

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200610042682.8

C04B 35/66 (2006.01)

C04B 35/04 (2006.01)

C04B 35/622 (2006.01)

[43] 公开日 2006 年 9 月 27 日

[11] 公开号 CN 1837151A

[22] 申请日 2006.4.14

[21] 申请号 200610042682.8

[71] 申请人 西安建筑科技大学

地址 710055 陕西省西安市雁塔路 13 号

[72] 发明人 高里存 孙 义 王领航

[74] 专利代理机构 西安西达专利代理有限责任公司
代理人 第五思军

权利要求书 1 页 说明书 9 页

[54] 发明名称

水泥窑高温带用 $\text{MgO}-\text{CaO}-\text{ZrO}_2$ 砖及其制造方法

[57] 摘要

本发明公开了一种水泥窑高温带用 $\text{MgO}-\text{CaO}-\text{ZrO}_2$ 砖, 其配料组成含量为: 含 94% ~ 99% 氧化镁的烧结镁砂或电熔镁砂: 75 ~ 85%, 轻质碳酸钙: 3 ~ 13%, 脱硅锆 2 ~ 10% 或锆酸钙 2 ~ 6%, 添加剂铁红 1 ~ 4%, 其余为结合剂亚硫酸纸浆废液。本发明还公开了一种生产该 $\text{MgO}-\text{CaO}-\text{ZrO}_2$ 砖的制造方法。本发明生产工艺简单, 易于控制、生产成本低。

1、一种水泥窑高温带用 MgO-CaO-ZrO_2 砖，其特征是：其组成及含量为：含 94%~99%氧化镁的烧结镁砂或电熔镁砂：75~85%，轻质碳酸钙：3~13%，脱硅锆 2~10%和锆酸钙 2~6%，添加剂铁红 1~4%，其余为结合剂亚硫酸纸浆废液。

2、一种权利要求 1 所述的水泥窑高温带用 MgO-CaO-ZrO_2 砖的制造方法，其特征是：它包括以下步骤：

①、配料：含 94%~99%氧化镁的烧结镁砂或电熔镁砂：75~85%，轻质碳酸钙：3~13%，脱硅锆 2~10%和锆酸钙 2~6%，添加剂铁红 1~4%，其余为结合剂亚硫酸纸浆废液。

②、混炼：混炼顺序为：先将的镁砂颗粒倒入混料机中干混 3~6 分钟，而后倒入结合剂亚硫酸纸浆废液，再混料 5~10 分钟左右，将预先混匀的细粉加入，再混料 15~20 分钟。

③、成型：混好的湿料困料 3~5 小时压制成型。

④、干燥：在干燥窑上干燥 12~14 小时，干燥窑进口温度 200°C ~ 250°C 。

⑤、烧成：在高温隧道窑上烧成，烧成温度 $1680\sim 1750^{\circ}\text{C}$ ，在高温下保温 8~12 小时，总的烧成时间 76~90 小时。

3、根据权利要求 1 或 2 所述的水泥窑高温带用 MgO-CaO-ZrO_2 砖，其特征是：其配料组成为：含 94%~99%氧化镁的烧结镁砂和电熔镁砂：75~85%，轻质碳酸钙：3~13%，脱硅锆 2~10%和锆酸钙 2~6%，添加剂铁红 1~4%，其余为结合剂亚硫酸纸浆废液。

