



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101928153 B

(45) 授权公告日 2013. 07. 31

(21) 申请号 201010269867. 9

(22) 申请日 2010. 09. 01

(73) 专利权人 中国地质大学(北京)

地址 100083 北京市海淀区学院路 29 号中
国地质大学

(72) 发明人 易帅 黄朝晖 房明浩 刘艳改

(51) Int. Cl.

C04B 35/66 (2006. 01)

审查员 李学毅

权利要求书1页 说明书5页

(54) 发明名称

一种六铝酸钙和刚玉复相多孔轻质隔热保温
耐火砖

(57) 摘要

本发明涉及一种六铝酸钙和刚玉复相多孔轻质隔热保温耐火材料,特别是一种低导热系数、强度高、在高温还原性气氛下稳定性好、抗碱和抗渣侵蚀能力较好、长寿命的高温窑炉内衬用优质耐火材料,属于耐火材料技术领域。该发明的主要物相为六铝酸钙相和刚玉相;其主要化学成分 $Al_2O_3+CaO > 95wt. \%$ 。本发明以 $CaCO_3$ 、 $Ca(OH)_2$ 、 CaO 等作为钙源,以 Al_2O_3 、 $Al(OH)_3$ 等作为铝源,按 $Al_2O_3/CaO > 6$ (摩尔比) 的配比配料混合均匀后,磨细,添加一定量的造孔剂搅拌均匀,然后经过成型、干燥、烧结、切割加工等一系列工艺过程,制备一种六铝酸钙和刚玉复相多孔轻质隔热保温耐火材料。所述隔热保温耐火材料是一种导热系数低、强度高、寿命长的高温窑炉内衬用轻质耐火砖,可为工业炉设备提供高效节能的保证。

1. 一种六铝酸钙和刚玉复相多孔轻质隔热保温耐火砖,其特征在于:以 $\text{CaCO}_3 \geq 99.0\%$ 的碳酸钙为钙源,以 $\text{Al}(\text{OH})_3 \geq 99.0\%$ 氢氧化铝为铝源,原料的颗粒尺寸小于 0.15mm ;其制备方法为:首先将各种原料按照 Al_2O_3 和 CaO 的摩尔比大于 6 的配比装入磨机中,磨细到小于 0.060mm 的孔径筛的筛余量小于 $3.0\text{wt.}\%$,加入粒径 $\leq 3.0\text{mm}$ 的占总配料 8.0% 的聚苯乙烯球和占总配料 4.0% 的木屑锯末,一起搅拌混合 10 分钟,再加入 6% 的可饮用水搅拌 5 分钟,得到的泥料用加压振动浇注成形,成形后的湿坯在室温下自然干燥 12h,然后在干燥窑中先于 100°C 干燥 4h,再于 200°C 烘干 8h,使生坯的含水率 $\leq 3.0\%$,将干燥好的砖坯装入窑中烧成,最终烧成温度 1500°C ,烧成制度为: 900°C 保温 4h, 1300°C 保温 4h, 1500°C 保温 5h,将烧成后的砖坯按要求尺寸进行切割即得到相应的轻质耐火砖;所得制品的主要性能指标如下:适宜使用温度: 1600°C ;体积密度: $0.47\text{g}/\text{cm}^3$;常温抗折强度 1.6MPa ;常温耐压强度: 2.5MPa ; 400°C 导热系数为 $0.12\text{w}/\text{m}\cdot\text{k}$, 800°C 导热系数为 $0.19\text{w}/\text{m}\cdot\text{k}$ 。

一种六铝酸钙和刚玉复相多孔轻质隔热保温耐火砖

技术领域：

[0001] 本发明涉及一种六铝酸钙和刚玉复相多孔轻质隔热保温耐火材料及其制备方法，属于耐火材料领域。

背景技术：

[0002] 我国经济发展迅速，而能源生产的发展相对滞后得多。“十五”期间我国经济保持 9% 的增长速度，而一次性能源生产量增长率则只达到 4% 左右。解决能源短缺的另一个办法是节能，即减少热损失、提高热能的利用效率，减少能源浪费。国际上将节能工程视为“第五能源”，其意义十分重要。据国家有关部门推算，我国各类窑炉和输热管道由于保温不善，每年的热损失折合标煤约 3000 ~ 4000 万吨。采用新型保温技术进行改造，使这些窑炉和输热管道减少热损失 20 ~ 30% 是完全可能的，这将使我国每年节约标煤 600 ~ 800 万吨。因此，大力发展保温材料工业，广泛采用优质隔热保温材料，对我国经济建设的健康、稳定发展具有重要的现实意义。

