



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 105036167 A

(43) 申请公布日 2015. 11. 11

(21) 申请号 201510574928. 5

(22) 申请日 2015. 09. 11

(71) 申请人 浙江自立氧化铝材料科技有限公司
地址 312369 浙江省绍兴市杭州湾上虞工业
园区纬三东路 6 号

(72) 发明人 宋雅楠 吴斌 赵义 黄凯 马铮
沈明科 方斌祥

(74) 专利代理机构 杭州天勤知识产权代理有限
公司 33224

代理人 刘静静

(51) Int. Cl.
C01F 7/16(2006. 01)

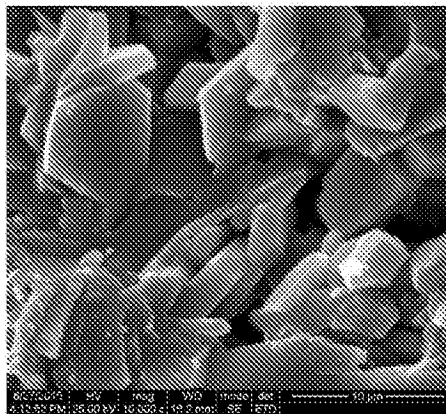
权利要求书1页 说明书5页 附图1页

(54) 发明名称

一种六铝酸钙及其制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种六铝酸钙的制备方法,包括以下步骤:(1)将40~80wt%工业氧化铝粉和20~60wt%铝酸盐水泥混合均匀,得到混合粉,该混合粉经二次成球工艺处理,得到生球;(2)所述生球烘干后,在1650℃~1800℃下,烧成1~5h,然后经破碎筛分,得到六铝酸钙。本发明提供的六铝酸钙的制备方法,具有工艺简单、成本低、生产周期短以及能够大规模工业化生产等优点,制备得到的六铝酸钙纯度高,性能稳定,加入到不定形耐火材料制品中,能够有效地降低耐火材料的体积密度,使其具有优良的高温体积稳定性、保温隔热性能及抗碱性能等特点。



1. 一种六铝酸钙的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

(1) 将 40 ~ 80wt% 工业氧化铝粉和 20 ~ 60wt% 铝酸盐水泥混合均匀,得到混合粉,该混合粉经二次成球工艺处理,得到生球;

(2) 所述生球烘干后,在 1650℃ ~ 1800℃ 下,烧成 1 ~ 5h,然后经破碎筛分,得到六铝酸钙。

2. 如权利要求 1 所述的六铝酸钙的制备方法,其特征在于,所述工业氧化铝粉的粒度同时满足: $D_{50} \leq 20 \mu\text{m}$, $D_{90} \leq 45 \mu\text{m}$ 。

3. 如权利要求 1 所述的六铝酸钙的制备方法,其特征在于,所述铝酸盐水泥中 CaO 含量 $\geq 20\text{wt}\%$, Al_2O_3 含量 $\leq 80\text{wt}\%$, 比表面积 $\geq 300\text{m}^2/\text{kg}$ 。

4. 如权利要求 1 所述的六铝酸钙的制备方法,其特征在于,步骤 (1) 中的混合在球磨机中进行,球料比为 1 : 2.5 ~ 5。

5. 如权利要求 1 所述的六铝酸钙的制备方法,其特征在于,所述二次成球工艺为:在成球盘中对混合粉连续施水,制得母球,然后在成球桶中对母球与混合粉连续施水,制得生球。

6. 如权利要求 1 所述的六铝酸钙的制备方法,其特征在于,步骤 (2) 中的烘干温度为 100 ~ 400℃。

7. 如权利要求 1 所述的六铝酸钙的制备方法,其特征在于,步骤 (1) 中,将 50 ~ 70wt% 工业氧化铝粉和 30 ~ 50wt% 铝酸盐水泥混合均匀。

8. 一种六铝酸钙,其特征在于,采用如权利要求 1 ~ 7 任一项所述的制备方法制备得到。

一种六铝酸钙及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及耐火材料领域,具体涉及一种六铝酸钙及其制备方法。

背景技术

[0002] 六铝酸钙 ($\text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$), 简称为 CA6, 是一种优良的耐火原料, 理论体积密度为 $3.38\text{g}/\text{cm}^3$, 熔点高达 1875°C , 具有耐火度高、导热率低、抗碱性能优异、在还原气氛下高度稳定等特点, 且六铝酸钙的热膨胀系数与刚玉极为接近, 两者可以以任何比例配合使用, 在不定形产品中使用六铝酸钙可以有效降低材料的体积密度, 赋予其优良的高温体积稳定性、保温隔热性能及抗碱性能等。

