



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104803692 A

(43) 申请公布日 2015. 07. 29

(21) 申请号 201510193496. 3

(22) 申请日 2015. 04. 22

(71) 申请人 浙江自立股份有限公司

地址 312300 浙江省绍兴市上虞市百官街道
百谢路 338 号

(72) 发明人 张磊 方斌祥 赵义 尹明强

(74) 专利代理机构 杭州裕阳专利事务所(普通
合伙) 33221

代理人 应圣义

(51) Int. Cl.

C04B 35/66(2006. 01)

C04B 35/10(2006. 01)

C04B 35/185(2006. 01)

C04B 35/622(2006. 01)

权利要求书1页 说明书5页

(54) 发明名称

可应用于燃气轮机燃烧室的刚玉-莫来石烧成砖及制备方法

(57) 摘要

本发明涉及一种用于燃气轮机燃烧室的耐火材料,公开了一种刚玉-莫来石烧成砖,至少由以下原料经高温烧结后得到,所述原料的质量百分比为 30-40%的刚玉颗粒、35-45%的莫来石颗粒、余量为刚玉细粉和微粉,其中,细粉和微粉具有相对颗粒更小的粒度,此外还公开了一种用于烧制上述刚玉-莫来石烧成砖的方法以及应用上述方法得到的刚玉-莫来石烧成砖。本发明的优点在于,得到的烧成砖具有较高的强度,性质稳定,体积稳定性高,能够满足内燃机燃烧室内的高强度,高耐火度,耐热耐震,耐腐蚀以及耐冲刷的要求,具有较长的使用寿命。

1. 一种刚玉 - 莫来石烧成砖, 其特征在于, 至少由以下原料经高温烧结后得到, 所述原料的质量百分比为 30-40% 的刚玉颗粒、35-45% 的莫来石颗粒、余量为刚玉细粉和活性 α - Al_2O_3 微粉, 其中, 细粉和微粉具有相对颗粒更小的粒度。
2. 根据权利要求 1 所述的刚玉 - 莫来石烧成砖, 其特征在于, 所述刚玉颗粒为板状刚玉颗粒或者为至少掺有部分白刚玉颗粒的板状刚玉颗粒。
3. 根据权利要求 2 所述的刚玉 - 莫来石烧成砖, 其特征在于, 所述白刚玉颗粒的质量百分比至少占原料总质量的 10%。
4. 根据权利要求 1 所述的刚玉 - 莫来石烧成砖, 其特征在于, 所述原料还包括质量百分比为 5-8% 的具有复合粒度的 α - Al_2O_3 , 其中, α - Al_2O_3 的中位粒径至少为 $0.5 \mu\text{m}$ 。
5. 根据权利要求 4 所述的刚玉 - 莫来石烧成砖, 其特征在于, 所述具有复合粒度的 α - Al_2O_3 的中位径为 $0.7 \mu\text{m}$ 、 $2 \mu\text{m}$ 或者 $10 \mu\text{m}$ 中的至少一种。
6. 根据权利要求 1 任一所述的刚玉 - 莫来石烧成砖, 其特征在于, 所述刚玉细粉的粒度不大于 0.088mm 。
7. 根据权利要求 1 任一所述的刚玉 - 莫来石烧成砖, 其特征在于, 所述刚玉颗粒和莫来石颗粒的临界粒度为 2mm 。
8. 根据权利要求 1-7 任一所述的刚玉 - 莫来石烧成砖, 其特征在于, 所述原料还包括适量的无机胶结剂, 所述无机胶结剂的为纸浆废液、铝溶胶、 ρ - Al_2O_3 或磷酸二氢铝中的一种。
9. 一种烧制上述权利要求 1-8 任一所述的刚玉 - 莫来石烧成砖的方法, 其特征在于, 将所述原料经混料后, 困料 1-3h, 机压成型, 在 120 - 200°C 条件下烘烤 12-24h 后, 将烘烤后的制品于空气气氛下经 1550 - 1650°C 条件热处理 3-5h 制成成品烧成砖。
10. 一种应用上述权利要求 9 所记载的方法烧制得到的刚玉 - 莫来石烧成砖。

可应用于燃气轮机燃烧室的刚玉 - 莫来石烧成砖及制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种用于燃气轮机燃烧室的耐火材料,特别涉及一种刚玉 - 莫来石烧成砖,一种用于烧制上述刚玉 - 莫来石烧成砖的方法以及应用上述方法得到的刚玉 - 莫来石烧成砖。

