

利用铝铬渣与废弃镁碳砖合成 镁铝尖晶石材料

郑丽君¹, 张国栋¹, 曹 杨², 刘 峰³

(1. 辽宁科技大学高温材料与镁资源学院 鞍山 114051; 2. 锦州集信高温材料有限公司, 锦州 121005; 3. 辽宁科技大学材料与冶金学院 鞍山 114051)

摘要: 以铁合金厂铝铬渣和钢厂废弃镁碳砖为主要原料, 通过固相烧结反应合成 $MgAl_2O_4$ 材料, 研究分析铝铬渣与废弃镁碳砖细粉比例关系对合成 $MgAl_2O_4$ 材料组成和结构的影响。用 XRD、SEM 及 Rietveld quantification 软件对材料中结晶相组成和结构进行表征。结果表明: 铝铬渣和废弃镁碳砖细粉经 1500 °C 保温 2 h 煅烧, 可以合成出镁铝尖晶石材料。当镁碳砖含量为 40%, 铝铬渣为 60% 时, 合成材料微观结构中出现典型的镁铝尖晶石八面体形貌特征, 结晶相发育完整, 结构致密, 镁铝尖晶石含量达到 94%。

关键词: 铝铬渣; 废弃镁碳砖; 镁铝尖晶石; 固相反应

中图分类号: O76

文献标识码: A

文章编号: 1001-4625(2013)08-4506-04

Synthesis of Magnesium Aluminum Spinel from Aluminum Chromium Slag and Wasted MgO-C Brick

ZHENG Li-jun¹, ZHANG Guo-dong¹, CAO Yang², LIU Feng³

(1. School of High Temperature Materials and Magnesium Resource Engineering, Liaoning University of Science and Technology, Anshan 114051, China; 2. Jinzhou Ji Xin High Temperature Materials Co. Ltd Jinzhou 121005, China; 3. School of Materials and Metallurgy, Liaoning University of Science and Technology, Anshan 114051, China)

Abstract: Magnesium aluminum spinel ($MgAl_2O_4$) recombination materials was prepared by solid state reaction using aluminum chromium slag and wasted MgO-C brick powder as main starting materials. The main crystalline phase and microstructure were examined by X-ray diffraction, scanning electron microscopy and X'Pert plus software. The result shows that magnesium aluminum spine grain growth is complete and clear, the appearance is typical octahedral morphology, arrangement is dense and the content of $MgAl_2O_4$ is 94% when the ratio of wasted MgO-C brick and aluminum chromium slag is 2:1.

Key words: aluminum chromium slag; wasted MgO-C brick; magnesium aluminum spinel; solid reaction

1 引 言

镁铝尖晶石 ($MgAl_2O_4$) 具有熔点高、高温强度大、热膨胀系数低、抗热震性好等优点, 广泛应用于钢铁冶金、水泥等高温行业^[1]。目前镁铝尖晶石普遍采用固相烧结法或电熔法进行人工合成, 其中合成高纯镁铝尖晶石主要以工业氧化铝和轻烧氧化镁为主要原料, 烧成温度往往较高, 产品成本高, 工艺条件较苛刻^[2]。矾土基尖晶石主要以矾土和轻烧氧化镁为主要原料, 利用竖窑或回转窑进行煅烧, 煅烧温度相对较低, 然而随着我国矾土资源的逐步匮乏, 矾土基镁铝尖晶石的生产成本也在逐渐攀升。因此如果能够找到一

种来源广泛、价格低廉、氧化铝含量较高的高铝质耐火原料来代替矾土,对于发挥镁铝尖晶石材料的材质优势及拓宽镁铝尖晶石的应用领域将具有重要的推动作用。本课题在掌握了铝热法冶炼金属铬所得的工业废渣-铝铬渣组成、结构特点的基础上,研究利用铝铬渣与转炉用废弃镁碳砖为主要原料合成镁铝尖晶石。转炉用废弃镁碳砖具有价格便宜、氧化镁含量高优点,以铝铬渣和转炉废弃镁碳砖为原料合成镁铝尖晶石具有较强的成本优势。课题重点研究了不同比例铝铬渣和转炉废弃镁碳砖对合成镁铝尖晶石材料组成结构的影响。