[0003] 目前, 六铝酸钙的制备主要采用烧结法, 而现有技术仍存在一些问题使得六铝酸钙产品没有得到大规模工业化生产及使用。

[0004] 授权公告号为 CN102718514B 的发明专利文献公开了一种微孔高强刚玉 - 六铝酸钙复合耐火原料及其制备方法, 采用钙质原料与铝质原料, 外加 $30\% \sim 60\%$ 水, 混合, 球磨机湿磨, 待料浆凝固后, 在 $110^\circ\text{C} \sim 200^\circ\text{C}$ 保温 $12 \sim 24\text{h}$ 干燥, $1750 \sim 1900^\circ\text{C}$ 条件下保温 $3 \sim 5$ 小时, 最后破碎得到刚玉 - 六铝酸钙复合原料。此工艺制备的刚玉 - 六铝酸钙复合材料六铝酸钙含量低, 烧成温度高, 窑炉能耗高, 生产效率低, 不适合进行大批量工业化生产。

[0005] 授权公告号为 CN103553101B 的发明专利文献公开了一种低温制备轻质六铝酸钙的方法, 采用钙质原料、铝质原料、水、醇、胺与碱为原料, 将各原料混合均匀, 置于高温釜内在 $120 \sim 200^\circ\text{C}$ 水热反应 $5 \sim 15\text{h}$, 降至室温, 经固液分离后, 固体物在 $80 \sim 120^\circ\text{C}$ 下干燥 $2 \sim 8\text{h}$, 再于高温炉内 $1300 \sim 1400^\circ\text{C}$ 煅烧 $1 \sim 5\text{h}$, 随炉冷却得到六铝酸钙。此工艺复杂, 生产周期长, 生产效率低, 设备投入大, 不适合大批量工业生产。

[0006] 授权公告号为 CN101456575B 的发明专利文献公开了一种利用钙渣制备六铝酸钙陶瓷粉体的方法, 使用钙渣及工业氧化铝作为原料, 混合均匀, 成型后, 置于高温炉内烧结。此工艺钙渣原料纯度低, 镁、硫、硅、铁等杂质含量较高, 会使生成的六铝酸钙中伴随生成一些低熔相, 而这些杂质相的存在会降低浇注料的高温使用性能。

[0007] 授权公告号为 CN102602970B 的发明专利文献公开了一种利用铝型材厂阳极氧化废渣制备的六铝酸钙及其制备方法, 使用铝型材厂阳极氧化废渣及石灰石作为原料, 湿磨后, 过滤脱水, 破碎, 加入适量结合剂, 混合均匀后困料处理, 压制成型, 烘干后, 置于高温炉内 $1400 \sim 1600^\circ\text{C}$ 烧结 $2 \sim 5\text{h}$ 。此工艺过程复杂, 且原料纯度低, 即铝型材厂阳极氧化废渣中氧化铝含量仅有 $80 \sim 90\%$ 的氧化铝, 杂质含量高会使生成的六铝酸钙中伴随生成一些杂质相, 进而影响浇注料的高温性能。

[0008] 目前工艺均为试验室小批量试验工艺, 均采用高温炉进行烧制, 生产效率低, 且采用的原料大多杂质含量高, 会伴随生产大量杂质物相, 对六铝酸钙的使用产生负面影响。因此, 工业化大批量生产出性能优异的六铝酸钙产品具有重要的意义。

发明内容

[0009] 本发明提供了一种六铝酸钙的制备方法,生产效率高,产量大,产品性能优异且稳定,能够将六铝酸钙的烧结温度降低 100℃左右。

[0010] 一种六铝酸钙的制备方法,包括以下步骤:

[0011] (1) 将 40 ~ 80wt%工业氧化铝粉和 20 ~ 60wt%铝酸盐水泥混合均匀,得到混合粉,该混合粉经二次成球工艺处理,得到生球;

[0012] (2) 所述生球烘干后,在 1650℃~ 1800℃下,烧成 1 ~ 5h,然后经破碎筛分,得到六铝酸钙。

[0013] 本发明提供的六铝酸钙选用纯度较高的原料,并对原料的物理参数以及制备的工艺参数进行优选,使制备得到的六铝酸钙体积密度小,具有优良的高温体积稳定性、保温隔热性能以及抗碱性能。

[0014] 步骤(2)中的烧成时间不包括升温时间,是指在烧成温度下的保温时间。

[0015] 作为优选,所述工业氧化铝粉的粒度同时满足: $D_{50} \leq 20 \mu\text{m}$, $D_{90} \leq 45 \mu\text{m}$ 。

[0016] 工业氧化铝粉的粒度越细,后期的烧成温度会有所下降,且使六铝酸钙生产量略微增多,但是过细的工业氧化铝粉容易在成球过程中发生自身的聚集,导致成球困难。

[0017] 作为优选,所述铝酸盐水泥中 CaO 含量 $\geq 20\text{wt}\%$, Al_2O_3 含量 $\leq 80\text{wt}\%$,比表面积 $\geq 300\text{m}^2/\text{kg}$ 。铝酸盐水泥中的原料杂质含量越多,会导致六铝酸钙的可使用温度有所下降。

