

# 结合剂在碱性耐火材料中的作用

贾江议<sup>1</sup>, 刘沙沙<sup>1</sup>, 白剑伟<sup>2</sup>

(1. 河南科技大学 材料科学与工程学院, 河南 洛阳 471003;  
2. 郑州华宇耐火材料有限公司, 河南 郑州 451251)

**摘 要:** 本实验以镁砂为主要原料, 以硫酸镁为结合剂, 以二氧化硅为辅助结合剂。骨料颗粒临界尺寸为 5mm, 采用连续颗粒: 5~3mm、3~1mm、1~0mm、<0.074mm 进行配比。保持二氧化硅微粉加入量 3%, 改变硫酸镁的加入量: 1%、2%、3%、4%、5%。在 110℃×24h、1100℃×3h 和 1550℃×3h 烧成, 研究和测试了试样的物理性能。结果表明: 硫酸镁的合适加入量为 3%~4%。

**关键词:** 碱性耐火材料, 硫酸镁, 镁砂, 二氧化硅微粉

**中图分类号:** TF821 **文献标识码:** B **文章编号:** 1002-1752(2012)11-42-3

## Effects of bonders on basic refractory materials

Jia Jiangyi<sup>1</sup>, Liu Shasha<sup>1</sup> and Bai Jianwei<sup>2</sup>

(1. College of Material and Engineering, Henan University of Science and Technology, Luoyang 471003, China;  
2. Zhengzhou Huayu Refractories Co., Ltd., Zhengzhou 451251, China)

**Abstract:** In this experiment, magnesia is used as main raw materials, magnesium sulphate as the main binder, and fine silica powder as the second binder. The greatest size of aggregate is 5mm, and the specimens are prepared by graduation: 5~3mm, 3~1mm, 1~0, <0.074mm. With the addition of fine silica powder 3%, we adjust the amount of magnesium sulphate as: 1%, 2%, 3%, 4% and 5%. The samples are sintered at 110℃ for 24 hours, 1100℃ for 3 hours and 1550℃ for 3 hours. We investigate and teste properties of the samples. The experiment shows that the appropriate addition of magnesium sulphate is 3%~4%.

**Key words:** basic refractory material; magnesium sulphate; magnesia; fine silica powder

碱性耐火材料, 其显著特点是耐火度高, 抗侵蚀能力强, 在高温窑炉及有色行业应用非常广泛。目前, 碱性耐火材料的结合剂通常是二氧化硅微粉, 铝酸盐水泥或聚磷酸盐, 二氧化硅微粉和铝酸盐水泥在高温下产生液相, 对材料高温性能不利; 聚磷酸盐在高温下由于五氧化二磷的挥发而使材料强度降低<sup>[1]</sup>。为了降低上述结合剂的不利影响, 本工作以硫酸镁为主要结合剂, 以二氧化硅为辅助结合剂, 利用硫酸镁分解生成的高活性 MgO 与试样中的硅微粉反应生成镁橄榄石而改善材料的高温性能, 研究了硫酸镁在碱性耐火材料中的作用。

## 1 试验

试验所用主要原料为镁砂和二氧化硅微粉, 化学成分如表 1。硫酸镁为 99.5% 的工业级。

以镁砂为骨料和细粉。骨料与细粉的质量比为 70:30。其中骨料包括 5~3mm、3~1mm 和 1~0mm 三级颗粒级配; 细粉为 ≤0.074mm。保持二氧化硅微粉加入量 3%, 改变硫酸镁的加入量: 1%、2%、

3%、4%、5%。试样在 160mm×40mm×40mm 三联模具中加水浇注成型, 经 24h 自然养护后脱模, 按 110℃×24h、1100℃×3h 和 1550℃×3h 条件下加热处理。待冷却后测试物理性能。

表 1 原料化学分析结果, %

项 目	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	SiO <sub>2</sub>	CaO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
镁砂	0.36	95.02	0.58	1.47	0.51
二氧化硅微粉(≤1μm)			94.15		1.42

## 2 结果与分析

### 2.1 硫酸镁对体积密度的影响

七水硫酸镁在 48.1℃ 以下的潮湿空气中稳定; 温度高于 48.1℃ 时, 失去 1 分子结晶水, 成为六水硫酸镁, 在 70~80℃ 时, 失去 4 分子结晶水, 100℃ 时失去 5 分子结晶水, 在 150℃ 时失去 6 分子结晶水, 在 200℃ 时失去全部结晶水, 成为粉状无水硫酸镁。

作者简介: 贾江议(1968-): 男, 河南洛阳人, 副教授, 硕士。主从事耐火材料的教学、科研和开发。E-mail: jiajiangyi@163.com  
收稿日期: 2011-11-16

