



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 109020572 A

(43)申请公布日 2018.12.18

(21)申请号 201810982581.1

(22)申请日 2018.08.27

(71)申请人 海城利尔麦格西塔材料有限公司

地址 114206 辽宁省鞍山市海城市八里镇  
王家坎村

(72)发明人 范玉龙 张义先 王新杰 王志新  
王健骁

(74)专利代理机构 鞍山嘉讯科技专利事务所  
21224

代理人 张群

(51)Int.Cl.

C04B 35/66(2006.01)

权利要求书1页 说明书4页

(54)发明名称

一种用改性结合剂制备的镁碳砖

(57)摘要

本发明涉及一种用改性结合剂制备的镁碳砖,包括下列重量份数的原料:改性结合剂3-6份;3mm≤粒度<5mm的电熔镁砂10-40份;1mm≤粒度<3mm的电熔镁砂5-30份;粒度小于1mm的电熔镁砂10-20份;镁砂细粉10-20份;鳞片状石墨12-16份;添加剂0-4份,不包含0份。优点是:本发明在某钢厂100t钢包渣线区使用,平均使用次数达75炉,远远高出以往使用酚醛树脂为结合剂时平均使用次数的50次,对于节能降耗、环境保护、增加经济效益具有重要的意义。

1. 一种用改性结合剂制备的镁碳砖,其特征在于,包括下列重量份数的原料:

改性结合剂3-6份;3mm≤粒度<5mm的电熔镁砂10-40份;1mm≤粒度<3mm的电熔镁砂5-30份;粒度小于1mm的电熔镁砂10-20份;镁砂细粉10-20份;鳞片状石墨12-16份;添加剂0-4份,不包含0份。

2. 根据权利要求1所述的一种用改性结合剂制备的镁碳砖,其特征在于,所述的电熔镁砂、电熔镁砂细粉的理化指标: $MgO \geq 97.5$ , $CaO \leq 1.4$ , $SiO_2 \leq 0.6$ , $Fe_2O_3 \leq 0.8$ ,体积密度 $\geq 3.45g/cm^3$ ;

鳞片状石墨的粒度小于0.088mm,其中含碳质量百分比为: $C \geq 95.0\%$ 。

3. 权利要求1所述的一种用改性结合剂制备的镁碳砖,其特征在于,所述的添加剂为硅粉、铝粉、硅粉-铝粉复合粉、沥青粉、碳化硅、碳化硼、镁铝合金粉的一种或一种以上的混合物,粒级 $\leq 320$ 目。

4. 权利要求1所述的一种用改性结合剂制备的镁碳砖,其特征在于,所述的改性结合剂包括下列重量份数的原料:木质素磺酸钙1份,酚醛树脂1-3份。

5. 根据权利要求1所述的一种用改性结合剂制备的镁碳砖,其特征在于,所述的改性结合剂常温为液态,25℃粘度10000—14000mpa.s且随温度升高粘度降低,聚合度为5—8,分子质量10000—20000,固化温度为200℃,固含量85以上,残碳46以上。

6. 根据权利要求4所述的一种用改性结合剂制备的镁碳砖,其特征在于,所述的改性结合剂的制备方法,将木质素磺酸钙、酚醛树脂、催化剂混合搅拌,催化剂加入量按重量百分比为1%—1.5%,反应时间为2-3h;催化剂为NaOH。

7. 根据权利要求1-6任意一项所述的一种用改性结合剂制备的镁碳砖的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

1) 配料:将添加剂与电熔镁砂细粉在振动磨中干混均匀,制成共磨粉备用,将各粒度电熔镁砂、改性结合剂、添加剂按配比称好备用;

2) 混练:将3mm≤粒度<5mm、1mm≤粒度<3mm的预热30-40℃的电熔镁砂与常温的改性结合剂进行混合,搅拌3-5min,使改性结合剂均匀包裹在电熔镁砂颗粒表面,再加鳞片状石墨混合搅拌1-2min,最后加入电熔镁砂细粉及共磨粉高速混合8-12min,再低速混合10-15min后出料;

3) 成型:四角扒料、四角搥料、高压成型,先轻后重,排空气的方式进行压制;

4) 热处理:用隧道窑进行热处理,从常温到110℃加热8h,从110℃加热到200℃加热8h,200℃保温6h,出窑拣选,以完成对镁碳砖的制备;

所制备的镁碳砖主要理化指标如下:

$MgO \geq 86.7\%$ ,200℃烘后体积密度 $\geq 3.14g/cm^3$ ,200℃×24h显气孔率 $\leq 3\%$ ,200℃×24h耐压强度 $\geq 40MPa$ ,1600℃×3h线变化率0~1.0%,碳含量在14%-16%之间。

## 一种用改性结合剂制备的镁碳砖

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种用改性结合剂制备的镁碳砖。

### 背景技术

[0002] 镁碳砖是以电熔镁砂、鳞片石墨和结合剂为主要原料制得的碱性耐火材料,其性能在很大程度上取决于所用的结合剂。镁碳砖对结合剂要求:1)对镁砂及石墨均有较好的润湿性;2)粘结性好,常温形成坯体要有一定强度;3)碳化率高,能够耐酸碱腐蚀;4)烧后结合强度高;5)常温下硬化速度可控制;6)不含有害物质,改善作业环境。

[0003] 酚醛树脂由于具有热硬性、干燥强度大、高温强度较高和环境污染少等优点,被广泛应用于镁碳砖的制备,其结合原理主要是通过固化过程中自身链断发生交联反应形成的网络结构,来提高结合剂与材料之间的机械互锁力。但由于酚醛树脂自身结构比较单一,固化后形成的网络结构不够致密,使得以酚醛树脂结合的镁碳砖存在低温强度不足的问题。同时,酚醛树脂原料之一的苯酚来源于石油化工产品,随着原油价格的不断提高,苯酚的价格也越来越高,导致酚醛树脂的成本日益增长,从而在一定程度上提高了镁碳砖的生产成本。

### 发明内容

[0004] 为克服现有技术的不足,本发明的目的是提供一种用改性结合剂制备的镁碳砖,满足镁碳砖制备要求,对镁砂及石墨均有较好的润湿性,粘结性好,常温形成坯体要有一定强度,碳化率高,能够耐酸碱腐蚀,烧后结合强度高。

[0005] 为实现上述目的,本发明通过以下技术方案实现:

[0006] 一种用改性结合剂制备的镁碳砖,包括下列重量份数的原料:

[0007] 改性结合剂3-6份;3mm $\leq$ 粒度 $<$ 5mm的电熔镁砂10-40份;1mm $\leq$ 粒度 $<$ 3mm的电熔镁砂5-30份;粒度小于1mm的电熔镁砂10-20份;镁砂细粉10-20份;鳞片状石墨12-16份;添加剂0-4份,不包含0份。

[0008] 所述的电熔镁砂、电熔镁砂细粉的理化指标:MgO $\geq$ 97.5, CaO $\leq$ 1.4, SiO<sub>2</sub> $\leq$ 0.6, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> $\leq$ 0.8, 体积密度 $\geq$ 3.45g/cm<sup>3</sup>;

[0009] 鳞片状石墨的粒度小于0.088mm,其中含碳质量百分比为:C $\geq$ 95.0%。

[0010] 所述的添加剂为硅粉、铝粉、硅粉-铝粉复合粉、沥青粉、碳化硅、碳化硼、镁铝合金粉的一种或一种以上的混合物,粒级 $\leq$ 320目。

[0011] 所述的改性结合剂包括下列重量份数的原料:木质素磺酸钙1份,酚醛树脂1-3份。

[0012] 所述的改性结合剂常温为液态,25 $^{\circ}$ C粘度10000—14000mpa.s且随温度升高粘度降低,聚合度为5—8,分子质量10000—20000,固化温度为200 $^{\circ}$ C,固含量85以上,残碳46以上。

[0013] 所述的改性结合剂的制备方法,将木质素磺酸钙、酚醛树脂、催化剂混合搅拌,催化剂加入量按重量百分比为1%—1.5%,反应时间为2-3h;催化剂为NaOH。

[0014] 一种用改性结合剂制备的镁碳砖的制备方法,包括以下步骤:

[0015] ) 配料:将添加剂与电熔镁砂细粉在振动磨中干混均匀,制成共磨粉备用,将各粒度电熔镁砂、改性结合剂、添加剂按配比称好备用;

[0016] 2) 混练:将 $3\text{mm}\leq\text{粒度}<5\text{mm}$ 、 $1\text{mm}\leq\text{粒度}<3\text{mm}$ 的预热 $30\text{--}40^{\circ}\text{C}$ 的电熔镁砂与常温的改性结合剂进行混合,搅拌 $3\text{--}5\text{min}$ ,使改性结合剂均匀包裹在电熔镁砂颗粒表面,再加鳞片状石墨混合搅拌 $1\text{--}2\text{min}$ ,最后加入电熔镁砂细粉及共磨粉高速混合 $8\text{--}12\text{min}$ ,再低速混合 $10\text{--}15\text{min}$ 后出料;

