



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102757245 A

(43) 申请公布日 2012. 10. 31

(21) 申请号 201210246487. 2

(22) 申请日 2012. 07. 17

(71) 申请人 武汉钢铁(集团)公司

地址 430080 湖北省武汉市武昌区友谊大道
999 号

(72) 发明人 田先明 郭敬娜 洪学勤 蔡长秀
卢杰 李胜涛 刘超文 黄彦进
秦常杰

(74) 专利代理机构 湖北武汉永嘉专利代理有限
公司 42102

代理人 钟锋 乔宇

(51) Int. Cl.

C04B 35/66 (2006. 01)

权利要求书 1 页 说明书 4 页

(54) 发明名称

一种添加碳化硅 - 金属硅复合粉体的铝碳化
硅碳砖

(57) 摘要

本发明涉及一种添加碳化硅 - 金属硅复合粉体的铝碳化硅碳砖。按重量百分比计,它包含以下组分:矾土熟料 40 ~ 75%,刚玉 10 ~ 25%,石墨 8 ~ 10%,碳化硅 - 金属硅复合粉体 4 ~ 15%,碳化硅 0 ~ 15%,金属硅 0 ~ 4%,上述各组分的重量百分比之和为 100%,另外还添加有外加结合剂,所述外加结合剂为前述组分总重量和的 3 ~ 4wt%。该铝碳化硅碳砖选用碳化硅 - 金属硅复合粉体替代或者部分替代碳化硅和金属硅原料制备铝碳化硅碳砖,可以有效降低铝碳化硅碳砖的配方成本,制备得到的铝碳化硅碳砖抗侵蚀性能和抗热震性能优于传统的采用普通碳化硅和金属硅制备的铝碳化硅碳砖,使用寿命长。

1. 一种添加碳化硅—金属硅复合粉体的铝碳化硅碳砖,其特征在于:按重量百分比计,它包含以下组分:矾土熟料 40~75%,刚玉 10~25%,石墨 8~10%,碳化硅—金属硅复合粉体 4~15%,碳化硅 0~15%,金属硅 0~4%,上述各组分的重量百分比之和为 100%,另外还添加有外加结合剂,所述外加结合剂为前述组分总重量和的 3~4wt%。

2. 根据权利要求 1 中所述的添加碳化硅—金属硅复合粉体的铝碳化硅碳砖,其特征在于:所述的碳化硅—金属硅复合粉体是利用多晶硅或单晶硅材料切割过程中产生的废砂浆经过酸化除铁、蒸除液相、磨细制粉处理而得,粒度 < 800 目,其中按重量百分比计:SiC 80~90%,Si 10~20%,余量为 Fe。

3. 根据权利要求 1 中所述的添加碳化硅—金属硅复合粉体的铝碳化硅碳砖,其特征在于:所述的碳化硅—金属硅复合粉体是通过以下制取工序处理得到的:1)将多晶硅或单晶硅材料切割过程中产生的废砂浆用酸处理,除去废弃物中的 Fe;2)对混合料加热到 200~300℃,蒸除液相,使固液分离,得到碳化硅和硅的复合粉体块状物;3)细磨至粒度 < 800 目,得到碳化硅—金属硅复合粉体。

4. 根据权利要求 1 中所述的添加碳化硅—金属硅复合粉体的铝碳化硅碳砖,其特征在于:所述矾土熟料中 $Al_2O_3 \geq 88wt\%$, $Fe_2O_3 \leq 2.0wt\%$ 。

5. 根据权利要求 1 中所述的添加碳化硅—金属硅复合粉体的铝碳化硅碳砖,其特征在于:所述矾土熟料是由 5~3mm、3~1mm、1~0.088mm、 $< 0.088mm$ 四个级配构成,其重量百分比分别为 50~70%、15~30%、5~10%、0~10%。