[0003] 工业窑炉炉衬用绝热材料的蓄热和散热损失一般占工业窑炉总能耗的 20 ~ 45%。普通硅酸铝质轻质耐火砖、高铝质轻质耐火砖、氧化铝空心球耐火砖及耐火纤维制品是传统的工业窑炉用轻质耐火材料。前三者存在密度较高、导热系数较高、蓄热量较大、抗热震稳定性较差、使用寿命短、使用过程中节能效果差等问题。耐火纤维制品虽然在窑炉的节能效果方面得到充分的证实，但仍存在限制其继续发展的突出问题，如：强度很低无法承担结构支撑的作用；使用温度在 1200℃ 以上时容易粉化和掉渣，且抗高温气固两相流（高温烟气和高温烟气 / 固体燃烧颗粒）的冲蚀磨损性能较差，不仅使用寿命较短，还严重影响烧成陶瓷产品“落脏”缺陷的表面质量；在生产和使用过程中存在致癌风险（欧盟已将硅酸铝陶瓷纤维列为二类致癌物质并限制生产）；耐火纤维价格很高，特别是高温 Al_2O_3 纤维制品，如英国 Morgan Thermal Ceramics 公司和日本伊索莱特公司生产的轻质高性能 Al_2O_3 纤维复合耐高温绝热陶瓷材料，在国内的售价高达每吨 55 万 ~ 60 万元人民币。因此，为解决传统工业窑炉用轻质耐火材料存在的问题，研究开发新型轻质绝热保温材料是十分必要的。

[0004] 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新型轻质耐火砖作为窑炉的耐火内衬。如钙长石系列轻质耐火砖、莫来石轻质耐火砖、刚玉莫来石轻质耐火砖等，但这些材料各有优劣。钙长石系列轻质耐火砖（钙长石熔点：1550℃；轻质砖导热系数：0.17-0.18W/m·K，800℃）虽然导热系数接近硅酸铝纤维，但由于其高温强度较低，导致使用温度较低，最高使用温度从 1100℃ 至 1260℃。莫来石轻质耐火砖（莫来石熔点：1850℃；轻质砖导热系数：0.31-0.36W/m·K，800℃；使用温度从 1430℃ 至 1540℃）和刚玉莫来石轻质耐火砖（刚玉熔点：2050℃；轻质砖导热系数：0.44-0.51W/m·K，800℃；最高使用温度从 1650℃ 至 1760℃）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。同时莫来石质轻质耐火砖抗碱侵蚀性能差，不适合在碱性条件下使用，在还原性气氛中也不稳定，易分解成 Al_2O_3 和 SiO_2 。

[0005] 六铝酸钙（其化学式为 $\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$ 或 $\text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$ ，简称为 CA_6 ）是具有较强抗水化能力的铝钙系耐高温化合物，熔点为 1875°C ，膨胀系数接近 Al_2O_3 ，是目前倍受关注的一种耐火材料。 CA_6 属六方晶系，垂直于 C 轴方向的 O^{2-} 的扩散速度比平行于 C 轴方向的扩散速度快，具有优先形成片状或板状晶体的特性。在刚玉 - 尖晶石、铝酸钙水泥结合刚玉、铝镁浇注料等 Al_2O_3 - MgO - CaO 体系耐火材料中， CA_6 通常是高温条件下的反应产物，其片状晶形穿插于刚玉相或尖晶石相之间，能够改善耐火材料的力学性能，在高温下可以维持较大的比表面积，可以有好的高温隔热作用；同时，在高温还原性气氛下有很好的稳定性，具有较好的抗碱侵蚀能力和抗渣侵蚀能力。目前在国内外已有不少对 CA_6 隔热材料的研究，并且研制出成熟的 CA_6 多孔材料产品，这种材料晶体结构类似于陶瓷纤维的纤维结构，具有极低的热导率。

