

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C04B 35/185

C04B 35/66 C04B 35/64

C04B 35/63 C04B 38/02

F27D 1/00



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 03100439.3

[43] 公开日 2003年6月18日

[11] 公开号 CN 1424280A

[22] 申请日 2003.1.14 [21] 申请号 03100439.3

[71] 申请人 北京科技大学

地址 100083 北京市海淀区学院路30号

[72] 发明人 倪文 李建平 陈德平 刘凤梅

[74] 专利代理机构 北京科大华谊专利代理事务所

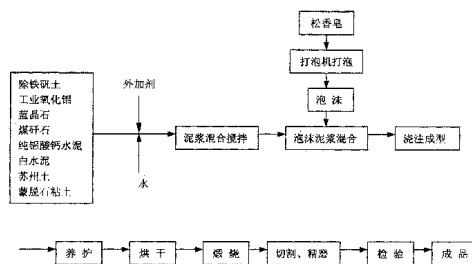
代理人 吕中强

权利要求书1页 说明书5页 附图1页

[54] 发明名称 一种轻质耐火砖

[57] 摘要

本发明属于耐火材料领域，特别涉及一种低导热系数、长寿命的高温窑炉内衬用的优质耐火材料。其特征在于本发明采用莫来石作为主晶相，钙长石作为结合相，其主要化学成分为： Al_2O_3 54.0~57.0wt. %， SiO_2 40.0~43.0 wt. %， CaO 1.0~2.0 wt. %， Fe_2O_3 0.1~1.0wt. %，其它杂质含量为0.1~0.7 wt. %，所有原料的细度都要附合0.088mm方孔筛余量 $\leq 5.0\%$ 的要求。产品保持了钙长石轻质耐火砖的低导热系数和低体积密度的优点，又使其强度和使用温度有明显的提高，取代可能致癌的硅酸铝耐火纤维类耐火内衬可以用于直接与火焰接触的耐火内衬。本发明原料能够大量使用我国储量丰富的蓝晶石，使用量高达70wt. %。另外，本发明还可以使用高达40wt. %的煅烧煤矸石(低铁)。



ISSN 1008-4274

1、一种轻质耐火砖，其特征在于本发明采用莫来石作为主晶相，钙长石作为结合相，其主要化学成分为： Al_2O_3 54.0~57.0 wt.%， SiO_2 40.0~43.0 wt.%， CaO 1.0~2.0 wt.%， Fe_2O_3 0.1~1.0 wt.%，其它杂质含量为 0.1~0.7 wt.%。

2、如权利要求 1 所述的轻质耐火砖，其特征在于所有原料的细度都要符合 0.088mm 方孔筛余量 \leq 5.0%的要求，配料时各原料的加入量及质量要求如下：煅烧煤矸石加入量为 1~40wt.%，要求 Al_2O_3 含量为 43.0~48.0 wt.%， Fe_2O_3 含量为 0.1~1.0 wt.%；除铁钒土加入量 1~30wt.%，要求 Al_2O_3 含量为 70.0~80.0 wt.%， Fe_2O_3 含量为 0.1~1.0 wt.%；蓝晶石加入量 20~80wt.%，要求 Al_2O_3 含量为 52.0~57.0 wt.%， Fe_2O_3 含量为 0.1~0.8 wt.%；高岭石粘土加入量 3.0~7.0wt.%，要求 Al_2O_3 含量为 35.0~38.0 wt.%， Fe_2O_3 含量为 0.1~1.0 wt.%， $\text{CaO}+\text{MgO}$ 含量为 0.1~0.4 wt.%， $\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$ 含量为 0.1~0.8 wt.%；蒙脱石粘土加入量 3.0~7.0wt.%，要求 Al_2O_3 含量为 18.0~24.0 wt.%， Fe_2O_3 含量为 0.1~1.0 wt.%， $\text{CaO}+\text{MgO}$ 含量为 0.1~2.5 wt.%， $\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$ 含量为 0.1~1.5 wt.%；纯铝酸钙水泥加入量 5.0~15.0wt.%，要求 Al_2O_3 含量为 68.0~76.0 wt.%， Fe_2O_3 含量为 0.1~0.7 wt.%， CaO 含量为 23.0~33.0 wt.%；白水泥可取代纯铝酸钙水泥，但二者不能混用，白水泥加入量 5.0~10.0wt.%，要求 SiO_2 含量为 18.0~25.0 wt.%， Fe_2O_3 含量为 0.1~0.7 wt.%， CaO 含量为 72.0~77.0 wt.%。