6. 根据权利要求 1 中所述的添加碳化硅—金属硅复合粉体的铝碳化硅碳砖,其特征在于:所述刚玉为棕刚玉,所述棕刚玉中 $Al_2O_3 \geq 95wt\%$, $C \leq 0.10wt\%$ 。

7. 根据权利要求 6 中所述的添加碳化硅—金属硅复合粉体的铝碳化硅碳砖,其特征在于:所述棕刚玉由 1~0.088mm、 $< 0.088mm$ 两个级配构成,其重量百分比分别为 30~70%、30~70%。

8. 根据权利要求 1 中所述的添加碳化硅—金属硅复合粉体的铝碳化硅碳砖,其特征在于:所述石墨为 L194 鳞片石墨:固定碳 $\geq 94wt\%$,粒度:—100目。

9. 根据权利要求 1 中所述的添加碳化硅—金属硅复合粉体的铝碳化硅碳砖,其特征在于:所述碳化硅中 SiC $\geq 90\%$,粒度 $\leq 0.088mm$;所述金属硅中 Si $\geq 98\%$,粒度-240目。

10. 根据权利要求 1 中所述的添加碳化硅—金属硅复合粉体的铝碳化硅碳砖,其特征在于:所述外加结合剂为酚醛树脂,所述酚醛树脂的固含量 $\geq 72wt\%$,残碳量 $\geq 42wt\%$,水分 $\leq 5wt\%$ 。

一种添加碳化硅 - 金属硅复合粉体的铝碳化硅碳砖

技术领域

[0001] 本发明属于定型耐火材料领域,具体涉及一种添加碳化硅 - 金属硅复合粉体的铝碳化硅碳砖。

背景技术

[0002] 铝碳化硅碳砖(Al_2O_3 -SiC-C 砖)的原料组成主要有矾土熟料、刚玉、碳化硅、石墨、抗氧化剂、结合剂等。金属硅和碳化硅是铝碳化硅碳砖原料配方中重要的必不可少的组成部分。添加的碳化硅可增加铝碳化硅碳砖的抗剥落性和耐铁渣侵蚀性,添加的抗氧化剂金属 Si 可以提高产品的抗氧化性能。

[0003] 近年来,随着我国经济的高速发展,一方面,资源产品价格涨势迅猛。碳化硅价格由几年前 4000 多元/吨上涨至 2011 年的 7300 多元/吨,涨幅近 80%。金属硅在 2011 年的价格也上涨到 10000 多元/吨。另一方面,由于较大的竞争压力,钢厂不但没有提高铝碳化硅碳砖的产品价格,反而不断要求耐火材料供应商降价并提高产品使用寿命。因此,找到低成本原料替代碳化硅和金属硅原料制备碳化硅碳砖具有重要的意义。

发明内容

[0004] 本发明所要解决的技术问题是针对铝碳化硅碳砖成本价格上涨和产品销售价格降低的矛盾,而提供一种可降低成本的添加碳化硅 - 金属硅复合粉体的铝碳化硅碳砖。

[0005] 为解决上述技术问题,本发明所采用的技术方案是:

一种添加碳化硅 - 金属硅复合粉体的铝碳化硅碳砖,其特征在于:按重量百分比计,它包含以下组分:矾土熟料 40 ~ 75%,刚玉 10 ~ 25%,石墨 8 ~ 10%,碳化硅—金属硅复合粉体 4 ~ 15%,碳化硅 0 ~ 15%,金属硅 0 ~ 4%,上述各组分的重量百分比之和为 100%,另外还添加有外加结合剂,所述外加结合剂为前述组分总重量和的 3 ~ 4wt%。

[0006] 按上述方案,所述的碳化硅—金属硅复合粉体是利用多晶硅或单晶硅材料切割过程中产生的废砂浆经过酸化除铁、蒸除液相、磨细制粉处理而得,粒度 < 800 目,其中按重量百分比计:SiC 80 ~ 90%,Si 10-20%,余量为 Fe。