[0018] 为了保证工业氧化铝粉和铝酸盐水泥混合的均匀性,优选地,步骤(1)中的混合在球磨机中进行,球料比为 1:2.5 ~ 5。在球磨机中进行混合时,采用干混。

[0019] 作为优选,所述二次成球工艺为:在成球盘中对混合粉连续施水,制得母球,然后在成球桶中对母球与混合粉连续施水,制得生球。

[0020] 本发明中的二次成球均采用洁净水做成球剂,不添加其他物质,操作简单,易于控制成球品质。洁净水的添加量依据需要进行选择,以能保证成型的最小添加量为宜。

[0021] 步骤(2)中对生球的烘干在烘干仓中进行,优选地,步骤(2)中的烘干温度为 100 ~ 400℃。烘干时间依据需要进行选择。

[0022] 在一定范围内,工业氧化铝粉与铝酸盐水泥的质量比越大,即铝酸盐水泥的用量一定,工业氧化铝粉的用量越多,六铝酸钙的生成量越多,如工业氧化铝粉的用量过多,则生成的六铝酸钙中会残留氧化铝矿物相,从而影响六铝酸钙的性能,因此,工业氧化铝粉与铝酸盐水泥的配比需适当,以保证得到的六铝酸钙的性能,优选地,步骤(1)中,将 50 ~ 70wt%工业氧化铝粉和 30 ~ 50wt%铝酸盐水泥混合均匀。

[0023] 进一步优选,步骤(1)中,将 60 ~ 70wt%工业氧化铝粉和 30 ~ 40wt%铝酸盐水泥混合均匀。

[0024] 作为优选,步骤(2)在 1650℃~ 1750℃下,烧成 1 ~ 3h。

[0025] 本发明还提供了一种六铝酸钙,采用前面所述的制备方法制备得到。

[0026] 本发明提供的六铝酸钙的制备方法,具有工艺简单、成本低、生产周期短以及能够大规模工业化生产等优点,制备得到的六铝酸钙纯度高,性能稳定,加入到不定形耐火材料制品中,能够有效地降低耐火材料的体积密度,使其具有优良的高温体积稳定性、保温隔热性能及抗碱性能等特点。

附图说明

[0027] 图 1 为本发明实施例 1 制备得到的六铝酸钙的显微结构图；

[0028] 图 2 为本发明实施例 1 制备得到的六铝酸钙的显微结构图。

具体实施方式

[0029] 以下实施例旨在说明本发明而不是对本发明的进一步限定,本发明可以按发明内容所述的任一方式实施。

[0030] 实施例 1 ~ 12

[0031] 六铝酸钙的制备方法,包括以下步骤:

[0032] (1) 按表 1 所示比例,将工业氧化铝粉和铝酸盐水泥在球磨机中混合均匀,得到混合粉;

[0033] 工业氧化铝粉的粒度同时满足: $D_{50} \leq 20 \mu\text{m}$, $D_{90} \leq 45 \mu\text{m}$ 。

[0034] 铝酸盐水泥中 CaO 含量 $\geq 20\text{wt}\%$, Al_2O_3 含量 $\leq 80\text{wt}\%$, 比表面积 $\geq 300\text{m}^2/\text{kg}$ 。

[0035] (2) 在成球盘中对混合粉连续施水,制得母球,然后在成球桶中对母球与混合粉连续施水,制得生球。

[0036] (3) 将生球在 250°C 的烘干仓中烘干,然后在相应的烧成温度下烧成,得到六铝酸钙半成品;

[0037] (4) 六铝酸钙半成品经破碎机破碎筛分后,得到六铝酸钙成品。

[0038] 实施例 1 ~ 12 的工艺参数如表 1 所示。

[0039] 表 1

[0040]

实施例 序号	原料比例	球料比	烧成温度 /°C	保温时间 /h
	工业氧化铝: 铝酸盐水泥			
1	40wt%: 60wt%	1:2.5	1650	2
2	50wt%: 50wt%	1:3	1650	3
3	60wt%: 40wt%	1:4	1650	4
4	70wt%: 30wt%	1:5	1650	5
5	40wt%: 60wt%	1:2.5	1750	2
6	50wt%: 50wt%	1:3	1750	3
7	60wt%: 40wt%	1:4	1750	4
8	70wt%: 30wt%	1:5	1750	5
9	40wt%: 60wt%	1:2.5	1800	2
10	50wt%: 50wt%	1:3	1800	3
11	60wt%: 40wt%	1:4	1800	4
12	70wt%: 30wt%	1:5	1800	5

[0041] 实施例 1 ~ 12 制备得到的六铝酸钙性能如表 2 所示。

[0042] 表 2

[0043]