3、如权利要求 1 或 2 所述的轻质耐火砖，其特征在于养护工艺是在 10℃~40℃的空气中静置 12~24 小时；烘干的温度控制在 150℃以下，其中前 10 个小时的温度控制在 100℃以下，并匀速升温；坯体保持在 100℃~150℃的时间为 5~15 小时，最后烘干的坯体含水率控制在 3.0wt.%以下，从室温升到 1400℃的时间为 8~20 小时，可匀速升温，砖坯需在 1400℃保温 5~15 小时，大尺寸砖坯应采用升温速度的下限和保温时间的上限，降温过程可随窑炉自然降温，但不应少于 10 小时，窑内码放砖坯的地方温差应小于 $\pm 10^\circ\text{C}$ 。

4、如权利要求 1 或 2 或 3 所述的轻质耐火砖，其特征在于松香皂的制备过程中 NaOH /松香的比例，最佳值应为 0.12~0.14，所制松香液经烘干后用水漂洗，除去多余的 NaOH ；

漂洗后的松香皂再烘干后，与骨胶一起加入水中并加热至 20~80℃，制备成浓发泡剂，其中骨胶/松香皂的重量比为 1.00~1.05，所用水量为松香皂+骨胶重量的 5~10 倍，制备的浓发泡剂在装入打泡机打泡前还需用 5~10 倍的水进行稀释。

一种轻质耐火砖

技术领域:

本发明属于耐火材料领域,特别涉及一种低导热系数、长寿命的高温窑炉内衬用的优质耐火材料。

背景技术:

由于节能的需要,各种窑炉内衬的轻质化越来越被工业界所重视。目前用量较大的硅酸铝类耐火纤维虽然在窑炉节能方面已经得到充分的证实,但存在三个方面的致命弱点。首先是价格过于昂贵,如多晶莫来石纤维每吨售价高达5~6万元,含锆纤维和含铬纤维每吨2~3万元;第二是耐火纤维长期使用的耐热极限多在1200℃以下。虽然多晶莫来石纤维可在1300~1400℃使用,但过于昂贵的造价使大多数用户望而却步。此外耐火纤维在极限温度下使用时使用寿命很短,一般只有耐火砖的1/2~1/5;第三,硅酸铝类耐火纤维对呼吸系统有致癌的可能,欧共体已将硅酸铝耐火纤维列为二类致癌物质。因此以英国摩根公司为代表的国外一些大的耐火材料生产商和国内的许多耐火材料厂都开发出了各种轻质耐火砖作为窑炉的耐火内衬。英国摩根公司的轻质耐火砖按主晶相的成份可分为三个系列:

(1) 刚玉莫来石轻质耐火砖

主晶相为莫来石,次晶相为刚玉,最高使用温度从1650℃至1760℃,体积密度最低为1.02 g/cm³~1.25g/cm³,导热系数(800℃)为0.44~0.51W/m·K。

(2) 莫来石轻质耐火砖

主晶相为莫来石,其它晶相用仪器几乎不能检测到。最高使用温度从1430℃至1540℃,体积密度最低为0.78 g/cm³~0.88g/cm³,导热系数(800℃)为0.31~0.36W/m·K。

(3) 钙长石系列轻质耐火砖

主晶相为钙长石,其它晶相用仪器几乎不能检测到。最高使用温度从1100℃至1260℃,体积密度最低为0.45g/cm³~0.48g/cm³,导热系数(800℃)为0.17~0.18W/m·K。

其中第(1)、(2)两个系列轻质耐火砖虽然有较高的使用温度,但导热系数远远高于硅酸铝纤维内衬(0.14~0.16W/m·K, 800℃)。第3个系列轻质耐火砖虽然导热系数接近硅酸铝纤维,但由于强度较低,使用温度较低,而不能用于长期工作温度为1200℃~1350℃的窑炉内衬。而在工业中应用的大多数窑炉其使用温度都在此范围内。因此能应用于这一温度的低体积密度、低导热系数、低成本和环境友好的窑炉耐火内衬材料实际上处于空缺状态。

发明内容:

本发明目的是要保持耐火纤维导热系数低和轻质耐火砖使用寿命长的双重优点,克服耐火纤维对人体有害的缺点,同时克服钙长石系列耐火砖不能直接作为窑炉内衬使用的缺点。

一种轻质耐火砖，其特征在于本发明采用莫来石作为主晶相，钙长石作为结合相，其主要化学成分为： Al_2O_3 54.0~57.0 wt.%， SiO_2 40.0~43.0 wt.%， CaO 1.0~2.0 wt.%， Fe_2O_3 0.1~1.0 wt.%，其它杂质含量为 0.1~0.7 wt.%。