[0007] 按上述方案,所述的碳化硅—金属硅复合粉体是通过以下制取工序处理得到的:
1) 将多晶硅或单晶硅材料切割过程中产生的废砂浆(切割砂浆浆体沉淀物,其主要成分是 SiC、Si、Fe 及有机物)用酸处理,除去废弃物中的 Fe; 2) 对混合料加热到 200 ~ 300℃,蒸除液相,使固液分离,得到碳化硅和硅的复合粉体块状物; 3) 细磨至粒度 < 800 目,得到碳化硅—金属硅复合粉体。

[0008] 按上述方案,所述矾土熟料中 $Al_2O_3 \geq 88wt\%$, $Fe_2O_3 \leq 2.0wt\%$ 。

[0009] 按上述方案,所述矾土熟料是由 5 ~ 3mm、3 ~ 1mm、1 ~ 0.088mm、< 0.088mm 四个级配构成,其重量百分比分别为 50 ~ 70%、15 ~ 30%、5 ~ 10%、0 ~ 10%。

[0010] 按上述方案,所述刚玉为棕刚玉,所述棕刚玉中 $Al_2O_3 \geq 95wt\%$, $C \leq 0.10wt\%$ 。

[0011] 按上述方案,所述棕刚玉由 1 ~ 0.088mm、< 0.088mm 两个级配构成,其重量百分比

分别为 30 ~ 70%、30 ~ 70%。

[0012] 按上述方案,所述石墨为 L194 鳞片石墨,固定碳 $\geq 94\text{wt}\%$,粒度: - 100 目。

[0013] 按上述方案,所述碳化硅中 SiC $\geq 90\%$,粒度 $\leq 0.088\text{mm}$ 。

[0014] 按上述方案,所述金属硅中 Si $\geq 98\%$,粒度 -240 目。

[0015] 按上述方案,所述外加结合剂为酚醛树脂,所述酚醛树脂的固含量 $\geq 72\text{wt}\%$,残碳量 $\geq 42\text{wt}\%$,水分 $\leq 5\text{wt}\%$ 。

[0016] 本发明采用矾土熟料和棕刚玉为主要原料,是由于这两种原料具有良好的抗酸性渣、碱性渣侵蚀性能;选用石墨利用石墨对渣的不润湿性和柔韧性,以提高产品的抗渣渗透性和抗剥落性能;选用碳化硅作为原料的部分组成是由于其是一种性能优异的非氧化物耐火材料,具有耐高温,耐侵蚀,高强度,耐磨(硬度高达 $2500\text{kg}/\text{mm}^2$),热膨胀系数小(热膨胀率也只有氧化铝的一半左右)和导热率高(导热系数比氧化铝高)等特点,并且它还不易为熔渣所润湿,因此,添加碳化硅可增加由此制备得到的铝碳化硅砖的抗剥落性和耐铁渣侵蚀性;选用的抗氧化剂金属 Si 是由于金属 Si 具有延展性,当加入量达到一定程度时,金属的延展性起主要作用,表现为产品的抗热震性能提高。

[0017] 另,选用碳化硅—金属硅复合粉体替代或者部分替代碳化硅和金属硅原料,由于其是由多晶硅或单晶硅材料(其 Si 含量 $\geq 98\%$)在切割(切割材料中的 SiC 含量 $\geq 98\%$)过程中产生的废弃物(切割浆体沉淀物,其主要成分是 SiC、Si、Fe 及有机物)经处理得到的,则由此得到的复合粉体中碳化硅和金属硅的纯度比目前一般所用纯度较高的碳化硅原料(SiC 含量 $\geq 90\%$)和金属硅原料(Si 含量 $\geq 98\%$)高,杂质少,粒度(小于 800 目)也远远小于目前的碳化硅和金属硅原料。因此选用该复合粉体作为原料,用其替代或部分替代碳化硅粉和金属硅粉,可以更好地提高产品的抗氧化性能和抗热震性能以及抗冲刷性能。另一方面,该复合粉体由多晶硅或单晶硅材料切割过程中产生的废弃物处理而得,因此成本远远低于目前碳化硅和金属硅的价格,而可有效降低铝碳化硅碳砖的配方成本。

