

煤矸石制作轻质莫来石砖研究^①

倪 文 龚仁友 李翠伟

(北京科技大学,北京,100083)

提 要 本文研究了利用煤矸石生产高档轻质莫来石砖的可行性。实验研究表明,在煅烧后的煤矸石中加入部分工业氧化铝粉,一起混磨至 800 目筛余小于 5%,再经加有机质成型和在 1550 C×5 小时煅烧,可制成物相及各种性能指标达到从德国进口轻质莫来石砖的制品。

关键词 煤矸石 莫来石 轻质耐火砖

中国是世界上最大的产煤国,也是世界上最大的煤矸石堆存国。大量的煤矸石作为废弃物被排放和堆存,侵占了大量的农田和山地,并造成了严重的环境污染。我国许多科研工作者对煤矸石的综合利用已作了许多工作,如:将含碳量高的煤矸石当低热值燃料在循环流化床锅炉中使用;用煤矸石制作建筑材料^[1]等。近年来,许多科技工作者还进行了利用煤矸石制取硅酸铝耐火纤维的研究。而利用煤矸石制作高档轻质莫来石砖还未见报道。

1 莫来石制品的特点及煤矸石的选择

莫来石是一种硅酸铝矿物,在自然界很少出现,然而在粘土或矾土的煅烧制品中常作为主要矿物出现。莫来石是一种高熔点矿物,其理想的化学组成为 $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$,具有理想成分的莫来石其熔点为 1910 C^[2]。在煅烧制品中莫来石常呈显微针状、柱状晶体出现,互相交织形成致密基质,因此莫来石制品一般具有很高的强度^[3]。同时莫来石还具有抗热震性好,导热系数低等特点^[4]。因此世界各国的耐火材料工作者都致力于研制高纯度,低价格的莫来石制品。煅烧法合成莫来石制品一般采用高岭石质粘土和氧化铝细粉为主要原料。所用粘土要求 Fe_2O_3 , $\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$, TiO_2 , CaO , MgO 越低越好。特别是 $\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$ 及 Fe_2O_3 的含量对莫来石制品的性能影响非常强烈。本研究参照了从德国高斯勒公司进口轻质莫来石砖 JM28 的质量标准。其化学成分为(wt%):

Al_2O_3	SiO_2	Fe_2O_3	TiO_2	CaO	MgO	$\text{K}_2\text{O}+\text{Na}_2\text{O}$
67.1	31.0	0.60	0.1	0.1	0.1	0.9

^① 收稿日期:1997-09-08 审回日期:1997-09-29

从以上化学成分可以看出,从德国进口砖选用了 Fe_2O_3 含量非常低的粘土原料。我国所产硬质粘土以山东焦宝石最好,其化学成分为(Wt%):

Al_2O_3	SiO_2	Fe_2O_3	TiO_2	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	烧失
38.42	44.18	1.23	1.34	0.26	0.24	0.22	0.29	13.14

从以上化学成分可以看出,要将制品的 Fe_2O_3 含量控制在 0.5% 以下,就不能采用山东焦宝石。我国所产高岭石型软质粘土以苏州土质量最好。其精选产品 Fe_2O_3 可以在 0.5% 以下,但是,苏州土是软质粘土,不宜用来煅烧熟料,且价格昂贵。

基于煤矸石多以粘土和碳质为主要成分,对我国煤矸石情况进行了调查,发现陕西某地煤矸石除了可燃物外,其高岭石含量可达到 98% 以上,其化学分析结果如下:

Al_2O_3	SiO_2	Fe_2O_3	K_2O	Na_2O	CaO	MgO	TiO_2	烧失
32.19	39.46	0.21	0.25	0.13	0.11	0.12	0.14	26.9

将该煤矸石煅烧后为雪白色,其化学成分如下:

