

硅微粉在耐火浇注料中的应用

摘 要：硅微粉在浇注料中得到了广泛的应用。硅微粉质量会影响浇注料的性能，特别是流动性和凝固性。对从电炉中得到的硅微粉质量进行了研究。

关键词：硅微粉；浇注料；流动性；凝固时间

中图分类号：TQ175.711

文献标识码：B

文章编号：1673-7792 (2012) 05-0027-04

1 绪论

1.1 硅灰

硅微粉，又名冷凝硅灰，在 20 世纪 50 年代早期就被用于耐火材料中。然而直到 20 世纪 70 或 80 年代，随着低水泥浇注料的出现，硅微粉的使用才得到重视。

硅微粉的来源是冶炼金属硅或硅铁合金的过程中被碳热还原产生 SiO 气体的石英，所产生的 SiO 气体逸出炉外并在炉顶燃烧生成硅微粉。

在生产硅微粉时，一个必须考虑的重要因素是硅产量，或者说是硅的回收。硅（石英）颗粒在生产金属硅时加入到炉中，剩余的成为硅微粉而流失。例如，一个好的炉子硅的回收率可以达到大约 85%。这意味着每吨进入炉子的石英，能够生产出 150kg 的硅微粉和 400kg 的硅。一个典型的设备每年可能会有 150 000t 的石英消耗量，喷射出 22 500t 的硅微粉，这些硅微粉通常会以烟气的形式从烟囱排出炉外。

在 20 世纪 70 年代早期，这个喷射量被认为是浪费的，于是，埃肯公司开始了净化其 Norwegian 炉子的过程。这很快就证明现有的技术并不能达到要求，因此必须要发展一个新的过滤系统。

现在，绝大部分烟气都是在袋式过滤器中被过滤，这种袋式过滤器运用了埃肯公司自己的过滤技术。

在上述条件下，一个典型的设备每年能够生产 22 500t 的硅微粉。这种产品有 $400\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ 的体积密度，相当于年产量 $56\ 000\text{m}^3$ 。早期，硅微粉的这种体积特性被用于垃圾掩埋法，但是对于这种性质的早期应用被认为是一种非常昂贵的方法。为了找到处理硅微粉的更好方法，开始了大量的研究工作。

那时，硅微粉已经广泛的应用于试验中，而现在，人们发现硅微粉的很多特性都是有用的，或者说可能是最重要的，其中之一就是硅微粉在耐火浇注料中的应用。

1.2 硅微粉

硅微粉是在生产金属硅和硅铁合金过程中产生的副产品。硅微粉也叫硅灰、活性 SiO_2 等，通常来源于生产金属硅或硅铁合金时所流失的中间相 SiO 气体。“硅微粉”这个术语出现在 20 世纪 80 年代早期，埃肯公司将其硅灰注册为埃肯硅微粉的商标。这是硅微粉最早的用途。

1.3 耐火材料中硅微粉的生产

在炉顶装料式大型电熔炼炉中，生产金属硅和硅铁合金时，石英被碳还原，原料从炉顶加入并形成圆柱体的形状。而实际上对金属的还原发生在炉底。石英和其他原料以大团块的形态加入并在此过程中升温。基于经济和技术方面的考虑，碳以煤、焦炭、木炭的形式加入炉中。通常还会加入一些木屑来改变配料结构。图 1 示出了硅微粉的工艺简图。

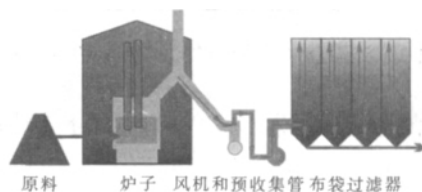


图 1 硅微粉的生产工艺流程

在炉底，温度超过 $2\ 000^\circ\text{C}$ 时，通过一系列的中间反应，碳被还原。在超过大约 $1\ 850^\circ\text{C}$ 的温度时，大气压超过了 1atm，此时，其中的一个反应会生成 SiO 气体。SiO 气体在压力下向上排出，大部分的气体在排出过程中凝结，但还有一部分逸出炉外并且在遇到空气时被氧化形成硅微粉。因

为 SiO 气体的产生消耗了大量的能量, 而 SiO 气体的流失对于金属硅生产来说是一个巨大的损失。因此, 金属硅生产者以最大的硅回收率为目标。但一些 SiO 气体仍然会逸出并形成硅微粉, 即使在好的操作条件下也会有 15% 的石英最终形成了硅微粉。