水泥窑高温带用 MgO-CaO-ZrO_2 砖及其制造方法

技术领域

本发明涉及用于水泥窑的高温材料，特别涉及水泥窑的高温带用 MgO-CaO-ZrO_2 砖，本发明还涉及该 MgO-CaO-ZrO_2 砖的制造方法。

背景技术

进入 70 年代以来，以干法化、水泥窑的大型化和采用预分解炉的新型化为基本内容的水泥窑的现代化进程迅速发展，导致了作为煅烧水泥主要设备水泥窑所用的耐火材料承受着更大的热负荷、机械应力和化学侵蚀。传统的耐火材料已经越来越难以适应水泥窑高温带对耐火材料的需求。这就使得具有良好的抗 SiO_2 侵蚀和抗氧化还原作用，同时具有较高的高温强度、较好的抗机械应力的性能和挂窑皮性能的镁铬砖在水泥窑上得到了广泛的使用。二十世纪七十年代末随着世界范围内环保意识的加强和发展绿色工业的需求，镁铬砖开始在发达国家逐步退出历史舞台。随后相继出现了白云石砖、镁尖晶石砖和镁钙锆砖。白云石砖对水泥熟料具有化学稳定性和亲和性，从而具有良好的挂窑皮附着性，但其存在着抗热震性差和易水化的缺点，在国内难以推广使用。尖晶石砖虽具有优良的抗热震性，但镁尖晶石砖窑皮粘挂性太差， MgAl_2O_4 易和水泥熟料中的 C_3S 和 C_3A 反应生成低熔点矿物，使砖和窑皮受损。同时导热率太高，导致窑体表面温度太高而易损坏机械装置，并增大热损失。以相平衡图为依据，利用相的最大强化原则，选择合理的相组成，从而研制出的 MgO-CaO-ZrO_2 材料研制机理是：通过在镁砖中引入 ZrO_2 、含 CaO 原料或者预合成的锆酸钙，有助于挂上窑皮，并提高窑皮的稳定性。同时，将 ZrO_2 、 CaZrO_3 加入氧化镁炉材中，因为其与氧化镁的热膨胀不同，在材料中形成显微裂纹，改善抗热冲击性。伴随氧化锆相的转移，显微裂纹也能改善材料的抗剥落性。利用上述强化原则，研制出一种 MgO-CaO-ZrO_2 新型复相材料，该材料具有优异的抗化学侵蚀性和热震稳定性，低的热导率和热应力，同时具有良好的窑皮附着性，是一种水泥

窑高温带用的理想的环保型材料。

目前,在国外传统的 MgO-CaO-ZrO_2 质耐火材料大都是采用高纯化和预合成的路线。在生产工艺上基本都是采用在预先合成镁钙砂中引入 ZrO_2 和在镁砂中引入预先合成的 CaZrO_3 这两种生产工艺。这两种生产工艺都采用了预先合成的高纯原料,所以成本很高,价格昂贵、很难在国内推广使用。特别是当采用合成镁钙砂时由于要考虑镁钙砂的水化问题不得不采用价格昂贵的防水化有机结合剂,成型过程很难控制,工艺过程控制复杂,使其在国内普及生产受到了很大的限制。

发明内容

本发明为克服现有技术的不足,提供一种生产工艺简单、易于控制、生产成本低的新型 MgO-CaO-ZrO_2 砖。

为解决上述技术问题,本发明是这样实现的:

其配料组成含量为:含 94%~99%氧化镁的烧结镁砂或电熔镁砂:75%~85%,轻质碳酸钙:3~13%,脱硅锆 2~10%和锆酸钙 2~6%,添加剂铁红 1~4%,其余为结合剂亚硫酸纸浆废液。

本发明还提供一种生产该 MgO-CaO-ZrO_2 砖的制造方法,它包括以下步骤:

①、配料:含 94%~99%氧化镁的烧结镁砂或电熔镁砂:75%~85%,轻质碳酸钙:3~13%,脱硅锆 2~10%或锆酸钙 2~6%,添加剂铁红 1~4%,其余为结合剂亚硫酸纸浆废液。

②、混炼:混炼顺序为:先将的镁砂颗粒倒入混料机中干混 3~6 分钟,而后倒入结合剂亚硫酸纸浆废液,再混料 5~10 分钟左右,将预先混匀的细粉加入,再混料 15~20 分钟。

③、成型:混好的湿料困料 3~5 小时压制成型。

④、干燥:在干燥窑上干燥 12~14 小时,干燥窑进口温度 200°C ~ 250°C 。

⑤、烧成:在高温隧道窑上烧成,烧成温度 $1680\sim 1750^{\circ}\text{C}$,在高温下保温 8~12 小时,总的烧成时间 76~90 小时。

本发明的有益效果是：

本发明与国内外现有的工艺技术相比，具有以下优点：

1、采用国内天然烧结、电熔镁砂为主原料，以价格相对低的轻质碳酸钙作为钙源，在混炼和成型时不必考虑水化问题，用纸浆废液作为结合剂而不必采用无水结合剂，简化了生产工艺流程。采用价格相对低的脱硅锆作为锆源，不加或者少量加入价格较高的预合成原料。这样和国内外其它相同材料相比大大的降低了制砖成本。

2、不需要专门的特殊工艺要求，也不需要增加特殊的工艺设备，采用普通镁砖的制砖工艺即可进行生产，工艺操作简单，易于控制，国内推广前景看好。

3、只要调整好合适的轻质碳酸钙加入量，就可保证制品形状规则，尺寸准确。不需特殊的调整，工艺过程控制简单易行。

4、轻质碳酸钙和脱硅锆是以细粉的形式加入，在混炼时容易做到均匀，混合均匀原料中的 CaO 和 ZrO_2 反应形成的 CaZrO_3 在材料中的分布很均匀，易于形成方镁石和锆酸钙的直接结合，其次从制品结构上进行调整，达到控制物相组成的目的。和其它工艺生产的同类材料相比。性能更加优异。

