

# 不烧的无铬碱性耐火材料

**摘要:** 为适应环保的要求,开发了不烧的无铬碱性耐火材料,主要用于低温冶金炉中。所开发的铝镁尖晶石-锡石质浇注料具有良好的性能,在炼铜生产中可以合理地选用。

**关键词:** 无铬碱性耐火材料;铝镁尖晶石-锡石质浇注料;炼铜用耐火材料;氧化铬

**中图分类号:** TQ175.713      **文献标识码:** B      **文章编号:** 1673-7792 (2011) 06-0039-03

## 1 前言

新型耐火材料的研究及开发与生产厂家的工艺要求有着紧密联系,也与环保的要求相关。在炼铜用耐火材料方面这种关系表现得极为明显。在该工业部门中不同加热装置的工作内衬均采用镁铬砖( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 含量18%~35%)来砌筑。但是其缺点是,此种耐火材料在使用后与致癌的毒性化合物 $\text{Cr}^{6+}$ 高度集中在一起。由于含铬废料在多年内存在潜在的危险性,因此目前的趋势是选用无铬的耐火材料。为消除耐火材料中的氧化铬,科研工作者们做了大量的研究工作。

根据研究确定,优质尖晶石耐火材料或者镁尖晶石耐火材料是无铬耐火材料中最有潜力的碱性耐火材料之一。因此,在试验开发新型耐火材料时可以采用锡石( $\text{SnO}_2$ )作尖晶石形成剂。以前曾报道过 $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SnO}_2$ 系耐火材料的主要性能及所开发的烧成耐火材料的主要性能方面的研究成果。对于用 $\text{SnO}_2$ 作变性处理的烧成镁砖来说,由于在高温下 $\text{SnO}_2$ 容易挥发,在烧成耐火材料中其预期的数量受到限制。对于不烧耐火材料来说,其 $\text{SnO}_2$ 的损失量是很确切的。据推测采用化学结合剂及水硬性结合剂时更是如此。另外指出,由于不进行高温烧成,与烧成材料比较,化学结合剂结合的和水硬性结合剂结合的材料有2个优点,即其生产费用较低及废气排放量较少。

针对上述情况,研究出了2种用 $\text{SnO}_2$ 作变性处理的不烧碱性耐火材料:①化学结合剂结合的材料(以 $\text{MgO}$ 为主原料);②水硬性结合剂结合的材料(以尖晶石为主原料)。

研究了开发的新型耐火材料的性能,结果表明,此种新型材料可供低温冶金生产使用,特别是在炼铜工业中它可取代通常使用的烧成镁铬砖。

## 2 实验

### 2.1 原料

本实验所用试样系由下列原料制造的:

—电熔 $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ 尖晶石, $\text{Al}_2\text{O}_3$ 含量72%;

—镁砂, $\text{MgO}$ 含量98%;

— $\text{SnO}_2$ 粉料, $\text{SnO}_2$ 含量90%。

对于以 $\text{MgO}$ 为原料制成的耐火材料来说,则采用硫酸镁溶液作结合剂。为了改善中间温度范围的机械性能,使用少量的硼酸。

在制备以水硬性结合剂结合的尖晶石-锡石浇注料时,采用下列原料和加入剂: $\text{Al}_2\text{O}_3$ 粉和 $\text{SiO}_2$ 细粉;高铝水泥;强化用钢纤维;三聚磷酸钠。

### 2.2 试样的制备

化学结合剂结合的耐火材料试样制备方法如下:将原料颗粒与结合剂(3.5%)进行混合;然后以120MPa的压力成型圆柱状试样,其直径及高度均为50mm;干燥之后,将试样于不同温度下进行烧成,保温4h。

用 $\text{SnO}_2$ 进行变性处理的尖晶石浇注料是采用均匀的混合物以振动浇注法进行成型的。该混合物由骨料、粉料、水(5%~6%)及强化用纤维(3%)组成。预先制备的棒状试样(60mm×60mm×240mm)经过干燥之后,在不同温度下进行烧成,并将该棒状试样切割成小块供试验研究用。