核心思想：

钙长石具有导热系数低、热膨胀系数小、密度小和易烧结的特点，但其熔点较低（1550℃）。当有杂质离子存在时，钙长石制品的熔点就更低，因此以钙长石为主晶相的轻质耐火砖具有体积密度小、导热系数低、比热容低和抗热震性好特点。但由于钙长石不耐高温，因而其最高使用温度只有 1260℃。英国摩根（Morgen）公司、德国高斯勒（Gossler）公司和美国的 BNZ 公司都有这种产品产出。这种产品由于使用温度和强度均较低，只能作为窑炉的隔热层，而不能作为直接耐火内衬使用。

莫来石的熔点为 1850℃~1910℃，因此以莫来石为主晶相的耐火材料都有较高的使用温度。但由于受已有原料选择搭配和传统生产工艺的限制，以莫来石为主晶相的轻质耐火砖都不能制成体积密度很低的产品，其导热系数也较高。如国内外用量较大的 JM26 产品其最低体积密度为 0.78g/cm³，最低导热系数（800℃）为 0.31 W/m·K。应用于窑炉内衬不能取得理想的节能效果，也不能完全取代可能致癌的耐火纤维。

本发明的核心思想的在于把钙长石和莫来石二者的优良性能结合起来，即保持钙长石轻质耐火砖的低导热系数和低体积密度的优点，又使其强度和使用温度有明显的提高，从而可以用于直接与火焰接触的耐火内衬，达到取代可能致癌的硅酸铝耐火纤维类耐火内衬的目的。

钙长石结合莫来石轻质耐火砖生产工艺如图 1 所示。

在图 1 所示的原料中，所有原料的细度都要符合 0.088mm 方孔筛余量≤5.0%的要求。配料时各原料的加入量及质量要求如下：煅烧煤矸石加入量为 1~40wt.%，要求 Al_2O_3 含量为 43.0~48.0 wt.%， Fe_2O_3 含量为 0.1~1.0 wt.%；除铁钒土加入量 1~30wt.%，要求 Al_2O_3 含量为 70.0~80.0 wt.%， Fe_2O_3 含量为 0.1~1.0 wt.%；蓝晶石加入量 20~80wt.%，要求 Al_2O_3 含量为 52.0~57.0 wt.%， Fe_2O_3 含量为 0.1~0.8 wt.%；高岭石粘土加入量 3.0~7.0wt.%，要求 Al_2O_3 含量为 35.0~38.0 wt.%， Fe_2O_3 含量为 0.1~1.0 wt.%， $\text{CaO}+\text{MgO}$ 含量为 0.1~0.4 wt.%， $\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$ 含量为 0.1~0.8 wt.%；蒙脱石粘土加入量 3.0~7.0wt.%，要求 Al_2O_3 含量为 18.0~24.0 wt.%， Fe_2O_3 含量为 0.1~1.0 wt.%， $\text{CaO}+\text{MgO}$ 含量为 0.1~2.5 wt.%， $\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$ 含量为 0.1~1.5 wt.%；纯铝酸钙水泥加入量 5.0~15.0wt.%，要求 Al_2O_3 含量为 68.0~76.0 wt.%， Fe_2O_3 含量为 0.1~0.7 wt.%， CaO 含量为 23.0~33.0 wt.%；白水泥可取代纯铝酸钙水泥，但二者不能混用，白水泥加入量 5.0~10.0wt.%，要求 SiO_2 含量为 18.0~25.0 wt.%， Fe_2O_3 含量为 0.1~0.7 wt.%， CaO 含量为 72.0~77.0 wt.%。

图 1 所示的养护工艺是在 10℃~40℃的空气中静置 12~24 小时。烘干的温度控制在 150℃以下，其中前 10 个小时的温度控制在 100℃以下，并匀速升温。坯体保持在 100℃~150℃的时间为 5~15 小时。降温过程可随烘干窑的结构及操作方式自然降温，不需要进行降温速度控制。最后烘干的坯体含水率控制在 3.0wt.%以下。煅烧工艺可采用任何一种

燃气、燃油窑炉或电热窑炉。从室温升到 1400℃的时间为 8~20 小时，可匀速升温，砖坯需在 1400℃保温 5~15 小时，大尺寸砖坯应采用升温速度的下限和保温时间的上限。降温过程可随窑炉自然降温，但不应少于 10 小时，窑内码放砖坯的地方温差应小于±10℃。