5、添加剂铁红能够促进材料的烧结，在相对较低的温度达到提高材料直接结合率的目的。同国外其他同类材料相比降低了烧成成本，提高了制品性能。

具体实施方式：

选择烧结镁砂或电熔镁砂作为主原料，也可以选择烧结镁砂和电熔镁砂作为主原料（通常选择氧化镁含量在 96%~99% 的高纯烧结镁砂、95 中档烧结镁砂和氧化镁含量为 96%~99% 的电熔镁砂作为主原料）在其中引入价格低的轻质碳酸钙作为钙源、脱硅锆作为锆源，同时添加少量的预合成锆酸钙，采用合适的添加剂，结合剂采用价格相对较低的亚硫酸纸浆废液。

采取合理的颗粒级配、合适的轻质碳酸钙加入量、再充分利用 CaO

和 ZrO_2 反应生成 CaZrO_3 的体积膨胀效应从而抵消轻质碳酸钙分解的收缩效应使得所试制材料收缩率适中、外形尺寸合格。从制品结构上进行调整, 控制合适的 CaO/SiO_2 , 使得试制材料的物相组成为 MgO 、 $\text{CaO} \cdot \text{ZrO}_2$ 、 $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 、 $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 及少量不连续的玻璃相, 从而保证制品在水泥窑高温带上优异的使用性能。

实施例:

各种原料的化学成分如下:

成分 原料	MgO	CaO	SiO ₂	ZrO ₂	Al ₂ O ₃
96 电熔镁砂	96.20	1.28	2.32	—	—
98 电熔镁砂	98.12	0.98	1.38	—	—
96 烧结镁砂	96.20	1.51	0.89	—	—
97 烧结镁砂	97.25	1.30	0.59	—	—
98 烧结镁砂	98.13	1.20	0.31	—	—
95 中档镁结	95.17	2.01	2.08	—	—
含碳酸钙原料	0.90	54.90	1.50	—	0.30
脱硅锆	—	—	2.30	90.89	6.10
锆酸钙	0.42	24.74	0.46	73.30	0.34

各种原料的配料范围如下 (wt):

烧结镁砂 40~60%, 电熔镁砂 30~40%, 轻质碳酸钙 3~13%, 脱硅锆 2~10%, 锆酸钙 2~6%, 添加剂铁红加入量为 1~4%。

该材料是在 98.4 米大型隧道窑上采用一步煅烧工艺烧制而成。烧成温度为 1680~1750℃, 在高温下保温 8~12 小时。

下面是本发明的三个具体的生产实例, 通过实例可以进一步详细了解本发明。

实例一:

(1) 备料: 准备好生产所需的原料。

- (2) 配料：5~2mm97 高纯镁砂加入量为 35%，小于 2mm 的 95 烧结镁砂 18%，小于 2mm 的 96 电熔镁砂 18%，小于 0.088mm 的 96 电熔镁砂 12%，轻质碳酸钙加入量为 7%，脱硅锆加入量为 2%，锆酸钙加入量为 6%，添加剂铁红的加入量为 2%。
- (3) 混炼：在工产实验室小型混炼机中混炼，混炼顺序为：先将 5~2mm 与小于 2mm 的镁砂颗粒倒入混料机中干混 3 分钟，而后倒入纸浆废液，再混料 5 分钟左右，将预先混匀的细粉加入，再混料 20 分钟左右即可
- (4) 成型：混好的湿料困料 3 小时后在 630T 摩擦式压砖机上压制成型，成型试样为水泥窑用标砖，砖型尺寸为 230×114×65mm。
- (5) 干燥：在干燥窑上干燥 12 小时，干燥窑进口温度 200℃。
- (6) 烧成：在 98.4 米高温隧道窑上烧成，烧成温度 1720℃，在高温下保温 8 小时，总的烧成时间 87 小时。

实例二：

(1) 同实例一

- (2) 配料：配料：5~2mm96 高纯镁砂加入量为 25%，5~2mm95 中档烧结镁砂 15，小于 2mm 的 95 烧结镁砂 17%，小于 2mm 的 96 电熔镁砂 13，小于 0.088mm 的 96 电熔镁砂 8%，轻质碳酸钙加入量为 12%，脱硅锆加入量为 4%，锆酸钙加入量为 3%，添加剂铁红的加入量为 3%。