背景技术

[0002] 热力发电(火力发电)是当前国内常规电源的主要来源,其依靠蒸汽轮机发电机组,提供工业和民用常用电源。而由于社会发展的需要,燃气电站越建越大,大装机容量、超大装机容量燃气轮机应用越来越多,对燃气轮机燃烧室、透平等使用的耐高温材料选用要求也逐渐苛刻。常规航空、船舶等使用中小容量燃气轮机由于燃气温度相对较低(600-1200℃)多采用具有高温抗氧化和抗燃气腐蚀的高温合金,如镍基合金,并喷涂相应防护涂层;而发电用重型燃气轮机由燃烧区流出高速高温燃气温度高达1600-2000℃,合金在此高温状态下根本无法使用,因此必须砌筑具有高耐火度和强度耐火材料对燃烧室进行保护,以延长燃烧室使用寿命。根据重型燃气轮机燃料、喷射燃烧的特点,要求相应耐材在具备一定抗酸性气氛侵蚀前提下,具有较高的耐火度、优异的抗冲刷性能和热震稳定性。现有技术中已经存在有以刚玉以及莫来石为原料烧制得到的烧成砖产品,但上述产品的缺点在于,其强度无法满足要求,为了提高其强度,尚需要在其中加入一些杂质颗粒,使得其耐火性有所下降。此外,现有的烧成砖的稳定性不高,特别是当杂质含量较高时,其稳定性较差,在急冷急热的环境中,容易造成烧成砖由燃烧室炉壁脱落等问题。

[0003] 综合各性能要求,本发明选取抗酸性氧化物侵蚀良好且耐磨的刚玉、热震稳定性优良的莫来石作为主要原料,经高温烧成制备了一种新型刚玉 - 莫来石烧成砖,目的是提供一种具备强度较高且稳定、体积稳定性良好、满足重型燃气轮机燃烧室使用的刚玉 - 莫来石烧成砖。

发明内容

[0004] 本发明针对现有技术中的刚玉 - 莫来石烧成砖的耐火性、强度、耐冲击等综合指标不满足要求的缺点,提供了一种刚玉 - 莫来石烧成砖以及相应的制备方法,可以制备一种满足重型燃气轮机燃烧室的使用环境的烧成砖,从而延长燃烧室的使用寿命。

[0005] 为实现上述目的,本发明可采取下述技术方案:

[0006] 一种刚玉 - 莫来石烧成砖,至少由以下原料经混料、成型、高温烧结后得到,所述原料有质量百分比为30-40%的刚玉颗粒、35-45%的莫来石颗粒、余量为刚玉细粉和活性 α - Al_2O_3 微粉,其中,细粉和微粉具有相对颗粒更小的粒度。通常而言,还会包括适量的无机胶结剂,无机胶结剂为纸浆废液、铝溶胶、 ρ - Al_2O_3 或磷酸二氢铝中的一种,无机胶结剂加入量占刚玉颗粒、莫来石颗粒以及细粉总质量的1.5-3.0%。其中,使用上述原料烧制成的刚玉 - 莫来石烧成砖属于中偏酸性耐火材料,具有较好的抵抗酸性液态或者气态氧化物侵

蚀的能力,对于重型燃气轮机雾化液态燃料燃烧后残留的含 N、S、P 等元素的高温、中性酸性气体具有较强的耐腐蚀性。骨料采用刚玉和莫来石,通过无机胶结剂,不会引入或只会引入痕量的杂质元素。不同粒度的刚玉颗粒和莫来石颗粒,以及刚玉细粉间可形成紧密堆积,产生有极高强度的结构,各种粒度刚玉微粉嵌入大颗粒刚玉莫来石颗粒的间隙,不仅可以促进烧结提高整体强度,还有利于调整刚玉、莫来石颗粒间的有效结合面积,尤其是在烧结过程中,刚玉细粉和活性 α - Al_2O_3 微粉会挤入大颗粒之间,且由于颗粒之间的摩擦和挤压作用,可以较大的提高颗粒和基质之间的有效接触面积,极大地促进了整体结构的强度,令烧成后的制品具有较好的强度、耐磨性能以及对冷热的极大的耐受力,足以满足燃烧室的高温气体对衬壁材料的冲刷磨损和急冷急热的需求。

