

镁质耐火材料的开发与应用

杨孝岐

(辽宁省产品质量监督检验院, 辽宁 沈阳 110032)

[摘要] 探讨镁质耐火材料行业未来发展的发现和战略, 促进镁质耐材行业的健康和可持续发展, 更好的满足钢铁等用户行业低碳、绿色发展的新需求。

[关键词] 镁质耐火材料; 开发与应用

[中图分类号] TQ175.7

[文献标识码] A

[文章编号] 10.3969/J ISSN 1009-0142.2011.07.002

1 前言

进入新世纪以来, 随着钢铁、有色金属、建材等高温工业需求的增长和全球产业结构调整, 镁质耐火材料工业持续快速发展, 2010年我省耐火材料生产产量553万t, 主要生产重烧、轻烧镁砂、电熔镁砂等镁质耐火原料, 镁砖、镁碳砖、镁铬砖、镁钙砖、镁铝砖等镁质耐火制品和各种不定形镁质耐火材料。辽宁生产的镁质耐火产品覆盖了90%以上的国内市场 and 60%以上的国际市场, 已成为世界最大的碱性耐火材料生产基地, 中国制造、服务全球的格局已经形成。但也存在着产业和产品结构不合理, 总体技术装备水平不高、资源紧张、自主创新不足等诸多问题。

辽宁素有“中国镁都”之誉, 其菱镁矿资源可谓得天独厚, 是辽宁的优势资源之一, 辽宁菱镁矿资源主要分布在海城、大石桥、岫岩等地区, 储量约占全国总储量的84%, 占世界总储量的25%, 预计矿山服务年限80年, 其中海城地区累计探明储量10亿t, 年生产量440万t; 大石桥地区累计探明储量10亿t, 年生产量340万t; 岫岩地区累计探明储量5亿t, 年生产量120万t。

中国菱镁矿开采量占世界总开采量的40%以上。从我国菱镁矿储量仅占世界总储量的26%, 而镁砂出口量占50%, 而且出口的原料都是优质资源, 平均品质高于在国内销售的产品。长此以往, 必将对我国耐火材料行业的整体利益造成不利影响。

2 镁质耐火材料开发与应用

到目前为止, 钢铁、水泥、有色金属冶炼、玻璃和陶瓷产量均排世界首位。2010年粗钢产量占全球粗钢产量的

45%, 水泥产量占全球水泥产量的50%以上, 十种有色金属产量约占全球的25%, 玻璃产量约占全球的40%, 对耐火材料的需求量快速增长, 我国已成为世界耐火材料的生产和出口大国。

镁质耐火材料产品开发与应用要树立循环经济的理念, 推行“绿色耐材”战略重点应围绕主要下游行业品种结构调整、技术进步和新兴产业对耐火材料的新需求, 突破关键技术瓶颈, 大力发展功能、特种、节能、长寿、环境友好型耐火材料等先进耐火材料, 主要表现在:

(1) 钢铁工业新技术、新工艺和重大设备用关键耐火材料的开发与应用。

随着资源、能源、环境等因素对钢铁工业发展制约的日益增强, 钢铁工业技术进步和结构调整进程的加快, 在钢铁设备大型化, 直接还原、熔融还原等非焦炼铁、连铸特别是高效连铸、薄板坯连铸等方面, 对耐火材料行业提出了新的要求和课题。为适应钢的品种质量性能要求提高, 低成本洁净钢生产成为未来钢铁发展的重点。钢水的洁净度影响到钢的力学性能, 深加工性能和表面质量。影响钢水洁净度的主要有钢中杂质元素磷、硫、氧、氮、氢、碳等和非金属夹杂物等。耐火材料对洁净钢的生产有着重要影响, 特别是在钢水热处理、二次精炼、中间包以及连铸过程中。

