# THERMAX®中粒子热裂解法炭黑在耐火材料中的应用

中联橡胶有限责任公司　于海元　译编

**前言:**

从 20 世纪 60 年代开始，作为抵御在氧气顶吹炉中出现的腐蚀性高温炉渣需要的耐火材料，碳被认为是最基本的一个组份。经验证明，添加使用某种形态的炭黑比单独使用树脂或沥青结合剂获得更高的残余碳含量。这将提高耐热和耐化学能力，因此延长了高炉耐火衬砖的使用寿命从而间接降低了钢铁生产成本。目前，碳已经是许多耐火材料应用中陶瓷-碳复合体的不可缺少的元素。现代镁碳砖是公认的氧气顶吹炉和电炼钢炉以及钢包冶金炉渣线内衬的标准配置。铝碳质耐火材料则是铁水预处理设备和连铸用滑动水口系统大量使用的材料。如何开发具有优良抗热震性和抗渣性，同时又具有热导率低、利于超纯净钢及二次精炼技术发展的低碳镁碳砖已成为目前镁碳砖的发展趋势。

碳的熔点很高，线膨胀系数小，导热型好。碳可以渗透到制品中的颗粒孔隙内或在颗粒之间形成脉状网络弹链结构，形成“碳结合”，从而降低制品的气孔率，提高制品的高温强度。碳还可以形成部首金属和熔渣侵蚀的表面，提高制品的抗侵蚀能力和耐热冲击性。此外，碳的存在为铁硅氧化物的还原创造了条件，所生成的金属与耐火材料不发生化学反应。在氧化物被碳还原的过程中，生成的气体能够阻止熔融氧化物向耐火材料内部渗透。碳还可以提高制品的导热性，以避免制品的个别部位因温度过热不均匀而导致砖的剥落、断裂。

## 一. Thermax®中粒子热裂解法炭黑的特性

### 1. Thermax®中粒子热裂解法炭黑的基本性质

Thermax®中粒子热裂解法炭黑是天然气（甲烷）在 1300℃-1400℃高温下热裂解生成的。热裂解工艺使 Thermax®热裂解炭黑具有大粒径、低结构的独特性能。热裂解炭黑在炭黑中具有最大的粒径（平均直径为 240-320nm）,其比表面积最低，仅为 7-12 ㎡/g,而炉法炭黑平均直径为 15-80nm,比表面积为 27-135 ㎡/g。热裂解炭黑粒径是炉法炭黑粒径的 3-20 倍。与其它形态的炭黑相比，由于此种无定性碳纯度高、灰分和和硫含量低以及表面积低，使其成为许多碱性碳质耐火材料制品的碳素首选，深受耐火材料工业的喜爱。Thermax®中粒子热裂解法炭黑应用于碱性碳质耐火材料已有 30 多年。

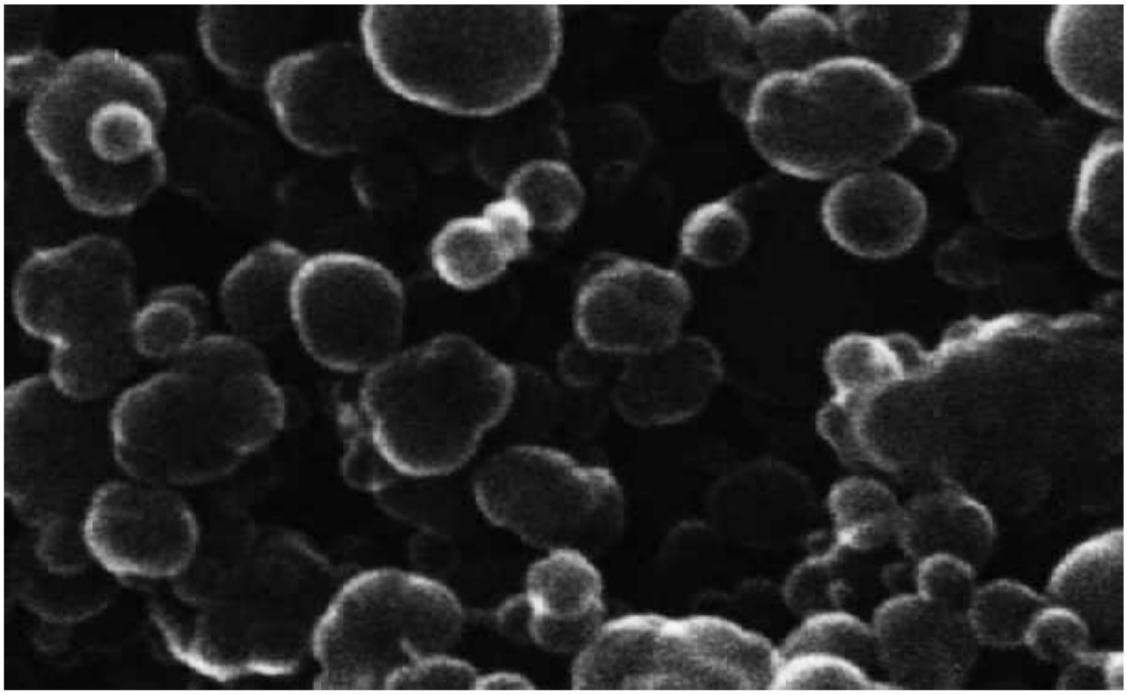
表一：　Thermax®中粒子热裂解法炭黑的基本性质

| 指标 | 典型值 |
|---|---|
| 形态 | 无定形，来自于甲烷气的热裂解 |
| 灰份（%） | 0.1 |
| 水份含量(%) | 0.0 |
| 甲苯抽提物(%) | 0.15 |
| 硫, ppm | 150 |
| pH | 10 |
| 比重 | 1.8 |
| 氮表面积，sq.m/gram | 9.5 |