[0007] 作为一种可选的方案,于本申请的实施例中,所述刚玉颗粒为板状刚玉颗粒或者为至少掺有部分白刚玉颗粒的板状刚玉颗粒,其中,如果刚玉颗粒为掺有部分白刚玉颗粒的板状刚玉颗粒,则白刚玉颗粒的含量至少应当大于 0。在刚玉颗粒中掺入一定量的白刚玉,可以增加最后制成品的强度,据统计,白刚玉的加入对于其高温下的强度具有较大影响,不同的比例对于强度影响稍有不同。进一步对刚玉-莫来石烧成砖的研究发现,不仅不同粒度的刚玉和刚玉、刚玉和莫来石颗粒的堆积可以提高其结构强度,不同结构的刚玉,例如白刚玉和板状刚玉颗粒的堆积,也可以提高其结构,由于白刚玉和板状刚玉的价格相当,因此将两者相掺和,可以在基本不提高烧成砖的成本的基础上,提高其结构强度,效果较好。

[0008] 作为一种可选的方案,于本申请的实施例中,所述莫来石可以采用 60 烧结莫来石或者 72 电熔莫来石,其临界粒度为 2mm,采用不同的莫来石,对于其高温下的强度稍有影响,但由最终的实验结果来看,莫来石的选择对于强度的影响并非最终决定性的因素。

[0009] 作为一种可选的方案,于本申请的实施例中,所述白刚玉颗粒的质量百分比至少占原料总质量的 10%,一个较为优选的范围则为白刚玉颗粒的含量为原料的总质量百分比的 10-15%。

[0010] 作为一种可选的方案,于本申请的实施例中,所述原料还包括质量百分比为 5-8% 的具有复合粒度的 α - Al_2O_3 ,其中, α - Al_2O_3 的中位粒径至少为 0.5 μm 。

[0011] 作为一种可选的方案,于本申请的实施例中,所述具有复合粒度的 α - Al_2O_3 的中位粒径为 0.7 μm 、2 μm 或者 10 μm 中的至少一种。

[0012] 作为一种可选的方案,于本申请的实施例中,所述刚玉细粉的粒度不大于 0.088mm。

[0013] 作为一种可选的方案,于本申请的实施例中,所述刚玉颗粒和莫来石颗粒的临界粒度为 2mm。

[0014] 一种烧制上述的刚玉-莫来石烧成砖的方法,将所述原料经混料后,困料 1-3h,机压成型,在 120-200 $^{\circ}\text{C}$ 条件下烘烤 12-24h 后,将烘烤后的制品于空气气氛下经 1550-1650 $^{\circ}\text{C}$ 条件热处理 3-5h 制成成品烧成砖。通过上述方法烧制成的刚玉-莫来石烧成砖,其体积密度不小于 2.85g/ m^3 ,显气孔率不大于 20% 体积,常温耐压强度不小于 70MPa,常温抗折强度不小于 10.0MPa,尤其是 1400 $^{\circ}\text{C}$ 温度下的高温抗折强度不小于 10.0MPa, Al_2O_3 含量不小于 86.0% wt,二氧化硅的含量不小于 8.0% wt, Fe_2O_3 的含量小于 0.30% wt, Na_2O 含量小于 0.50% wt,耐火度大于 1800 $^{\circ}\text{C}$ 。经实验发现,烧成砖的耐高温性能与其烧制方法存在较大

关联,如果烧制方法不当,不同粒度的颗粒没有混合均匀,小粒度颗粒未能完全嵌入大粒度颗粒的缝隙中,使用过程中整体结构稳定性不高,局部强度低,使用一端时间后,容易产生局部裂缝,影响耐火质量。

[0015] 一种应用上述的方法烧制得到的刚玉-莫来石烧成砖。该烧成砖具有较好的耐高温性能,其强度和抗磨损能力均较佳。由于采用不同大小的颗粒骨料,不同大小的骨料相互嵌合,组成了刚性极大的三角稳定结构,但在实际烧制过程中发现不同的配比会对其强度和耐高温能力造成较大的影响。此外,配合具有复合粒度活性的 α - Al_2O_3 微粉作为烧结促进剂,无需进一步添加矿化剂,可以进一步减少在烧结过程中制品尺寸的收缩。

[0016] 本发明具有以下的显著技术效果:

[0017] 采用上述技术方案制备得到的刚玉-莫来石烧成砖具有较好的高温使用性能,高温下其体积变化小,可以较好地与燃气轮机燃烧室的外壳相贴合并保护其外壳,从而避免意外烧穿导致的漏气风险,延长燃气轮机的使用寿命,同时具有较好的隔热性能,可以有效地减少燃烧室内的热量损失,提高能量转换效率。