图 1 中所示松香皂的制备应根据不同产地和不同批次松香性质的差异调整 NaOH/松香的比例。一般情况下最佳值应为 0.12~0.14。所制松香液经烘干后用水漂洗，除去多余的 NaOH。

将漂洗后的松香皂再烘干后，与骨胶一起加入水中并加热至 20~80℃，制备成浓发泡剂备用。其中骨胶/松香皂的重量比为 1.00~1.05。所用水量为松香皂+骨胶重量的 5~10 倍。按上述方法制备的浓发泡剂在装入打泡机打泡前还需用 5~10 倍的水进行稀释。所制备的浓发泡剂在夏天存放时间不超过 24 小时，在冬、春、秋季节存放时不超过 48 小时。

本发明的有益效果：

本发明的产品与目前国际市场相近产品 JM20 和 JM23 性能对比如表 1 所示。

表 1 本发明产品 (AM) 与 JM 系列两种产品性能对比

产品	最高使用温度 (℃)	体积密度 (g/cm ³)	常温抗折强度 (MPa)	常温抗压强度 (MPa)	重烧线变化率 (%) (最高使用温度-30℃保温 24 小时)
AM24A	1350	≤0.40	≥1.20	≥0.90	≤0.20
AM24B	1350	≤0.50	≥1.50	≥1.10	≤0.20
JM20	1100	≤0.45	≥0.80	≥0.70	≤0.20
JM23	1260	≤0.48	≥1.10	≥0.90	≤0.20

从表 1 的对比数据可以看出，本发明产品的使用温度比 JM20 和 JM23 分别高出 250℃和 90℃，强度提高 30%左右。从主晶相上来说，JM20 和 JM23 是以钙长石为主晶相，而本发明则是以莫来石为主晶相，因此使用温度和强度都有所提高，从而可直接用于窑炉的内衬。本发明还可以制备出更高强度的制品。如当制品的体积密度为 1.0g/cm³ 时其抗压强度可以达到 10.0~15.0Mpa，抗折强度可以达到 3.5~5.0Mpa，这种制品 800℃时的导热系数为 0.30W/m·K，最高使用温度为 1400℃。

本发明的有益效果还在于能够大量使用我国储量丰富的蓝晶石。一般情况下，耐火材料中的蓝晶石掺量不大于 20 wt.%，而本发明可以使用高达 70 wt.%的蓝晶石，从而为这一矿产的高附加值利用开辟了一条新的途径。

另外，本发明还可以使用高达 40 wt.%的煅烧煤矸石（高铁），对综合利用和可持续发展有一定的意义。

本发明所采用的原材料可根据我国不同地区的实际情况具有较大的可选择性，因此有利于降低生产成本。

附图说明:

图 1 为钙长石结合莫来石轻质耐火砖生产工艺流程图

具体实施方式:**实施例 1**

按图 1 所示, 取煅烧并磨细后的煤矸石粉 31wt.%, 蓝晶石 30wt.%, 纯铝酸钙水泥 10wt.%, 除铁矾土 19wt.%, 高岭石粘土 5wt.%, 蒙脱石粘土 5wt.%, 在混料机中混均后加入占固体量 35% 的柠檬酸钠水溶液。柠檬酸钠水溶液的浓度为 0.5wt.%。并混成均匀的泥浆。在此之前按 NaOH/松香为 0.13 的比例制备好松香皂和松香皂/骨胶为 1.2 的比例制备好起泡液。在搅拌泥浆的同时将起泡液装入打泡机中进行打泡。需掌握当泥浆搅拌均匀时, 打泡机可供应足量的泡沫。然后将泥浆与泡沫进行混合。钙长石结合莫来石轻质耐火砖的体积密度靠加入泡沫量的多少来控制。在本实施例中制品的体积密度为 0.48g/cm^3 , 泡沫的加入量为泥浆体积的 18 倍。

将上述泥浆与泡沫混合均匀后按制品所需形状装入相应的模具, 养护、烘干、煅烧后, 经切磨加工得到成品。所得制品的主要性能指标如下:

最高使用温度 (°C)	1350
体积密度 (g/cm^3)	0.48
冷态抗压强度 (MPa)	2.6
冷态抗折强度 (MPa)	1.3
重烧线变化 $1320^\circ\text{C} \times 24\text{hrs}(\%)$	-0.14
导热系数 ($\text{W/m}\cdot\text{K}$)	
400°C	0.135
600°C	0.146
800°C	0.168
1000°C	0.192

