

利用白云石和石棉尾矿生产稳定的镁钙耐火材料研究

王 林

(西南科技大学材料学院 绵阳市 621002)

摘 要 以白云石及石棉尾矿为原料,采用不同的配方及稳定剂,在 1200~1300℃下煅烧,研究开发出稳定的镁钙质耐火材料。

关键词 白云石 石棉尾矿 稳定剂 镁钙耐火材料

在冶金工业中,白云石砖对炉渣和金属具有高的化学稳定性,并能净化钢水,故用于冶炼洁净钢、低碳钢等钢材;在水泥工业中,白云石砖具有良好的耐水泥熟料化学反应性,并能形成稳定的窑皮,减少窑壳的表面散热等,因而常用于回转窑烧成带。但是,白云石熟料中所含的游离氧化钙易于水化,使其作用受限,而目前广泛采用的稳定的焦油结合制品,却对生态环境带来危害。

本研究采用具有高耐火氧化物的石棉尾矿为氧化硅组份,使其与白云石中游离的氧化钙结合,生成高耐火性能的 C₂S 和 C₃S,并同时加入稳定剂稳定 C₂S,得到稳定的镁钙耐火材料,既从根本上解决了白云石砖的稳定,又为四川六大污染源之一的石棉尾矿的开发利用,开辟了又一途径。

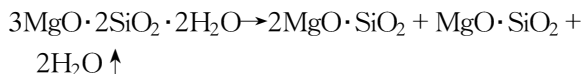
镁钙耐火材料以 C₂S 和 C₃S 为结合剂,其制品具有较高的荷重软化温度,强度高,耐高温,抗侵蚀,易净化钢水,故主要用于平炉、不锈钢转炉、精炼炉及钢包, Ti 合金炉及水泥回转窑等。它除热震稳定性差外,其它性能指标都比普通镁砖优越。

1 基本原理

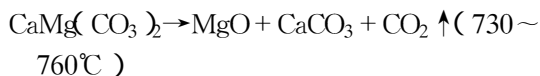
石棉尾矿即蛇纹石,是以蛇纹石矿物(3MgO·2SiO₂·2H₂O)为主要成份的岩石,其理论组成(%)是 MgO 43, SiO₂ 44.1, H₂O 12.9。当与适量白云石(CaCO₃·MgCO₃)配合煅烧后,能生成以方镁石为主要矿物, C₃S、C₂S 为结合物的镁钙质耐火材料。

1.1 反应方程式

蛇纹石在 600~700℃下开始脱水,晶体的结晶格子被破坏:



白云石在加热过程中也发生分解,逸出 CO₂,分解作用分两段进行,反应基本过程如下:



在 1100~1200℃,蛇纹石和白云石的分解产物可能发生如下反应:



1.2 稳定温度范围 天然白云石及蛇纹石中的杂质 Al₂O₃、Fe₂O₃ 等,当白云石和蛇纹石分解后,随温度的提高,将同 CaO、MgO 发生一系列的反应。但由于游离状态的 CaO 的活性,较游离态的 MgO 的高,这些杂质首先同 CaO 发生反应,形成一系列含钙的化合物,如 C₄AF、C₃A、C₂F。所得化合物及其稳定的温度范围,见表 1。

表 1 烧结白云石、蛇纹石的矿物组成

名称	化学式	稳定温度范围/℃
方镁石	MgO	2800℃
硅酸三钙	C ₃ S	固态下 2070℃ 分解出 CaO 和液相
硅酸二钙	C ₂ S	2130℃ 熔化
铁铝酸四钙	C ₄ AF	1415℃ 熔化
铝酸三钙	C ₃ A	1545℃ 分解出 CaO 和液相
铁酸二钙	C ₂ F	1436℃ 熔化

由表 1 可见,主要矿物 MgO、C₂S、C₃S 均为高熔点矿物,而 Al₂O₃ 和 Fe₂O₃ 是有害杂质,因其生成的低熔点化合物会降低材料的高温性能,尤其是 C₄AF 的生成将降低制品的荷重软化点,故原料中应限定其含量。

