

利用天然原料合成 钙长石轻质耐火砖的研究^①

倪 文^② 刘凤梅 李翠伟

(北京科技大学, 北京, 100083)

摘 要 研究了使用天然原料一次合成钙长石轻质耐火砖的可行性。实验表明, 将煅烧煤矸石、蓝晶石、硅灰石、苏州土、纯铝酸钙水泥等原料一起混磨至粒径小于 320 目, 用发泡法可以合成出体积密度小于 480 kg/m^3 的钙长石轻质耐火砖。此种钙长石轻质耐火砖的最佳煅烧温度为 1300°C , 最高使用温度为 1260°C , 常温耐压强度为 1.15 MPa , 抗折强度为 0.92 MPa , 800°C 的导热系数为 0.17 W/mk , $1230^\circ\text{C} \times 24 \text{ h}$ 重烧线变化为 0.128% 。

关键词 天然原料, 轻质耐火砖, 泡沫法

钙长石是自然界分布最广的矿物之一, 然而由于钙长石与钠长石呈完全类质同象存在, 纯净的钙长石却很少富集成矿。即使在纯钙长石比较富集的岩石中, 由于钙长石与其它伴生矿物的物理性质比较接近, 也给选矿带来很大困难。因此工业上所采用的钙长石都为人工合成。对于钙长石材料和研究目前主要集中在用于电子工业的钙长石玻璃陶瓷^[1, 2, 3]以及钙长石质耐火材料^[4]。钙长石轻质耐火砖是近几年钙长石质耐火材料中研究最多的品种之一。我国最近几年在陶瓷、化工、石化等行业引进的工业窑炉中, 西欧、日本等发达国家的窑炉公司较多地选用了这种材料作为隔热层或温度在 1300°C 以下的直接耐火内衬。因为我国在轻质钙长石耐火砖的生产上基本还是空白, 因此许多单位不得不依赖进口来满足国外窑炉公司的设计要求。立足于国内天然原料, 开发钙长石轻质耐火砖是本实验的主要目的。

1 原料选择

本研究以德国进口的轻质钙长石耐火砖 Jm23 为参照目标, 其化学成分分析见表 1。

① 收稿日期 1997-12-18 审回日期 1998-02-16

② 第一作者简介: 倪文, 男, 1961 年 10 月生, 1982 年毕业于中南矿冶学院地质系, 博士, 副教授, 矿物材料研究。

表 1 德国 Jm23 钙长石轻质耐火砖成分分析($w_B/\%$)

Table 1 Analysis of Jm 23 anorthite brick

Al_2O_3	SiO_2	Fe_2O_3	TiO_2	CaO	MgO	$K_2O + Na_2O$
37	44. 4	0. 7	1. 2	15. 2	0. 3	1. 1

从表 1 可以看出, 德国制品中 Fe_2O_3 较低, 因此我们在选择原料时应尽量选择低铁原料。从以上分析结果还可以看出, Al_2O_3/SiO_2 的比例接近于纯高岭石中的比例, 因此硅铝质原料的选择应以高纯的高岭石型粘土为主要成分。而钙质原料的选择则自然会想到纯净的石灰或石灰石。事实上, Yuichih 和 Etsuro^[2] 在 1994 年利用新西兰高岭石和纯方解石在 1 000 °C 以下合成出了相对密度为 94%, 吸水率为 0. 2% 的钙长石陶瓷。而要制出体积密度小于 0. 48 g/cm³ 的轻质耐火砖还要考虑成形方法和生坯强度问题。为了使生坯在这样非常小的体积密度下具有可操作的实际强度, 同时还要使生坯在干燥过程中收缩不大, 因此需采用部分水硬性胶凝材料。采用白色硅酸水泥的实验结果表明, 可以取得足够的生坯强度和抑制生坯干燥过程中的体积收缩, 但是一直被制品的开裂问题所困扰。而使用石膏作为胶凝材料则会使制品的烧后强度大大下降。除此之外还有石膏在煅烧过程中会释放出 SO_2 引起环境污染。因此本实验采用纯铝酸钙水泥作胶凝材料。为了抑制在烧成过程中过大的体积收缩, 还需引入蓝晶石作为膨胀剂。蓝晶石和纯铝酸钙水泥的应用使配料中的 Al_2O_3 含量增加。为了维持总的化学成分接近于德国的 Jm23 轻质钙长石砖, 我们通过选用硅灰石来增加配料中 CaO 和 SiO_2 的含量。通过反复实验和计算我们确定下列原料组成为本实验的基本配方(表 2)。

