

文章编号:1671-6833(2023)04-0101-06

氧化铁对稳定镁白云石材料性能的影响

陶梦雅^{1,2}, 高正霞^{1,2}, 刘伟^{1,2}, 李祥^{1,2}, 郭小腾^{1,2}, 锁东³, 田世帅³,
马成良^{1,2}

(1. 郑州大学 材料科学与工程学院, 河南 郑州 450001; 2. 河南省高温功能材料重点实验室, 河南 郑州 450052;
3. 三门峡电熔刚玉有限责任公司, 河南 三门峡 472400)

摘要: 为了改善镁白云石材料的性能,以白云石、高硅菱镁矿、硅石、氧化铁粉为主要原料,采用二步煅烧和消化工艺合成氧化铁含量分别 0、0.5%、1.0%、1.5% (质量分数,下同)的 4 个系列的稳定镁白云石砂,再以此为主要原料制备相应 4 个系列的镁白云石制品。探究了氧化铁含量对试样物理性能、抗水化性、挂窑皮性能的影响,并分析了试样物相组成和显微结构。结果表明:随着氧化铁含量的增加,试样的常温抗折强度和常温耐压强度增大,高温抗折强度和试样黏结强度降低,试样的热震残余强度保持率先升高后降低。当氧化铁含量增加至 1.5% 时,试样的水化增重率降低至 0.12%,抗水化性提高。由 XRD 谱图分析得出,试样的主晶相为方镁石、硅酸二钙和硅酸三钙,并且随着氧化铁含量的增加, C_2S 和 C_3S 的衍射峰变强,峰形尖锐,说明氧化铁可以促进 C_2S 和 C_3S 的晶体发育,提高试样的致密度。

关键词: 氧化铁; 稳定镁白云石; 抗水化性; 挂窑皮性能; 物理性能

中图分类号: TQ175.7 **文献标志码:** A **doi:** 10.13705/j.issn.1671-6833.2023.01.012

在众多耐火材料中, MgO - CaO 质耐火材料具有较高的耐火度、良好的抗水泥熟料侵蚀能力和优良的挂窑皮性能^[1-2],并且相比于镁铬系耐火材料, MgO - CaO 质耐火材料还具有环境友好的优点^[3],因此 MgO - CaO 质耐火材料成为水泥回转窑内衬材料的重要选择^[4]。但镁白云石耐火材料中的游离氧化钙易水化,这很大程度上限制了镁白云石材料的生产和应用^[5]。因此,提高 MgO - CaO 质耐火材料的抗水化性成为充分发挥 MgO - CaO 质耐火材料优势的关键。

研究者们前期从原料^[6]、添加剂^[7-10]及烧结工艺等多个方面对 MgO - CaO 质耐火材料性能的影响进行了研究。李祥等^[11]以白云石、菱镁矿和硅石为原料制备稳定镁白云石材料,探究不同钙硅比对稳定镁白云石材料性能的影响,结果表明二氧化硅的引入使镁白云石材料中的 f - CaO 形成稳定的 $2CaO \cdot SiO_2$ (以下简称为 C_2S) 和 $3CaO \cdot SiO_2$ (以下简称为 C_3S) 等高熔点相,使镁白云石材料在保持材料高温性能的同时其抗水化性得以提高。孟维等^[12]以白

云石、镁石、镁橄榄石为原料制备了镁白云石熟料,原料中含有的 Fe_2O_3 促进了试样的烧结,随着钙硅比的增大, C_3S 相比比例增大,材料抗水化性显著提升。孟维等^[13]以稳定镁白云石合成料为原料在不同烧结温度下制备稳定镁白云石材料,水泥熟料中的 CaO 在高温下扩散进入试样中,与试样中的 C_2S 反应生成 C_3S ,结果表明 1 500 °C 烧后试样的挂窑皮性能最好。

基于前期稳定镁白云石材料的研究,为进一步探索改善镁白云石材料性能的方法,向镁白云石中添加少许有利于烧结又不损失白云石高温性能的添加剂,可以促进 MgO - CaO 材料的烧结,实现其抗水化性的提高。在众多添加剂中,研究最多、最典型的是 Fe_2O_3 ^[14] 和 Al_2O_3 。因为 Fe_2O_3 和 CaO 在高温下发生反应,生成 $2CaO \cdot Fe_2O_3$ (以下简称为 C_2F) 等低熔点相,促进了液相烧结,同时生成的低熔点相会在 CaO 颗粒上形成薄膜,阻止了 CaO 与水的接触,提高了抗水化性^[15-17]。