[0006] 由于 CA_6 特有的晶体结构和性质使其作为新型高温隔热材料得到重视，轻质六铝酸钙绝热耐火材料是一种新型轻质高温绝热耐火材料，与传统的莫来石轻质耐火材料相比，具有更高的使用温度、微米级和亚微米级的气孔、板片状的显微结构、更低的导热系数、低的体积密度、高的化学稳定性和良好的抗碱侵蚀性等特点，作为高温型陶瓷窑炉用轻质绝热耐火材料可大幅度降低蓄热损失和散热损失，对于提高有效热利用率具有十分重要的作用。但是六铝酸钙的高温强度较低也是制约其广泛应用的一个重要因素。因此，开发一种低导热系数、高强度的多孔轻质耐火砖对我国高温窑炉行业的节能具有重要意义。

发明内容：

[0007] 本发明目的是针对目前窑炉内衬用刚玉系列轻质耐火砖存在导热系数较高而影响节能效果，轻质六铝酸钙绝热耐火材料强度较低影响使用寿命等问题，利用刚玉耐高温性能好，六铝酸钙导热系数低、在高温还原性气氛下稳定性好、抗碱侵蚀能力和抗渣侵蚀能力较好并且六铝酸钙与 Al_2O_3 膨胀系数十分接近的特点，提出一种六铝酸钙和刚玉复相多孔轻质隔热保温耐火材料及其制备方法，来达到制备高效节能、长寿命的高温工业窑炉炉衬用的轻质耐火砖的目的，从而为高温工业的节能做出贡献。

[0008] 为实现上述目的，本发明的技术方案如下：

[0009] 本发明是一种六铝酸钙和刚玉复相多孔轻质隔热保温耐火材料及其制备方法，其特征在于：该耐火砖的主要耐高温物相为六铝酸钙相和刚玉相；该耐火砖的主要化学成分为： Al_2O_3 90.6%~96.7wt.%， CaO 0.01~8.31wt.%，其它杂质总含量小于2.0wt.%。

[0010] 所述制备六铝酸钙所用的钙源原料为碳酸钙、氢氧化钙或氧化钙等，原料的颗粒尺寸小于0.15mm。所述制备六铝酸钙所用的铝源原料为氧化铝（ α - Al_2O_3 或 γ - Al_2O_3 都可以，要求 α - $\text{Al}_2\text{O}_3 \geq 99.0\%$ ， γ - $\text{Al}_2\text{O}_3 \geq 99.0\%$ ）、氢氧化铝等，原料的颗粒尺寸小于0.15mm。

[0011] 本发明提出的一种六铝酸钙和刚玉复相多孔轻质隔热保温耐火材料及其制备方法，其特征在于：所述方法首先是将各种原料按照 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CaO} > 6$ （摩尔比）的配比配料后，先混合均匀，然后一起磨细到小于0.060mm的孔径筛的筛余量小于2.0wt.%；将从磨机中取出的粉料再加入占总配料的0.1~18.0%烧失造孔剂（烧失造孔剂可以选择为木屑锯末或其它植物粉末或聚苯乙烯球或焦炭粉或煤炭粉或活性炭等其中的一种或几种可以在大于 1000°C 烧失的物质作为烧失造孔剂，其粒径 $\leq 3.0\text{mm}$ ）一起搅拌混合，混合均匀后再加入

6 ~ 30%的可饮用水搅拌,得到的泥料采用振动浇注成形方法成形(也可用挤泥机挤出成形或手工捣打或浇注成形或机压成形)。成形后的湿坯先在室温下自然干燥12 ~ 24h,然后在干燥窑中于50 ~ 200°C进行烘干。将干燥好的砖坯装入高温窑中烧成,最终烧成温度1450 ~ 1700°C,将烧成出窑冷却后的砖坯按要求尺寸进行切割,即得到本发明的低导热系数、在高温还原性气氛下稳定性好、抗碱侵蚀能力和抗渣侵蚀能力较好、强度高、长寿命的六铝酸钙和刚玉复相多孔轻质隔热保温耐火材料。该六铝酸钙和刚玉复相多孔轻质隔热保温耐火材料的相关性能达到:体积密度 $\leq 0.48\text{g/cm}^3$,400°C导热系数 $\leq 0.12\text{w/m}\cdot\text{k}$,800°C导热系数 $\leq 0.20\text{w/m}\cdot\text{k}$,抗折强度 $\geq 1.0\text{MPa}$,耐压强度 $\geq 1.5\text{MPa}$ 。