调整系统中 CaO/SiO₂,可调整生成物相。当 CaO/SiO₂=1.87(质量比)时,生成高耐火的 C₂S。但是当 C₂S 的含量足够高时,易粉化,因此在试验中加入适量稳定剂,防止 C₂S 的晶型转化。

2 原料和试样制备

2.1 原料 本试验采用的原料为江油碳酸钙厂生产的白云石粉,其化学组成(%) :CaO 33.17 ;MgO, 19.13 ;SiO₂ 1.40 ;Fe₂O₃ 0.70 ;Al₂O₃ 0.70 ;烧失

量 44.90。

蛇纹石采用四川石棉县新康石棉矿的石棉尾矿,其主要化学成份(%) :CaO ,0.66 ;MgO ,43.57 ;SiO₂ ,38.17 ;Fe₂O₃ ,4.17 ;Al₂O₃ ,1.08 ;烧失量 ,12.35。

本试验分别采用分析纯 Cr₂O₃ 和 P₂O₅ 及矿物原料磷灰石作 β-C₂S 的稳定剂。

2.2 试样制备 用蛇纹石制备成两种试样 :A1 ,生料,蛇纹石经破碎、粉磨、过筛,粒径<0.4mm ;A2 ,熟料,将破碎后的蛇纹石在高温炉中 780℃ 下煅烧 1h ,取出后在空气中冷却至室温,放入塑料袋中密封待用,粒径<0.4mm。

用白云石也分别制备成两种试样 :B1 ,轻烧白云石,白云石粉在高温炉中 950℃ 下恒温煅烧 1h 后取出,在空气中冷却至室温,放入塑料袋中密封待用,粒径<0.4mm ;B2 ,消化白云石,在轻烧白云石中加入一定量的水,拌匀,静置数 h ,然后烘干、冷却,压碎过筛,装入塑料袋密封待用,其粒径<0.9mm。

磷灰石经破碎、粉磨过筛,装入塑料袋待用,粒径<0.18mm。

表 2 不同稳定剂情况下试样的配料组成及试块粉化时间

序号	稳定剂	配料组成/%			CaO SiO ₂	饱和 系数 KH	冷却 制度	开始粉 化破裂 时间/天
		轻烧 白云石	蛇纹 石	稳定 剂				
1	Cr ₂ O ₃	63.71	35.09*	1.2	2.34	0.77	Q,S	6~7
2		68.2	30.6*	1.2	2.81	0.93	Q,S	6~7
3		60.67	38.13	1.2	2.34	0.77	Q,S	6~7
4		65.28	33.52	1.2	2.66	0.88	Q,S	5~7
5	P ₂ O ₅	58.04	40.96*	1.0	1.87	0.61	Q,S	6~9
6		63.84	35.16*	1.0	2.34	0.77	Q,S	7~9
7		68.32	30.68*	1.0	2.80	0.93	Q,S	7~9
8		54.84	44.16	1.0	1.87	0.61	Q,S	5~7
9		60.80	38.20	1.0	2.34	0.77	Q,S	6~8
10		65.42	33.58	1.0	2.80	0.93	Q,S	6~7
11	磷 灰 石	57.6	35.9	6.5		0.66	S	>60
12		60.5	33.5	6.0		0.74	S	>60
13		63.5	31.5	5.5		0.83	S	>60
14		65.3	29.7	5.0		0.89	S	>60

* 为煅烧蛇纹石熟料, Q 表示自然冷却, S 表示在高温炉中慢冷。

3 试验过程

将轻烧白云石和蛇纹石按不同的饱和系数 KH 配料,根据不同的配料方案称取物料,加适量水拌匀,装入成型模具,手振十余次后再填满模具,压平后置于液压式压力试验机平台上,在一定的压力下

加压成型为试块。将试块放置数天后再干燥,然后在高温炉中段烧。冷却时采用两种冷却制度:快冷(在空气中冷却)和慢冷(关闭电源后在高温炉中冷却)。最后,将烧结块置空气中,观察其结果。

3.1 以 Cr₂O₃ 为稳定剂 在成型加压过程中,加水量为 27%,成型压力 52.75~53.25MPa,试块尺寸 80×50×10(mm),在高温箱式电阻炉中 1200℃ 下煅烧,保温 1h,并以不同方式冷却,结果见表 2。

