



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101434492 B

(45) 授权公告日 2012. 01. 25

(21) 申请号 200810180556. 8

1-2.

(22) 申请日 2008. 12. 01

CN 101066855 A, 2007. 11. 07, 说明书实施例

1-28.

(73) 专利权人 瑞泰科技股份有限公司

CN 1370136 A, 2002. 09. 18, 权利要求 1-48.

地址 100024 北京市朝阳区管庄东里 1 号

审查员 韩玉顺

(72) 发明人 王杰曾 赵洪亮 王俊涛 刘锡俊

叶亚红 杨圣玮

(51) Int. Cl.

C04B 35/66 (2006. 01)

C04B 35/443 (2006. 01)

(56) 对比文件

CN 101016211 A, 2007. 08. 15, 说明书实施例

1-3.

CN 1378992 A, 2002. 11. 13, 说明书实施例

权利要求书 1 页 说明书 3 页

(54) 发明名称

大型特异型复合镁铝尖晶石制品及其生产工艺

(57) 摘要

本发明涉及一种大型特异型复合镁铝尖晶石制品,其配方为:5-1mm 镁铝尖晶石 48-56%、1-0.088mm 镁铝尖晶石 12-22%、 $d_{90}<0.088\text{mm}$ 镁铝尖晶石 16-25%、 $d_{90}<0.010\text{mm}$ 镁铝尖晶石 3-6%、 $d_{95}<0.020\text{mm}$ β 氧化铝微粉 3-15%、可水化氧化铝 2-6%、镁质助剂 1-5%、外加高效减水剂(聚羧酸+磺化萘甲醛聚合物+磺化三聚氰胺聚合物)0.05-0.4%、外加聚丙烯酸系乳液 1-6%、外加水 1-6%,上述复合结合镁铝尖晶石耐火材料的化学成分: Al_2O_3 72-87%, MgO 12-27%, Na_2O 0.2-1.5%, SiO_2 0.1-0.5%。上述各原料按以上配比称量,经混合、成形、养护制得坯体,经干燥再经 1430-1650℃ 烧成、检验等工序制得大型或特异形的复合镁铝尖晶石耐火材料制品。本发明具有良好的制造性能和优异的耐高温、抗侵蚀、抗蠕变性能,由于制品是浇注成型,从而能制得大尺寸及特异形制品。

1. 一种大型特异型复合镁铝尖晶石制品,其特征在於:所述制品的配方为:

5-1mm 镁铝尖晶石	48-56%
1-0.088mm 镁铝尖晶石	12-22%
$d_{90} < 0.088\text{mm}$ 镁铝尖晶石	16-25%
$d_{90} < 0.010\text{mm}$ 镁铝尖晶石	3-6%
$d_{95} < 0.020\text{mm}$ β 氧化铝微粉	3-15%
可水化氧化铝	2-6%
镁质助剂	1-5%
外加高效减水剂	0.05-0.4%
外加聚丙烯酸系乳液	1-6%
外加水	1-6%

上述复合镁铝尖晶石耐火材料的化学成分: Al_2O_3 72-87%, MgO 12-27%, Na_2O 0.2-1.5%, SiO_2 0.1-0.5%,

上述镁铝尖晶石为市售耐火原料,其摩尔比为 $\text{MgO} : \text{Al}_2\text{O}_3 = 1 : 1-3 : 7$;所述 β 氧化铝微粉为由 β 氧化铝材料制得;所述粒径 d_{90} 或 d_{95} 分别为粉体中占总量 90% 小颗粒和占总量 10% 大颗粒的分界尺寸,或占总量 95% 小颗粒和占总量 5% 大颗粒的分界尺寸;所述可水化氧化铝为市售产品,其主成分为 ρ - Al_2O_3 的介稳氧化铝晶体的混合物;所述镁质助剂是镁砂细粉 $< 0.088\text{mm}$ 含量 $> 90\%$,或镁砂微粉 $< 0.020\text{mm}$ 含量 $> 95\%$,或活性镁铝尖晶石 $< 0.020\text{mm}$ 含量 $> 95\%$ 的任意混合物,该尖晶石采用“超低温制备活性合成耐火原料的工艺”中国发明专利 CN 01118014.5 制造;所述高效减水剂为市售混凝土减水剂,为磺化萘甲醛聚合物高效减水剂和磺化三聚氰胺聚合物高效减水剂以及聚羧酸系高效减水剂的任意配合;所述聚丙烯酸系乳液为市售建筑聚丙烯酸乳液,为建筑聚丙烯酸乳液、建筑丙烯酸及丙烯酸酯共聚乳液、以及丙烯酸-丙烯酸酯-苯乙烯三元共聚非离子型水溶性乳液,乳液的固体含量 40-60%,典型粒径 0.1-0.3 μm , pH 值 6-9。