收稿日期:2022-07-04;修订日期:2022-08-10

基金项目:国家自然科学基金资助项目(51872265);郑州市协同创新重大专项(20XTZX12025)

通信作者:马成良(1967—),男,河南南阳人,郑州大学教授,博士,博士生导师,主要从事耐火材料研究,E-mail:machenliang@zzu.edu.cn。

引用本文:陶梦雅,高正霞,刘伟,等.氧化铁对稳定镁白云石材料性能的影响[J].郑州大学学报(工学版),2023,44(4):101-106. (TAO M Y, GAO Z X, LIU W, et al. Effect of iron oxide on properties of stabilized magnesia dolomite[J]. Journal of Zhengzhou University (Engineering Science), 2023, 44(4): 101-106.)

在中国山东等一些地区的菱镁矿中氧化铁含量较高,其对制备稳定镁白云石材料的影响值得深入研究。因此,本文选用氧化铁作为添加剂,使之与CaO等反应生成低熔点相来促使稳定镁白云石制品在较低温度下烧结,并探究氧化铁含量对其抗水化性、常温物理性能、高温物理性能、挂窑皮性能以及物相组成、显微结构的影响。

1 材料与方法

1.1 原料与制备

本实验以白云石、高硅菱镁矿和硅石为主要原料,以分析纯的氧化铁作为矿化剂,按表1所示的试样配方,采用二步煅烧和消化工艺,制备出钙硅比(物质的量之比,下同)为3.0,氧化铁含量(质量分数,下同)分别为0、0.5%、1.0%、1.5%这4个系列的稳定镁白云石砂,再以合成的稳定镁白云石砂为主要原料,以纸浆废液(密度为1.28 g/cm³)为结合剂,在1 550℃下保温3 h,制备出HS0、HSF0.5、HSF1.0和HSF1.5这4个系列的镁白云石制品。主要原料化学组成见表2。

表1 试样的配方(质量分数)

Table 1 Formulations of samples(mass fraction) %				
试样	轻烧白云石	轻烧高硅菱镁矿	硅石	氧化铁粉
HS0	60.56	30.53	8.91	0
HSF0.5	60.59	29.96	8.95	0.5
HSF1.0	60.61	29.40	8.99	1.0
HSF1.5	60.64	28.54	9.32	1.5

表2 原料的化学组成(质量分数)

Table 2 Chemical compositions of starting materials(mass fraction) %					
原料	MgO	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	LOI
白云石	20.84	30.93	1.01	—	45.49
高硅菱镁矿	44.43	1.06	4.53	0.13	48.69
硅石	—	<0.01	99.24	0.30	—

1.2 分析和测试

依据GB/T 2997—2015《致密定形耐火制品体积密度、显气孔率和真气孔率试验方法》^[18]的测试方法测定试样体积密度和显气孔率;测量并计算出试样线变化率;根据GB/T 3002—2017《耐火材料高温抗折强度试验方法》^[19],在1 400℃下对高温抗折强度进行测定,试样尺寸为150 mm×25 mm×25 mm;参考YB 4018—1991《耐火制品抗热震性试验方法》^[20],以试样在空气中急冷3次后的残余强度作为判断标准来衡量材料的抗热震性,试样尺寸为150 mm×25 mm×25 mm;采用蒸压法对试样的抗

水化性进行测试,通过计算煅烧后试样的水化增重率来表示试样的抗水化性;利用X射线衍射仪(型号PHILIPS X'Pert Pro)检测材料的物相组成;用扫描电子显微镜(型号JSM-5610LV)观察试样的显微结构;用能谱分析仪型号(INCA X-act)对试样进行微区元素分析。

为测试试样的挂窑皮性能,每个配方取试样(150 mm×25 mm×25 mm)3块,从中间切断,中间夹入约2 mm厚、平铺碾匀水泥熟料后竖直放入高温炉中在1 550℃下保温12 h,测试试样的常温抗折强度,以此表征试样与水泥熟料的黏结强度(即挂窑皮性能)。