表 2 钙长石轻质耐火砖的原料配比($w_B/\%$)

Table 2. Components of anorthite light refractory bricks

苏州土	硅灰石	蓝晶石	煤矸石	纯铝酸钙水泥
10	30. 8	22. 6	26. 6	10

表 2 中所列苏州土是产于苏州附近的一种以高岭石为主要矿物成分的可塑性粘土。硅灰石产于吉林梨树硅灰石矿。蓝晶石产于河南南阳隐山蓝晶石矿, 煤矸石是陕西某煤矿的煤层夹石, 该煤矸石除吸附水和可燃物外几乎是纯高岭石, 经煅烧除去有机质后呈白色, 其煅烧后的主要矿物组成是方石英和莫来石, 相当于粘土熟料。纯铝酸钙水泥由中国建筑材料研究院耐火材料研究所提供。

2 钙长石轻质耐火砖的制备工艺

由于本实验所制定的研制目标是体积密度在 0. 48 g/cm³ 的轻质钙长石砖, 并要求具有较高的强度, 因此需要制品中含有占体积 80% 以上的微气孔, 结合对德国进口 Jm 23 轻质钙长石耐火砖的气孔形态分析, 认为只有用泡沫法才能实现这一目的。用泡沫法生产钙长石轻质耐火砖的基本工艺流程见图 1。

