

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
C04B 35/66 (2006.01)



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200710170495.2

[43] 公开日 2008 年 7 月 16 日

[11] 公开号 CN 101219902A

[22] 申请日 2007.11.16

[21] 申请号 200710170495.2

[71] 申请人 攀枝花顺腾集团冶金材料有限公司

地址 617000 四川省攀枝花市高新技术产业
园区四平台

[72] 发明人 徐宏武 于琪芳

[74] 专利代理机构 上海智信专利代理有限公司
代理人 潘振魁

权利要求书 4 页 说明书 8 页

[54] 发明名称

环保型干式振动料及其制备方法

[57] 摘要

本发明涉及一种环保型干式振动料及其制备方法，其特征在于所述的中间包干式振动料是以炼钢厂的废镁碳砖、废铝镁碳砖或它们的混合物，经人工清洗后破碎而组成的颗粒级配。并选用无机硅酸盐为粘合剂，加入金属 Al 粉、Si 粉和 SiC 粉作为复合防氧化剂，选用硼砂、硅微粉为中温烧结剂。制备成的干式振动料摒弃了传统的酚醛树脂作粘结剂，符合环保要求。使用寿命从原来的 12 小时提高到 20 余小时，是一种实用性强而制作简单、原料丰富的中间包干式振动料。

1、一种环保型干式振动料，其特征在于所述的振动料组成为下述三种组成中的任一种：

(1)

废镁碳砖砂的质量百分数为	60%—80%
废镁碳砖粉的质量百分数为	40%—20%
外加金属 Al 粉的质量百分数为	0.5%—3%
外加金属 Si 粉的质量百分数为	0.5%—4%
外加 SiC 粉的质量百分数为	1%—5%
外加 α -Al ₂ O ₃ 粉的质量百分数为	0.5%—2%
外加硼砂的质量百分数为	0.5%—3%
外加硅微粉的质量百分数为	0.1%—3%
外加无机盐结合剂的质量百分数为	3%—6%

(2)

废铝镁碳砖砂的质量百分数为	60%—80%
废铝镁碳砖粉的质量百分数为	40%—20%
外加金属 Al 粉的质量百分数为	0.5%—3%
外加金属 Si 粉的质量百分数为	0.5%—4%
外加 SiC 粉的质量百分数为	1%—5%
外加 α -Al ₂ O ₃ 粉的质量百分数为	0.5%—2%
外加硼砂的质量百分数为	0.5%—3%
外加硅微粉的质量百分数为	0.1%—3%
外加无机盐结合剂的质量百分数为	3%—6%

(3)

废铝镁碳砖砂的质量百分数为	5%—70%
废镁碳砖砂的质量百分数为	5%—70%

废铝镁碳砖粉的质量百分数为	5%—50%
废镁碳砖粉的质量百分数为	5%—50%
外加金属 Al 粉的质量百分数为	0.5%—3%
外加金属 Si 粉的质量百分数为	0.5%—4%
外加 SiC 粉的质量百分数为	1%—5%
外加 α -Al ₂ O ₃ 粉的质量百分数为	0.5%—2%
外加硼砂的质量百分数为	0.5%—3%
外加硅微粉的质量百分数为	0.1%—3%
外加无机盐结合剂的质量百分数为	3%—6%。

2、按权利要求 1 所述的环保型干式振动料，其特征在于所述的三种组分相应的化学成分质量百分比分别是：

(1) MgO 60%—85%	(2) MgO 余量	(3) MgO 50%—80%
CaO 1%—4%	CaO 1%—4%	CaO 1%—4%
Al ₂ O ₃ 余量	Al ₂ O ₃ 60%—85%	Al ₂ O ₃ 余量
Al 0.8%—3%	Al 0.8%—3%	Al 0.8%—3%
SiO ₂ 1%—5%	SiO ₂ 1%—5%	SiO ₂ 1%—5%
SiC 1%—5%	SiC 1%—5%	SiC 1%—5%
C 6%—25%	C 6%—25%	C 6%—25%。

