

环保节能不定形耐火材料的开发现状

薛乃彦¹⁾ 赵军¹⁾ 李洪会²⁾ 沈岩林²⁾ 刘兴平¹⁾

1) 中冶建筑研究总院有限公司

2) 中冶工程材料有限公司

摘要 我国每年消耗耐火材料 800 万 t, 产生的废旧耐火材料已达 300 万 t 以上, 只有少量被用于制造新的耐火材料。废旧耐火材料不仅仅是自然资源的浪费, 同时有些耐火材料会对人体构成伤害, 对环境造成污染。西方发达国家较早开展了环保节能不定形耐火材料的开发, 而我国起步相对较晚, 技术也比较落后。本文详细地阐述了国内外环保节能不定形耐火材料的研究情况, 希望能够给我国的耐火材料工作者提供一些思路和启发。

关键词 废旧耐火材料, 环保, 节能

高温产业钢铁、陶瓷、玻璃、水泥工业窑炉都要消耗大量的耐火材料, 导致产生了大量的用后废弃耐火材料。据统计, 我国每年消耗耐火材料 800 万 t, 产生的废旧耐火材料已达 300 万 t 以上^[1]。大部分废旧耐火材料典型的处理方法就是掩埋, 只有少量被用于制造新的耐火材料, 这是对有限资源的极大浪费。众所周知, 耐火材料所用的各种矿产资源都是不可再生的, 如果不注重废旧材料的再生利用, 很可能在不久的将来陷入资源危机。

废旧耐火材料不仅仅是自然资源的浪费, 同时有些耐火材料会对人体伤害, 对环境造成污染。这些污染和伤害包括: 结晶石英粉尘引起的硅肺病; 部分耐火材料具有放射性; Cr^{6+} 、耐火纤维和石棉的致癌性; 沥青和焦油的热分解挥发物的污染和致癌性。因此, 对于废旧耐火材料的再生利用就成为摆在人类面前的一个紧迫性的问题。

1 节能不定形耐火材料的开发与应用

1.1 国外开发与应用现状

国外开展废旧耐火材料的再生利用研究较早, 取得的效果也比较好。在日本对于废旧耐火材料的回收利用普遍较高。废旧的刚玉方镁石浇注料用作修补料和喷涂料的原料; 而出铁沟浇注料在日本已有 50% 得到回收利用, 主要将其用作出铁沟浇注料的骨料; 用后镁铬砖做偏心底出钢口的填料, 其开浇率达到 98%; 鹿岛钢铁厂回收的耐火材料主要用作钢包和电炉的助炉剂以及滑板的修补料、浇注料和捣打料, 而且他们还研究出滑板的回收利用工艺, 主要采用浇注料浇注复原的方法和圆环镶嵌法, 采用这种工艺修复的滑板, 其使用寿命和新品的一样^[2]。

意大利一家公司将各种类型的冶金炉窑、钢包及中间包衬回收后, 经过破碎然后采用喷涂的方法

入炉以保护炉壁^[3]。

美国的钢铁企业每年将大约 100 万 t 的废弃耐火材料用于维护转炉炉衬的造渣剂、熔补料和喷涂料,以及耐火浇注料和耐火混凝土骨料等。通过这些应用,美国大大提高了废弃耐火材料的利用率^[4]。

俄罗斯耐火材料工作者^[5]利用复合型结合剂及由再生的方镁石铬质及粘土质耐火材料制成的骨料制成了具有中、细颗粒的冷凝式耐热浇注料,其耐压强度为 32~115 MPa,存放时间为 30~50 min,硬化时间分别是 5 h (含方镁石铬质骨料的浇注料)和 48 h (含粘土质骨料的浇注料)。

1.2 国内开发与应用现状

钢铁企业在连铸过程中,为了保护其钢包盖、精炼炉盖、中间包等的正常工作,需要在其金属结构的内部或者外部浇注一层耐火材料,使用一段时间后再拆下来更换新的。将这些拆下来的废旧浇注料以骨料形式引入中间包永久层浇注料中进行了试验,引入再生料的比例为 25%最佳,此时试样的抗热震性较好,减少了中间包内衬的龟裂与脱落,抗渣侵蚀能力与未用再生料的制品相比没有明显降低;该料在鞍钢某钢厂进行了试用,使用 578 次,包况良好,没有大修,达到了未用再生料制品的水平。武汉钢铁集团耐火材料有限公司与武汉科技大学联合开展了再生中间包永久层浇注料的研制。将用后废弃的硅铝质中间包永久层浇注料进行了挑选、除杂、破碎、轮碾处理等加工,制成了合格的回收颗粒,以 70% 的这种回收料颗粒和 30% 的特级矾土、水泥、膨胀剂等制成了再生中间包永久层浇注料。与未加回收料的浇注料对比,再生料的体积密度、显气孔率、常温耐压强度、抗折强度和抗热震性等指标均较好。