2 结果与讨论

2.1 氧化铁含量对制品物相组成和显微结构的影响

加入氧化铁后稳定镁白云石制品的物相组成如图1所示,可知试样的物相组成为方镁石、硅酸三钙和硅酸二钙,氧化铁的加入对试样的物相组成并无太大影响。这是因为氧化铁添加量太少,又能固溶于MgO生成(Mg,Fe)O固溶体,即使与CaO生成低熔点相C₂F也难以被检测到。但是随着氧化铁含量的增加,可以看到C₂S和C₃S的衍射峰变强,峰形尖锐,说明氧化铁可以促进C₂S和C₃S的晶体发育。

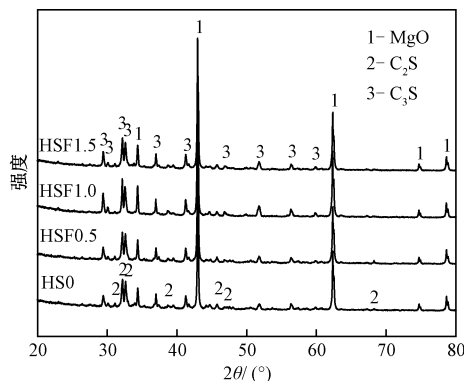


图1 加入氧化铁后稳定镁白云石制品的XRD谱图分析

Figure 1 XRD patterns of samples with Fe₂O₃ as mineralizer

试样的断口显微形貌如图2所示。分析HSF0.5试样的显微结构发现,试样中主要物相为圆粒状方镁石(标识字符M)和不规则形状的硅酸二钙(标识字符C₂S),主晶相方镁石晶粒大小约2~8 μm,表面有气相沉积反应的生长台阶,硅酸钙相表面伴生有薄片状铝酸盐相。部分方镁石尖端发现熔融液滴,对其进行能谱分析发现,其成分为MgO、CaO、SiO₂和少量的Al₂O₃、Fe₂O₃,推断为加入的氧

化铁以及原料中引入的氧化铝杂质,高温下与氧化钙发生反应生成了 C_2F 、 $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ 和 $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 等低熔点相。观察图 2(a)和图 2(b)的方镁石晶粒,发现随着氧化铁的加入量增多,方镁石晶粒增大,这是由于部分氧化铁固溶于 MgO 生成 $(\text{Mg}, \text{Fe})\text{O}$ 固溶体,活化了 MgO 晶格,促使方镁石晶相发育长大。当氧化铁含量继续增加时,氧化铁

与材料中的 CaO 在 $1\,300\sim 1\,500\text{ }^\circ\text{C}$ 时生成液相,促进硅酸钙相生长发育,当氧化铁含量为 1.5%时,方镁石晶粒镶嵌在硅酸盐相间,试样显现出明显的液相烧结特征,出现圆形封闭气孔,试样致密度提高。从图 2(c)还可以看到,方镁石晶界处有短柱状铝酸钙杂质相(标识字符 CA)存在。对试样进行能谱分析,结果如表 3 所示。

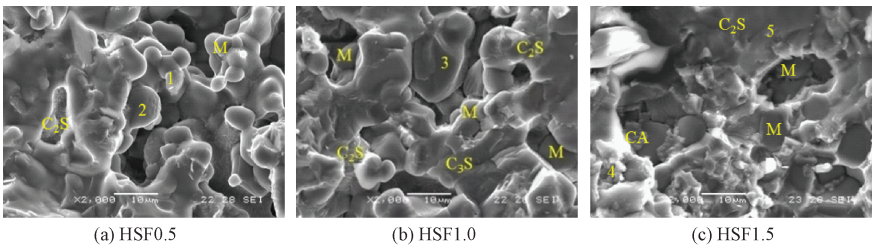


图 2 加入氧化铁后试样的显微结构
Figure 2 SEM microphotographs of samples with Fe_2O_3 as mineralizer

表 3 SEM 显微结构图中各点的能谱分析结果(原子百分比)

Table 3 EDS results of points in SEM microphotographs (atomic percentage) %

区域	Mg	Ca	Si	Fe	Al	O
1	9.53	10.99	6.51	0.16	0.57	72.24
2	43.98	0.22	—	—	—	55.80
3	14.87	9.76	5.55	—	—	69.82
4	7.53	15.78	9.21	0.32	0.70	66.46
5	0.58	25.34	9.78	—	—	64.30

对氧化铁添加量为 1.5%的试样进行面扫描分析,结果如表 4 所示。由表 4 可知,HSF1.5 试样中除了含有 MgO 、 CaO 、 SiO_2 和 Fe_2O_3 以外,还含有一定量的高硅镁砂和硅石原料引入的 Al_2O_3 杂质。