[0018] 本发明具有以下优点:

(1) 选用碳化硅—金属硅复合粉体替代或者部分替代碳化硅和金属硅原料制备铝碳化硅碳砖,可以有效的降低铝碳化硅碳砖的配方成本。

[0019] (2) 选用粒度较小的碳化硅—金属硅复合粉体替代或者部分替代碳化硅和金属硅原料,由于该复合粉体粒度小于 800 目,远远小于目前使用的碳化硅和金属硅原料,由于粒度小,复合粉体在产品中的分散性好,进一步提高了产品的抗氧化性能,由此制备得到的铝碳化硅碳砖抗侵蚀性能和抗热震性能优于传统采用普通碳化硅和金属硅制备的铝碳化硅碳砖,使用寿命长。

具体实施方式

[0020] 实施例 1

铝碳化硅碳砖,按重量百分比计算,其成分为:矾土熟料 47%,棕刚玉 25%,石墨 8%,碳化硅—金属硅复合粉体 13%,碳化硅 5%,金属硅 2%,酚醛树脂外加 3.5%。其中矾土熟料中 Al_2O_3 重量百分比含量为 88%, $\text{Fe}_2\text{O}_3 \leq 2.0\text{wt}\%$,粒度 $\leq 5\text{mm}$,由 5 ~ 3mm、3 ~ 1mm、1 ~ 0.088mm、 $< 0.088\text{mm}$ 四个级配按重量百分比分别为 60%、30%、10%、0% 配成;棕刚玉原料中 Al_2O_3 重量百分比含量为 95%, $\text{C} \leq 0.10\text{wt}\%$,粒度 $\leq 1\text{mm}$,由 1 ~ 0.088mm、 $< 0.088\text{mm}$ 两个级配按重量

百分比分别为 60%、40% 级配而成；石墨粒度为 -100 目；碳化硅复合粉体 -800 目；碳化硅中 SiC \geq 90%，粒度 \leq 0.088mm；金属硅中 Si \geq 98%，粒度 -240 目；所述酚醛树脂的固含量 \geq 72wt%，残碳量 \geq 42wt%，水分 \leq 5wt%。

[0021] 上述碳化硅—金属硅复合粉体粒度 $<$ 800 目，其中按重量百分比计：SiC 83%，Si 15%，Fe 2%，可通过以下制取工序处理得到：1) 将多晶硅或单晶硅材料切割过程中产生的废砂浆倒入 18% 的盐酸中进行搅拌 1 小时，尽可能地除去废砂浆中的 Fe；2) 对混合料加热到 200 ~ 300℃，蒸除液相包括水和聚乙二醇，使固液分离，得到碳化硅和硅的复合粉体块状物；3) 细磨至粒度 $<$ 800 目，得到碳化硅—金属硅复合粉体。

[0022] 其制备方法为：首先称取矾土熟料 47 公斤、棕刚玉 25 公斤、石墨 8 公斤、碳化硅—金属硅复合粉体 13 公斤、碳化硅 5 公斤、金属硅 2 公斤、酚醛树脂 3.5 公斤，备用；接着将颗粒料(粒度 \geq 0.088mm 的原料)放入搅拌器中搅拌，加酚醛树脂搅拌 2 分钟后加石墨再搅拌 3 分钟，再加入细粉(粒度 $<$ 0.088mm 的原料)，搅拌 15 分钟，出料；最后用 6300KN 摩擦机成型，干燥，生产出来的铝碳化硅碳砖产品在国内某大型钢厂 180 吨脱硫铁水罐罐壁使用，寿命达到 700 次。