精炼炉用耐火材料: LF精炼是炼钢工业中使用较多的精炼设备之一, 它不仅要求耐火材料的使用寿命长, 而且还要对钢水有净化作用, 至少不对钢水产生水污染。目前, 能够满足这种要求的耐火材料只有镁钙质耐火材料, 包括烧成镁钙砖和不烧镁钙砖。镁钙质耐火材料具有优良耐高温性能和抗炉渣侵蚀性能, 其中的游离氧化钙能够吸附钢水中的[S]、[P]等非金属夹杂物, 有净化钢水功能, 这种耐火材料也广泛应用不锈钢冶炼的AOD炉中, 但是镁钙系耐火材

[收稿日期] 2011-07-08

料存在易水化,难烧结,抗剥离性差等缺点,欲制备性能优良的镁钙系耐火材料的,克服这些缺点势在必行。开发高档镁钙系耐火材料、干式 $MgO-CaO$ 捣打料, $MgO-CaO$ 浇注料是今后的一个发展方向。此外二次精炼用镁铬砖取代研究主要集中在 $MgO-Al_2O_3-TiO_2$ 系和 $MgO-ZrO_2$ 系耐火材料方面,进行了颇为成功的尝试。

中间包用耐火材料:精炼处理后的钢水具有较高的纯净度,连铸工序的重点是进一步提高或保存钢水的洁净度。因此必须实行从钢包-中包-结晶器的全程保护浇注,避免钢水的二氧化硅与污染,减少夹杂物的产生。中间包衬目前有涂料和干式料,主要采用 CaO 含量 40% 以上的 $MgO-CaO$ 涂料。为提高使用寿命,干式料衬是当前钢厂多采用的中间包工作衬料,主要材质是 MgO 质或 $MgO-CaO$ 质,进一步研究的方向是可以净化钢液,去除非金属夹杂的干式料。

钢包用耐火材料:研究表明 [1],含碳耐火材料中的碳含量、抗氧化剂的种类及制备工艺均对钢水的增碳效应产生影响,但碳含量是主要因素。在浇筑低碳钢或超低低碳钢时钢包渣线使用碳含量高的镁碳材料会造成对钢水的增碳,由于镁碳材料具有较高的导热系数,钢包降温问题也很突出。碳含量降低后,镁碳材料的抗剥落性和抗渣性变差,这是开发低碳耐火材料的研究重点,通过添加外加物改善耐火性能。

(2) 建材、有色和化工等工业关键设备和关键部位用耐火材料研究与应用。

建材、有色和化工等工业是我国国民经济的重要组成部分,在一定的程度上影响了这些工业的发展。今后要重点研究开发绿色碱性耐火材料、高档氧化物材料及熔铸耐火材料、无铬或低铬耐火材料、新型非氧化物复合材料、节能窑具、垃圾焚烧炉和熔灰炉用关键耐火材料、铸造用高性能多孔陶瓷过滤材料等技术 and 应用。

烧成带是关系到新型干法回转窑运转的关键,目前可供选择的用于烧成带的材料有镁白云石砖、改性镁铝尖晶石、镁铬砖及镁铬砖等,其中镁铬砖是适应性最好,性价比最高的材料,而镁铬砖中六价铬是一种毒性很强的环境重金属污染物,已被国际癌症机构确认为具有强致癌性 [2]。除具有致癌性外,六价铬还导致 DNA 断裂、碱基因突变等,进而使生物体出现肝肾毒性、生殖毒性、遗传毒性等 [3]。我国每年用于水泥生产的镁铬砖消耗 30~40 万 t,用后的镁铬砖残砖也高达 10~15 万 t。世界上大多数国家或地区早已禁止将镁铬砖用于回转窑烧成带。中国耐火材料协会最近已向环境保护部政策法规司建议,将水泥窑用镁铬砖列为限制类产品。目前我国积极开发代替镁铬砖的无铬碱性耐火材料如镁铁、镁铝尖晶石砖,氧化镁-铁铝尖晶石和镁钙砖,特别是镁铁铝尖晶石砖,由于它含有铁和铝的氧化物,很容易与水泥熟料反应形成 C_4AF ,挂窑皮性能好,它的导热率低,使用寿命长,已在回转窑中得到广泛应用。