[0017] 3) 成型:四角扒料、四角摠料、高压成型,先轻后重,排空气的方式进行压制;

[0018] 4) 热处理:用隧道窑进行热处理,从常温到 $110^{\circ}\text{C}$ 加热 $8\text{h}$ ,从 $110^{\circ}\text{C}$ 加热到 $200^{\circ}\text{C}$ 加热 $8\text{h}$ , $200^{\circ}\text{C}$ 保温 $6\text{h}$ ,出窑拣选,以完成对镁碳砖的制备;

[0019] 所制备的镁碳砖主要理化指标如下:

[0020]  $\text{MgO}\geq 86.7\%$ , $200^{\circ}\text{C}$ 烘后体积密度 $\geq 3.14\text{g}/\text{cm}^3$ , $200^{\circ}\text{C}\times 24\text{h}$ 显气孔率 $\leq 3\%$ , $200^{\circ}\text{C}\times 24\text{h}$ 耐压强度 $\geq 40\text{MPa}$ , $1600^{\circ}\text{C}\times 3\text{h}$ 线变化率 $0\sim 1.0\%$ ,碳含量在 $14\%\text{--}16\%$ 之间。

[0021] 与现有技术相比,本发明的有益效果是:

[0022] 本发明在某钢厂 $100\text{t}$ 钢包渣线区使用,平均使用次数达 $75$ 炉,远远高出以往使用酚醛树脂为结合剂时平均使用次数的 $50$ 次,对于节能降耗、环境保护、增加经济效益具有重要的意义。

[0023] 改性结合剂以部分木质素替代苯酚合成改性酚醛树脂,其中的木质素链段可以发生交联形成网络结构,而且酚醛树脂的链段也可以形成网络结构,使得改性后的树脂固化后形成互穿网络结构,提高其交联密度,在一定程度上提高结合剂与材料之间的机械互锁力,从而达到进一步提高结合强度的效果。改性结合剂采用木质素磺酸钙为原料部分替代苯酚,以氢氧化钠为催化剂,合成改性结合剂,并将其作为结合剂应用于镁碳砖中,对于节能降耗、增加经济效益具有重要的意义。

## 具体实施方式

[0024] 下面对本发明进行详细地描述,但是应该指出本发明的实施不限于以下的实施方式。

[0025] 制备镁碳砖时,采用下列重量份数的原料:

[0026] 改性结合剂 $3\text{--}6$ 份; $3\text{mm}\leq\text{粒度}<5\text{mm}$ 的电熔镁砂 $10\text{--}40$ 份; $1\text{mm}\leq\text{粒度}<3\text{mm}$ 的电熔镁砂 $5\text{--}30$ 份;粒度小于 $1\text{mm}$ 的电熔镁砂 $10\text{--}20$ 份;镁砂细粉 $10\text{--}20$ 份;鳞片状石墨 $12\text{--}16$ 份;添加剂 $0\text{--}4$ 份,不包含 $0$ 份,经过混练,成型,热处理等工序进行制备,加以应用。

[0027] 其中,电熔镁砂和电熔镁砂细粉的理化指标: $\text{MgO}\geq 97.5$ , $\text{CaO}\leq 1.4$ , $\text{SiO}_2\leq 0.6$ , $\text{Fe}_2\text{O}_3\leq 0.8$ ,体积密度 $\geq 3.45\text{g}/\text{cm}^3$ 。鳞片状石墨的粒度小于 $0.088\text{mm}$ ,其中含碳质量百分比为: $\text{C}\geq 95.0\%$ 。

[0028] 添加剂为硅粉、铝粉、硅粉-铝粉复合粉、沥青粉、碳化硅、碳化硼、镁铝合金粉的一种或一种以上的混合物,粒级 $\leq 320$ 目。

[0029] 镁碳砖实施例:

[0030]

配料类型		粒型	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5	实施例 6
			份数	份数	份数	份数	份数	份数
原料组成	电熔镁砂	5~3mm	40	35	20	30	25	10
		3~1mm	20	30	20	15	25	5
		1~0mm	10	20	20	18	20	10
	镁砂细粉	0~0.088mm	20	18	16	18	15	10
	鳞片状石墨	0~0.088mm	14	16	14	12	15	15
添加剂	铝粉、硅粉等	≤320 目	2	2	2	2	1	1
结合剂	改性结合剂	液体	3	3	5	3	4	6