在炉顶上方, 敞口结构是必要的, 而且还要借助于通风机安装 1 个排风罩, 使得硅灰被吸收并强制通过过滤器。由于硅灰被吸入, 而炉子是炉顶装料式, 一些大颗粒比如木屑、残留碳和石英粉会与硅灰聚集在一起, 颗粒的数量很多, 但其中一些是异常的。

1.4 硅微粉的概念

硅微粉, 从外观上看是一种从黑色到浅灰色各种颜色的粉末。这些颜色与碳含量之间存在一种关系, 但这种关系并不是线性的。因为碳可能以残碳率的形式存在或者作为碳化硅添加剂, 而且炭黑对于颜色有显著的影响。电子显微镜对硅微粉的检测表明硅微粉是亚微米级的, 其平均颗粒尺寸是 $0.15\mu\text{m}$ 。用 BET 测得其比表面积值为 $20\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 左右, 相当于直径为 $0.14\mu\text{m}$ 的球形颗粒, 也就是与电子显微镜的测定数据相接近。图 2 示出了硅微粉的显微结构。

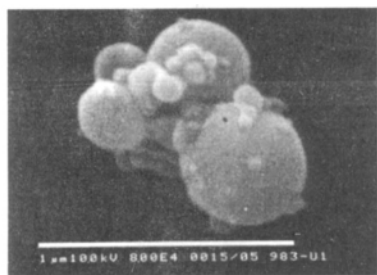


图 2 硅微粉单个颗粒的圆球状显微结构

用化学方法测得, 硅微粉的成分是纯度不一的无定形 SiO_2 。如果不细究其存在方式, 它可能作为杂质进入炉中并随烟气排出或存在于金属中。硅微粉在烟气和金属中的分布是不同的, 因为所含杂质的种类不同而且数量很多, 几乎 100% 的杂质最终存在于硅微粉中, 尤其是碱金属 (Na_2O 、 K_2O)。因此可以确定在炉子操作条件和硅微粉质量之间有着密切的关系。由于生产的重点是得到最大产量的金属, 硅微粉的纯度就会不均一, 这反映了收集硅微粉时炉子的操作条件。耐火浇注

料中硅微粉性能的改变值得期待, 除非炉子的操作条件得到改善。生产硅铁合金时得到的硅微粉不适宜用于耐火材料中是因为其性质差异太大, 杂质含量较高。

从来源和选矿两方面来看, 硅微粉晶体是多种多样的, 但据报道, 其探测极限值是 0.3%。一般情况下, 硅微粉晶体含量不会超过其探测极限值。通过研究, 硅微粉晶体来源是炉内装料时的石英残留物。在长时间停留和高温的特定条件下, 一些硅微粉也可能结晶。在含有杂质时, 结晶速度会加快, 尤其是碱金属杂质。对于高质量的硅微粉, 这种结晶应该是可以忽略的。杂质(碱金属)含量较高超过 1% 的硅微粉比纯度较高的硅微粉含有更多的结晶物质。

2 试验过程

2.1 浇注料取样

为测试硅微粉的质量, 埃肯材料公司采用了一个稳定的低水泥配方, 将电熔亚白刚玉(最大颗粒尺寸 5mm)与 6% 的水泥(拉法基 71 水泥)结合。硅微粉添加剂的质量分数是 8%, 在浇注料中加入 4.15% 的水(相当于体积分数 13%), 再加入 0.05% 的分散剂 Castament FS20。每次对一种新的硅微粉进行实验时, 按照标准硅微粉(Elkem 971U)配制的试样都会被作为国内标准。

2.2 浇注料混合

将浇注料在水泥搅拌器中干混 4min, 再加入水湿混 4min。

2.3 流动性测试

流动性测试所用的仪器是在 ASTM C230 中所提到的圆锥流动仪(高 50mm), 这个试验是在一个双振幅为 0.75mm 的振动台上进行的。首先, 将浇注料加入圆锥中, 圆锥开始振动, 而浇注料在重力作用下开始向外铺开, 当停止铺开时(一般在 2min 以内), 铺开后的直径增加的百分比就是自流动值, 将铺开后的浇注料再继续振动 15s, 此时的直径增加的百分比就是振动流动值。也就是说, 这两次试验所用的是同一个浇注料试样。图 3 为描述了流动值的测定试验。