3.2 以 P₂O₅ 为稳定剂 在此批试验中,除加水量为 24% 外,成型压力、试块尺寸、煅烧温度、保温时间均与前同,其结果见表 2。

由表可见,稳定剂 P₂O₅ 比 Cr₂O₃ 的稳定效果好,但由于加入量较少,并会吸收空气中的水份,很快结为小颗粒,造成搅拌不均,从而影响稳定效果。故选用矿物原料磷灰石来代替化学纯的 P₂O₅,更有利于分散。此外,为提高烧块的致密度,在下面的试验中改用消化白云石,并提高煅烧温度,适当延长保温时间。

3.3 以磷灰石为稳定剂 试块成型压力在 65.0~65.25MPa 范围内,试块尺寸与前同,加水量为 18.0%,煅烧温度为 1300℃,保温时间为 2h,均采用关闭电源后在炉中慢冷的方式冷却,结果见表 2。

显然,以磷灰石为稳定剂,适当提高煅烧温度并延长保温时间,能得到稳定的镁钙耐火材料。将该批试样作进一步的测试,得到图 1 所示结果。

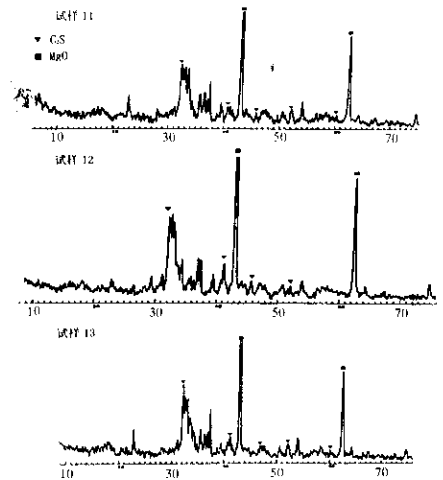


图 1 试样 XRD 图

试样 11、12、13 的耐火度,均大于 1680℃。可以预计,如降低原料中杂质含量,调整制品颗粒组成及成型条件,进一步提高煅烧温度,延长保温时间,制品的致密度、强度及耐火度等性能将得到提高。

4 结果及分析

4.1 成型过程中出现的现象 在以轻烧白云石为原料之一时,需水量较大,且在搅拌过程中有结团现

象,同时放出大量的热。这是因为轻烧白云石中的CaO和MgO与水发生了化学反应,生成Ca(OH)₂和Mg(OH)₂,并放出大量的热。使成型较难进行。

4.2 饱和系数的影响 当KH≥1时,白云石分解出的CaO与蛇纹石中的SiO₂反应生成C₃S和游离的CaO,水化性能提高,制品稳定性下降;当KH=0.67~1.0时,存在C₂S和C₃S的混合物;当KH<0.67时,则不存在C₃S,C₂S的数量也减少,出现钙镁氧化物的复式硅酸盐,降低制品的荷重软化点。

4.3 稳定剂Cr₂O₃和P₂O₅的比较 在煅烧温度、恒温时间、饱和系数及冷却制度相同的情况下,尽管P₂O₅的加入量比Cr₂O₃少,但稳定的效果却较Cr₂O₃好,故它作为C₂S稳定剂比Cr₂O₃好。

4.4 冷却制度的影响 从结果看,慢冷的试块保存时间较长。这是因为慢冷是在关闭电源后,试块仍留在高温炉内,由于炉内的隔热性较好,温度下降很慢,相应地延长了保温时间,使反应更加完全,促进了试块的烧结,使其更为致密,强度增大,粉化作用减弱。同时,在稳定剂的作用下,β-C₂S成为固熔体,其晶型转变难以发生,阻止了制品的粉化破裂。

4.5 以矿物原料磷灰石为稳定剂的实验结果分析 磷灰石分散效果比P₂O₅好,能有效地稳定高熔点矿物β-C₂S。使制品粉化破裂的时间较前面的试块成倍延长。从XRD图中可看到:制品中含大量的MgO及较多的β-C₂S,证实白云石分解出的CaO,将置换出蛇纹石的分解产物M₂S及MS中的MgO,而生成C₂S、C₃S,保证制品的耐高温性能。