[0031] 镁碳砖制备方法,包括以下步骤:

[0032] 1) 配料:将添加剂与电熔镁砂细粉(不足1份)在振动磨中干混均匀,制成共磨粉备用,将各粒度电熔镁砂、改性结合剂、添加剂按配比称好备用;

[0033] 2) 混练:将 $3\text{mm} \leq \text{粒度} < 5\text{mm}$ 、 $1\text{mm} \leq \text{粒度} < 3\text{mm}$ 的预热 $30\text{--}40^\circ\text{C}$ 的电熔镁砂与常温( $25^\circ\text{C}$ 左右,不可以超过 $50^\circ\text{C}$ )的改性结合剂进行混合,搅拌 $3\text{--}5\text{min}$ ,使改性结合剂均匀包裹在电熔镁砂颗粒表面,再加鳞片状石墨混合搅拌 $1\text{--}2\text{min}$ ,最后加入电熔镁砂细粉及共磨粉高速混合 $8\text{--}12\text{min}$ ,再低速混合 $10\text{--}15\text{min}$ 后出料;

[0034] 3) 成型:四角扒料、四角摠料、高压成型,先轻后重,排空气的方式进行压制;

[0035] 4) 热处理:用隧道窑进行热处理,从常温到 $110^\circ\text{C}$ 加热 $8\text{h}$ ,从 $110^\circ\text{C}$ 加热到 $200^\circ\text{C}$ 加热 $8\text{h}$ , $200^\circ\text{C}$ 保温 $6\text{h}$ ,出窑拣选,以完成对镁碳砖的制备;

[0036] 所制备的镁碳砖主要理化指标如下:

[0037]  $\text{MgO} \geq 86.7\%$ , $200^\circ\text{C}$ 烘后体积密度 $\geq 3.14\text{g}/\text{cm}^3$ , $200^\circ\text{C} \times 24\text{h}$ 显气孔率 $\leq 3\%$ , $200^\circ\text{C} \times 24\text{h}$ 耐压强度 $\geq 40\text{MPa}$ , $1600^\circ\text{C} \times 3\text{h}$ 线变化率 $0\sim 1.0\%$ ,碳含量在 $14\%\text{--}16\%$ 之间。

[0038] 上述实施例中所采用的改性结合剂为:

[0039] 改性结合剂包括下列重量份数的原料:木质素磺酸钙1份,酚醛树脂1-3份;将木质素磺酸钙、酚醛树脂、催化剂混合搅拌,催化剂加入量按重量百分比为 $1\%\text{--}1.5\%$ ,反应时间为 $2\text{--}3\text{h}$ ;催化剂为 $\text{NaOH}$ 。

[0040] 改性结合剂常温为液态, $25^\circ\text{C}$ 粘度 $10000\text{--}14000\text{mpa}\cdot\text{s}$ 且随温度升高粘度降低,聚合度为 $5\text{--}8$ ,分子质量 $10000\text{--}20000$ ,固化温度为 $200^\circ\text{C}$ ,固含量 $85$ 以上,残碳 $46$ 以上。

[0041]

	改性结合剂配 料	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5	实施例 6
比 例	木质素磺酸钙	1	1	1	1	1	1
比 例	酚醛树脂	1	1.5	2	3	2.5	1.2
	NaOH	1%	1.2%	1.1%	1.5%	1.3%	1%

[0042] 木质素是一种芳香族高分子化合物,主要来源于纸浆废液,成本低廉,且其分子结构中含有大量的酚羟基和醛基官能团,这些官能团的存在可以部分替代苯酚制备木质素改性酚醛树脂。在固化过程中,其中的木质素链段可以发生交联形成网络结构,而且酚醛树脂的链段也可以形成网络结构,使得改性后的树脂固化后形成互穿网络结构,提高其交联密度,在一定程度上提高结合剂与材料之间的机械互锁力,从而达到进一步提高结合强度的效果。

[0043] 本发明以改性树脂为结合剂,以电熔镁砂和鳞片状石墨为主要原料,硅粉、铝粉、硅粉-铝粉复合粉、沥青粉、碳化硅、碳化硼、镁铝合金粉的一种或一种以上的混合物为添加剂,经过混练,成型,热处理等制备方法。制备出一种新型改性结合剂结合镁碳砖,在某钢厂100t钢包渣线区使用,平均使用次数达75炉,远远高出以往使用酚醛树脂为结合剂时平均使用次数的50次,对于节能降耗、环境保护、增加经济效益具有重要的意义。