表 4 HSF1.5 试样的能谱分析结果(原子百分比)

Table 4 EDS results of sample HSF1.5 (atomic percentage) %

Mg	Ca	Si	Fe	Al	O
21.45	11.18	5.20	0.69	0.32	61.16

2.2 氧化铁含量对制品物理性能的影响

如表 5 所示,在稳定镁白云石材料中加入氧化铁后,随着氧化铁含量的增加,试样的线收缩和体积密度逐渐变大,显气孔率逐渐减小。随着氧化铁含量的增加,试样的常温抗折强度和常温耐压强度均

逐渐增大;常温抗折强度由 13.18 MPa 增大至 28.87 MPa;常温耐压强度由 42.09 MPa 增大至 75.73 MPa。这是因为少量的氧化铁可以固溶于 MgO ,活化 MgO 晶格、促进方镁石的烧结;当氧化铁含量增多时,氧化铁与试样中的 CaO 和 Al_2O_3 杂质反应生成低熔点相,在较低的温度下生成液相,大大促进颗粒重排和传质过程,从而促进烧结反应的进行。

如表 5 所示,添加氧化铁后,试样的高温抗折强度显著降低:当氧化铁含量由 0 增加至 0.5%时,高温抗折强度由 5.91 MPa 降低至 2.25 MPa,说明即使是少量的氧化铁对试样的高温强度也是不利的。其原因在于 $\text{CaO-MgO-Fe}_2\text{O}_3$ 系统中存在低熔点相,在 $1\,100\sim 1\,200\text{ }^\circ\text{C}$ 转变为液相,会降低试样的高温性能。随着氧化铁含量的增加,试样的热震残余强度保持率先升高后降低:氧化铁含量为 0、0.5%、1.0%、1.5%的试样对应的热震残余强度保持率分别为 41.25%、47.26%、43.69%、39.10%。当氧化铁含量为 0.5%时,对应的热震残余强度保持率最大;当氧化铁含量为 1.5%时,对应的热震残余强度保持率为最小,低于不添加氧化铁的试样。试样的抗热震稳定性降低,这与试样中的气孔率的降低有关。

表 5 不同含量氧化铁稳定的镁白云石试样的性能

Table 5 Properties of stabilized magnesia dolomite samples with different Fe_2O_3 content

试样	线变化率/%	显气孔率/%	体积密度/ ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)	常温抗折 强度/MPa	常温耐压 强度/MPa	高温抗折 强度/MPa	热震残余强度 保持率/%
HS0	-2.05	24.40	2.53	13.18	42.09	5.91	41.25
HSF0.5	-2.65	18.76	2.73	21.10	51.23	2.25	47.26
HSF1.0	-2.91	14.43	2.81	23.43	67.37	2.13	43.69
HSF1.5	-3.43	13.62	2.93	28.87	75.73	2.08	39.10

2.3 氧化铁含量对制品抗水化性的影响

不同含量氧化铁镁白云石制品的水化增重率结果如图 3 所示。随着氧化铁含量的增加,试样的水化增重率由 0.35% 降低至 0.12%, 并且添加了氧化铁的试样的水化增重率均在 0.12%~0.19%, 说明氧化铁的加入使得试样的抗水化性得到了提高。这是因为在烧结过程中,少量的 Fe_2O_3 可以与试样中的 MgO 、 CaO 产生固溶,促进晶粒发育长大,使试样的显气孔率降低、致密度提高;当 Fe_2O_3 含量进一步增大时,试样中的 CaO 、 Al_2O_3 与 Fe_2O_3 反应生成低熔点相,使得在较低的温度下生成液相,大大促进了颗粒重排和传质过程,有利于烧结反应的进行,因此添加氧化铁可以提高试样的抗水化性。

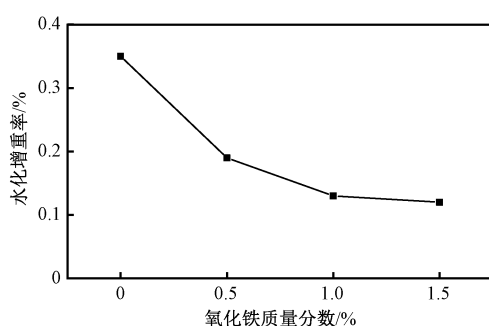


图 3 不同含量氧化铁的试样的水化增重率
Figure 3 Hydration weight gain rate of samples with different Fe_2O_3 content