所开发的材料于1400℃烧成之后测定了其主要性能:体积密度、开口气孔率和常温耐压强度;还测定了抗热震性(1000℃,水冷)、荷重软化点、热膨胀率及抗侵蚀性。在测定抗侵蚀性时,采用阳极铜及阳极渣作侵蚀剂。在试验室条件下于1300℃进行了8h的抗侵蚀性试验,采用优质镁铬砖作标准样件。试验之后,测定了侵蚀剂的侵蚀渗透程度;并与标准样件做了比较。

利用 X-射线衍射仪对试样的相组成做了分析, 并研究了微观结构, 还利用显微镜摄影进行了光学显微镜研究。

### 3 结果与讨论

#### 3.1 镁石-锡石材料

测定了 3 种化学结合剂结合的材料的主要性能。在大多数情况下均采用同一种结合剂, 即硫酸镁。标准样件 (No1 试样) 系为化学结合剂结合的镁质材料。No2 和 No3 试样分别含有相同数量的锡石 (MgO-SnO<sub>2</sub> 混合烧结砂) 及徐冷的锡石。试样的性能见表 1。

表 1 化学结合剂结合的 MgO 系及 MgO-SnO<sub>2</sub> 系材料的主要性能

温度/℃	性能指标	No1 试样	No2 试样	No3 试样
		MgO	MgO+SnO <sub>2</sub> (混合砂)	MgO+徐冷 SnO <sub>2</sub>
150	体积密度/(g·cm <sup>-3</sup> )	2.84	2.85	2.83
	常温耐压强度/MPa	55.2	39.5	33.8
400	体积密度/(g·cm <sup>-3</sup> )	2.82	2.82	2.81
	开口气孔率/%	16.4	18.0	18.7
600	常温耐压强度/MPa	49.2	42.7	34.5
	体积密度/(g·cm <sup>-3</sup> )	2.81	2.80	2.80
800	开口气孔率/%	17.5	19.4	19.8
	常温耐压强度/MPa	52.4	37.0	32.3
1 000	体积密度/(g·cm <sup>-3</sup> )	2.81	2.81	2.79
	开口气孔率/%	18.1	19.5	20.1
1 200	体积密度/(g·cm <sup>-3</sup> )	2.78	2.79	2.77
	开口气孔率/%	18.6	19.9	19.7
1 400	体积密度/(g·cm <sup>-3</sup> )	2.78	2.79	2.77
	开口气孔率/%	18.6	19.9	19.7
1 400	收缩率/%	0.1	0	0
	体积密度/(g·cm <sup>-3</sup> )	2.78	2.79	2.77
1 400	开口气孔率/%	17.1	18.7	19.9
	常温耐压强度/MPa	44.2	30.0	27.0
1 400	抗热震性/次	8	6	6
	收缩率/%	0.1	0	0
1 400	体积密度/(g·cm <sup>-3</sup> )	2.78	2.76	2.77
	开口气孔率/%	16.8	18.6	18.9
1 400	常温耐压强度/MPa	65.3	54.2	47.3
	抗热震性/次	6	5	4
1 400	荷重软化点/℃	1 434	1 277	1 298
	热膨胀率 (1 000℃) /%	1.31	1.27	1.24

对于化学结合剂结合的材料来说, 其常温耐压强度与烧成温度之间的关系示于图 1。在所谓中间温度范围内材料的弱化系由作为结合剂的硫酸镁的性能引起的, 另外还可能由存在某些数量的硼酸起中和作用所致。

荷重软化点系采用微分方法在空气介质中测

定的。对于含有锡石的试样来说, 其荷重软化点比标准样件约低 100℃。这表明镁质试样的烧结在比 MgO-SnO<sub>2</sub> 质试样更低的温度下开始进行的。众所周知, 对于所有的材料来说, 其荷重软化点的值均较低, 对于碱性耐火材料来说, 系由于其烧成温度过低所致。MgO-SnO<sub>2</sub> 质浇注料的抗热震性略低于标准样件的该指标。