[0023] 实施例 2

铝碳化硅碳砖，按重量百分比计算，其成分为：矾土熟料 65%，棕刚玉 10%，石墨 10%，碳化硅—金属硅复合粉体 15%，酚醛树脂外加 3%。其中矾土熟料中 Al₂O₃ 重量百分比含量为 88%，Fe₂O₃ \leq 2.0wt%，粒度 \leq 5mm，由 5 ~ 3mm、3 ~ 1mm、1 ~ 0.088mm、 $<$ 0.088mm 四个级配按重量百分比计分别为 50%、30%、10%、10% 级配而成；棕刚玉原料中 Al₂O₃ 重量百分比含量为 95%，C \leq 0.10wt%，粒度 \leq 1mm，由 1 ~ 0.088mm、 $<$ 0.088mm 两个级配按重量百分比计分别为 70%、30% 级配而成；石墨粒度为 -100 目；碳化硅复合粉体 -800 目；碳化硅粒度 \leq 0.088mm；金属硅粒度 -240 目；所述酚醛树脂的固含量 \geq 72wt%，残碳量 \geq 42wt%，水分 \leq 5wt%。

[0024] 上述碳化硅—金属硅复合粉体粒度 $<$ 800 目，其中按重量百分比计：SiC 87%，Si 12%，Fe 1%，可通过以下制取工序处理得到：1) 将多晶硅或单晶硅材料切割过程中产生的废砂浆倒入 18% 的盐酸中进行搅拌 1 小时，尽可能地除去废砂浆中的 Fe；2) 对混合料加热到 200 ~ 300℃，蒸除液相包括水和聚乙二醇，使固液分离，得到碳化硅和硅的复合粉体块状物；3) 细磨至粒度 $<$ 800 目，得到碳化硅—金属硅复合粉体。

[0025] 其制备方法为：首先称取矾土熟料 65 公斤、棕刚玉 10 公斤、石墨 10 公斤、碳化硅—金属硅复合粉体 15 公斤、酚醛树脂 3.5 公斤，备用；接着将颗粒料(粒度 \geq 0.088mm 的原料)放入搅拌器中搅拌，加酚醛树脂搅拌 2 分钟后加石墨再搅拌 3 分钟，再加入细粉(粒度 $<$ 0.088mm 的原料)，搅拌 15 分钟，出料；最后用 6300KN 摩擦机成型，干燥，生产出来的铝碳化硅碳砖产品在国内某大型钢厂 180 吨脱硫铁水罐罐壁使用，寿命达到 700 次。

[0026] 实施例 3

铝碳化硅碳砖，按重量百分比计算，其成分为：矾土熟料 58%，棕刚玉 15%，石墨 10%，碳化硅—金属硅复合粉体 5%，碳化硅 10%，金属硅 2%，酚醛树脂外加 4%。其中矾土熟料粒度 \leq 5mm，由 5 ~ 3mm、3 ~ 1mm、1 ~ 0.088mm、 $<$ 0.088mm 四个级配按重量百分比计分别为 65%、20%、10%、5% 级配而成；棕刚玉原料粒度 \leq 1mm，粒度分别为 1 ~ 0.088mm、 $<$ 0.088mm 两个级配构成按重量百分比分别为 40%、60% 级配而成；石墨粒度为 -100 目；碳化硅复合粉

体 -800 目 ;碳化硅粒度 $\leq 0.088\text{mm}$;金属硅粒度 -240 目。

[0027] 上述碳化硅—金属硅复合粉体粒度 < 800 目,其中按重量百分比计 :SiC 83%, Si 15.5%, Fe 1.5%, 可通过以下制取工序处理得到 : 1) 将多晶硅或单晶硅材料切割过程中产生的废砂浆倒入 18% 的盐酸中进行搅拌 1 小时,尽可能地除去废砂浆中的 Fe ; 2) 对混合料加热到 $200 \sim 300^{\circ}\text{C}$, 蒸除液相包括水和聚乙二醇,使固液分离,得到碳化硅和硅的复合粉体块状物 ; 3) 细磨至粒度 < 800 目,得到碳化硅—金属硅复合粉体。