2.4 氧化铁含量对制品挂窑皮性能的影响

不同含量氧化铁的试样挂窑皮后测得的黏结强度对比如图 4 所示。随着氧化铁含量的增加,试样的黏结强度降低,当氧化铁含量为 1.5% 时为最小值 2.7 MPa。这是因为随氧化铁含量增加,试样的致密度相应增加,并且由于 Fe_2O_3 、 CaO 及杂质中的 Al_2O_3 在高温下发生反应生成低熔点相,这些低熔点相包裹在 CaO 颗粒上形成薄膜,阻碍了 CaO 与水泥熟料的接触, CaO 与水泥熟料黏结形成窑皮难度加大,因此对应的黏结强度有所下降。

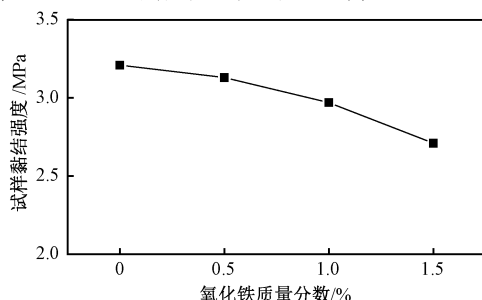


图 4 不同含量氧化铁的试样的黏结强度
Figure 4 Adherence strength of samples with different Fe_2O_3 content

3 结论

(1)随着氧化铁含量从 0 增加到 1.5%,稳定镁白云石试样的常温抗折强度和常温耐压强度得到提高,高温抗折强度降低。试样的水化增重率从 0.35% 降低到 0.12%,抗水化性能得到了提高。试样的热震残余强度保持率先升高后降低,在氧化铁含量为 0.5% 时达最大值 47.26%。试样黏结强度随氧化铁含量的增加而降低,不利于试样的挂窑皮性能。

(2)稳定镁白云石试样物相组成和显微结构分析表明:试样的主晶相为方镁石、硅酸二钙和硅酸三钙,并且随着氧化铁含量的增大, C_2S 和 C_3S 的衍射峰变强,峰形尖锐,说明氧化铁可以促进 C_2S 和 C_3S 的晶体发育,提高试样的致密度。当 Fe_2O_3 含量进一步增大时,试样中的 CaO 、 Al_2O_3 与 Fe_2O_3 反应生成低熔点相,使得在较低的温度下生成液相,大大促进了颗粒重排和传质过程,有利于烧结反应的进行,因此添加氧化铁可以提高试样的抗水化性。

参考文献:

- [1] 张巍. 水泥窑用耐火材料的研究进展[J]. 水泥工程, 2013(2): 5-10, 23.
ZHANG W. Progress in research on refractories for cement kiln [J]. Cement Engineering, 2013 (2): 5-10, 23.
- [2] 陈肇友. 水泥回转窑烧成带用无铬耐火材料[J]. 耐火材料, 2010, 44(6): 404-408.
CHEN Z Y. Chrome-free basic refractories for burning zone of cement rotary kiln [J]. Refractories, 2010, 44 (6): 404-408.
- [3] 赵瑞, 张子英, 柴俊兰, 等. 白云石矿产资源开发利用现状及前景[C] //2019 年全国耐火原料学术交流会论文集. 北京: 中国金属学会, 2019: 26-31.
ZHAO R, ZAHNG Z Y, CHAI J L, et al. The current situation and prospects of the development and utilization of dolomite mineral resources [C] //Proceedings of the 2019 National Refractory Materials Academic Exchange Conference. Beijing: The Chinese Society for Metals, 2019: 26-31.
- [4] 郑连营, 曹俊庆. 镁白云石砖在水泥回转窑烧成带的应用[C] //第十六届全国耐火材料青年学术报告会论文集. 北京: 中国金属学会, 2018: 252-256.
ZHENG L Y, CAO J Q. Application of magnesia dolomite brick in the firing zone of cement rotary kiln [C] //Proceedings of the 16th National Youth Conference on Refractories. Beijing: The Chinese Society for Metals,