2. 一种制造权利要求 1 所述制品的生产工艺,其特征在於:各原料按以上配比称量,经混合、成型、养护制得坯体,经干燥再经 1430-1650 $^{\circ}\text{C}$ 烧成、检验工序制得大型或特异型的复合镁铝尖晶石耐火材料制品。

大型特异型复合镁铝尖晶石制品及其生产工艺

技术领域

[0001] 本发明涉及一种复合镁铝尖晶石耐火材料,具有耐高温、抗热震,烧结温度范围宽,便于制造大型、特异形产品的优点,所制材料适用于多种高温窑炉,如做为普通玻璃窑的格子体及全氧玻璃熔窑的上部结构用砖。

背景技术

[0002] 随节能要求的提高,高温窑炉需要大量使用具有优异性能或特殊形状的耐火材料。例如,为延长使用寿命和提高热交换能力,玻璃窑蓄热室需要具有优异的抗侵蚀性、抗蠕变性以及具有特殊形状尺寸的格子体。还有,全氧燃烧玻璃熔窑的上部结构也需要使用具有良好抗侵蚀、抗蠕变性,中间充填有隔热材料的凹形耐火材料。

[0003] 镁铝尖晶石具有优异的耐高温、抗蠕变和一定的抗热震性能,并能够很好地抵抗中低碱度窑料的侵蚀。镁铝尖晶石材料被广泛用于钢铁、建材、有色工业的各类窑炉。但是,使用常规工艺很难制造出即有优异性能、又有特殊形状或大尺寸的耐火材料。

[0004] 一般,镁铝尖晶石砖采用烧结工艺制造,即将镁铝尖晶石、镁砂骨料、镁砂或镁铝尖晶石细粉、结合剂(亚硫酸纸浆废液)配合,再经混练、压制、干燥、烧成、检验等工序制成耐火制品。这种工艺的烧结温度高、烧结范围窄、烧结中易于出现变形、开裂、欠烧,且受模具和压机的限制不便制造出大尺寸、或特异形的制品。

[0005] 采用浇注法可制得形状和尺寸合乎要求的预制件。理论上,预制件经过烧结就可以获得具有相应成分以及形状尺寸的制品。但是,镁铝尖晶石浇注料需要使用硅灰或者纯铝酸钙水泥作为结合剂。水泥带入的CaO、或者硅灰带入的SiO₂都会严重影响材料的性能。为此,需要研制一种不含有CaO、SiO₂等低熔物质的镁铝尖晶石耐火材料。该材料可以用浇注方法制成大型、特异形预制件,经烧结后可制成具有良好耐高温、抗侵蚀、抗蠕变性能的耐火制品。

发明内容

[0006] 本发明的目的在于研究一种大型特异型复合镁铝尖晶石制品及其生产工艺,使制品具有良好耐高温、抗侵蚀、抗蠕变性能和大尺寸及特异形。

[0007] 发明人提出:常温通过聚丙烯酸与可水化氧化铝、含氧化镁物质的反应,生成聚丙烯酸铝(镁)高分子产生结合。热处理后,上述高分子分解,有机组分烧失,无机组分变成活性氧化铝、活性氧化镁,再加以烧结。烧结时,镁铝尖晶石和预先加入的β氧化铝微粉反应,形成β"Al₂O₃SS(Na_{1.51}Mg_{0.69}Al_{10.37}O₁₇)结合相。MA-β"Al₂O₃SS物系的始熔温度很高,对含Na₂O窑料的化学侵蚀也有相当抵抗力。这样,可以制得具有良好耐高温、抗侵蚀、抗蠕变性能的大尺寸或特异形的复合镁铝尖晶石耐火制品。

[0008] 本发明的配方为:

[0009] 5—1mm 镁铝尖晶石 48—56%

[0010] 1—0.088mm 镁铝尖晶石 12—22%

- | | | |
|--------|--|-----------|
| [0011] | $d_{90} < 0.088\text{mm}$ 镁铝尖晶石 | 16-25% |
| [0012] | $d_{90} < 0.010\text{mm}$ 镁铝尖晶石 | 3-6% |
| [0013] | $d_{95} < 0.020\text{mm}$ β 氧化铝微粉 | 3-15% |
| [0014] | 可水化氧化铝 | 2-6% |
| [0015] | 镁质助剂 | 1-5% |
| [0016] | 外加高效减水剂 (聚羧酸 + 磺化萘甲醛聚合物 + 磺化三聚氰胺聚合物) | 0.05-0.4% |
| [0017] | 外加聚丙烯酸系乳液 | 1-6% |
| [0018] | 外加水 | 1-6% |
| [0019] | 上述原料的特征: | |
| [0020] | 所述镁铝尖晶石为市售耐火原料。 | |
| [0021] | 所述 β 氧化铝为由 β 氧化铝材料 (如熔铸 β 氧化铝的废品) 制得。 | |
| [0022] | 所述粒径 d_{90} 或 d_{95} 分别为粉体中占总量 90% 小颗粒和占总量 10% 大颗粒的分界尺寸, 或占总量 95% 小颗粒和占总量 5% 大颗粒的分界尺寸。 | |
| [0023] | 所述可水化氧化铝为市售产品, 其主要成分为 $\rho - \text{Al}_2\text{O}_3$ 的介稳氧化铝晶体的混合物。 | |
| [0024] | 所述镁质助剂可以是镁砂细粉 ($< 0.088\text{mm}$ 含量 $> 90\%$ 或镁砂微粉 ($< 0.020\text{mm}$ 含量 $> 95\%$), 活性镁铝尖晶石 ($< 0.020\text{mm}$ 含量 $> 95\%$) 的任意混合物。最好主要成分是活性镁铝尖晶石。该助剂起提高固化速度和改善烧结的作用。该尖晶石“超低温制备活性合成耐火原料的工艺” (中国发明专利 CN 01118014.5) 制造。 | |
| [0025] | 所述高效减水剂为市售混凝土减水剂, 包括磺化萘甲醛聚合物高效减水剂, 和磺化三聚氰胺聚合物高效减水剂, 以及聚羧酸系高效减水剂的任意配合。 | |
| [0026] | 所述聚丙烯酸系乳液系市售建筑聚丙烯酸乳液, 包括建筑聚丙烯酸乳液、建筑丙烯酸及丙烯酸酯共聚乳液、以及丙烯酸-丙烯酸酯-苯乙烯三元共聚非离子型水溶性乳液。乳液的固体含量 40-60%, 典型粒径 0.1-0.3 μm , PH 值 6-9。 | |
| [0027] | 各原料按以上配比称量, 经混合、成形、养护制得坯体, 经干燥再经 1430-1650 $^{\circ}\text{C}$ 烧成、检验等工序制得大型、或特异形的耐火材料制品。 | |
| [0028] | 上述复合结合镁铝尖晶石耐火材料的化学成分: Al_2O_3 72-87%, MgO 12-27%, Na_2O 0.2-1.5%, SiO_2 0.1-0.5%。 | |

具体实施方式

[0029] 实施例 1:

[0030] 采用 5-1mm 电熔镁铝尖晶石 52%, 1-0.088mm 电熔镁铝尖晶石 20%, $d_{90} < 0.088\text{mm}$ 电熔镁铝尖晶石 17%, 电熔 β 氧化铝微粉 4%, 活性镁铝尖晶石微粉 3%, 可水化氧化铝 4%, 外加聚羧酸减水剂 0.1%, 聚丙烯酸乳液 3%, 水 3% 后伴和, 获得流动性良好的浆体。成形后, 浆体 0.7 小时凝结, 2 小时固化, 16 小时以后可以脱模。经干燥, 再经 1520 $^{\circ}\text{C}$ \times 3 小时热处理获得 12MPa 的抗折强度, 61MPa 的耐压强度, 烧成线变化为 0.1%, 荷重软化温度 $T_{0.6} > 1700^{\circ}\text{C}$ 。

[0031] 实施例 2:

[0032] 采用5—1mm烧结镁铝尖晶石50%，1-0.088mm烧结镁铝尖晶石20%， $d_{90}<0.088\text{mm}$ 烧结镁铝尖晶石17%，电熔 β 氧化铝微粉6%，镁砂微粉1%，活性镁铝尖晶石微粉2%，可水化氧化铝4%，外加聚羧酸减水剂0.1%，聚丙烯酸乳液3%，水4%后伴和，获得流动性良好的浆体。成形后，浆体0.7小时凝结，2小时固化，12小时以后可以脱模。经干燥，再经 $1520^{\circ}\text{C}\times 3$ 小时热处理获得10MPa的抗折强度，59MPa的耐压强度，烧成线变化为0.1%，荷重软化温度 $T_{0.6}>1700^{\circ}\text{C}$ 。

[0033] 本发明所述产品具有良好的制造性能和优异的耐高温、抗侵蚀、抗蠕变性能，由于制品是浇注成型，从而能制得大尺寸及特异形制品。