| | |
|---|---|
| 平均粒径，nm | 280 |
| 粒径分布，nm | 100-700 |
| DBP 吸收值，ml/100 gms | 38 |
| 堆积密度，lbs.ft $^3$(粒状产品) | 40 |
| 堆积密度，g/cm$^3$ (粒状产品) | 0.64 |

从扫描电子显微镜（SEM）图片中可以看出，Thermax®中粒子热裂解法炭黑的特点就是粒子巨大并呈相对球形，粒子直径分布范围宽，而且粒子团聚最少。根据圆盘离心检测，平均粒子直径大约为 280nm，分布范围在 100-700nm 之间。

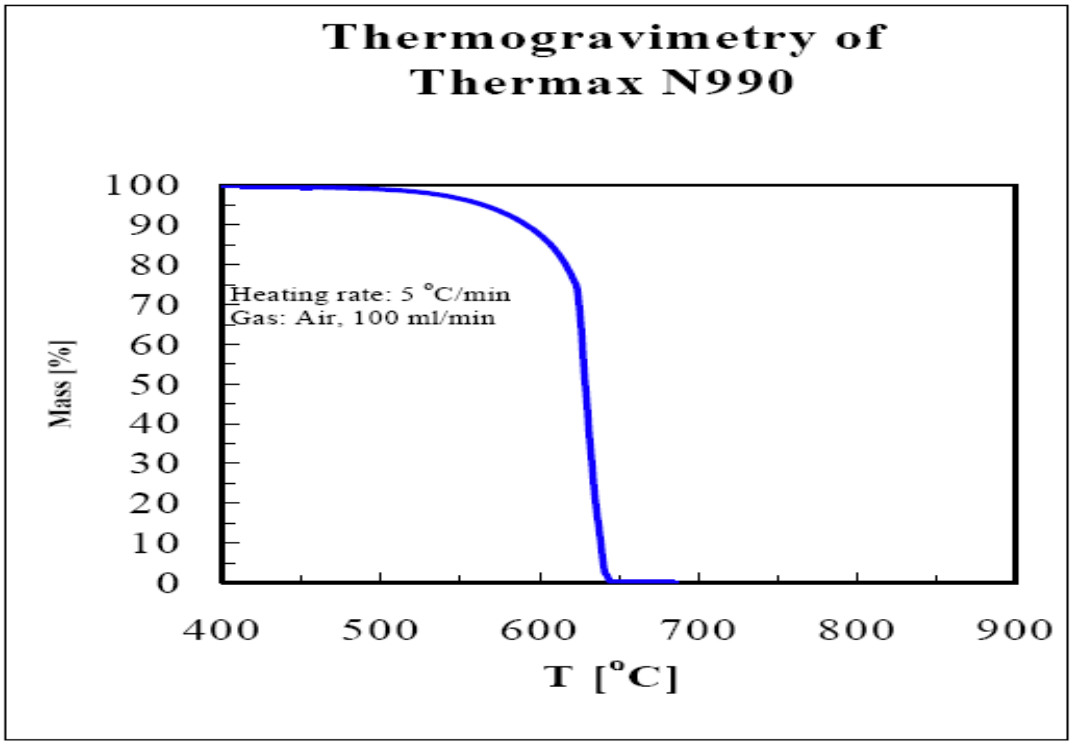
图 1: Thermax®中粒子热裂解法炭黑 的 SEM 照片



## 2. Thermax®中粒子热裂解炭黑的物理化学性质

Thermax®中粒子热裂解法炭黑的高纯度，源自于高纯度的甲烷气原料，可以提供优异的抗氧化性能。产品中极低的灰份和硫含量以及相应极高的碳含量增强了耐火材料的耐化学和高温性能。图 2 提供了 Thermax®产品在空气中的典型热失重曲线。

图 2：Thermax ® 的 TGA(热失重分析)




表面化学性质

化学电子能谱学分析（ESCA）可以被用来测量材料的表面化学性质达到 50 Å的深度。不仅是表面，表面以下的区域也得到研究。碳和氧是 Thermax®表面仅能分辨的元素，证明了其高纯度。硫和氮没有测出，是因为高纯度的甲烷气生产原料。以下是 Thermax®N990 通过 ESCA 获得的元素组成，与油炉法炭黑 N550 做比较。

表 2：ESCA测出的表面元素组成

| | 碳（%） | 氧（%） | 硫（%） |
|---|---|---|---|
| Thermax® | 98.4% | 1.6% | 未测出 |
| N550 | 98.1% | 0.9% | 1.0% |