[0028] 其制备方法为 :首先称取矾土熟料 58 公斤、棕刚玉 15 公斤、石墨 10 公斤、碳化硅—金属硅复合粉体 5 公斤、碳化硅 10 公斤、金属硅 2 公斤、酚醛树脂 3.5 公斤,备用 ;接着将颗粒料(粒度 $\geq 0.088\text{mm}$ 的原料)放入搅拌机中搅拌,加酚醛树脂搅拌后加石墨再搅拌,再加入细粉(粒度 $< 0.088\text{mm}$ 的原料),搅拌出料 ;最后用摩擦机成型,干燥,生产出来的铝碳化硅碳砖产品在国内某大型钢厂 180 吨脱硫铁水罐罐壁使用,寿命达到 700 次。

[0029] 实施例 4

铝碳化硅碳砖,按重量百分比计算,其成分为 :矾土熟料 62%, 棕刚玉 10%, 石墨 9%, 碳化硅—金属硅复合粉体 7%, 碳化硅 8%, 金属硅 4%, 酚醛树脂外加 3.5%。其中矾土熟料中 Al_2O_3 重量百分比含量为 88%, 粒度 $\leq 5\text{mm}$, 由粒度分别为 $5 \sim 3\text{mm}$ 、 $3 \sim 1\text{mm}$ 、 $1 \sim 0.088\text{mm}$ 、 $< 0.088\text{mm}$ 四个级配按重量百分比计分别为 55%、30%、7%、8% 级配而成 ;棕刚玉原料中 Al_2O_3 重量百分比含量为 95%, 粒度 $\leq 1\text{mm}$, 由粒度分别为 $1 \sim 0.088\text{mm}$ 、 $< 0.088\text{mm}$ 两个级配按重量百分比计分别为 50%、50% 级配而成 ;石墨粒度为 -100 目 ;碳化硅复合粉体 -800 目 ;碳化硅粒度 $\leq 0.088\text{mm}$;金属硅粒度 -240 目。

[0030] 上述碳化硅—金属硅复合粉体粒度 < 800 目,其中按重量百分比计 :SiC 88%, Si 10.4%, Fe 1.6%, 可通过以下制取工序处理得到 : 1) 将多晶硅或单晶硅材料切割过程中产生的废砂浆用酸处理,尽可能地除去废弃物中的 Fe ; 2) 对混合料加热到 $200 \sim 300^{\circ}\text{C}$, 蒸除液相包括水和聚乙二醇,使固液分离,得到碳化硅和硅的复合粉体块状物 ; 3) 细磨至粒度 < 800 目,得到碳化硅—金属硅复合粉体。

[0031] 其制备方法为 :首先称取矾土熟料 62 公斤、棕刚玉 10 公斤、石墨 9 公斤、碳化硅—金属硅复合粉体 7 公斤、碳化硅 8 公斤、金属硅 4 公斤、酚醛树脂 3.5 公斤,备好 ;接着将颗粒料(粒度 $\geq 0.088\text{mm}$ 的原料)放入搅拌机中搅拌,加酚醛树脂搅拌加石墨再搅拌,再加入细粉(粒度 $< 0.088\text{mm}$ 的原料),搅拌出料 ;最后用摩擦机成型,干燥,生产出来的铝碳化硅碳砖产品在国内某大型钢厂 180 吨脱硫铁水罐罐壁使用,寿命达到 700 次。

[0032] 最后所应说明的是,以上实施例仅用以说明本发明的技术方案而非限制,尽管参照较佳实施例对本发明进行了详细说明,本领域的普通技术人员应当理解,可以对本发明的技术方案进行修改或者等同替换,而不脱离本发明技术方案的精神和范围,其均应涵盖在本发明的权利要求范围当中。