3、按权利要求 1 所述的环保型干式振动料，其特征在于所述的作为耐火骨料的废镁碳砖砂或废铝镁碳砖砂粒度为 5—1mm 或 3—0mm。

4、按权利要求 1 所述的环保型干式振动料，其特征在于所述的废镁碳砖粉或废铝镁碳砖粉的粒度为 $\leq 0.088\text{mm}$ 。

5、按权利要求 1 所述的环保型干式振动料，其特征在于所述的无机盐结合剂粒度 $\leq 0.1\text{mm}$ ，无机盐为无机硅酸盐。

6、按权利要求 5 所述的环保型干式振动料，其特征在于所述的无机盐结合剂低温加热脱水凝胶化，且沉积在作为耐火骨料废镁碳砖砂或废铝镁碳砖砂以及它们的细粉表面。

7、按权利要求 1—6 中任一项所述的环保型干式振动料，其特征在于所述的干式振动料组成为：

粒度为 5—1mm 的废镁碳砖砂的质量百分比为 55%，

粒度为 3—0mm 的废镁碳砖砂的质量百分比为 20%，

粒度为 $\leq 0.088\text{mm}$ 的废镁碳砖粉的质量百分比为 25%，

以及外加的金属 Al 粉、金属 Si 粉、SiC 粉、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粉、硼砂、硅微粉和无机盐粘合剂的质量百分比依次为 1.2%、1.0%、2%、0.5%、1.8%、0.2% 和 3.8%。

8、按权利要求 1—6 中任一项所述的环保型干式振动料，其特征在于所述的干式振动料组成为：

粒度为 5—1mm 的废铝镁碳砖砂的质量百分比为 63%，

粒度为 3—0mm 的废铝镁碳砖砂的质量百分比为 12%，

粒度为 $\leq 0.088\text{mm}$ 的废铝镁碳砖粉的质量百分比为 25%，

以及外加的金属 Al 粉、金属 Si 粉、94SiC 粉、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粉、硼砂、硅微粉和无机盐粘合剂的质量百分比依次为 1.0%、0.8%、2.0%、0.5%、2.2%、0.2% 和 3.5%。

9、按权利要求 1—6 中任一项所述的环保型干式振动料，其特征在于所述的干式振动料组成为：

粒度为 5—1mm 的废铝镁碳砖砂的质量百分比为 12%，

粒度为 3—0mm 的废铝镁碳砖砂的质量百分比为 17%，

粒度为 5—1mm 的废镁碳砖砂的质量百分比为 20%，

粒度为 3—0mm 的废镁碳砖砂的质量百分比为 26%，

粒度为 $\leq 0.088\text{mm}$ 的废铝镁碳砖粉的质量百分比为 10%，

粒度为 $\leq 0.088\text{mm}$ 的废镁碳砖粉的质量百分比为 15%，

以及外加的金属 Al 粉、金属 Si 粉、94SiC 粉、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粉、硼砂、硅微粉和无机盐粘合剂的质量百分比依次为 1.0%、0.8%、2.0%、0.5%、2.2%、0.2% 和 3.5%。

10、制备如权利要求 1 所述的环保型干式振动料的方法，其特征在于工艺步骤是：

- a) 按权利要求 1 三种组分中任一种组成配比称量；
- b) 将废镁碳砖砂或废铝镁碳砖砂用雷蒙磨制成细粉，与除无机盐粘合剂之外的外加组分放进小型混料机中混合 15—20min；
- c) 将配料组成中粗颗粒与结合剂放入行星式强力搅拌机中预混 3—8 分钟，再混入步骤 b) 混匀的细粉，最后再混炼 10—20 分钟出料、包装。

环保型干式振动料及其制备方法

技术领域

本发明涉及一种环保型干式振动料及其制备方法。主要用于现代炼钢技术中连铸工艺的主要设备之一：中间包的工作层，以及其它金属熔炼炉和有关的热工设备上。属于不定型耐火材料领域。

背景技术

中间包干式振动料是近几年来国际上开发的不定形耐火材料，其施工时不需加任何水或其它液体即可经振动就能获得致密施工体，且无需养护便能使用的材料。由于它与传统浇注料相比较，具有制作简单、施工时间短、劳动强度低、使用方便等优势，从而近年来得到迅速推广。

目前，中间包干式振动料普遍采用电熔镁砂、电熔镁粉为原料，成本相对较高。并且由于镁砂材料本身的缺点——高温下受热冲击而产生裂纹，使产品在使用中出现结构性剥落而毁损，炉渣通过裂纹侵入工作层内部引起侵蚀熔损。减少了产品的使用寿命。

结合剂的使用在一定程度上来说，决定了不定型耐火材料的发展水平。已有的中间包干式振动料广泛使用的是粉末状热塑性酚醛树脂。这类结合剂低温溶化的特性使材料在中、低温获得了很好的强度，满足了干式振动料的使用要求。但使用酚醛树脂作结合剂，一方面价格高昂，提高了产品的成本；另一方面产品的中温强度低，在中温烘包时易出现塌包的危险。并且与之匹配的促硬剂六次甲基四胺受热分解、产生的气体有浓烈的恶臭气味，刺激呼吸道和眼睛，影响身体健康，恶化工作环境。探求既对环境无污染又能提高产品中温强度的结合剂，已成为必然。