该工艺流程中, 所有主要原料均需研磨至颗粒尺寸小于 320 目。所采用的外加剂主要是

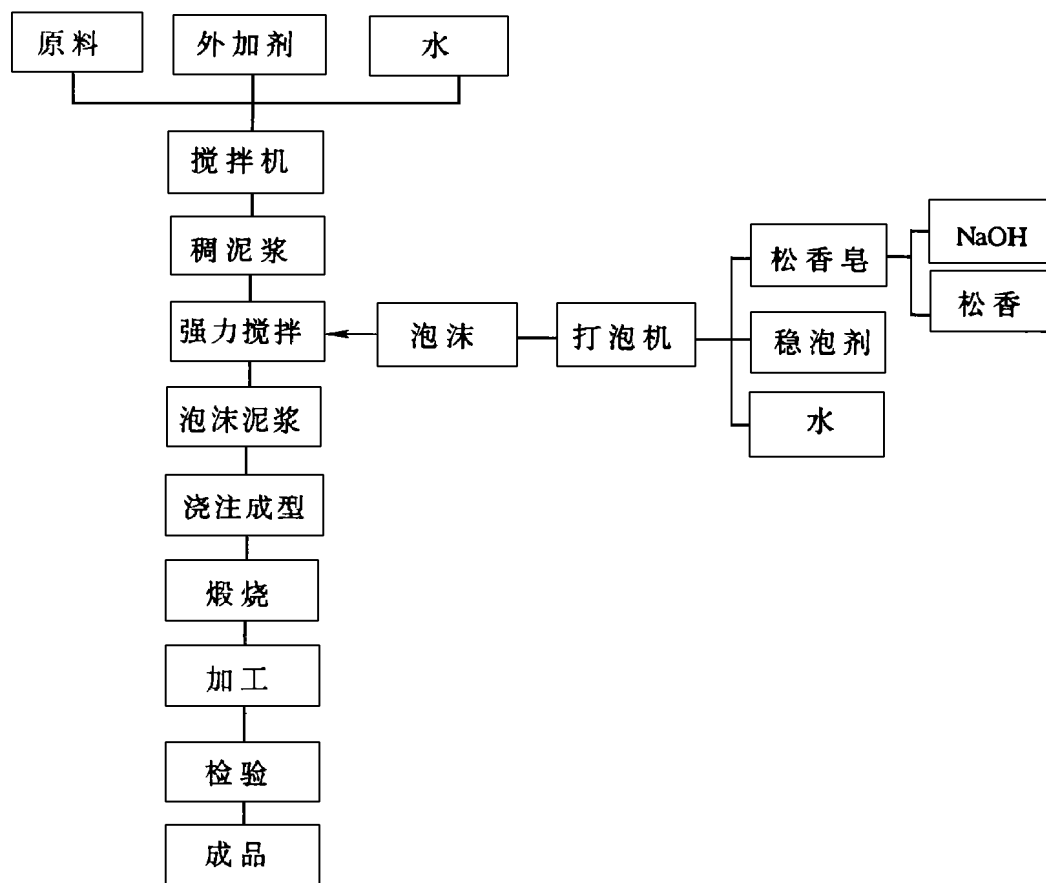


图 1 工艺流程图

Fig. 1 Process circuit

减水剂和生坯增强剂, 有些外加剂既有减水的效果, 又能增加生坯的强度。在制备稠泥浆的过程中, 最初与干粉状物料混合时的加水量一般在 45% 左右。过稠的泥浆不易与泡沫混合, 过稀的泥浆易使泡沫聚合而逸出。能否制成稳定的泡沫和泡沫泥浆是制备轻质钙长石耐火砖的关键环节之一。而泡沫的稳定程度与松香皂的制备方法和稳泡剂的加入量有着密切的关系。松香皂是采用水浴法使松香与 NaOH 在热水中皂化完全烘干后而成。泡沫溶液是用松香皂水溶液与稳泡剂水溶液混合而成。松香皂溶液的浓度控制在每立升 95 克松香皂左右。过稀的松香皂溶液会导至泡沫不稳定, 并且在打泡过程中有水剩余, 反之过浓的溶液会在泡沫泥浆中继续吸水, 使泥浆中形成硬泥团小颗粒。由于松香皂泡沫的加入不可避免地要带到泥浆中一部分水分, 搅拌好的泡沫泥浆其总含水率一般控制在 50% 左右。含水率过低时, 泡沫泥浆流动性差, 先后浇注入模的泡沫泥浆不易结合到一起, 使砖坯出现裂纹或分层现象。含水率过高时, 泥浆对泡沫的阻力小, 小泡沫易自动合并成大泡沫, 然后从泥浆中溢出或破灭。另外在其它条件完全相同时, 砖坯中的气孔尺寸越小, 烧成制品的强度越大, 导热系数越低。一般来

说泡沫泥浆越稠,在强制搅拌过程中所得到的泡沫尺寸越小。而过稀的泡沫泥浆,由于泡沫的合并作用,无法在强制搅拌过程中得到细的泡沫。大量的实验证明,将泡沫平均尺寸控制在 $100 \sim 200 \mu\text{m}$ 比较合理。浇注成型的砖坯需在室温下养护 24 h,然后脱去边模,带底模进入烘干窑进行烘干。为了降低造价和避免铁质污染,模具可采用木质、竹质、铝质或塑料等材质。使用塑料模具时应避免底模受热变形,或者选用耐热塑料,或在温度升高至该塑料模具承受能力之前将底模去掉。烘干可用间歇式窑炉或连续式窑炉。可在 50°C 烘 24 h,然后除去底模,再在 110°C 烘 24 h,也可在连续式窑炉中在 48 h 内从室温升至 110°C ,但要控制 60°C 以下的烘干时间不小于 24 h。过快的烘干速度会使生坯开裂。钙长石轻质耐火砖的烧成既可以在间歇式窑炉中进行,也可以在连续式窑炉中进行。本实验采用燃油抽屜窑,其升温曲线为:从室温至 1320°C 用 24 h,保温 3 h,从 1320°C 降至 200°C 用 24 h,然后出窑。实验表明,在 $1300 \sim 1100^\circ\text{C}$ 阶段缓慢降温能够有效地提高制品的抗热震性。其原理为:在缓慢降温过程中,制品中在高温状态下形成的少量液相能够发生重结晶,可基本消除制品中的玻璃相。烧成后的毛坯需进行切磨加工至尺寸精度为 $\pm 0.5 \text{ mm}$ 。

