. 工业炉,1998,20(3):9~12.
- [5] 余继星,曾有鹏. 旋转型蓄热式换热器蓄热体材料的选择[J]. 工业炉,1996,18(2):37~40.
- [6] 李朝祥. 陶瓷蓄热材料的开发研究[J]. 冶金能源,2002,21(1):46~48.
- [7] 蒋泽. 浅析影响耐火制品抗渣性的因素[J]. 江苏陶瓷,2000,33(2):18~20.
- [8] 郭宗奇. 熔渣对耐火材料的侵蚀试验方法及讨论[J]. 耐火材料,1989,23(2):55~60.

Research on the Property of Ceramic Regenerative Material of Andalusite and Sillimanite

WANG Xue-song, LI Chao-xiang, FAN Yuan, HUANG Ru-cheng
(Anhui University of Technology, Ma'anshan, Anhui, China)

Abstract: Based on the application of regenerative heating furnace of steel rolling mill, two new prescriptions made of andalusite and sillimanite were tested respectively by compared with performance of adding other minerals. A regenerative ceramic ball made of this prescription is made by molding and sintering. The resistance to thermal shocks of this ball is tested by hydrocooling experiment, and performance of resistance to Fe_2O_3 and FeO is tested by depositing the ball into the crucible filled with Fe_2O_3 and FeO . The experiment conclusions have been drawn as following: the resistance to thermal shocks of the ball made of andalusite respective improved with the adding of the $\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$ content in the prescription; Performance of resistance to Fe_2O_3 and FeO of the ball made of sillimanite is improved with the adding of the magnesia powder content in the prescription.

Key words: Ceramic ball; Andalusite; Sillimanite; Resistance to thermal shocks; Slag erosion resistance