2 实验过程

2.1 原料

课题选用的铝铬渣和转炉废弃镁碳砖化学成分如表 1 所示。可以看出铝铬渣中 Al_2O_3 和 Cr_2O_3 含量已经高达 80% 以上, MgO 、 SiO_2 、 CaO 、 Fe_2O_3 、 Na_2O 和 K_2O 含量较低。转炉废弃镁碳砖中含有部分残余的石墨, MgO 含量接近 80%。

表 1 铝铬渣和镁碳砖化学组成

Tab. 1 Chemical compositions of aluminum chromium slag and MgO-C brick

Materials	MgO	Al_2O_3	SiO_2	CaO	Cr_2O_3	Fe_2O_3	Na_2O	K_2O	C	/wt%
Aluminum chromium slag	1.43	70.70	0.07	0.21	11.20	0.03	1.73	0.60	-	
Wasted MgO-C brick	79.67	1.35	2.23	1.15	-	1.64	-	-	10.78	

2.2 制备

钢包废弃镁碳砖的前期处理: 由于废弃镁碳砖工作面上有铁渣粘附,因此首先人工清除废弃镁碳砖表面的铁渣和变质层; 然后利用颚式破碎机(型号 PEF 400 mm × 600 mm)将废弃镁碳砖破碎至 15 ~ 50 mm 粒度; 物料经过进一步碾压破碎后,筛分出 >5 mm、5 ~ 3 mm、3 ~ 1 mm、1 ~ 0.074 mm、<0.074 mm 五个粒度级别的回收料; 收集 <0.074 mm 物料用于制备镁铝尖晶石材料。

铁合金厂铝铬渣的前期处理: 首先进行物料破碎和粉磨; 然后进行磁选处理; 并对不同粒度物料进行筛分,筛分出 3 ~ 2 mm、2 ~ 1 mm、1 ~ 0.074 mm 和 <0.074 mm 四个粒度级别。收集 <0.074 mm 物料用于制备镁铝尖晶石材料^[3]。

试样制备: 根据原料化学组成,以 MgO 与 Al_2O_3 的摩尔比为 1:1 作为基础配方,配方编号为 No. 1,并在基础上,配置摩尔比为 2:1 ~ 5:1 各配方物料,相应配方编号记为: No. 2 ~ No. 5。试样配方表如表 2 所示。将各配方物料置于强力振动混炼机中共磨混炼 3 min,混炼后物料外加 5% 的聚乙烯醇溶液作为结合剂; 采用半干法成型,成型压力 20 kN,成型试样大小 ϕ 20 mm × 20 mm 的圆柱形试样; 成型后试样在 110 °C 条件下,保温 6 h 干燥,试样在 1500 °C 保温 2 h 进行烧成^[4]。

表 2 试样配方表

Tab. 2 Prescription of each sample

Sample	No. 1	No. 2	No. 3	No. 4	No. 5
$n(\text{MgO}) : n(\text{Al}_2\text{O}_3)$	1:1	2:1	3:1	4:1	5:1
$wt(\text{wasted MgO-Cbrick}) :$ $wt(\text{aluminum chromium slag})$	25:75	40:60	50:50	57:43	62:38

2.3 性能检测

对烧后试样的矿物组成用 X 射线衍射仪(日本理学 D/max-RB 12 kW 转靶 X 射线衍射仪测定衍射强度, $\text{CuK}\alpha_1$ 辐射,闪烁计数器前加石墨弯晶单色器,管压: 40 kV,管流: 100 mA,采用 $\theta \sim 2\theta$ 连续扫描方式,步长 0.02°,扫描速度为 4°/min)进行分析,用 Rietveld quantification 软件对 X 射线衍射图谱提供的数据进行全谱拟合^[5-7],采用日本电子 JSM6480LV 型 SEM 扫描电镜(EDAX 能谱分析)观察试样的微观结构和组织形貌。

3 结果分析与讨论

3.1 XRD 结果分析

图 1 所示为经 1500 °C 烧后各配方试样的 XRD 分析图谱。其中 \triangle 为 $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, \square 为 MgO , \circ 为 $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ 。从图可以看出,各配方试样主要由两种晶相组成,其中含量最多的镁铝尖晶石,其次是方镁石(MgO),各配方试样中还出现了少量镁铝铬尖晶石。从 No. 1 ~ No. 5 试样的 XRD 分析图谱中镁铝尖晶石的衍射峰强度变化可以看出,镁铝尖晶石衍射峰强度随着 MgO 与 Al_2O_3 的摩尔比的增加,呈逐级减少的趋势。