- 2018; 252-256.
- [5] 于秋月. MgO-CaO 耐火材料抗水化性能研究进展[J]. 有色矿冶, 2018, 34(2): 39-42.
YU Q Y. Progress in research on hydration resistance of MgO-CaO refractories[J]. Non-ferrous Mining and Metallurgy, 2018, 34(2): 39-42.
- [6] ZHAN X W, WU X P, XING Y Q, et al. Improved hydration resistance of $\text{MgO} \cdot 2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ composite refractory using low-grade minerals[J]. Materials Research Express, 2020, 7(8): 085502.
- [7] 高正霞, 陶梦雅, 刘伟, 等. Al粉、Si粉复合低碳稳定镁钙材料的抗氧化性[J]. 耐火材料, 2021, 55(5): 430-434.
GAO Z X, TAO M Y, LIU W, et al. Oxidation resistance of Al/Si composite low-carbon stabilized MgO-CaO materials[J]. Refractories, 2021, 55(5): 430-434.
- [8] 孙铭成, 马成良, 钟香崇. Al粉加入量对树脂结合MgO-CaO材料性能的影响[J]. 耐火材料, 2010, 44(6): 423-425.
SUN M C, MA C L, ZHONG X C. Effect of Al powder addition on properties of resin-bonded MgO-CaO materials[J]. Refractories, 2010, 44(6): 423-425.
- [9] 孟维, 马成良, 葛铁柱, 等. 稳定性锆镁白云石合成材料的制备、结构和性能研究[J]. 郑州大学学报(工学版), 2016, 37(4): 40-43.
MENG W, MA C L, GE T Z, et al. Preparation and investigation on the microstructure and properties of stabilized zirconia magnesia doloma refractory materials[J]. Journal of Zhengzhou University (Engineering Science), 2016, 37(4): 40-43.
- [10] MENG W, MA C L, GE T Z, et al. Effect of zircon addition on the physical properties and coatibility adherence of $\text{MgO} \cdot 2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ refractory materials[J]. Ceramics International, 2016, 42(7): 9032-9037.
- [11] 李祥, 戚文豪, 孟维, 等. 钙硅比对稳定镁白云石材料性能的影响[J]. 耐火材料, 2021, 55(5): 414-416.
LI X, QI W H, MENG W, et al. Effect of calcia/silica ratio on properties of stabilized magnesia dolomite materials[J]. Refractories, 2021, 55(5): 414-416.
- [12] 孟维, 马成良, 钟香崇. 利用镁石和镁橄榄石制备稳定性镁白云石熟料[C] //2015耐火材料综合学术年会(第十三届全国不定形耐火材料学术会议和2015耐火原料学术交流会)论文集(4). 北京: 中国金属学会, 2015: 68-70.
MENG W, MA C L, ZHONG X C, et al. Preparation of stabilized magnesium dolomite clinker by using magnesia and forsterite[C] //2015 Refractory Comprehensive Academic Annual Conference (The 13th National Amorphous Refractory Academic Conference and 2015 Refractory Material Academic Exchange Conference) Proceedings (4). Beijing: The Chinese Society for Metals, 2015: 68-70.
- [13] 孟维, 马成良, 钟香崇. 烧成温度对稳定性镁白云石材料性能的影响[J]. 耐火材料, 2016, 50(3): 174-176.
MENG W, MA C L, ZHONG X C. Effect of firing temperature on properties of stabilized magnesia dolomite materials[J]. Refractories, 2016, 50(3): 174-176.
- [14] YEPREM H A. Effect of iron oxide addition on the hydration resistance and bulk density of doloma[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2007, 27(2/3): 1651-1655.
- [15] 肖国庆, 杨兴华. Fe_2O_3 、 Al_2O_3 加入物对镁钙砂抗水化性的影响[J]. 耐火材料, 1998, 32(2): 77-79.
XIAO G Q, YANG X H. The effect of Fe_2O_3 , Al_2O_3 additives on hydration resistance of MgO-CaO clinkers[J]. Refractories, 1998, 32(2): 77-79.
- [16] GHOSH A, TRIPATHI H S. Sintering behaviour and hydration resistance of reactive dolomite[J]. Ceramics International, 2012, 38(2): 1315-1318.
- [17] KASHANINIA F, SARPOOLAKY H, NAGHIZADEH R, et al. Improving hydration resistance of magnesia-doloma refractories by iron oxide addition[J]. Iranian Journal of Materials Science and Engineering, 2011, 8(4): 34-40.
- [18] 国家质量监督检验检疫总局, 中国国家标准化管理委员会. 致密定形耐火制品体积密度、显气孔率和真气孔率试验方法: GB/T 2997—2015[S]. 北京: 中国标准出版社, 2017.
General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine of the People's Republic of China, Standardization Administration of the People's Republic of China. Test method for bulk density, apparent porosity and true porosity of dense shaped refractory products: GB/T 2997—2015[S]. Beijing: Standards Press of China, 2017.
- [19] 国家质量监督检验检疫总局, 中国国家标准化管理委员会. 耐火材料—高温抗折强度试验方法: GB/T 3002—2017[S]. 北京: 中国标准出版社, 2017.
General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine of the People's Republic of China, Standardization Administration of the People's Republic of China. Refractory products—determination of modules of rupture at elevated temperatures: GB/T 3002—2017[S]. Beijing: Standards Press of China, 2017.
- [20] 中华人民共和国冶金工业部. 耐火制品抗热震性试验方法: YB 4018—1991[S]. 北京: 中国标准出版社, 1991.
Ministry of Metallurgical Industry of the People's Republic of China. Test method for thermal shock resistance of refractory products: YB 4018—1991[S]. Beijing: Standards Press of China, 1991.