加热到 1200℃ 左右时分解为  $MgO$ 、 $SO_3$ 。

由图 1 可知:随着硫酸镁加入量的增加,试样在 110℃ × 24h 处理后的体积密度逐渐减小。结合剂七水硫酸镁在 110℃ 时失去 5 分子结晶水,故随之加入量增加,试样在 110℃ × 24h 处理时所失去的水分逐渐增多,试样失去水分留下的气孔逐渐增加,体积密度就逐渐减小。

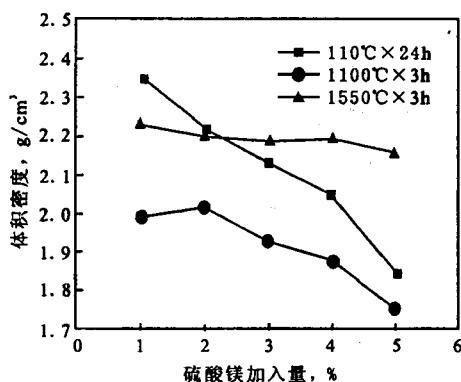


图1 硫酸镁加入量对体积密度的影响

1100℃ × 3h 处理后,结合剂七水硫酸镁完全失去结晶水,并分解为  $MgO$ 、 $SO_3$ 。随着硫酸镁加入量的增加,由失去水和  $SO_3$  气体的挥发而留下的气孔逐渐增多,试样的重量逐渐减小,体积密度逐渐减小,并普遍低于 110℃ × 24h 处理后的体积密度。

1550℃ × 3h 处理后,随着硫酸镁加入量增多,试样体积密度逐渐减小,变化幅度不大。1550℃ 时  $MgSO_4$  已经分解完毕,分解生成的高活性  $MgO$  与试样中的硅微粉反应生成镁橄榄石<sup>[2]</sup>(见反应式 1),进入充分烧结阶段,试样结构致密度提高,气孔逐渐减少;同时高温下材料中杂质产生液相,由于液相填充气孔,结构致密度提高。上述原因理应使体积密度呈增大趋势,但由于材料在 1100℃ × 3h 处理时,随着硫酸镁加入量的增加,由失去水和  $SO_3$  气体的挥发而留下的气孔逐渐增多,相互消长的结果使得试样的体积密度虽逐渐减小,但变化幅度不大。



## 2.2 硫酸镁对耐压强度的影响

由图 2 可知:随着硫酸镁加入量的增加,试样在 110℃ × 24h 处理后耐压强度逐渐减小。随之结合剂七水硫酸镁加入量增加,试样在 110℃ × 24h 处理时所失去的水分逐渐增多,试样失去水分留下的气孔逐渐增加,结构疏松,致密度降低。试样在压力作用下,单位截面的有效受力面积减小,所承受的试样

破碎的压力减小,耐压强度逐渐减小。

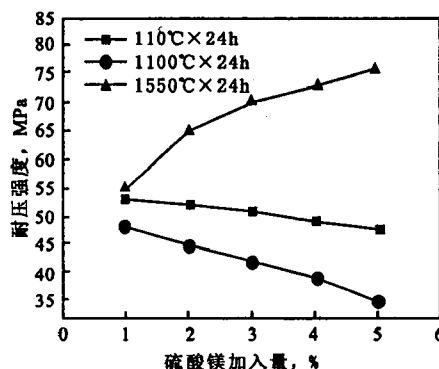
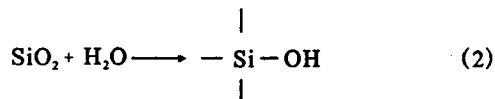


图2 硫酸镁加入量对耐压强度的影响

1100℃ × 3h 处理后,随着硫酸镁加入量的增加,耐压强度逐渐降低,并普遍低于 110℃ × 24h 处理后的耐压强度。随着硫酸镁加入量的增加,一方面试样由失去水和  $SO_3$  气体的挥发而留下的气孔逐渐增多,且气孔总量也较 110℃ × 24h 增加;另一方面,辅助结合剂二氧化硅微粉在常温遇水水化发生的化学反应(见反应式 2):



其表面形成了羟基,即  $Si-OH$  键。在自然养护和 110℃ × 24h 过程中, $Si-OH$  键脱水形成硅氧烷网络结构,聚合成长链的  $-Si-O-Si-$  键,硅醇基脱水聚合形成牢固的  $-Si-O-Si-$  结合的三维空间网络结构<sup>[3]</sup>,加强材料的结合,提高了试样 110℃ × 24h 处理后耐压强度。而这种三维空间网络结构一直可持续到 700℃,即在小于 700℃ 时,牢固的  $-Si-O-Si-$  结合的三维空间网络结构有助材料强度逐渐提高。而 1100℃ × 3h 处理后,  $-Si-O-Si-$  键的消失也加剧了材料强度的降低。

1550℃ × 3h,试样充分烧结,随着硫酸镁加入量增多,耐压强度逐渐增大。 $MgSO_4$  分解生成的高活性  $MgO$  与试样中的硅微粉反应生成镁橄榄石,进入充分烧结阶段,试样结构致密度提高,气孔逐渐减少,耐压强度逐渐增大。