实施例 2

按图 1 所示, 取蓝晶石 70wt.%, 纯铝酸钙水泥 12wt.%, 除铁矾土 3wt.%, 高岭石粘土 4wt.%, 蒙脱石粘土 6wt.%, 在混料机中混均后加入占固体量 37 wt.% 的柠檬酸钠水溶液。柠檬酸钠水溶液的浓度为 0.5wt.%。然后将溶液与固体粉料共同混合成均匀的泥浆。在此之前按 NaOH/松香为 0.13 的比例制备好松香皂和松香皂/骨胶为 1.2 的比例制备好起泡液。在搅拌泥浆的同时将起泡液装入打泡机中进行打泡。需掌握当泥浆搅拌均匀时, 打泡机可供应足量的泡沫。然后将泥浆与泡沫进行混合。钙长石结合莫来石轻质耐火砖的体积密度靠加入泡沫量的多少来控制。在本实施例中制品的体积密度为 0.4g/cm^3 , 泡沫的加入量为泥浆体积的 23 倍。

将上述泥浆与泡沫混合均匀后按制品所需形状装入相应的模具, 养护、烘干和煅烧后, 经切磨加工得到成品。所得制品的主要性能指标如下:

最高使用温度 (°C)	1350
体积密度 (g/cm ³)	0.40
冷态抗压强度 (MPa)	1.25
冷态抗折强度 (MPa)	0.90
重烧线变化 1320°C×24hrs(%)	-0.18
导热系数 (W/m·K)	
400°C	0.092
600°C	0.128
800°C	0.165
1000°C	0.193

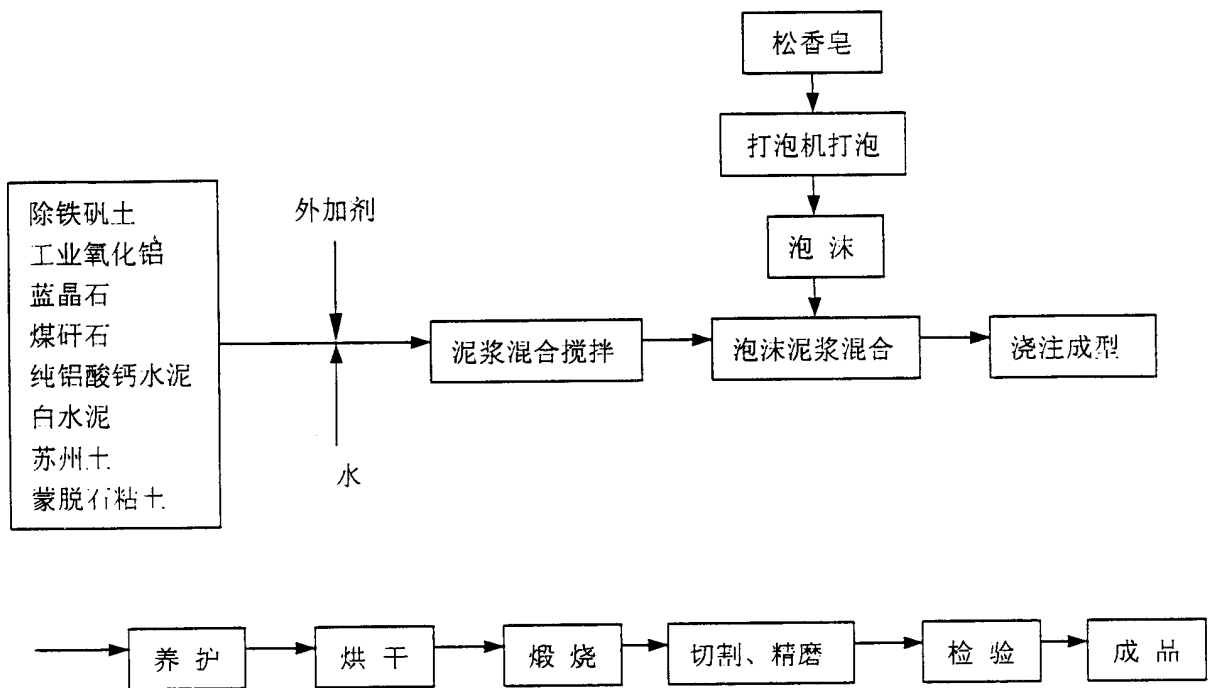


图 1