3 砖坯烧成过程中的物相变化

将砖坯分别在 820°C 、 1000°C 、 1200°C 、 1260°C 、 1280°C 、 1320°C 煅烧 4 h 后作 X-射线衍射分析,结果如图 2 所示。

从图上可以看出,在 1100°C 以下,各原料组份之间基本未发生反应,砖坯中的主要物相是硅灰石、蓝晶石、莫来石、方石英及水化铝酸钙矿物。其中莫来石和方石英是由煅烧后的煤矸石粉引入的。在 820°C 煅烧后的试样中还有少量高岭石未分解。随着温度的升高,水化铝酸钙矿物逐渐减少。在 $1200^\circ\text{C} \times 4 \text{ h}$ 煅烧后的试样中,各原始物料开始发生反应,并形成钙长石。这时原始物料中的成分以硅灰石和蓝晶石减少最为明显。在 $1260^\circ\text{C} \times 4 \text{ h}$ 煅烧的试样中以钙长石和莫来石两种矿物为主,说明原始物料基本上全部参加反应。在 $1280^\circ\text{C} \times 4 \text{ h}$ 煅烧后的试样中,钙长石为主要矿物,同时有少量莫来石。比较该谱线与德国进口 Jm23 轻质钙长石耐火砖的衍射谱线可以看出,按以上配料经 $1280^\circ\text{C} \times 4 \text{ h}$ 煅烧后,砖坯中的物相与德国进口制品的物相完全一致。达到了一次合成钙长石轻质耐火砖的目的。图 2G 是砖坯在 $1320^\circ\text{C} \times 4 \text{ h}$ 煅烧后的 X-射线衍射图。可以看出,其衍射谱线与 $1280^\circ\text{C} \times 4 \text{ h}$ 基本一样,只是莫来石含量略有减少。因此可以认为,从合成钙长石的角度看, 1280°C 是最佳煅烧温度。

4 钙长石轻质耐火砖性能实验

4.1 烧成温度对制品性能的影响

将钙长石轻质耐火砖煅烧后的体积密度控制在 0.48 g/cm^3 ,将砖坯分别在 1260°C 、 1280°C 、 1300°C 和 1320°C 进行煅烧,保温时间为 4 h。参照德国 Jm23 钙长石轻质耐火砖