**二．Thermax®中粒子热裂解法炭黑在耐火材料中的应用及优势**

1． **Thermax®中粒子热裂解法炭黑在耐火材料中的应用**

Thermax®中粒子热裂解法炭黑被证明可以提高耐火材料的物理性能，特别是耐氧化、化学性能、耐压强度（结合强度）和密度。将 Thermax® N990(粒状)和 N991（粉状）添加到粒状耐火材料配方中（按重量计 0.5%到 15%），可以显著增加高炉内衬的使用寿命， 同时有助于在加工时控制混料的黏度。 在专用耐火材料中的密度可以更高， 因为 Thermax®的粒径分布范围宽再加上粒径结构低有助于最大程度提高砖的密度。来自于结合剂和炭黑两方面的碳更紧密压缩，证明有助于制造出密度更大的砖。

Thermax® N990 是经过造粒的柔软、均一的粒子，粒子的平均直径为大约 0.5mm。这些粒子

在耐火材料混料时很容易破开并且便于分散均匀。Thermax®热裂解炭黑 N990 明显比其它碳素材料诸如鳞片石墨更容易分散。

**2. Thermax®中粒子热裂解法炭黑在耐火材料中的应用优势**

(1)通过填充缝隙增加砖的密度， 从而降低气孔率和透气性。Thermax®的特点就是结构低和粒径分布宽，这将有助于填充孔隙和最大程度提高砖的密度。生坯强度由于更高的压缩密度也可以增强。
(2)与其它碳素源相比，更好地反应形成原位碳化物，如 MgC, SiC, AlC, B4C。Thermax®在单位碳素量提供更高的表面积，所以提供了更多与金属添加物反应的碳。
(3)最高的碳纯度，为耐火砖提供了更高的残余碳含量。Thermax® 热裂解炭黑的固定碳含量>98%。这将提高耐热震性、耐化学性、耐热性和耐活动炉渣侵蚀性。这有助于改善钢、铁和炉渣渗透的润湿角。
(4)大粒径和低结构使得填充度更高，从而得到更高的碳含量。
(5)柔软粒子在耐火材料加工过程中容易混入并且质量均匀。
(6)均一的粒子直径分布便于使用自动或半自动以及风力物料输送系统。

**3. Thermax®中粒子热裂解法炭黑在耐火材料/耐高温材料中的相关用途**

白云石、镁和铝基耐火材料中，不管使用沥青还是树脂结合剂，都可使用 Thermax®中粒子热裂解法炭黑。它可以与其它形态的碳比如鳞片石墨一起并用。应用在包括砖、浇注料、钢包渣线、滑动水口和许多其他相关制品。

用于沟槽浇注料，Thermax® N990 中粒子热裂解法炭黑的分散性比石墨要好很多。国外在使用 N990 炭黑和树脂在炮泥中代替沥青和焦油的开发工作（沥青和焦油对作业人员有害，因环保健康原因将受限使用）。该种炮泥在中低温时,由于酚醛树脂的缩聚反应而硬化,炮泥的早强性好,在高温时则形成碳结合，高温强度优良，而且不会出现堵塞事故，操作十分方便。在酚醛树脂中使用 Thermax ®N990 炭黑的优势，是 N990 的大粒径可以大幅提高在树脂中碳的填充量。用的树脂减少，则可以减少对水的需求，从而获得更好的性能。

另外，在先进陶瓷或硬质合金等耐火/耐高温材料（金属和非金属碳化物）的生产工艺中，大都使用 Thermax®中粒子热裂解法炭黑等高纯净度的碳素原料作为优质的还原剂和渗碳剂。在各类熔化/烧结炉保温隔热材料中，Thermax®热裂解法炭黑的应用也在呈不断增长之势。

**三．结论**

由于其独有的大粒径宽分布、低结构和高纯度，Thermax®中粒子热裂解炭黑用于耐火材料中，可以提供优异的抗氧化和耐化学性能、提高耐压强度和密度，从而提高耐火材料使用寿命和性能，提高钢的质量，降低炼钢的耐火材料吨成本。

**本文在 Cancarb Limited 公司 Technical Bulletin（技术公告） 基础上译编而成，特此致谢。**

<u>引用专利</u>

US Patent 6,395,662, Non-Slumping Sprayable Refractory Castables Containing Thermal Black（含热裂解炭黑的不塌陷可喷射耐火材料浇注料）

US Patent 6,313,055, Refractory Castables Containing Thermal Black（含热裂解炭黑的耐火材料浇注料）

US Patent 3,236,664, Pitch-Bonded Refractory Composition （沥青结合的耐火材料组分）

<u>参考文献</u>

1. Ruh, Edmund, “Worldwide Trends in Refractories,”（世界耐火材料发展趋势）Ceramic Industry, February 1995, pp.31-38

2．Troell, Peter T., “Evolution of Magnesia-Carbon Refractories,” (镁碳耐火材料的演变) Ceramic Industry, February 1995, pp. 41-45

3．宋希文，安胜利主编：《耐火材料概论》，化学工业出版社 2009