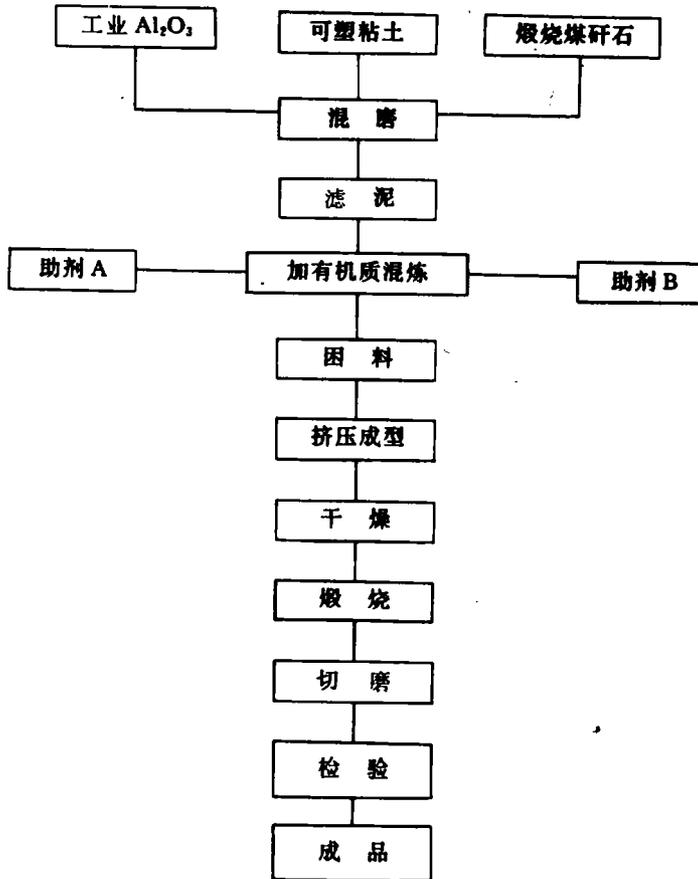
Al_2O_3	SiO_2	Fe_2O_3	K_2O	Na_2O	CaO	MgO	TiO_2
44.12	54.06	0.24	0.21	0.16	0.12	0.14	0.27

由以上成分可以看出,煤矸石中的 Fe_2O_3 及 $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ 都非常低,可以作为合成高档轻质莫来石砖的原料。

2 莫来石轻质耐火砖的制备工艺

轻质莫来石砖的制备一般采用高纯的煅烧粘土熟料+工业氧化铝+可塑性粘土作为基本原料。有的厂家还预先合成部分莫来石熟料。配料一般采用接近理想莫来石成分的 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ 比例。一般来说选择 Al_2O_3 含量略小于理想莫来石成分,可以较大幅度地降低烧成温度,同时保证制品中合成大量的莫来石。如果 Al_2O_3 的含量等于或略高于理论值,则需较大幅度地提高烧成温度,同时物相中经常有刚玉残余。制品的最高使用温度随着 Al_2O_3 含量的增加而提高,

但当 Al_2O_3 含量 $>72\%$ 时其使用温度的提高增长不明显。德国高斯勒公司的 JM28 产品选择 Al_2O_3 含量为 67.1% , 从生产成本与产品综合性能对比上来说是最优的。本实验中采用与德国 JM28 相同的 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ 比例, 其工艺流程如下:

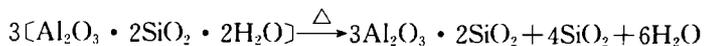


该工艺流程为工业实验过程中的生产流程。其中混磨是采用高效搅拌磨机,物料需研磨 1 小时左右,泥浆中 800 目筛余需小于 5%,滤泥是采用板框滤泥机,混炼是采用真空炼泥机,助剂 A 用于提高生坯强度,助剂 B 可抑制烘干和烧成过程中的开裂。

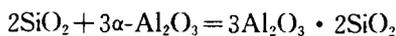
3 砖坯烧成过程的物相变化

将砖坯分别在 1200 C, 1300 C, 1400 C, 1500 C 和 1550 C 下煅烧 5 小时,其 XRD 谱线如图 1 所示:

从图 1 中可以看出,随着温度的升高,制品中莫来石含量逐渐增加。方石英只在 1400 C 以下出现,1400 C × 5 小时煅烧后方石英完全消失。方石英是煤矸石煅烧过程中由高岭石分解而形成的:



在 1200 C 煅烧后的 XRD 图上,同时存在方石英、莫来石、 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$,其中方石英和 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 都是原料中加入的原始物相, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 是由 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 转变而成,少量莫来石主要是煤矸石熟料中引入的原始物相。因此可以认为在 1200 C × 5 小时煅烧后,煤矸石与氧化铝粉之间只发生很微弱的反应。在 1300 C 煅烧后的 XRD 图上,莫来石峰和 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 峰同时增强, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 消失,方石英峰略有减弱。说明在 1300 C × 5 小时煅烧后煤矸石与氧化铝粉之间已发生明显反应,即二次莫来石化:

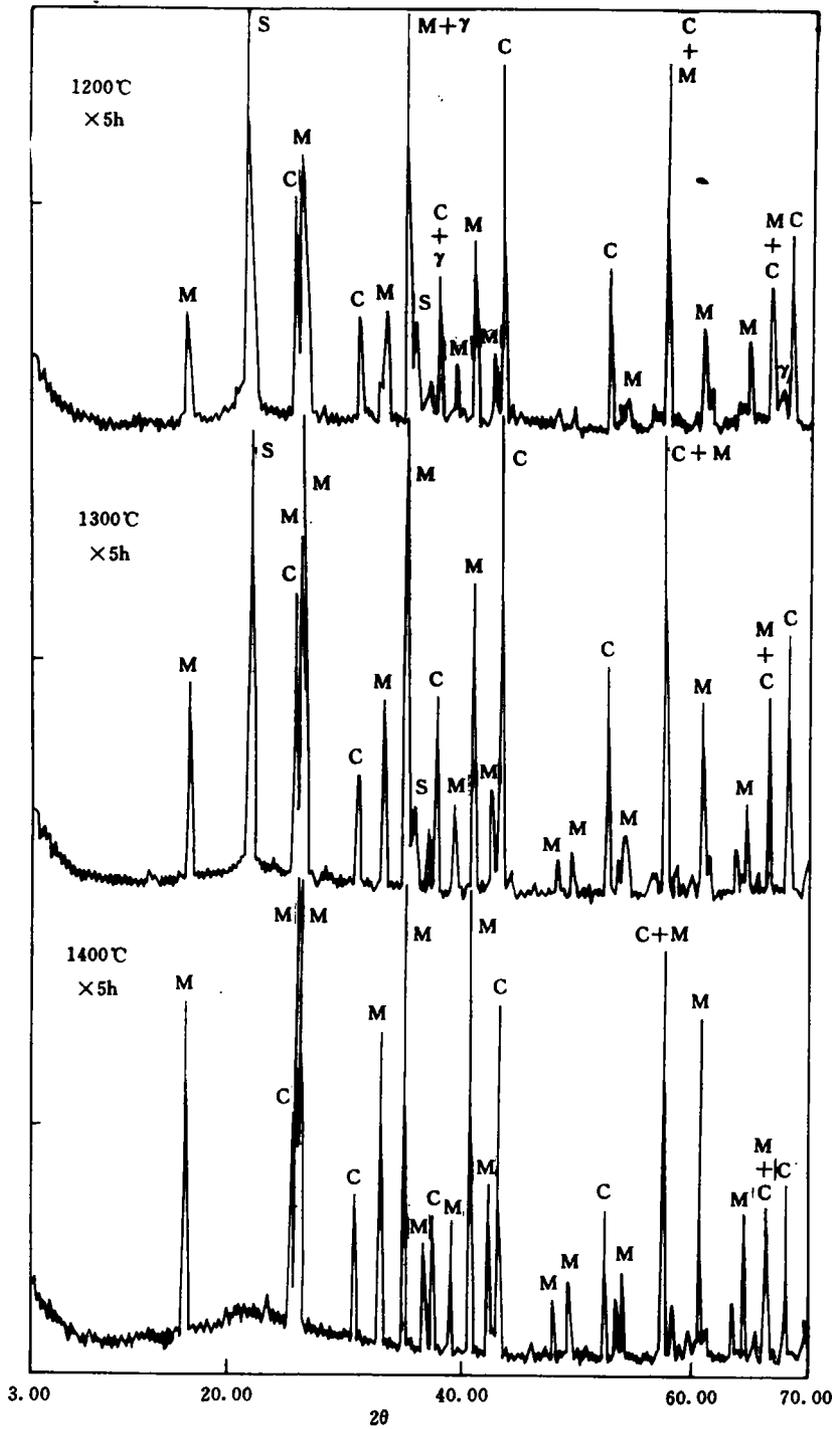