作为不定型耐火材料添加剂的一种，防氧化剂的加入，使耐火材料在高温下的抗氧化能力显著提高，有效地阻止了氧化物对耐火材料的化学反应，减少耐火材料的蚀损。

在现代炼钢连铸工艺技术突飞猛进的今天，研发既环保、又节能和高效的新型干式振动料，已成为材料应用领域重要的课题之一。

发明内容

本发明所要解决的技术问题是：提供一种洁净、节能、高效的环保型干式振动料及其制备方法。单浇钢包数达到 18 炉次以上，从而明显地减少中间包的周转次数，节约时间，提高连铸速度，降低耐火材料消耗，节约成本。

为所要解决的技术问题提供的技术方案是：

- 1、原料的选择：原料来源是炼钢厂的废镁碳砖、废铝镁碳砖，经人工手选，剔除粘附于废砖上的铁鳞、结瘤等杂物。用颚式破碎机破碎，放入混砂机中搅拌，加入化学试剂，困料 24h，自然干燥，用平板振动筛分级，得到粒度为 5—1 mm或 3—0mm 的废镁碳砖砂或废铝镁碳砖砂，作为骨料；并用雷蒙磨制粉方法将废镁碳砖砂或废铝镁碳砖砂制成粒度≤0.088mm 的细粉，作为环保型干式振动料的粉料。
- 2、结合剂的选择：选用粒度≤0.1 mm的无机硅酸盐为结合剂。
- 3、防氧化剂的选择：优先选用金属 Al、金属 Si、SiC 作为复合防氧化剂，其粒度与以上所述的细粉相当。
- 4、中温烧结剂的选择：选用硼砂、硅微粉为中温烧结剂，粒径≤40μm。
- 5、本发明提供的三种环保型干式振动料的具体原料的质量百分数是：

(1)

废镁碳砖砂	60%—80%
废镁碳砖粉	40%—20%
金属 Al 粉（外加）	0.5%—3%
金属 Si 粉（外加）	0.5%—4%
SiC 粉（外加）	1%—5%
α-Al ₂ O ₃ 粉(外加)	0.5%—2%

硼砂(外加)	0.5%—3%
硅微粉(外加)	0.1%—3%
无机盐结合剂(外加)	3%—6%

(2)

废铝镁碳砖砂	60%—80%
废铝镁碳砖粉	40%—20%
金属 Al 粉(外加)	0.5%—3%
金属 Si 粉(外加)	0.5%—4%
SiC 粉(外加)	1%—5%
α -Al ₂ O ₃ 粉(外加)	0.5%—2%
硼砂(外加)	0.5%—3%
硅微粉(外加)	0.1%—3%
无机盐结合剂(外加)	3%—6%

(3)

废铝镁碳砖砂	5%—70%
废镁碳砖砂	5%—70%
废铝镁碳砖粉	5%—50%
废镁碳砖粉	5%—50%
金属 Al 粉(外加)	0.5%—3%
金属 Si 粉(外加)	0.5%—4%
SiC 粉(外加)	1%—5%
α -Al ₂ O ₃ 粉(外加)	0.5%—2%
硼砂(外加)	0.5%—3%
硅微粉(外加)	0.1%—3%
无机盐结合剂(外加)	3%—6%

相对于上述三种原料配比则本发明提供的环保型干式振动料的具体的化学成分质量百分比分别为：

(1) MgO	60%—85%	(2) MgO	余量	(3) MgO	50%—80%
CaO	1%—4%	CaO	1%—4%	CaO	1%—4%
Al ₂ O ₃	余量	Al ₂ O ₃	60%—85%	Al ₂ O ₃	余量
Al	0.8%—3%	Al	0.8%—3%	Al	0.8%—3%
SiO ₂	1%—5%	SiO ₂	1%—5%	SiO ₂	1%—5%
SiC	1%—5%	SiC	1%—5%	SiC	1%—5%
C	6%—25%	C	6%—25%	C	6%—25%