Effect of Iron Oxide on Properties of Stabilized Magnesia Dolomite

TAO Mengya^{1,2}, GAO Zhengxia^{1,2}, LIU Wei^{1,2}, LI Xiang^{1,2}, GUO Xiaoteng^{1,2}, SUO Dong³, TIAN Shishuai³,
MA Chengliang^{1,2}

(1. School of Materials Science and Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China; 2. Henan Key Laboratory of High Temperature Functional Ceramics, Zhengzhou 450052, China; 3. Sanmenxia Electromelted Corundum Co., Ltd., Sanmenxia, 472400, China)

Abstract: In order to improve the performance of magnesia dolomite materials, magnesium dolomite refractory materials whose iron oxide content (mass fraction) of 0, 0.5%, 1.0%, 1.5%, respectively, were prepared from natural dolomite, high silicon magnesite, silica and iron oxide powder by two-stage calcination and slaking process. The influence of iron oxide content on the physical properties, hydration resistance and coatability adherence of the samples was investigated. The phase composition and microstructure of the specimens were characterized. The results showed that, as the iron oxide content increased, the room temperature flexural strength and the room temperature compressive strength increased, the high temperature flexural strength and the adherence strength decreased, and the retention rate of the thermal shock strength of the sample first increased and then decreased. With the iron oxide content increasing to 1.5%, the hydration weight gain rate of the sample decreased to 0.12%, and the hydration resistance improved. According to the XRD spectrum analysis, the main crystal phases of the sample were periclase, dicalcium silicate and tricalcium silicate. With the increase of iron oxide content, the diffraction peaks of C_2S and C_3S became stronger and the peak shapes were sharp. It showed that iron oxide could promote the growth of C_2S and C_3S crystals and increase the density of the sample.

Keywords: iron oxide; stabilized magnesia dolomite; hydration resistance; coatability adherence; physical properties

(上接第 100 页)

Adsorption Performance of Nitrogen-doped Activated Carbon for Ciprofloxacin

NIU Xinyong¹, CHANG Chun¹, HAN Xiuli¹, SONG Jiande²

(1. School of Chemical Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China; 2. Henan Key Laboratory of Green Manufacturing of Biobased Chemicals, Puyang 457000, China)

Abstract: Aiming to solve the problem that ciprofloxacin (CIP) generated a large amount of ciprofloxacin-containing wastewater in the production and use process, an nitrogen-doped activated carbon (NAC) was prepared from shaddock peel by hydrothermal carbonization and activation with potassium hydroxide to treat ciprofloxacin-containing wastewater. The Box-Behnken central composite design (BBD) of response surface methodology was used to optimize the adsorption conditions of NAC. The result showed that the equilibrium data were perfectly represented by Langmuir and Koble-Corrigan isotherms, and the adsorption process was precisely described by the pseudo-second-order kinetic model. Besides, the adsorption of CIP on NAC was mainly controlled by hydrogen-bonding, π - π electron-donor-acceptor (EDA) interaction, hydrophobic effect, electrostatic interaction and Lewis acid-base effect. The maximum monolayer adsorption capacity of CIP was 752.05 mg/g at 298 K, implying that NAC was a promising adsorbent for the removal of CIP from aqueous solution.

Keywords: nitrogen-doped activated carbon; adsorption; response surface methodology; ciprofloxacin; shaddock peel