在 1400 C 煅烧后的 XRD 谱图上,莫来石峰继续增强,方石英完全消失, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 峰明显减弱。说明 1400 C × 5 小时煅烧后,煤矸石与氧化铝粉之间发生的二次莫来石化反应强烈。但方石英峰的完全消失是一个出乎意料的现象,因为配料时所采用的 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ 比值是低于莫来石理想成分的,并且此时还有较多的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 残余。仔细对比以上几条谱线,发现 1400 C × 5 小时煅烧后,谱线的背景值在莫来石主峰的左侧具有明显的“鼓包”现象,说明制品中含有一定量的低结晶态物质,这些低结晶物质可能是方石英微粒在吸收了一定量的 Al_2O_3 后发生去晶化作用而形成的。

在 1500 C × 5 小时煅烧后的 XRD 图上,可见莫来石峰进一步增强, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 峰进一步降低,同时谱线背景值上的“鼓包”也有所降低,说明 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 进一步和富 SiO_2 的低结晶态物质发生反应生成莫来石。在 1550 C × 5 小时煅烧后的 XRD 图上,莫来石峰进一步增强, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 峰进一步减弱,与德国 JM28 制品的 XRD 图比较,所研制产品的莫来石含量已大于德国产品,因此,从物相上说,本实验采用煤矸石和工业氧化铝为原料可以制出物相符合德国 JM28 标准的制品。