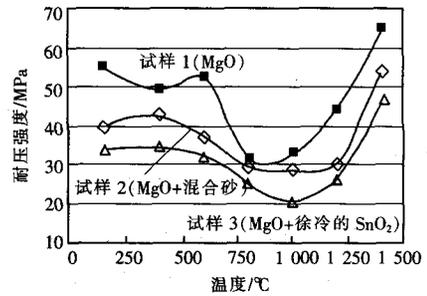


图 1 化学结合剂结合的材料耐压强度与烧成温度之间的关系

表 2 铝镁尖晶石-锡石质浇注料的主要性能与温度之间的关系

温度/℃	性能指标	No4 试样	No5 试样	No6 试样
		铝镁 低水泥 浇注料	(铝镁+SnO <sub>2</sub> ) 低水泥 浇注料	(铝镁+SnO <sub>2</sub> + 钢纤维) 低水泥浇注料
20/48h	体积密度/(g·cm <sup>-3</sup> )	2.89	3.03	3.06
	常温耐压强度/MPa	23.1	22.8	28.8
150	体积密度/(g·cm <sup>-3</sup> )	2.88	2.99	3.06
	开口气孔率/%	13.2	11.8	12.3
600	常温耐压强度/MPa	89.0	74.0	101.3
	体积密度/(g·cm <sup>-3</sup> )	2.97	2.93	2.94
800	开口气孔率/%	13.7	15.6	17.6
	常温耐压强度/MPa	93.8	90.8	93.3
1 000	收缩率/%	-0.2	0	-0.1
	体积密度/(g·cm <sup>-3</sup> )	2.88	2.94	2.96
1 200	开口气孔率/%	14.4	16.1	17.3
	常温耐压强度/MPa	82.5	95.5	84.8
1 400	收缩率/%	-0.1	-0.3	-0.3
	体积密度/(g·cm <sup>-3</sup> )	2.86	2.93	2.95
1 400	开口气孔率/%	17.6	17.2	18.2
	常温耐压强度/MPa	75.8	97.0	92.4
1 400	收缩率/%	-0.4	-0.4	-0.3
	体积密度/(g·cm <sup>-3</sup> )	2.87	2.95	2.96
1 400	开口气孔率/%	17.6	17.4	18.6
	常温耐压强度/MPa	88.7	94.2	97.2
1 400	抗热震性/次	19.6	11.6	30
	收缩率/%	-0.5	-0.5	-0.3
1 400	体积密度/(g·cm <sup>-3</sup> )	2.90	2.97	2.99
	开口气孔率/%	15.4	16.4	16.7
1 400	常温耐压强度/MPa	81.3	83.4	70.4
	抗热震性/次	3.6	4.3	14.3
1 400	荷重软化点/℃	1 369	1 391	1 385

### 3.2 铝镁尖晶石-锡石质浇注料

本实验工作的目的在于说明加入锡石及钢纤维对以水硬性结合剂结合的由尖晶石制造的材料性能的影响。

标准样件(№4 试样)是由铝镁尖晶石制成的低水泥浇注料构成的。№5 和№6 试样含有相同数量的锡石,用于取代同等数量的尖晶石细粉。№6 试样还含有 3%的钢纤维。浇注料的主要性能见表 2。

对在 1 400℃烧成的试样的相组成做了 X-射线定量分析,查明在№4 试样中存在尖晶石、刚玉和钙长石,而在№5 和№6 试样中还含有锡石,其数量与混合物中的原始含量是一致的。细小的锡石粒夹杂在浇注料的基质中,见图 2 (№6 试样)。

与 MgO-SnO<sub>2</sub> 质试样相反,浇注料的主要性能与温度之间的关系呈平稳状态。显然这是由于尖晶石系统中 SnO<sub>2</sub> 的反应能力较低及存在透气性较低的气孔所致,这也是浇注料的特性。于 1 400℃烧成的试样,其变化最快的唯一的性能是抗热震性,但加入钢纤维时比较稳定。