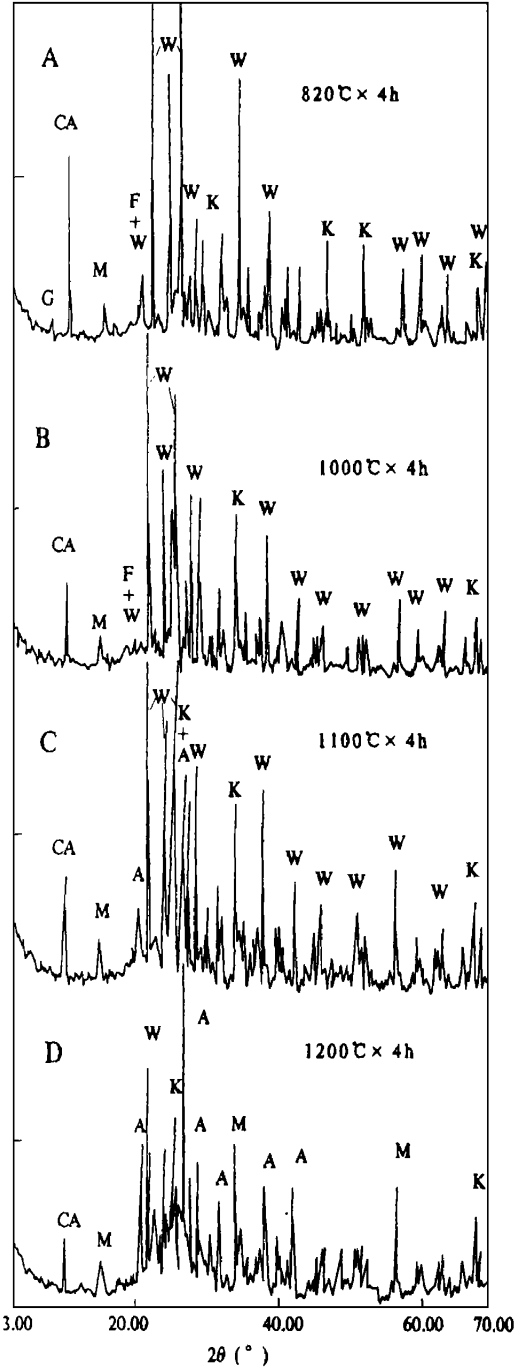


图 2 制品在不同温度下煅烧后 X-射线衍射图

Fig.2 X-ray diffraction patterns of products sintered under varied temperatures

A. 钙长石 CA. 水化铝酸钙 G. 高岭石 K. 蓝晶石 M. 莫来石 W. 硅灰石

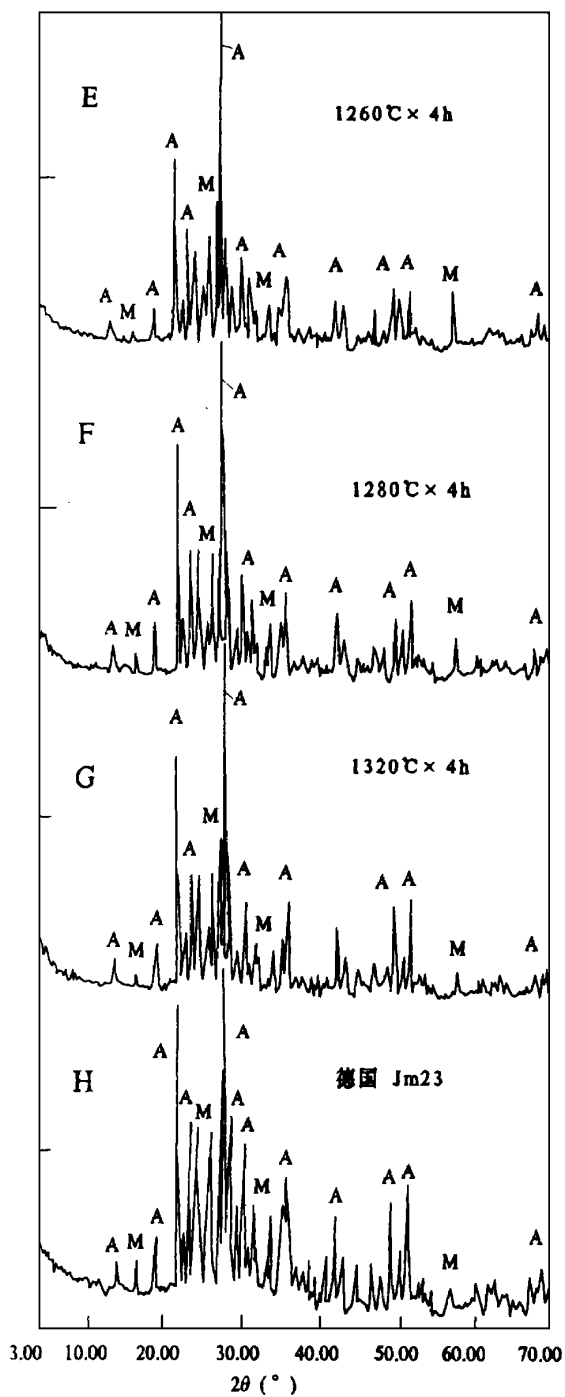


图 2(续)