镁铬砖是以氧化镁 (MgO) 和锆英石 ($ZrSiO_4$) 为原料,

成型烧制而成。制品在氧化镁粗颗粒周围形成由 Mg_2SiO_4 和 ZrO_2 构成的包覆层,保护粗颗粒氧化镁不受侵蚀,而且在烧成过程中能形成致密的砖组织,使镁铬砖的显气孔率比一般碱性砖低 2%~3%,因此具有很好的耐蚀性和抗浸透性,使其得到广泛应用,特别是大型玻璃熔窑,但含 ZrO_2 耐火原料的放射性问题应值得大家关注。

(3) 不定形耐火材料开发与应用。

不定形耐火材料占有重要的地位,也是我国未来耐火材料发展的方向之一,其生产和施工工艺简单,可机械化施工、节能环保,在高温高也得得到广泛的应用。目前我国不定形耐火材料占比仅在 35% 左右,相对发达国家明显偏低。今后要大力开发、推广使用各种优质高效不定形耐火材料,力争到 2015 年不定形耐火材料占比达到 50% 左右。特别重视镁质不定形材料发展很快,提高其生产比例,品种主要是浇注料、干式捣打料、涂料和喷补料等。

(4) 加强镁质标准体系建设。

我国镁质耐火材料现有的标准体系,对促进行业的发展起到重要的支撑作用。随着行业科技进步,新产品的迅速开发,我国镁质耐火材料行业标准在知识产权保护、行业发展引导、资源共享、企业参与、标准执行、国际接轨等方面,与镁质耐火材料生产现状不匹配,需要完善镁质耐火材料的标准体系,使之科学、合理,应重点关注节能环保等新型绿色镁质耐火材料产品标准及能耗标准,积极推进具有我国自主知识产权的标准工作,争取检验方法标准进入国际标准,产品标准达到国际先进水平,基础标准与国际标准接轨。

3 结语

加大绿色环保等先进镁质耐火材料产品生产比例和开发力度,生产品种和质量满足高温工业和新兴产业持续发展的需求产品。对洁净钢包衬使用碱性和无碳耐火材料是降低耐火材料污染的重要方面;功能性材料要求低碳或无碳,减少对钢水增碳,开发无碳复合功能耐火材料是今后研究的重要课题;另外洁净钢用低污染耐火材料集成技术也是主要研究方向,水泥窑用耐火材料无铬化是生态绿色环保耐火材料的要点;通过产业结构,产品优化,标准有效实施,到“十二五”末,中国成为世界上耐火材料行业重要的研发和制造基地。

参考文献:

- [1] 李楠,顾志华,赵慧忠.耐火材料学[M].北京:冶金工业出版社,2010.
- [2] h.xie,s.s.wise,a.l.holmes,etal.carcinogenic lead chromate induces DNA double-strand breaks in human lung cells. mut.res.,2005,586,160-172.
- [3] a.gambelunghe,r.piccininiand m.mambrog.primary DNA damage in chrome-plating workers.toxicol,2003,188,187-195.▲

镁质耐火材料的开发与应用

作者: [杨孝岐](#)
作者单位: [辽宁省产品质量监督检验院, 辽宁沈阳, 110032](#)
刊名: [辽宁建材](#)
英文刊名: [Liaoning Building Materials](#)
年, 卷(期): 2011(7)

参考文献(3条)

1. 李楠;顾志华;赵慧忠 [耐火材料学](#) 2010
2. h.xie,s.s.wise;a.l.holmes [carcinogenic lead chromate induces DNA double-strand breaks in human lung cells](#) 2005
3. agambelunghe,r.piccininiand mambrogi.[primary DNA damage in chrome-plating workers](#) 2003

本文链接: http://d.g.wanfangdata.com.cn/Periodical_lnjc201107006.aspx