4 制品的性能

将砖坯在不同温度下煅烧后测其常温抗折、抗压强度、烧成线收缩率及重烧线收缩率,结



M. 莫来石 C. 刚玉(α -Al₂O₃) γ . γ -Al₂O₃ S. 方英石

图1 试样在不同温度煅烧后 XRD 谱线图

Fig.1 Samples XPD spectrum during calcination of different temperatures

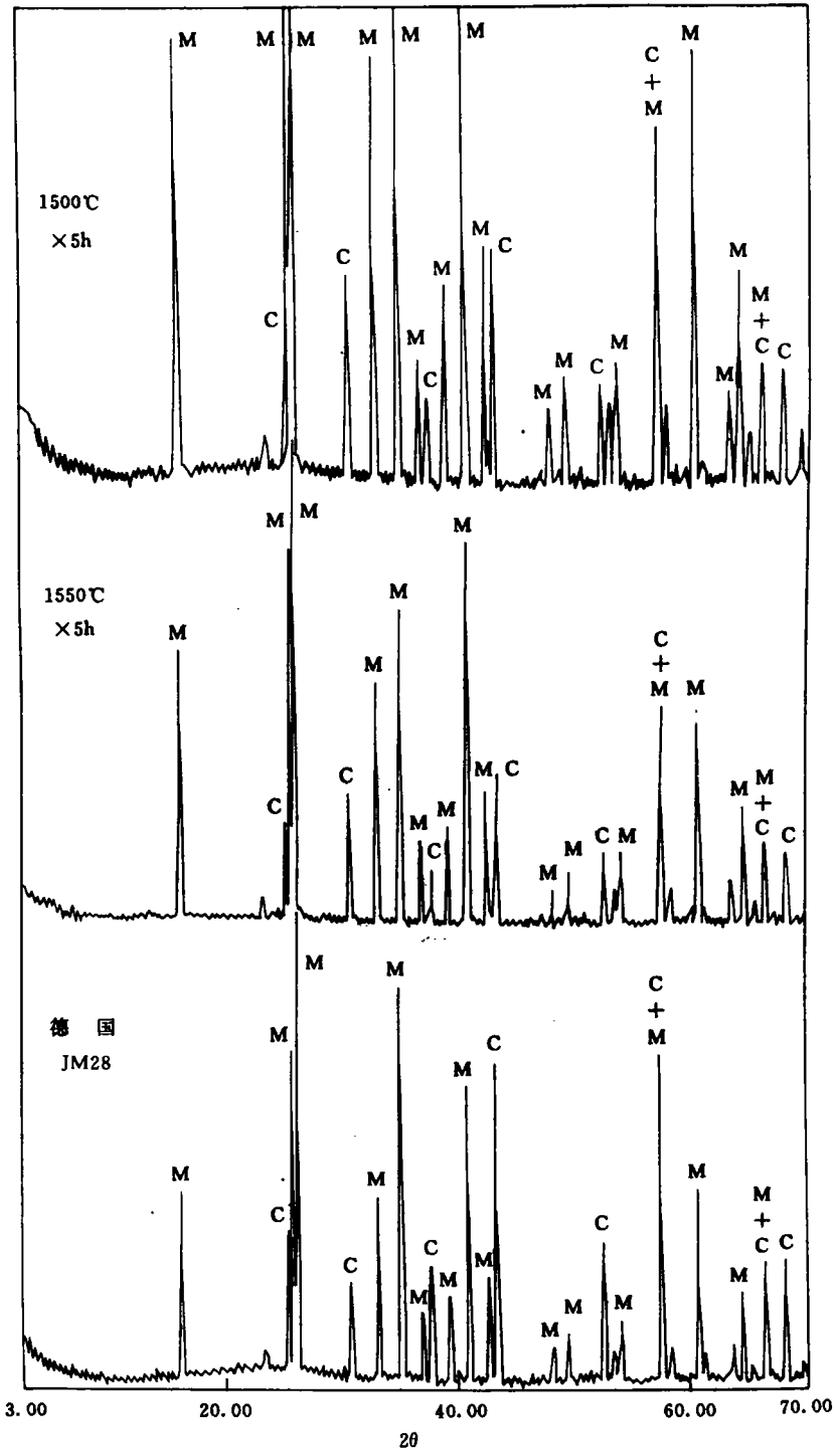


图 1(续)

果如图 2 所示。

从图 2 中可以看出,随着烧成温度的提高,制品的抗折、抗压强度都基本呈直线上升趋势,烧成线收缩也逐渐变大(负值),而在不同温度下烧成的制品再以 1550 C×10 小时进行重烧,其重烧线变化逐渐减小,原来以 1550 C×5 小时烧成的制品其重烧线变化基本为零。即在 1550 C×5 小时烧后的制品具有极好的高温体积稳定性。下表对比了 1550 C×5 小时烧后制品与德国 JM28 产品的物理性能。

指标	容重 g/cm ³	抗压强度 MPa	抗折强度 MPa	荷重软化温度 0.07MPa 0.02%变形	重烧线变化% 1510 C×24h	热膨胀率% 室温-1100 C	导热系数 w/m·k (1200 C)
德国 JM28	0.88	2.1	1.8	1320 C	0.2	0.8	0.41
本产品	0.88	3.8	2.6	1360 C	0.01	0.8	0.40

从上表可以看出,以煤矸石和工业 Al₂O₃ 为基本原料制作的轻质莫来石砖其各种性能指标都达到或超过了德国 JM28 产品水平。

5 轻质莫来石砖的特点及应用领域

轻质莫来石砖是一种集高耐火度和低导热系数于一身的高档耐火材料,同时具有较高的强度和优良的抗热震性,可直接用于各种高温窑炉的内衬,可用于烧成陶瓷的隧道窑、梭式窑、辊道窑内衬,石化行业的裂解炉内衬,冶金行业的各种加热炉内衬等。除了本文所讨论的 Al₂O₃ 含量为 67.1%,容重