2.4 凝固时间

凝固时间是通过隔热浇注料试样温度的升高来测定的。测定完流动值后, 将热电偶放入重新

配制的浇注料试样中,该浇注料试样是放在隔热箱中的,热电偶与记录器相连。将硅微粉与CA水泥混合后的浇注料通常会出现两个放热峰值。第1个放热峰值与水泥颗粒表面形成的一层CASH复合物有关。这层复合物溶解(发生第1次放热)并在凝固过程中继续放热。通常,从表面看来,第1次的放热与浇注料最终的可塑性有关,第2次放热的温度达到最大值被作为凝固结束的时间点。根据记录器显示,在这篇文章中两次放热峰值分别被称为TTS(开始时间)和TTM(最大值时间)。

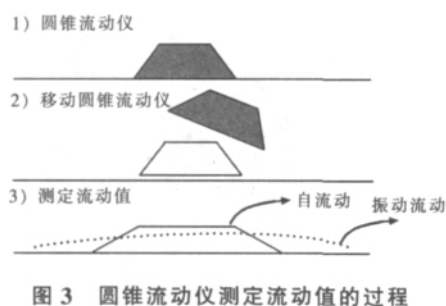


图3 圆锥流动仪测定流动值的过程

2.5 可重复性

流动性试验的可重复性在同一年内应该在 $\pm 5\%$ 以内,2005年的流动值比2004年高大约20%。凝固时间的可重复性不论时间长短都是 $\pm 30\text{min}$ 。两次估计都考虑到了试验中所混合的标准试样之间的误差。

2.6 取样

本研究是在冶炼金属硅的单炉中进行的,在炉子中,金属硅是主要产品,而硅微粉是副产品。所得到的硅微粉纯度很高, SiO_2 含量(大约90%的试样)在96%以上,但它是副产品。试样来源于运输系统,也就是在进入料仓系统之前就已经取样,这反映了在炉子操作条件下由振动所引起的误差。

3 结果与讨论

在图4中,将试样的自流动值作为采样日期的函数来绘制。虽然大部分试样的流动值在40%以上,但可以看出它们之间的误差是比较大的。虽然2004年和2005年试样的平均自流动值比较接近,但2004年的自流动值比2005年的稳定很多。

图5表明了同一浇注料的凝固时间(TTS)与

采样日期的关系。在2004年冬季到2005年春季之间,炉子操作条件的改变导致了凝固时间发生变化。一般认为凝固时间大于10~15h是不合理的,而且由于缺乏稳定性,使得浇注料生产中的任何修正都更加复杂。

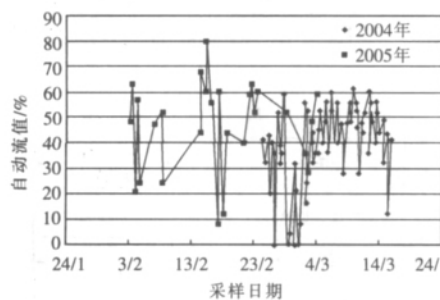


图4 自流动值与采样日期的关系

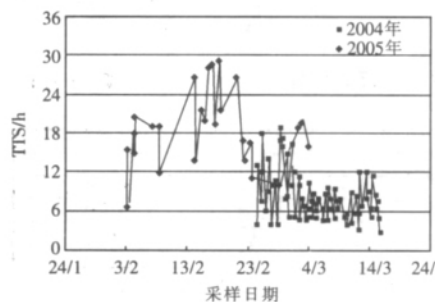


图5 工作时间与采样日期的关系

TTS与TTM之间有着密切的关系,一旦得到了凝固开始时间TTS,再过大约4h就可以得到最终凝固时间TTM,如图6所示。

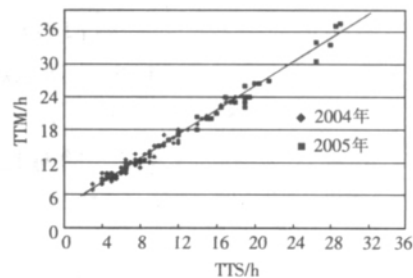


图6 凝固结束时间TTM与工作时间TTS的关系

3.1 碳和钾的影响

众所周知,碳(特别是炭黑)会影响耐火浇注料的性能。一般的杂质也会有所影响,尤其是碱金属,它不仅影响耐火度,而且影响浇注料的流动性,已经被认为是有害物质。

图7和图8表明硅微粉的流动性与硅微粉中

碳含量和钾含量之间存在着一定的关系。硅微粉中的碱金属很容易溶解在浇注料溶剂中, 这会增加液体中的离子键强度, 从而提高黏度值或者自流动值。碳的影响可能与润湿有关。相对于 2004 年的试样来说, 任何改善 2005 年试样流动性的方法都是不太可能实现的, 但也不能完全排除。这是因为 2005 年试样的流动值比 2004 年高大约 20%。