实施例 序号	气孔/%	体密/ $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	吸水率/%	六铝酸钙 晶体尺寸/ μm
1	18~20	2.90~3.00	6.0~7.0	3~6
2	14~18	3.00~3.06	4.8~6.0	5~7
3	10~14	3.06~3.15	3.2~4.8	6~8
4	8~10	3.15~3.20	2.1~3.2	7~9
5	15~17	3.02~3.05	5.0~6.0	4~7
6	12~15	3.05~3.12	4.0~5.0	6~8
7	9~12	3.12~3.20	3.0~4.0	7~10
8	6~9	3.20~3.25	1.9~3.0	8~12
9	11~13	3.13~3.16	4.5~4.0	10~20

[0044]

10	9~11	3.13~3.20	3.0~4.0	20~32
11	7~9	3.20~3.25	2.3~3.0	32~50
12	5~7	3.25~3.28	1.7~2.3	50~76

[0045] 由表 2 可以看出,本发明制备得到的六铝酸钙具有体积密度较小、吸水率低、晶体尺寸均匀等优点。如图 1、图 2 所示,实施例 1 制备得到的六铝酸钙的晶体尺寸在 3 ~ 6 μm 。

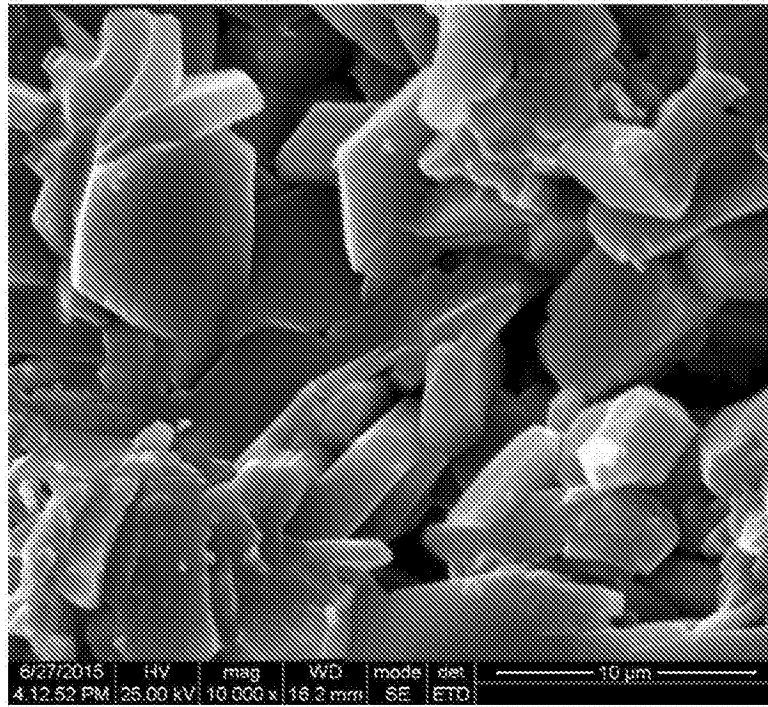


图 1

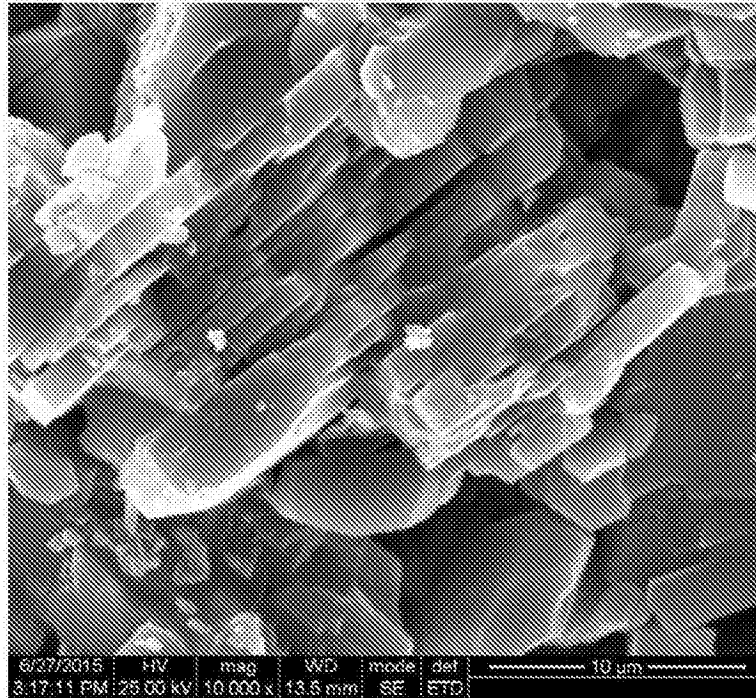


图 2