**发明内容**

本发明的目的是提供一种立足于国内原料、成本低、性能好的树脂结合剂及其制备方法，以解决制镁钙碳耐火材料因CaO水化而造成开裂粉化的难题，从而充分利用我国分布广泛的CaO资源生产含钙耐火材料。

本发明的目的是采用如下方式实现的：

将线性酚醛树脂与粘度为5-500泊的呋喃树脂按20-70∶80-30的重量比混合，加入线性酚醛树脂重量0.5-1.5倍的高沸点溶剂和0.01-1%的添加剂，在120-165℃温度和0.03-0.1MPa真空度下共缩聚反应0.5-4小时，再加入稀释剂将粘度调至10-200泊，得到棕色或黑色的粘稠状液体，即为本发明产品树脂结合剂。

上述线性酚醛树脂的分子量为500-1500，含水量小于1%;

所述呋喃树脂可以是糠醇树脂或糠醛树脂;

所述高沸点溶剂可以是洗油、蒽油、碳酸乙烯酯、碳酸丙烯酯或苯二甲酸酯类，如苯二甲酸二甲酯、苯二甲酸二乙酯、苯二甲酸二丁酯及苯二甲酸二辛酯;

所述添加剂可以是苯磺酸、对-甲基苯磺酸、甲基磺酸、硫酸、磷酸、三氯化铝或氯化锌;

所述稀释剂可以是芳烃溶剂，如甲苯、二甲苯、三甲苯、洗油、蒽油;或碳酸酯类，如碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸二丁酯、碳酸乙烯酯、碳酸丙烯酯;或醋酸酯类，如醋酸甲酯、醋酸乙酯、醋酸丙酯、醋酸丁酯、醋酸戊酯、醋酸己酯、醋酸辛酯;或苯二甲酸酯类、如苯二甲酸二甲酯、苯二甲酸二乙酯、苯二甲酸二丁酯及苯二甲酸二辛酯。

上述线性酚醛树脂可使用市售产品，也可采用下述方法来制备：

将甲醛和苯酚以0.5-1∶1摩尔比混合，加入苯酚重量0.1-0.8%的酸作为催化剂，加热，回流反应0.5-4小时，先在常压下，后在0.01-0.1MPa真空度下，蒸馏1-4小时，以生成线性酚醛树脂并除去体系中的水;再加入高沸点溶剂，在0.05-0.1MPa真空度下，加热，使反应温度逐渐升高到140-165℃，以使酚醛缩合进行得比较完全并降低树脂中残余酚的含量。

所述作为催化剂的酸可以是盐酸、硫酸、草酸或磷酸。

所述高沸点溶剂与前述相同。

本发明方法具有下列优点：

1.使用的原料立足于国内，来源丰富，价格低廉，生产成本低。

2.利用不含羟基的呋喃树脂与酚醛树脂发生交联共缩聚反应，一方面可降低酚羟基的相对含量，同时通过高分子效应阻止酚羟基与CaO作用，减少CaO水化的可能性。

3.呋喃树脂经高温后有较高的残碳，可提高耐火材料的强度。

4.在制备酚醛树脂过程中加入高沸点溶剂，使反应的聚合热得到较好的散发，且酚醛缩合比较完全，可降低树脂中残余酚的含量，提高酚醛树脂的分子量。

5.加入适量稀释剂，使反应体系具有合适的粘度，混炼均一，保证了产品的质量。

本发明产品树脂结合剂为棕色或黑色粘稠状液体，含水量≤0.4%，残碳≥45%，低挥发组份（35℃，1小时）≤2%，游离酚≤1%，固含量≥75%。

上述含水量按GB-2288-80方法测定，残碳按GB-268-77方法测定，游离酚按HG5-1342-80方法测定，其他指标均按常规方法测定。

本发明产品树脂结合剂可用作生产镁钙碳砖的结合剂，也可用作镁碳砖的结合剂。

将粗、中、细颗粒的电熔镁砂、烧结白云石或烧结镁钙砂、石墨按下表所列重量配比配料，依次加中粗颗粒电熔镁砂和电熔白云石或烧结白云石或电熔镁钙砂或烧结镁钙砂，再加约5%本发明树脂结合剂，混合均匀后，再加石墨和电熔镁砂细粉，混匀后，在压力机上按标准模具压制成直径43.6cm的圆柱型试样，经350℃热处理后，测试其性能如下表所列：

镁钙碳砖 镁钙碳砖 镁钙碳砖 镁钙碳砖 镁钙砖 镁钙砖

主要配 MgO 72.93 65.80 71.9 78.1 76.8 72.64

料组份 CaO 13.58 12.45 9.8 7.5 - -

重量% C 8.72 18.22 10.5 7.6 15 18.81

龟裂 无 无 无 无 无 无

显气孔率（%） 12 11 2.7 3.8 8 1.8

体积密度 3.01 2.81 3.08 3.14 3.06 3.0

（g/cm）

常温耐压强度 42.1 33.6 43.8 51.5 43.6 45.1

（MPa）

常温抗折强度 4.9 - - - 12.0 -

（MPa）

在条件大体相当的情况下，用本发明产品树脂结合剂制备的镁钙碳砖或镁钙砖，其综合性能优于或相当于日本特许公报中所公布的性能水平，而成本较之为低。使用市售BT-2结合剂制备的镁钙碳砖有裂纹，无法测定其性能。用本发明产品作为结合剂制造的MgO-CaO-C砖，各项性能指标均超过了用沥青作结合剂的MgO-CaO-C砖。

用本发明树脂结合剂试生产的MgO-CaO-C砖和MgO-C砖分别在LD复吹转炉和LF炉外精炼炉上进行工业试用，都取得了满意的效果。在LD复吹转炉工业试用中，采用苛刻的冶炼条件，用本发明树脂结合剂制备的MgO-CaO-C砖的浸蚀速率为0.38mm/炉，而现定优质MgO-C砖的攻关指标为浸蚀速率≤0.5mm/炉，可见用本产品结合剂制得的炉衬耐火材料已超过了攻关优质指标。在LF炉外精炼炉工业试用中，用本发明树脂结合剂制备的MgO-CaO-C砖使用寿命可达原来使用镁铬砖的3-8倍。据陕西钢厂估算，一台LF炉原来每年需用600吨镁铬砖，现用本产品结合剂制备的MaO-CaO-C砖与熔池砖配套，仅75吨就可满足要求。镁铬砖价格4800元/吨，MaO-CaO-C砖按4000元/吨计算，仅一个炉子年降低炉底、渣线砖的耐材成本可达258万元。如果将代替高温烧成镁铬砖而节省的能耗，减少炉子周转时间所提高的效率以及提高了合金钢质量，减少了工人劳动强度等因素考虑进去，不仅经济效益十分显著，社会效益也是相当可观的。

我国白云石、石灰石等资源丰富，分布广、品位高。如果用MgO-CaO-C砖，或MgO-C砖综合砌炉，可解决我国因镁砂产地过于集中而其它地区使用困难的矛盾，将大大节约运输费用，缓解运输困难，降低耐火材料的成本。

采用本发明产品树脂结合剂常温成型法与采用沥青结合剂热法成型法生产耐火材料相比较，不仅节约能源，使用方便，制品质量、性能大大提高，而且防止了环境污染，改善了劳动条件，有利于保障操作人员的健康。

本发明的树脂结合剂为生产优质MgO-CaO-C和MgO-C耐火材料提供了一种性能优良价格低廉的无水结合剂，填补了国内空白，同时也为国际上耐火材料用树脂结合剂提供了一个新的品种和新的生产方法。