表 2 所示为利用 Rietveld quantification 软件计算得到的各配方试样中各晶相组成和含量表。从表中数据可以看出,随着 $\text{MgO}:\text{Al}_2\text{O}_3$ 比例关系由 1:1 增加 5:1,表中镁铝尖晶石含量呈现先增大后减小趋势。在 1500 °C 时,随着 $\text{MgO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 之比大于 2,镁铝尖晶石的生成量有 94% 降低到 72%。No. 2 中, $\text{MgO}:\text{Al}_2\text{O}_3 = 2:1$ 时,烧后试样中镁铝尖晶石生成量达到最高。当 $\text{MgO}:\text{Al}_2\text{O}_3$ 比例为 1:1 时,烧后试样中镁铝尖晶石的含量为 90%,方镁石含量为 10%。当 $\text{MgO}:\text{Al}_2\text{O}_3$ 达到 5:1 时,烧后试样中镁铝尖晶石含量达到最小值(77%),方镁石含量上升至 23%。分析认为随着系统配料中转炉废镁碳砖加入量的增加,固相反应结束后方镁石出现了大量过剩,因此出现了方镁石/镁铝尖晶石并存的现象,并且随着 $\text{MgO}:\text{Al}_2\text{O}_3$ 比例增加,方镁石含量逐渐增大。

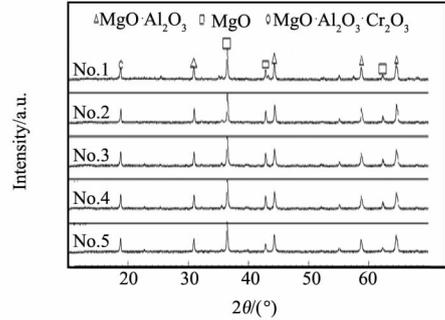


图 1 1500 °C 试样的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD pattern of samples at 1500 °C

表 2 不同试样的晶相与含量

Tab. 2 Crystal phase content of different samples

Number of test	$\text{MgO}:\text{Al}_2\text{O}_3$	$w(\text{MgAl}_2\text{O}_4) \%$	$w(\text{MgO}) \%$
No. 1	1:1	90	10
No. 2	2:1	94	6
No. 3	3:1	88	12
No. 4	4:1	77	23
No. 5	5:1	72	28

从图 1 中也可以看出,各烧后试样中也含有少量的镁铝铬尖晶石。由于所用的原料铝铬渣含杂质,高温液相多,部分 Cr_2O_3 进入到玻璃相,导致 $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ 结晶相数量少,再加上设备精密度原因,表 2 组成中未有涉及。分析认为当 $\text{MgO}:\text{Al}_2\text{O}_3 > 2:1$ 时,镁铝尖晶石生成量下降与镁铝铬尖晶石的生成也有一定关系。各配方试样经 1500 °C 高温煅烧后,随着转炉废弃镁碳砖加入量的逐渐增多,系统中 Mg^{2+} 的浓度逐渐增大,扩散阻力逐渐减小,扩散速度逐渐加快,系统中形成镁铝尖晶石的同时,形成镁铝铬尖晶石的可能性也在增大,然而镁铝尖晶石与镁铝铬尖晶石的固溶作用导致了镁铝铬络合尖晶石的形成,导致合成镁铝尖晶石的衍射峰强度有减弱趋势,因此表现为镁铝尖晶石含量较小趋势。当 $\text{MgO}:\text{Al}_2\text{O}_3 > 2:1$ 时,镁铝尖晶石生成量下降的另一方面原因也是在于,铝铬渣中 Al_2O_3 和 Cr_2O_3 百分含量随着 MgO 的增加而下降,而 Cr_2O_3 含量促进原料在较低温度下合成镁铝尖晶石。但是如果 Cr_2O_3 的百分含量低于了促进镁铝尖晶石合成的最佳值,就会导致在 1500 °C 不能合成或者是合成较少的尖晶石。这样也就解释了 $\text{MgO}:\text{Al}_2\text{O}_3 > 2:1$ 时,镁铝尖晶石合成量逐渐降低的现象。综上所述,以铝铬渣和废弃转炉镁碳砖为原料,合成镁铝尖晶石的最佳配比是 $\text{MgO}:\text{Al}_2\text{O}_3 = 2:1$,合成镁铝尖晶石量最大。

3.2 试样的 SEM 显微结构分析及能谱分析

图 2 所示分别为 $\text{MgO}:\text{Al}_2\text{O}_3$ 比例为 2:1 和 5:1 的 No. 2 和 No. 5 烧后试样的 SEM 断面微观结构图。从