同时,在此批试验中采用了消化白云石,保证了制品的致密烧结。因轻烧白云石残留一定程度的母盐假象,即MgO与CaO中的Mg²⁺、Ca²⁺、O²⁻仍占据原始白云石的晶格位置,分解产物具有母盐颗粒的形貌,结构疏松多孔,这对烧结不利。而白云石经

消化后,由于水化过程中强烈的崩溃作用及水化产物Ca(OH)₂、Mg(OH)₂的生成,物料的比表面积进一步增大,晶粒更加细小,轻烧氧化物的母盐被破坏殆尽。而在烧结时脱水后的氧化物活性又将增加,OH⁻将在CaO和MgO两相间发生吸附、脱附,这种典型的界面反应降低了界面能。同时,吸、脱附反应可导致固体表面结构的反复重排,不断生成新的晶格缺陷和畸变,从而促进Mg²⁺和Ca²⁺的迁移。在上述因素的共同作用下,采用消化白云石作原料比采用轻烧白云石时,制品烧结密度显著提高。

5 结论

以蛇纹石及白云石作原料,经合理的配料,可制得镁钙耐火材料。

以矿物原料磷灰石作稳定剂,比采用Cr₂O₃和P₂O₅都较为理想,可以防止β-C₂S的晶型转化。

适当提高煅烧温度和延长保温时间,将有利于制品致密度和强度的提高。

采用消化白云石为原料成型制品的效果,比用轻烧白云石为好,KH控制在0.66~0.83之间,可得到较理想的高温相矿物,确保制品耐高温性能。

应尽量避免采用Al₂O₃和Fe₂O₃较多的原料,以保证制品的耐火度在1700℃以上。

参考文献

- 1 陈旭峰,等.白云石烧结的试验研究[J].耐火材料,1995(2):83~87
- 2 陈开献,等.混合稀土氧化物与Fe₂O₃对白云石烧结性能和抗水化性能的影响[J].耐火材料,1995(4):187~190
- 3 刘景林译.白云石耐火材料工艺中冶金炉渣的利用[J].国外耐火材料,1998(1):13~17
- 4 崔素芳译.稳定性白云石方镁石制品[J].国外耐火材料,1998(6)

收稿日期 2003-04-08

(上接第3页) 42(9):986

- 59 张喜梅,李琳,等.用溶胶凝胶法制备纳米粉体时聚集现象的探讨[J].化学工业与工程,2000,17(3):155
- 61 黄新民,等.纳米功能复合涂层[J].功能材料,2000(4):419
- 62 郑水林.粉体表面改性[M].北京:建材工业出版社,1995
- 63 胡圣飞.纳米级CaCO₃粒子对PVC增韧增强研究[J].中国塑料,1999(6):25
- 65 Thomas B,Mark C,Yoram C.J Appl. Polymer. Sci,1995(44):671
- 66 Espiard P,Guyot A. Poly(ethyl acrylate) latexes encapsulating nanoparticles of silica 2. Grafting process onto silica[J]. Polymer, 1995,36(23):4391
- 74 王相田,胡黎明,等.超细颗粒分散过程[J].化学通报,1995(5):13

- 75 陈宗淇,王光信,徐桂英.胶体与界面化学[M].北京:高等教育出版社,2001
- 76 周祖康,顾惕人,马季铭.胶体化学基础[M].北京:北京大学出版社,1996
- 77 A Kristoffersson,R Iapasin and C Galassi. Study of Interaction between Polyelectrolyte Dispersants,Alumina and Latex Binders by Rheological Characterisation. P II S0955-2219(98)00163-0
- 79 Tang Fengqiu,Huaxian,et al. Effect of dispersants on surface chemical properties of nano-zirconia suspensions[J].J Ceramics International,2000(26):93
- 80 杨春光,等.纳米粉体团聚的原因及解决方法[J].山西化工,2003,23(1):56~58