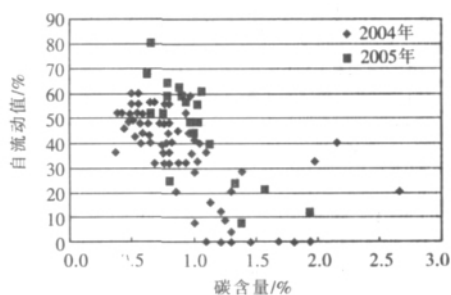


图 7 自流动值与硅微粉中碳含量的关系

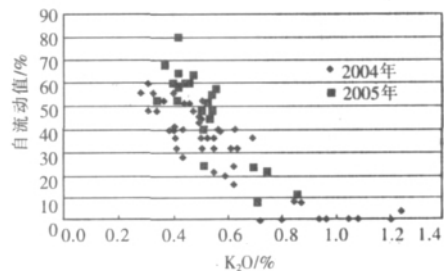


图 8 自流动值与硅微粉中钾含量的关系

在图 9 和图 10 中描述了凝固时间与硅微粉中碳含量和钾含量之间的函数关系。

图 9 中, 凝固时间作为碳含量的函数来绘制。从 2004 年和 2005 年的试验结果中可以看出两者之间存在很大的差异。在 2004 年冬季到 2005 年春季之间, 炉子的操作条件变得不适宜, 所以 2005 年的硅微粉中含有一些尚未查明的对其性能有害的物质。因此, 减少这些物质对于生产出稳定性较高的硅微粉是非常重要的。

钾的作用也是很明显的, 2005 年的试样中硅

微粉中钾含量很小的变化就使得浇注料的凝固时间延长了很多。其他的原因尚未查明, 但我们认为这些未知因素与炉子的操作参数有密切的关系。

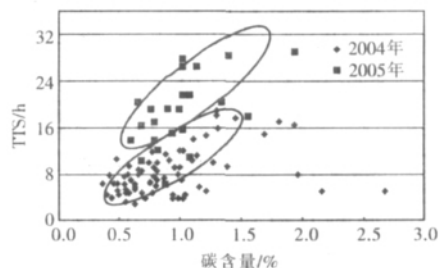


图 9 工作时间 TTS 与硅微粉中碳含量的关系

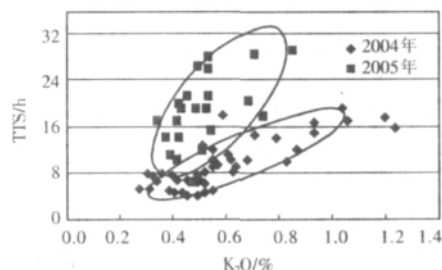


图 10 工作时间 TTS 与硅微粉中钾含量的关系

4 结语

本文描述了硅微粉的生产工艺和硅微粉作为一种副产品所固有的不稳定性。特别指出, 浇注料性能的突变, 比如流动性和凝固性, 对于耐火浇注料生产者来说是非常不愿意看到的。也有使这些性能变得稳定的方法, 比如采用一种有明确目标的生产方法, 也就是将硅微粉作为主要产品来生产。到目前为止, 可以得出结论, 将硅微粉作为副产品收集时, 所得产品的性能容易发生变化。

薛海涛 编译

王晓阳 校

收稿日期: 2012-01-04

(上接第 26 页)

成 CA, 胶结物具有较低的强度。

5 结论

开发了以矾土水泥调制的含有细颗粒加入剂的耐火浇注料。制备浇注料所用加入剂为铬铁自

分解式铝热渣及高铝筛屑。该种浇注料具有较高强度和耐热性能。

刘景林 编译

李连洲 校

收稿日期: 2012-05-10