具体实施方式

[0018] 下面结合实施例对本发明作进一步的详细描述。

[0019] 实施例 1

[0020] 使用的原料配比为:25%(质量百分比,下同)的板状刚玉颗粒、15%白刚玉颗粒、35%莫来石颗粒、20%刚玉细粉和5% α - Al_2O_3 微粉,外加2.5%铝溶胶。先将刚玉颗粒料、莫来石颗粒料混碾1min后加入定量铝溶胶胶结剂混炼2min,再添加由刚玉细粉和氧化铝微粉组成的预混合粉混炼12-15min形成泥料,泥料困料2h后成型,120℃温度下烘烤12h,在1550℃空气气氛下热处理5h后,制得刚玉-莫来石烧成砖。

[0021] 其中,原料使用的板状刚玉颗粒以及刚玉细粉中, Al_2O_3 的重量百分比大于99%,粒度分别为颗粒粒度为2.0mm和细粉粒度小于0.088mm;白刚玉颗粒中 Al_2O_3 的重量百分比大于98.5%,粒度2.0mm;莫来石颗粒采用60烧结莫来石, Al_2O_3 重量百分比大于62%,粒度2.0mm;复合 α - Al_2O_3 微粉则采用中位径分别为10 μm 和2 μm 的两种不同的颗粒,加入量分别为3%和2%,铝溶胶溶液中 Al_2O_3 含量占其质量百分比为20%,比重1.5g/cm³。

[0022] 本实例所制备的刚玉莫来石砖指标检测结果为:显气孔率18.5%,体积密度2.85g/cm³,常温耐压强度78.9MPa,常温抗折强度12.7MPa,1400℃高温抗折强度11.2MPa, Al_2O_3 含量89.35%、二氧化硅含量9.13%,杂质中 Fe_2O_3 含量0.05%、 Na_2O 含量0.15%。

[0023] 实施例 2

[0024] 原料配比为:35%(质量百分比,下同)板状刚玉颗粒、37%莫来石颗粒、20%刚玉细粉和8% α - Al_2O_3 微粉,外加3.0%磷酸二氢铝溶液作为结合剂。先将刚玉颗粒料、莫来石颗粒料混碾1min后加入定量磷酸二氢铝混炼2min,再添加由刚玉细粉和氧化铝微粉组成的预混合粉混炼12-15min得到泥料,将泥料困料3h后成型,180℃烘烤12h,在1600℃空气气氛下热处理3h后,制得刚玉-莫来石烧成砖。

[0025] 其中,板状刚玉颗粒和刚玉细粉中, Al_2O_3 的重量百分比大于99%,粒度分别为板状刚玉颗粒2.0mm和刚玉细粉小于或者为0.088mm;莫来石颗粒采用72电熔莫来石,其所含 Al_2O_3 重量百分比大于72%,粒度2.0mm;复合 α - Al_2O_3 微粉的中位径为两个规格,分别为

2 μm 和 0.7 μm , 加入量均为 4%, 使用的磷酸二氢铝溶液粘度保持在 1.50-2.00PaS, 比重为 1.70g/cm³。

[0026] 本实施例所制备的刚玉-莫来石烧成砖的指标检测结果为: 显气孔率 15.1%, 体积密度 2.96g/cm³, 常温耐压强度 97.8MPa, 常温抗折强度 13.1MPa, 1400℃ 高温抗折强度 12.5MPa, AL₂O₃ 含量 88.85%、二氧化硅含量 9.02%, 杂质中 Fe₂O₃ 含量为 0.04%、Na₂O 含量 0.14%。

[0027] 实施例 3

[0028] 原料配比为: 25% (质量百分比, 下同) 板状刚玉颗粒、10% 白刚玉颗粒、37% 莫来石颗粒、17% 刚玉细粉和 8% α -AL₂O₃ 微粉、3.0% ρ -AL₂O₃ 细粉。先将刚玉颗粒料、莫来石颗粒和由刚玉细粉、氧化铝微粉和 ρ -AL₂O₃ 微粉组成的预混合粉, 混碾均匀, 后加入 2% 水混炼 10-15min, 至泥料颗粒与细粉混合均匀后, 泥料困料 1h 后成型, 生坯经 100℃ 烘烤 12h 至干燥, 在 1650℃ 空气气氛下热处理 3h 后, 制得刚玉-莫来石烧成砖。

[0029] 其中, 烧成砖中的刚玉颗粒和刚玉细粉的 AL₂O₃ 含量的重量百分比大于 99%, 颗粒粒度 2.0mm, 细粉粒度为 0.088mm; 白刚玉颗粒中的 AL₂O₃ 重量百分比大于 98.5%, 粒度 2.0mm; 莫来石颗粒采用 72 电熔莫来石, 其 AL₂O₃ 含量的重量百分比大于 72%, 粒度 2.0mm; α -AL₂O₃ 微粉的中位径有两个规格, 分别为 10 μm 和 2 μm , 加入量分别为 3% 和 5%。