## 2.3 硫酸镁对线变化率的影响

由图 3 可知:试样在 1100℃ × 3h、1550℃ × 3h 烧成后线变化均表现出收缩,1550℃ × 3h 烧成收缩大于 1100℃ × 3h。1550℃ × 3h 烧成后随着硫酸镁的加入量的增大,线变化率有增大的趋势,因为 1550℃ 下,活性氧化镁反应更加充分,生成大量液

相,试样内气孔被填,收缩增大。而在 1100℃ × 3h 烧成后变化率变化幅度比较小,这是由于试样在 1100℃ × 3h 只有结合相的脱水反应和分解反应,使结构疏松,颗粒聚拢,体积产生收缩,但在此温度下试样尚未达到烧结温度,线变化率的变化幅度比较小。

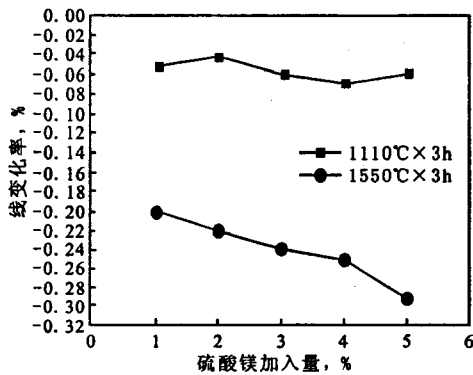


图 3 硫酸镁加入量对线变化率的影响

### 2.4 硫酸镁对抗渣性的影响

抗渣性能用熔渣的残渣高度和熔渣的侵深度表示,残渣高度越高、渣侵深度越小表明材料的抗渣能力越强。1550℃ × 3h 试验结果如图 4。随着硫酸镁加入量的增加,试样的残渣高度先增大后减小,3% ~ 4% 较好;试样的渣侵深度先减小后增大,4% 最小。

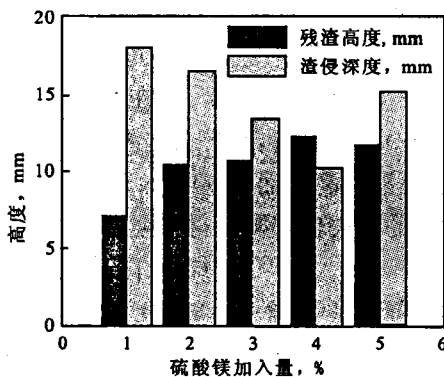


图 4 硫酸镁加入量对抗渣性的影响

抗渣性能以硫酸镁加入量 4% 最好。试样抗渣性能好坏主要和其气孔的多少有关,随着硫酸镁加入量的增加, MgSO<sub>4</sub> 分解生成的高活性 MgO 增多, MgO 与试样中的硅微粉反应生成镁橄榄石越多,材料烧结就越充分,试样结构致密度越好,气孔越少,

熔渣在材料中的渗透和侵蚀就越难发生,抗渣性能就越好。当硫酸镁加入量 5%,由于硫酸镁加入量过多,其分解形成气孔的不利影响大于材料的烧结作用,相互消长的结果使得试样的抗渣性能变坏。

### 3 结 语

(1) 随着硫酸镁的含量的增大,试样 110℃ × 24h 和 1100℃ × 3h 后体积密度和耐压强度逐渐减小,1100℃ × 3h 线变化率幅度比较小。

(2) 随着硫酸镁的含量的增大,试样 1550℃ × 3h 烧后的体积密度普遍增大,变化幅度较小;耐压强度高于 110℃ × 24h 和 1100℃ × 3h 且呈增大趋势;线变化率呈增大的趋势;硫酸镁加入量为 3% ~ 4% 时抗渣性能较好。

(3) 综合各处理温度下试样的物理性能,本试验硫酸镁的合适加入量为 3% ~ 4%。

#### 参考文献:

- [1] 王诚训. 碱性不定形耐火材料 [M]. 北京:冶金工业出版社, 2001, 89 - 104.
- [2] 李晓明. 微粉与新型耐火材料 [M]. 北京:冶金工业出版社, 1997, 53 - 59.
- [3] 魏耀武, 李楠, 杨熹文. SiO<sub>2</sub> 微粉结合镁质修补料的基质组成与抗渣性能 [J]. 耐火材料, 2001, 35(2): 69 - 71.

(责任编辑 刘宝兰)

### · 行业资讯 ·

## 俄罗斯联合铝业公司 2011 年原铝产量 4124kt, 全球第一

俄罗斯联合铝业公司 2011 年原铝产量 4124kt, 位世界第一;各种产品产量见下表。

产 品	2010 年	2011 年	同比, %
原铝, kt	4083	4124	1
氧化铝, kt	7840	8154	4
铝土矿, × 10 <sup>3</sup> kt	11798	13473	14
铝箔及包装产品, kt	81	81	0

[王祝堂 供稿]