具体实施方式:

[0012] 下面结合实施例对本发明的技术方案做进一步说明:

[0013] 本发明的原料为:所述制备六铝酸钙所用的钙源原料为碳酸钙、氢氧化钙或氧化钙等,原料的颗粒尺寸为小于0.15mm。所述制备六铝酸钙所用的铝源原料为氧化铝($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 或 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 都可以,要求 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 \geq 99.0\%$, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 \geq 99.0\%$)、氢氧化铝等,原料的颗粒尺寸小于0.15mm。

[0014] 本发明提出的一种六铝酸钙和刚玉复相多孔轻质隔热保温耐火材料及其制备方法,其特征在于:所述方法首先是将各种原料按照 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CaO} > 6$ (摩尔比)的配比配料后,先混合均匀,然后一起磨细到小于0.060mm的孔径筛的筛余量小于2.0wt.%;将从磨机中取出的粉料再加入占总配料的0.1 ~ 18.0%烧失造孔剂(烧失造孔剂可以选择为木屑锯末或其它植物粉末或聚苯乙烯球或焦炭粉或煤炭粉或活性炭等其中的一种或几种可以在大于1000°C烧失的物质作为烧失造孔剂,其粒径 $\leq 3.0\text{mm}$)一起搅拌混合,混合均匀后再加入6 ~ 30%的可饮用水搅拌,得到的泥料采用振动浇注成形方法成形(也可用挤泥机挤出成形或手工捣打或浇注成形或机压成形)。成形后的湿坯先在室温下自然干燥12 ~ 24h,然后在干燥窑中于50 ~ 200°C进行烘干。将干燥好的砖坯装入高温窑中烧成,最终烧成温度1450 ~ 1700°C,将烧成出窑冷却后的砖坯按要求尺寸进行切割,即得到本发明的低导热系数、在高温还原性气氛下稳定性好、抗碱侵蚀能力和抗渣侵蚀能力较好、强度高、长寿命的六铝酸钙和刚玉复相多孔轻质隔热保温耐火材料。一种六铝酸钙和刚玉复相多孔轻质隔热保温耐火材料的制备工艺流程为:

[0015] 原料→配料→干法球磨→加造孔剂→搅拌→成形→干燥→烧成→加工→检验

[0016] 实施例1

[0017] 原料及配比:

[0018] 以碳酸钙(要求 $\text{CaCO}_3 \geq 99.0\%$)为钙源,氢氧化铝(要求 $\text{Al}(\text{OH})_3 \geq 99.0\%$)为铝源,原料的颗粒尺寸小于0.15mm。

[0019] 配料、磨细:

[0020] 首先将各种原料按照 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CaO} > 6$ (摩尔比)的配比装入磨机中磨细到小于0.060mm的孔径筛的筛余量小于3.0wt. %。

[0021] 加造孔剂搅拌成形:

[0022] 加入占总配料8.0%的聚苯乙烯球,总配料4.0%的木屑锯末(要求其粒径 $\leq 3.0\text{mm}$),将球磨好的混合料与聚苯乙烯球、木屑锯末一起搅拌混合10分钟,再加入6%的

可饮用水搅拌 5 分钟,得到的泥料用加压振动浇注成形。

[0023] 干燥:

[0024] 成形后的湿坯在室温下自然干燥 12h,然后在干燥窑中先于 100℃干燥 4h,再于 200℃烘干 8h,使生坯的含水率 $\leq 3.0\%$ 。

[0025] 烧成:

[0026] 将干燥好的砖坯装入窑中烧成,最终烧成温度 1500℃。烧成制度为:900℃保温 4h,1300℃保温 4h,1500℃保温 5h。

[0027] 加工、检验:

[0028] 将烧成后的砖坯按要求尺寸进行切割即得到相应的六铝酸钙轻质耐火砖。

[0029] 所得制品的主要性能指标如下:

[0030] 适宜使用温度:1600℃;体积密度:0.47g/cm³;常温抗折强度 1.6MPa;常温耐压强度:2.5MPa;400℃导热系数为 0.12w/m·k,800℃导热系数为 0.19w/m·k。

[0031] 实施例 2

[0032] 原料及配比:

[0033] 以氧化钙(要求 CaO $\geq 99.0\%$)为钙源, γ -Al₂O₃(要求 Al₂O₃ $\geq 99.0\%$)为铝源,原料的颗粒尺寸小于 0.15mm。

[0034] 配料、磨细:

[0035] 首先将各种原料按照 Al₂O₃/CaO > 6(摩尔比)的配比装入球磨机球磨 12h,将原料磨细到小于 0.060mm 的孔径筛的筛余量小于 3.0wt. %。

[0036] 加造孔剂搅拌成形:

[0037] 加入占总配料 10%的聚苯乙烯球(要求其粒径 ≤ 3.0 mm),将球磨好的混合料与聚苯乙烯球一起搅拌混合 10 分钟,再加入 6%的可饮用水搅拌 5 分钟,得到的泥料用加压振动浇注成形。

[0038] 干燥:

[0039] 成形后的湿坯在室温下自然干燥 12h,然后在干燥窑中先于 100℃干燥 4h,再于 200℃烘干 8h,使生坯的含水率 $\leq 3.0\%$ 。

[0040] 烧成:

[0041] 将干燥好的砖坯装入窑中烧成,最终烧成温度 1550℃。烧成制度为:900℃保温 4h,1300℃保温 4h,1550℃保温 5h。

[0042] 加工、检验:

[0043] 将烧成后的砖坯按要求尺寸进行切割即得到相应的六铝酸钙轻质耐火砖。

[0044] 所得制品的主要性能指标如下:

[0045] 适宜使用温度:1650℃;体积密度:0.46g/cm³;常温抗折强度 1.4MPa;常温耐压强度:2.2MPa;400℃导热系数为 0.11w/m·k,800℃导热系数为 0.17w/m.k。

[0046] 实施例 3

[0047] 原料及配比:

[0048] 以碳酸钙(要求 CaCO₃ $\geq 99.0\%$)为钙源, γ -Al₂O₃(要求 Al₂O₃ $\geq 99.0\%$)为铝源,原料的颗粒尺寸小于 0.15mm。

[0049] 配料、磨细:

[0050] 首先将各种原料按照 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CaO} > 6$ (摩尔比) 的配比装入球磨机球磨 12h, 将原料磨细到小于 0.060mm 的孔径筛的筛余量小于 3.0wt. %。

[0051] 加造孔剂搅拌成形：

[0052] 加入占总配料的 10.0% 焦炭粉和 4.0% 的木屑锯末 (要求其粒径 $\leq 3.0\text{mm}$), 将混合料与焦炭粉一起搅拌混合 30 分钟, 再加入 13% 的可饮用水搅拌 5 分钟, 得到的泥料用振动浇注成形得到坯体。

[0053] 干燥：

[0054] 成形后的湿坯在室温下自然干燥 12h, 然后在干燥窑中先于 100°C 干燥 4h, 再于 200°C 烘干 8h, 使生坯的含水率 $\leq 3.0\%$ 。

[0055] 烧成：

[0056] 将干燥好的砖坯装入窑中烧成, 最终烧成温度 1580°C 。烧成制度为： 900°C 保温 4h, 1300°C 保温 4h, 1580°C 保温 5h。

[0057] 加工、检验：

[0058] 将烧成后的砖坯按要求尺寸进行切割即得到相应的六铝酸钙轻质耐火砖。

[0059] 所得制品的主要性能指标如下：

[0060] 适宜使用温度： 1700°C ；体积密度： $0.45\text{g}/\text{cm}^3$ ；常温抗折强度 1.2MPa ；常温耐压强度： 1.8MPa ； 400°C 导热系数为 $0.10\text{w}/\text{m}\cdot\text{k}$ ， 800°C 导热系数为 $0.16\text{w}/\text{m}\cdot\text{k}$ 。