图中可以看出, No. 2 烧后试样中合成镁铝尖晶石具有显著八面体形貌特征, 镁铝尖晶石数量最多, 发育较为完整。对比 No. 2 和 No. 5 烧后试样的断面微观结构, 可以看出 No. 5 烧后试样中结晶相晶粒较小, 结构中出现有较为明显的玻璃相, 分析认为玻璃相的形成证明了试样在高温煅烧过程中高温液相的存在, 废弃转炉镁碳砖中残余石墨为合成材料的固相反应提供了部分动力, No. 5 配方中残余石墨量较大, 说明其烧结性更好。为进一步分析材料微观结构的元素组成, 试验对烧后试样的典型微区结构进行了能谱分析。

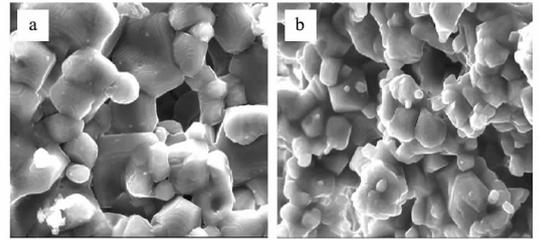


图 2 No. 2 和 No. 5 配方经 1500 °C 烧后试样的 SEM 显微结构图(10000 ×)

Fig. 2 SEM images of No. 2 and No. 5 samples sintered at 1500 °C (10000 ×)

图 3 和表 3 所示为图 2 所示 No. 2, No. 5 两组试样的微区能谱分析结果。从图 3 微区能谱分析图片及表 3 微区元素组成分析可以看出, No. 2 微区组成中铬元素含量明显小于 No. 5, 随着 MgO: Al₂O₃ 比的逐渐增大, 微区组成中铝元素含量降低。分析认为微区元素组成变化主要与原料配比关系变化有关, 随着转炉废弃镁碳砖加入量增大, 烧后配方试样组成中铬元素含量呈逐渐减小趋势。

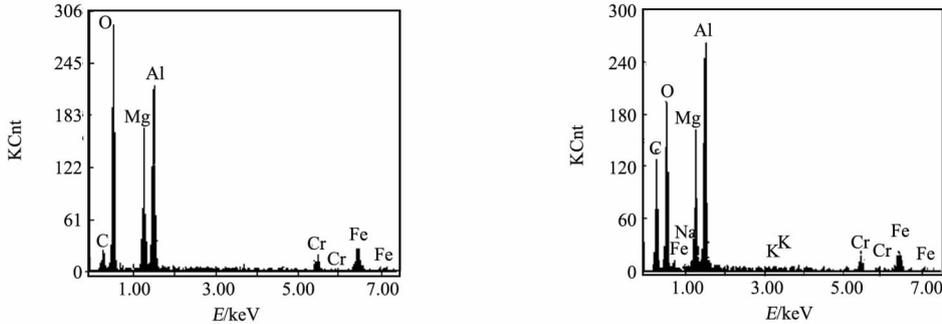


图 3 No. 2 和 No. 5 配方试样 SEM 能谱分析图片(10000 ×)

Fig. 3 SEM spectroscopy pictures of No. 2 and No. 5 samples(10000 ×)

表 3 No. 2 和 No. 5 配方试样扫描电镜微区元素组成

Tab. 3 Local compositions SEM of No. 2 and No. 5 samples

Number	C	O	Cr	Mg	Al	Mn	Fe	K	Na	Total
No. 2	16.22	33.22	0.63	12.90	22.91	0.56	9.63			100
No. 5	41.52	27.17	2.28	7.93	14.96	-	5.10	0.40	0.62	100

综上分析, 从扫描电镜及其能谱分析的结果可以进一步验证 XRD 分析所得出的结论, 当 MgO: Al₂O₃ = 2 : 1 时, 通过固相反应烧结镁铝尖晶石生成量最大, 烧后配方试样中铬元素含量达到最佳含量, 随着废弃转炉镁碳砖加入量的增大, 即系统中 MgO 含量的继续增大, 原料中铬元素含量低于最适值, 此时生成的镁铝尖晶石含量就会逐渐降低, 当 MgO: Al₂O₃ = 5: 1 时, 达到镁铝尖晶石生成量的最低点。