为 0.88g/cm³ 的轻质莫来石砖外,还可以通过调整 Al₂O₃/SiO₂ 的比例来生产使用温度从 1400 C~1750 C,容重为 0.5g/cm³~1.4g/cm³ 的系列产品,以适应不同工作条件的需要。

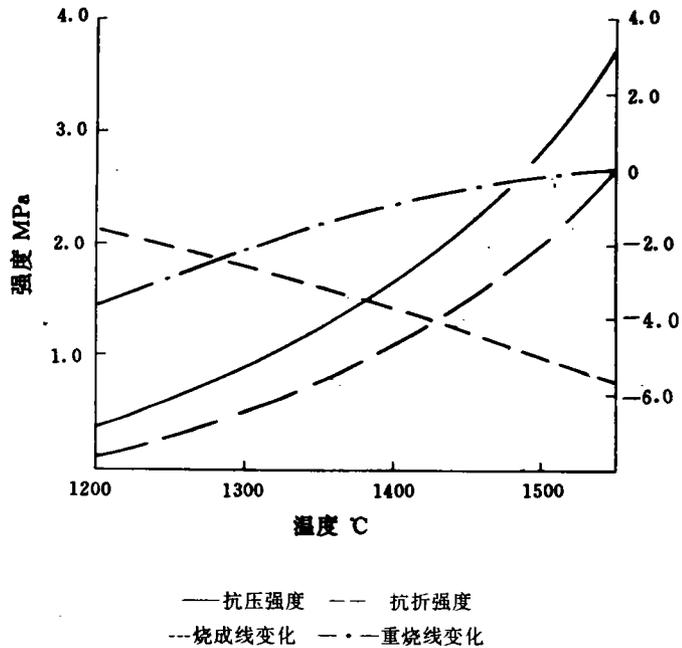


图 2 砖坯在不同温度下烧后性能及在 1550 C×10 小时重烧线变化
Fig. 2 Brick performance under different temperatures

6 结论

使用陕西某地煤矸石及工业氧化铝粉可以生产出高质量的轻质莫来石砖。对于 Al_2O_3 含量为 67.1% 的轻质莫来石砖来说,其最佳烧成温度为 1550 C,烧后抗折强度可达 2.6MPa,抗压强度可达 3.8MPa,1510 C \times 24 小时重烧线变化小于 0.01%,抗热震性 1000 C 空气中冷却可达 20 次不断裂。莫来石轻质砖是一种高技术含量,高附加值产品。从德国进口的 JM28 轻质莫来石砖国内售价为 26000 元/吨~28000 元/吨,而利用煤矸石生产的轻质莫来石砖综合成本低于 6000 元/吨,具有巨大的经济效益。

参考文献

1. 杨志强. 无熟料煤矸石水泥的研究. 新型建筑材料,1993,(7):24~26
2. 钱之荣,范广举. 耐火材料实用手册. 北京:冶金工业出版社,1995
3. 倪文,陈娜娜,赵万智,刘凤梅. 莫来石的工艺矿物学特性及其应用. 地质与勘探,1994,(3):26~33
4. 林彬荫,等. 耐火矿物原料. 北京:冶金工业出版社,1989

A STUDY OF PRODUCING LIGHT REFRACTORY BRICKS OF MULLITE BY USING COAL GANGUES AS RAW MATERIALS

Ni Wen Gong Renyou Li Cuiwei

(University of Science and Technology Beijing)

The possibility of producing light refractory bricks of mullite by using coal gangues as raw materials has been studied. The experiments showed that by adding a certain amount of industrial Al_2O_3 powder to the burned coal gangues, and milling the mixture to a size with oversize of 800 mesh sieve less than 5% and after forming and sintering a high quality light refractory brick of mullite can be prepared. During forming some easily burned organic materials should be added to the mud. After a sintering at 1550 C for 5 hours, the brick produced can reach the standard of German JM28.

Key Words coal gangues mullite light refractory bricks