收稿日期 2003-03-12

利用白云石和石棉尾矿生产稳定的镁钙耐火材料研究

作者: [王林](#)
作者单位: [西南科技大学材料学院, 绵阳市, 621002](#)
刊名: [非金属矿](#) **ISTIC PKU**
英文刊名: [NON-METALLIC MINES](#)
年, 卷(期): 2003, 26(4)
被引用次数: 5次

参考文献(4条)

1. [陈旭峰](#) [白云石烧结的试验研究](#) 1995(02)
2. [陈开献](#) [混合稀土氧化物与Fe2O3对白云石烧结性能和抗水化性能的影响](#) 1992(04)
3. [刘景林](#) [白云石耐火材料工艺中冶金炉渣的利用](#) 1998(01)
4. [崔素芳](#) [稳定性白云石方镁石制品](#) 1998(06)

本文读者也读过(10条)

1. [詹庆](#) [高钙镁钙砖工业生产探讨及应用前景](#)[会议论文]-2005
2. [王林](#) [用蛇纹石等生产耐火材料的试验研究](#)[期刊论文]-[矿产综合利用](#)2003(6)
3. [白晨](#), [顾华志](#), [汪厚植](#), [张文杰](#), [BAI Chen](#), [GU Hua-zhi](#), [WANG Hou-zhi](#), [ZHANG Wen-jie](#) [H2C2O4表面处理镁钙砂及其浇注料性能研究](#)[期刊论文]-[炼钢](#)2005, 21(5)
4. [张夫道](#), [朱海舟](#), [窦富根](#), [邹隼](#), [曹世龙](#), [闫建军](#) [利用白云石尾矿生产镁钾多元复合肥研究](#)[期刊论文]-[土壤肥料](#)2000(3)
5. [任庆文](#) [减少白云石质中间包水口砖的氧化铝堵塞](#)[期刊论文]-[国外耐火材料](#)2001, 26(5)
6. [杨光明](#), [刘祥文](#), [马喆生](#), [施倪承](#) [萨碳硼镁钙石晶体结构的精确测定](#)[期刊论文]-[地质学报](#)2004, 78(2)
7. [师金红](#), [陈伟庆](#), [郑宏光](#), [陆斌](#), [常愕](#) [AOD镁钙炉衬残砖的物相分析与侵蚀机理探讨](#)[会议论文]-2007
8. [吴俊银](#), [WU Jun-yin](#) [二步煅烧法合成镁钙砂的研究](#)[期刊论文]-[甘肃冶金](#)2007, 29(6)
9. [檀竹红](#), [郑水林](#), [刘月](#), [TAN Zhu-hong](#), [ZHENG Shui-lin](#), [LIU Yue](#) [石棉尾矿酸浸渣对铬离子的吸附性能](#)[期刊论文]-[过程工程学报](#)2008, 8(1)
10. [杜强](#), [崔自治](#), [赵伟](#), [杜方江](#), [李欢](#), [DU Qiang](#), [CUI Zizhi](#), [ZHAO Wei](#), [DU Fangjiang](#), [LI Huan](#) [镁渣改性沥青性能的试验研究](#)[期刊论文]-[新型建筑材料](#)2010, 37(2)

引证文献(5条)

1. [曾春燕](#), [易帅](#), [黄朝晖](#), [房明浩](#), [刘艳改](#) [白云石为钙镁源合成六铝酸钙和尖晶石的研究](#)[期刊论文]-[中国非金属矿工业导刊](#) 2010(6)
2. [刘福来](#), [郑水林](#), [李杨](#) [石棉尾矿及蛇纹石的研究开发现状](#)[期刊论文]-[中国非金属矿工业导刊](#) 2004(z1)
3. [苏庆平](#), [龙小玲](#) [石棉尾矿的危害及综合利用途径](#)[期刊论文]-[矿产综合利用](#) 2009(1)
4. [陈懿懿](#) [煅烧水泥熟料过程中Hg、Pb、Cd的逸放及其污染防治的研究](#)[学位论文]硕士 2005
5. [林少敏](#) [水泥窑Pb等重金属的逸放污染及防治研究](#)[学位论文]博士 2006

本文链接: http://d.g.wanfangdata.com.cn/Periodical_fjsk200304008.aspx