4 结 论

试验研究发现, 以铝热法冶炼金属铬所得的工业废渣—铝铬渣和废弃转炉镁碳砖为主要原料, 通过高温固相反应烧结可以合成出以镁铝尖晶石为主晶相的镁铝尖晶石材料。该方法具有工艺简单, 原料成本低等优势, 具有较强的推广价值。同时研究发现镁碳砖与铝铬渣之比 2: 1 时, 经 1500 °C 高温煅烧后物料中, 合成镁铝尖晶石的晶体结构显著, 结晶完整的镁铝尖晶石八面体排列致密, 镁铝尖晶石含量最高可以达到 94%。

发育好;且还原剂碳和硅,来源广泛,价格低,制备 β -SiAlON 成本低;

(3) 低品位矾土矿利用复合还原剂还原氮化制备矾土基 β -SiAlON,可以合理的利用资源,制造出优良廉价的 β -SiAlON 材料。

参 考 文 献

- [1] Eksromt ,Nygrenm. SiAlON Ceramics[J]. *J Am Ceram Soc* ,1992 **75**: 259-278.
- [2] Wang L ,Jiang M X ,Yin H F ,et al. High temperature oxidation behavior of sialon-bonded SiC multiphase material [J]. *Bulletin of the Chinese Ceramic Society* 2012 **31**(2) : 332-335.
- [3] Jack K H ,Mater. J. Sialon and related nitrogen ceramics[J]. *Sci* ,1976 **11**: 1135-1158.
- [4] Gauckler I J ,Lukas H L ,Petzow G. Thermodynamic properties and phase equilibria in the si-b system[J]. *J. Am. Ceram. Soc* 1975 **58**: 246-247.
- [5] Sun H W , Liu Z Y , Zhong X C. Research on phase transitions in synthesizing β -SiAlON from low grade bauxite [J]. *Refractories* 2004 **38**: 305-308 323.
- [6] Guo Y Q ,Li S P ,Zhong X C. Synthesis of bauxite based β -SiAlON by C-Si compound reduction nitridation [J]. *Refractories* 2006 **40**: 419-421 , 425.
- [7] Li S P ,Guo Y Q ,Zhong X C. Investigation on synthesis of bauxite β -SiAlON by using aluminum /silicon reducing agent [J]. *Non-Metallic Mines* , 2008 **31**: 15-17.
- [8] Hou X M ,Zhong X C. Investigation on synthesis of SiAlON from bauxite and silicon powder [J]. *Refractories* 2005 **39**: 333-336.
- [9] Hou X M ,Zhong X C. Process of synthesizing bauxited based β -SiAlON by aluminum thermal reduction-nitridation [J]. *Refractories* 2004 **38**: 230-233 237.
- [10] Guo Y Q ,Wang Y W. Synthesis of bauxite based β -SiAlON by aluminum carbon compound reduction nitridation [J]. *Cemented Carbide* 2012 **29**: 136-140.

(上接第 1509 页)

参 考 文 献

- [1] 田忠凯,王周福,王玺堂. 稀土氧化物对反应烧结合成镁铝尖晶石的影响 [J]. *耐火材料* 2008 **42**(5) : 326-329.
- [2] 李建平,李前懋,倪文. 低温合成镁铝尖晶石的试验研究 [J]. *矿产保护与利用* ,1995 (3) : 21-24.
- [3] 苏波,郑丽君,张国栋,等. 镁铝尖晶石的铝铬渣与用后镁碳砖低温合成 [J]. *辽宁科技大学学报* 2012 **35**(1) : 30-33.
- [4] 刘海啸,张国栋,罗旭东. 用废弃含碳耐火材料合成方镁石-镁铝尖晶石复相材料 [J]. *硅酸盐通报* 2011 **29**(5) : 1216-1220.
- [5] 于岩,阮玉忠,吴任平. K_2O 杂质对铝型材厂工业废渣合成的堇青石材料晶相结构的影响 [J]. *材料科学与工艺* 2008 **16**(1) : 125-127.
- [6] Shen Y ,Ruan Y Z ,Yu Y. Effects of calcining temperature and holding time on the synthesis of aluminum titanate [J]. *Chinese J. Struct Chem* , 2009 **28**(2) : 228-234.
- [7] Shen Y ,Ruan Y Z ,Yu Y. Study on the in-situ synthesis of aluminum titanate sintered by waste aluminum slag [J]. *Chinese J. Struct. Chem* 2009 , **28**(1) : 61-66.