本发明提供的环保型干式振动料的具体制作工艺是：a) 按权利要求 1 三种组分中任一种组成配比称量；b) 将废镁碳砖砂或废铝镁碳砖砂用雷蒙磨制成细粉，与除无机盐粘合剂之外的外加组分放进小型混料机中混合 15—20min；c) 将配料组成中粗颗粒与结合剂放入行星式强力搅拌机中预混 3—8 分钟，再混入步骤 b) 混匀的细粉，最后再混炼 10—20 分钟出料、取样检验、称量、包装、入库。

由以上的技术方案可以看出：本发明提供的环保型干式振动料的特点为：(1) 大部分原料系利用废弃镁碳砖或废弃铝镁碳砖，变废为宝，节约了宝贵的镁砂；

(2) 同时，本发明增加了碳的百分含量 (6—25%)，充分利用碳具有熔点高 (石墨熔点 3400℃)，难于被钢渣湿润；热传导率高，难于受热冲击而产生裂纹以及可以还原 Fe₂O₃ 和 SiO₂ 等外来物的优点，通过碳与 MgO 复合可以使碳的氧化得到抑制，最大限度地发挥了 MgO 的高温耐蚀性能，同时克服了镁砂的缺点——由于热冲击而产生裂纹，由于外来物的侵入而产生结构剥落。本发明综合了这两种物质各自的优点并克服了二者的缺点，从而发挥出优良性能。也就是说，本发明完全克服了过去碱性干式振动料的缺点，即炉渣侵蚀和发生裂纹的致命问题；

(3) 创造性地使用无毒、无味、不产生有害气体的无机盐结合剂。由于这种结合剂低温加热使之脱水而成凝胶化，沉积在耐火骨料的废镁碳砖砂和废铝镁碳砖砂及它们的细粉表面，使之胶结、硬化、并获得强度，赋予材料良好的使用性能。而且有较好的成型和施工性能。与酚醛树脂结合剂相比

较，它具有价格低廉、低温和中温强度高、无污染、又不影响干式振动料的抗渣性及抗氧化性的特点。改善作业环境，达到清洁生产的目的；

(4) 引入了复合抗氧化剂。本发明充分考虑到含碳耐火材料易于氧化的特性，利用比碳更容易氧化的金属 Al、金属 Si 和化合物 SiC。复合加入干式料中，其目的之一是为了防止结合碳和石墨优先同大气中的氧或者熔渣中的氧化铁发生化学反应之后而产生氧化，二是为了提高干式料的高温强度。干式料在受热时，抗氧化剂会导致材料产生更为细小的气孔，从而降低材料的透气性，使空气更难于进入材料的结构中，同时还能降低材料的气孔率，依靠这些机理，在有空气的时候抗氧化剂便给予材料一定程度的牢固性；在高温环境中，金属氧化时生成的金属氧化物，填充了碳氧化形成的气孔，使耐火材料致密化，将 CO 还原为 C，抑制 C 的消耗速度，从而改善了材料的高温强度，起到了防止碳氧化的作用；

(5) 硼酸的使用，强化了材料的中、高温强度。随温度的升高 B_2O_3 与基料中的 Al_2O_3 或 MgO 发生固-液反应，对干式料起初始烧结的作用，从而可较明显地提高了干式料的中、高温强度；

(6) 生产工艺简便，易于操作，设备投资少，有很好的性价比。

具体实施方式

下面通过具体实施例来进一步阐明本发明的实质性特点和显著的进步。

实施例 1

本发明提供的环保型干式振动料各化学成分的质量百分含量是： MgO 70.20%， CaO 2.14%， Al_2O_3 3.28%， C 15.30%， SiO_2 3.31%， SiC 1.73%， Fe_2O_3 1.81%。

各原料的具体配比（重量百分比）是：粒度为 5-1 mm 废镁碳砖砂 55%，粒度 3-0 mm 废镁碳砖砂 20%，粒度 ≤ 0.088 mm 废镁碳砖粉 25%，金属 Al 粉（外加）1.2%，金属 Si 粉（外加）1.0%， SiC 粉（外加）2%， $\alpha-Al_2O_3$ 粉（外加）0.5%，硼砂（外加）1.8%，硅微粉（外加）0.2%，无机盐结合

剂（外加）3.8%。

按以上重量百分比称量，然后将细粉放进小型混料机中混合 15min 后，装入小袋备用。先把粗颗粒和结合剂放入行星式强力搅拌机中预混 4min，再加入混匀的细粉充分混合，总混炼时间为 15min 以后出料，称量包装，取样检验。