[0030] 本实施例中所制备的刚玉-莫来石烧成砖的指标检测结果为: 显气孔率 18.0%, 体积密度 2.85g/cm³, 常温耐压强度 78.4MPa, 常温抗折强度 14.3MPa, 1400℃ 高温抗折强度 13.2MPa, AL₂O₃ 含量 90.03%、二氧化硅含量 9.25%、杂质中 Fe₂O₃ 含量 0.05%、Na₂O 含量 0.17%。

[0031] 实施例 4

[0032] 原料配比为: 35% (质量百分比, 下同) 板状刚玉颗粒、37% 莫来石颗粒、20% 刚玉细粉和 8% α -AL₂O₃ 微粉, 外加 1.5% 纸浆废液做结合剂。先将刚玉颗粒料、莫来石颗粒料预混 1min, 后加入 1.5% 纸浆废液混碾 3min, 再添加由刚玉细粉和氧化铝微粉组成的预混合粉, 混碾约 10min, 泥料困料 2h 后成型, 生坯经 180℃ 烘烤 12h, 在 1600℃ 空气气氛下热处理 3h 后, 制得刚玉-莫来石烧成砖。

[0033] 烧成砖中, 刚玉颗粒和刚玉细粉的 AL₂O₃ 重量百分比大于 99%, 刚玉颗粒的粒度 2.0mm 和刚玉细粉的粒度约 0.088mm; 莫来石颗粒采用 72 电熔莫来石, 其中的 AL₂O₃ 含量的重量百分比大于 72%, 粒度 2.0mm; 复合 α -AL₂O₃ 微粉的中位径有两个规格, 分别为 2 μm 和 0.7 μm , 加入量分别为 3% 和 5%。纸浆废液比重 1.14g/cm³。

[0034] 本实施例所制备的刚玉-莫来石烧成砖的指标检测结果为: 显气孔率 15.5%, 体积密度 2.95g/cm³, 常温耐压强度 73.0MPa, 常温抗折强度 12.7MPa, 1400℃ 高温抗折强度 10.7MPa, AL₂O₃ 含量 90.68%、二氧化硅含量 9.02%、杂质中 Fe₂O₃ 含量 0.07%、Na₂O 含量 0.20%。

[0035] 实施例 5

[0036] 原料配比为: 30% (质量百分比, 下同) 板状刚玉颗粒、38% 莫来石颗粒、24% 刚玉细粉和 8% α -AL₂O₃ 微粉, 外加 3% 磷酸二氢铝溶液做结合剂。先将刚玉颗粒料、莫来石颗粒料预混 1min, 后加入 3% 磷酸二氢铝溶液混碾 3min, 添加由刚玉细粉和 α -AL₂O₃ 微粉组成的预混合粉, 混碾约 10min, 泥料困料 3h 后成型, 生坯经 180℃ 烘烤 12h, 在 1650℃ 空气气

氛下热处理 3h 后,制得刚玉 - 莫来石烧成砖。

[0037] 其中,刚玉颗粒和刚玉细粉中所含 Al_2O_3 的重量百分比大于 99%,颗粒的粒度 2.0mm,微粉的粒度小于 0.088mm;莫来石颗粒采用 72 电熔莫来石,其所含 Al_2O_3 的重量百分比大于 72%,粒度 2.0mm;复合 $\alpha-Al_2O_3$ 微粉使用中位径分别为 10 μm 和 0.7 μm 的微粉,加入量分别为 3% 和 5%,磷酸二氢铝溶液的粘度 1.50-2.00PaS,比重 1.70g/cm³。

[0038] 本实施例所制备的刚玉 - 莫来石烧成砖指的标检测结果为:显气孔率 18.0%,体积密度 2.85g/cm³,常温耐压强度 78.9MPa,常温抗折强度 14.3MPa,1400℃ 高温抗折强度 16.2MPa, Al_2O_3 含量 89.29%、二氧化硅含量 9.17%、 Fe_2O_3 含量 0.05%、 Na_2O 含量 0.15%。

[0039] 上述实施例所采用的检测方法包括,按照 GB/T2997-2000 标准进行的检测试样显气孔率、体积密度,根据 GB/T5072-2008 标准进行的测试其耐压强度,GB/T3002-2004 标准进行的测试高温抗折强度,根据 GB/T5069-2007 标准方法进行的化学分析。

[0040] 总之,以上所述仅为本发明的较佳实施例,凡依本发明申请专利范围所作的均等变化与修饰,皆应属本发明专利的涵盖范围。