### 3.3 抗侵蚀性试验

№2 及№6 试样的抗侵蚀性试验结果示于图 3。

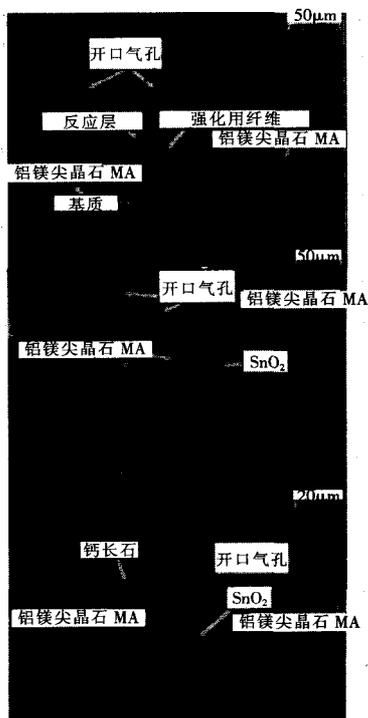


图 2 用 SnO<sub>2</sub> 进行变性处理的于 1 400℃烧成的尖晶石质浇注料的微观结构 (№6 试样)

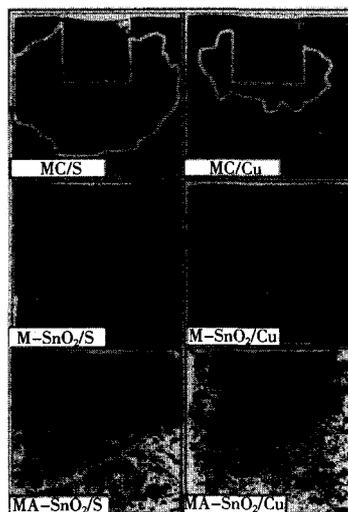


图 3 标准样件(MC)及所开发材料的抗侵蚀性试验结果  
MC—标准样件(镁铬砖); M-SnO<sub>2</sub>—化学结合剂结合的 MgO-SnO<sub>2</sub> 质材料; MA-SnO<sub>2</sub>—以尖晶石为原料制成的浇注料; Cu—阳极铜; S—阳极炉渣

采用工业用优质镁铬材料(MC)作为标准样件。从所有试验试样的侵蚀渗透程度可以得出结论:新开发的 MgO-SnO<sub>2</sub> 质材料的抗侵蚀性与标准样件镁铬砖(MC)的抗侵蚀性相似,而且镁尖晶石-锡石质浇注料的抗侵蚀性更好一些。

### 4 结束语

化学结合剂结合的镁石-锡石质材料的主要性能是令人满意的,但是在中间温度范围内其常温耐压强度稍有降低,这和硫酸镁结合剂的特性有关。因此,还必须进一步探索研制更有效的结合剂系统。

铝镁尖晶石-锡石质浇注料具有优良的性能:常温耐压强度高;与温度之间的关系稳定;开口气孔率适宜,而且具有良好的抗侵蚀性,在炼铜生产中可以把它看作与含铬耐火材料一样,是可选用的材料之一。

因此,当前的主要任务仍是开发无铬耐火材料,进一步将铝镁尖晶石-SnO<sub>2</sub> 质浇注料进行工业试验,并进一步探索研制适用于 MgO-SnO<sub>2</sub> 质耐火材料的更为有效的结合剂。

蔡丽 编译自《Огнеупоры и техническая керамика》

李连洲 校

收稿日期:2011-09-10

## 不烧的无铬碱性耐火材料

作者: [蔡丽 \(编译\)](#), [李连洲 \(校\)](#)  
作者单位: [不详](#)  
刊名: [耐火与石灰](#)  
英文刊名: [Foreign Refractories](#)  
年, 卷(期): 2011, 36(6)

本文链接: [http://d.g.wanfangdata.com.cn/Periodical\\_gwnhcl201106011.aspx](http://d.g.wanfangdata.com.cn/Periodical_gwnhcl201106011.aspx)