的指标, 砖坯在不同温度煅烧后再在 1 230 °C 进行重烧24 h, 其烧后强度及烧成和重烧线变化如图 3 所示:

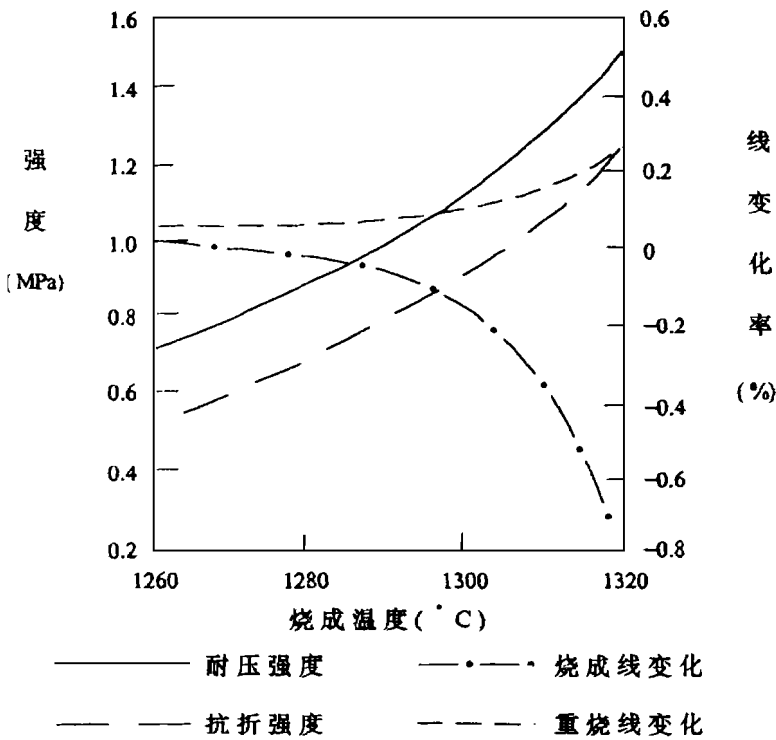


图 3 制品在不同温度煅烧后的性能

Fig.3 Properties of product sintered under different temperatures

从图 3 可以看出: 随着煅烧温度的提高, 制品的抗压、抗折强度不断提高, 当烧成温度达到 1 300 °C 时其抗压和抗折强度分别为 1. 15 MPa 和 0. 92 MPa, 均达到了德国 Jm23 的水平。这时其烧成线收缩为- 0. 128%, 而在 1 230 °C × 24 h 的重烧线膨胀为 0. 09%。当煅烧温度进一步提高时, 虽然强度也进一步提高, 但重烧线膨胀率迅速增大, 当烧成温度为 1 320 °C 时其线膨胀率已超过德国 Jm23 的允许值。因此确定本产品的最佳烧成温度为 1 300 °C。

4. 2 实验产品的综合性能

将在 1 300 °C 煅烧过的砖坯切割成 230 mm × 14 mm × 64 mm 的标准尺寸, 测得其各种性能, 并与德国 Jm23 钙长石轻质砖的性能对比如下(见表 3)。

表 3 实验产品与德国 Jm23 性能对比

Table 3 Comparison of light brick made during the experiment and Jm23 brick

性 能	德国产品 Jm 23	本实验产品
最高使用温度 (°C)	1 260	1 260
体积密度 (kg/ m ³)	480	470
常温耐压强度 (MPa)	1. 1	1. 15
热态耐压强度 (MPa)	0. 1	0. 12

续表

性 能	德国产品 Jm 23	本实验产品
(1 100℃, 0. 034% 变形量)		
抗折强度 (M Pa)	0. 9	0. 92
重烧线变化(%)	0. 2	0. 128
(1 230℃× 24 h)		
热膨胀率(%) (室温~ 1 100℃)	0. 5	0. 49
800℃ 时导热系数[W/(m• k)]	0. 17	0. 168
1 000℃ 时[KJ/(kg• k)]	1. 05	1. 05