(3) 同实例一

(4) 同实例一

(5) 同实例一

- (6) 烧成：在 98.4 米高温隧道窑上烧成，烧成温度 1680℃，在高温下保温 8 小时，总的烧成时间 87 小时

实例三

(1) 同实例一

(2) 配料: 配料: 5~2mm 的 98 高纯镁砂加入量为 30%, 小于 2mm 的 97 高纯烧结镁砂 20, 小于 2mm 的 95 烧结镁砂 20%, 小于 0.088mm 的 96 电熔镁砂 18%, 轻质碳酸钙加入量为 5%, 脱硅锆加入量为 2%, 锆酸钙加入量为 4%, 添加剂铁红的加入量为 1%。

(3) 同实例一

(4) 同实例一

(5) 同实例一

(6) 烧成: 在 98.4 米高温隧道窑上烧成, 烧成温度 1700℃, 在高温下保温 8 小时, 总的烧成时间 87 小时

实例四

(1) 同实例一

(2) 配料: 配料: 5~2mm 的 95 烧结镁砂加入量为 30%, 小于 2mm 的 97 烧结镁砂 18, 小于 2mm 的 98 烧结镁砂 22%, 小于 0.088mm 的 98 电熔镁砂 16%, 轻质碳酸钙加入量为 6%, 脱硅锆加入量为 3%, 锆酸钙加入量为 4%, 添加剂铁红的加入量为 1%。

(3) 同实例一

(4) 同实例一

(5) 同实例一

(6) 烧成: 在 98.4 米高温隧道窑上烧成, 烧成温度 1700℃, 在高温下保温 8 小时, 总的烧成时间 87 小时

实例五

(1) 同实例一

(2) 配料: 配料: 5~2mm 的 95 烧结镁砂加入量为 32%, 小于 2mm 的 96 烧结镁砂 16, 小于 2mm 的 98 烧结镁砂 20%, 小

于0.088mm的98电熔镁砂12%,轻质碳酸钙加入量为10%,脱硅锆加入量为5%,锆酸钙加入量为4%,添加剂铁红的加入量为1%。

(3) 同实例一

(4) 同实例一

(5) 同实例一

(6) 烧成: 在98.4米高温隧道窑上烧成, 烧成温度1700℃, 在高温下保温8小时, 总的烧成时间87小时

实例六

(1) 同实例一

(2) 配料: 配料: 5~2mm的95烧结镁砂加入量为30%, 小于2mm的96电熔镁砂16, 小于2mm的97烧结镁砂20%, 小于0.088mm的98烧结镁砂13%, 轻质碳酸钙加入量为11%, 脱硅锆加入量为4%, 锆酸钙加入量为5%, 添加剂铁红的加入量为1%。

(3) 同实例一

(4) 同实例一

(5) 同实例一

(6) 烧成: 在98.4米高温隧道窑上烧成, 烧成温度1700℃, 在高温下保温8小时, 总的烧成时间87小时

实施例一、二、三、四、五、六的样品在垂直受压方向的线收缩率为0.8%、1.2%、0.9、0.8、1.2、1.3。完全能够满足工业化生产中制砖的要求。实例生产的样品的常温和高温性能如下:

表一 试样的常温性能

性能 样品	气孔率/%	体积密度 /g/cm ³	耐压强度/MPa
实例一样品	17.5	3.01	55
实例二样品	18.5	2.92	48
实例三样品	17.0	3.05	58
实例四样品	16.8	3.11	52
实例五样品	18.0	2.98	48
实例六样品	18.1	3.12	53

表二 试样的高温性能

性能 样品	荷重软化温度 0.2Mpa, T _{0.6} , ℃	热震稳定性 1100℃水冷/ 次
实例一样品	1700	8
实例二样品	1650	8
实例三样品	1710	9
实例四样品	1720	10
实例五样品	1680	12
实例五样品	1690	12

从上面两个表中可以看出，试样常温、高温性能优异，完全可以满足水泥窑烧成带使用要求。

从实例一、二、三烧成试样的衍射图谱中可知试样的物相组成主要为方镁石、 CaZrO_3 、 C_2S 。从 SEM 照片中可以看到方镁石和 CaZrO_3 形成了直接结合，还有少量的孤立的玻璃相。

可以说工业试制品无论从外形、常温及高温性能、物相组成以及微观结构方面都达到了设计要求，且试制成本低廉，在水泥窑高温带使用应该有着很好的工业化推广前景。