实施例 2

本发明提供的环保型干式振动料各化学成分的质量百分含量是：MgO 5.33%，CaO 2.18%，Al₂O₃ 71.24%，C 12.54%，SiO₂ 3.60%，SiC 1.80%，Fe₂O₃ 1.31%。

各原料的具体配比（重量百分比）是：粒度为 5-1 mm 废铝镁碳砂 63%，粒度 3-0 mm 废铝镁碳砖砂 12%，粒度 ≤0.088 mm 废铝镁碳砖粉 25%，金属 Al 粉（外加）1.0%，金属 Si 粉（外加）0.8%，94SiC 粉（外加）2.0%，α-Al₂O₃ 粉（外加）0.5%，硼砂（外加）2.2%，硅微粉（外加）0.2%。无机盐结合剂（外加）3.5%。所述的 94SiC 系 SiC 含量为 94% 的 SiC 料简称。

按以上重量百分比称量，然后将细粉放进小型混料机中混合 20min 后，装入小袋备用。先把粗颗粒和结合剂放入行星式强力搅拌机中预混 2min，再加入混匀的细粉充分混合，总混炼时间为 15min 以后出料，称量包装，取样检验。

实施例 3

本发明提供的环保型干式振动料各化学成分的质量百分含量是：MgO 56.00%，CaO 2.04%，Al₂O₃ 25.33%，C 8.72%，SiO₂ 2.78%，SiC 1.39%，Fe₂O₃ 1.74%。

各原料的具体配比（重量百分比）是：粒度为 5-1 mm 废铝镁碳砖砂 12%，粒径为 5-1mm 的废镁碳砖砂 20%，粒度 3-0 mm 废铝镁碳砖砂 17%，粒度为 3-0 mm 的废镁碳砂 26%，粒度 ≤0.088 mm，废铝镁碳砖粉 10%，废镁碳砖粉 15%，金属 Al 粉（外加）1.0%，金属 Si 粉（外加）0.8%，94SiC 粉（外

加) 2.0%， α - Al_2O_3 粉(外加) 0.5%，硼砂(外加) 2.2%，硅微粉(外加) 0.2%。无机盐结合剂(外加) 3.5%。

按以上重量百分比称量，然后将细粉放进小型混料机中混合 18min 后，装入小袋备用。先把粗颗粒和结合剂放入行星式强力搅拌机中预混 4min，再加入混匀的细粉充分混合，总混炼时间为 20min 以后出料，称量包装，取样检验。

经检测和使用其性能与树脂结合干式振动料对比如下表：

	耐压强度 Mp			重烧线	气孔率	体积密	熔渣侵	使用寿
	180 °C	1100 °C	1550 °C	变化率	%	度 g/cm ³	蚀厚度	命 (小
	× 40min	×3h	×3h	% 1550 °C×3h	1550 °C ×3h		mm	时)
比较例	10.4	5.7	14.5	-2.9	23	2.18	3.0	12
实施例 1	11.2	20.3	26.2	-2.1	21.6	2.24	1.1	20
实施例 2	12.3	22.6	29.4	-2.0	19.1	2.31	0.8	21
实施例 3	11.7	21.4	28.8	-2.0	20.3	2.29	0.9	20

比较例是攀钢使用的与实施例 1 组份相接近树脂结合干式振动料。

应用与经济效益

(1) 根据实施例 1 生产环保型干式振动料 4 吨，于 2007 年 8 月 17 日在攀钢连铸车间 2 号方坯中间包上使用。工作时间 7 小时 24 分，共浇钢 19 次。使用后，工作层侵蚀厚度为 1.1 mm，翻包容易。

(2) 根据实施例 2 生产环保型干式振动料 4 吨，于 2007 年 9 月 1 日在攀钢连铸车间 2 号方坯中间包上使用。工作时间 7 小时 50 分钟，共浇钢 18 次。使用后，工作层侵蚀厚度仅为 0.8 mm，翻包容易。

(3) 根据实施例 3 生产环保型干式振动料 4 吨，在攀钢连铸车间 2 号方坯

中间包上使用。工作时间 20h，共浇钢 27 次。使用后，工作层侵蚀厚度仅为 0.9 mm，翻包容易。

通过实际试用，达到了本发明预期的效果。实践证明本发明的环保型干式振动料比国内酚醛树脂结合干式振动料的使用寿命更长，完全能够达到使用要求，使用效果好。

废镁碳砖、废铝镁碳砖的回收、加工成本为 320 元/t，仅此一项，原料成本可节约 1000 元/t，取得了良好的经济效益和社会效益。具有广阔的应用前景。