从表 3 可以看出, 本实验产品完全达到了德国 Jm23 的水平。

5 应用与市场

本实验利用天然原料一次性合成了以钙长石为主晶相的轻质耐火砖。该耐火砖的各项性能指标均达到了德国 Jm23 的水平。可在各种引进的工业窑炉中代替同类进口产品。我国已有的性能相近的轻质耐火砖品种物理性能与本实验产品的对比如下(见表 4)。

表 4 轻质钙长石耐火砖与轻质粘土砖、轻质高铝砖性能比较

Table 4 Property comparison of light anorthite brick, light clay brick and high- Al light brick

	体积密度/ kg• m ^{- 3}	常温耐压强度/ MPa	最高使用温度/ °C	重烧线变化/ %	导热系数/ W• (m• k) ^{- 1}
轻质钙长石砖	480	1. 15	1 260	0. 128(1 230℃)	0. 14(400℃)
轻质粘土砖	400	0. 98	1 150	2. 0(1 150℃)	0. 20(350℃)
	500	1. 18	1 150	2. 0(1 150℃)	0. 25(350℃)
轻质高铝砖	400	0. 784	1 250	2. 0(1 250℃)	0. 20(350℃)
	500	1. 47	1 250	2. 0(1 250℃)	0. 25(350℃)

从表 4 可以看出, 轻质钙长石耐火砖与粘土砖相比其最大的特点是使用温度高出 110℃ 以上, 重烧体积稳定性大大提高, 导热系数下降了 20%~ 40%。与轻质高铝砖相比, 虽然最高使用温度基本一样。但高温体积稳定性明显增强, 导热系数同样下降了 20%~ 40%。因此, 在 Al₂O₃-SiO₂ 系统中引入部分 CaO 使之生成钙长石, 可以说是轻质耐火砖生产中的一个突破。实际上用泡沫法生产体积密度在 500 kg/ m³ 下的轻质粘土砖和轻质高铝砖目前还存在许多难以克服的困难, 最突出的问题就是生坯强度太低, 废品率太高。因此, 目前国内市场上常见的轻质粘土砖、轻质高铝砖的体积密度一般都在 600 kg/ m³ 以上。所以本实验所研制的轻质钙长石砖有希望在许多场合取代轻质粘土砖和轻质高铝砖。随着生产工艺的不断改进, 轻质钙长石砖的生产成本可以下降到接近于轻质高铝砖的水平。

参考文献

1. Bongiryu and Itaruyasui. Sintering and Crystallization Behavior of a Glass Powder and Block with a Composition of Anorthite and the Microstructure Dependence of Its Thermal Expansion. J. Mater. Sci. , 1994, 29, 1394~ 1404
2. Yuichi Kobayashi and Etsuro Kato. Low-Temperature Fabrication of Anorthite Ceramics. J. Am. Ceram. Soc. , 1994, 71(3): 833~ 834
3. Crystallization of Some Anorthite Diopside Glass Precursors. J. Mater. Sci. , 1991, 26, 501~ 5046
4. 林育炼, 等. 耐火材料与能源. 北京: 冶金工业出版社, 1993

A STUDY OF ANORTHITE LIGHT REFRACTORY BRICK'S SYNTHESIS BY USING NATURAL MINERALS

Ni Wen Liu Fengmei Li Cuiwei

(University of Science and Technologe Beijing)

Abstrace

The possibility of producing anorthite light refractory bricks by Using natural minerals has been studied. The experiment shows that coal gangues, kyanite, wollastonite, Suzhou clay and calcium aluminate cements can make good anorthite light bricks with a foaming method. The raw materials have to be milled to a grain size smaller than 320 meshes. The optimum temperature of sintering is 1, 300° C. The classification temperature of this refractory brick is 1, 260° C; its cold crushing strength is 1. 15MPa, its modulus of rupture is 0. 92MPa, its thermal conductivity at 800° C is 0. 17W/m·k, and the liner change after a 1, 230° C × 24hour reheating is 0. 128% .

Key words raw material, light refractory brick, foam method