以钢包内衬用后铝镁浇注料为原料,人工检出拆下废料中的渣块和铁皮,经颚式破碎机破碎后,过 10 mm 筛,使用筛下的统料作为的骨料;采用粒度 ≤ 0.088 mm 的一级高铝矾土熟料和烧结镁砂的混合粉作为浇注料的粉料;采用模数为 2.8~3.3,密度为 1.40~1.45 $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 的水玻璃作结合剂,用氟硅酸钠作促凝剂,配制了铝镁再生浇注料,其性能指标如表 1 所示。此再生浇注料作为混铁炉水套内衬和中间包永久层浇注料得到应用,不仅满足了混铁炉的使用要求,而且使中间包永久层使用寿命达到 40 炉次^[8]。

表 1 铝镁再生浇注料的性能指标

常温耐压强度/MPa		常温抗折强度/MPa		烧后线变化率 (1400℃) /%	抗热震性 (1100℃, 水冷) /次	体积密度/ ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)
110℃	1400℃	110℃	1400℃			
28.1	75.5	8.8	18.4	-1.8	> 15	2.45

宝钢^[9]研究了主沟料的再生利用,他们将高品位的用后 Al_2O_3 - SiC - C 质主沟料经破碎处理后配成浇注料。实验研究表明:以用后主沟料为主要原料的再生浇注料,用后料加入量达到 75%,再生料的性能尤其是高温抗折强度和抗渣性优于宝钢现用的渣沟料和铁沟料;将此再生料用于宝钢渣沟上表明,再生料具有优良的抗侵蚀性能,其抗侵蚀性是现用渣沟料的 2 倍。

宝钢以用后含碳耐火材料为原料研制的镁碳质再生浇注料的性能见表 2。由表 2 可知,宝钢研制的镁碳质浇注料的加水量较低,且其性能达到或优于 Veitsch-Radex 和日本镁碳质浇注料的。日本的研究

表明，镁碳质浇注料应用在 LF 渣线的寿命是优质刚玉-MA 浇注料的 2 倍。所以，对用后含碳耐火材料的利用，预计在含碳浇注料方面具有很好的发展前景。

表 2 研制的镁碳质再生浇注料的性能

项 目	宝钢	奥地利	日本
w(MgO)/%	90	85	90
w(C)/%	5	7	5
加水量/%	5.3	-	6
体积密度/(g·cm ⁻³)	2.77	2.72	2.71
110℃×24h 显气孔率/%	18	8	15.3
耐压强度/MPa	21.6	28	28.3
体积密度/(g·cm ⁻³)	2.75	2.71	2.65
1400℃×3h 显气孔率/%	19	11.1	18.2
耐压强度/MPa	29	24	25.4

高铝粉煤灰是发电厂煤粉和煤矸石粉混合后在流化床锅炉中经高温燃烧后的细灰。有研究表明，将高铝粉煤灰引入到 Al₂O₃-SiC-C 质浇注料中，不仅降低了浇注料的成本，并且为粉煤灰的综合利用开拓了新的途径。研究结果表明：在粉煤灰的添加量小于 12% 的情况下，添加粉煤灰的 Al₂O₃-SiC-C 质浇注料的抗高炉渣侵蚀性能与未添加粉煤灰的浇注料的相当，但粉煤灰的添加量超过 12% 后，浇注料的抗高炉渣侵蚀能力会明显下降。

2 环保不定形耐火材料的开发与应用

2.1 国外开发与应用情况

典型的耐火浇注料及粉料的配料组成（其中包括高炉铁沟料）中包括煤焦油、沥青、焦炭、氟化物等致癌物质。俄罗斯斯库兹涅茨克钢铁股份有限公司^[1]的高炉出铁沟料利用不含致癌物的粘土废砖生产的粘土熟料和高铝废料来代替昂贵的电熔刚玉（占总料量的 20%~50%）作骨料，加入 30% 碳化硅生产废料以及 15%~20% 露天煤矿剥离物中的耐火黏土作为结合剂来生产浇注料，具有较高的耐火度（达到 1800℃），较好的抗渣性和抗铁水侵蚀性。该料的收缩率也很小（0.2%），其性能指标不亚于采用电熔刚玉作骨料的同类指标；仅其高温强度约降低 20%~30%，但该强度仍相当高（达到 50 MPa），能满足技术规范的要求。

高炉铁沟料大部分使用沥青。在热态施工和干燥升温过程中，铁沟料的沥青中挥发分气化，并产生烟尘和难闻的气味，这是造成作业现场环境恶劣的主要原因。而且沥青中含有对人体有害的致癌物，严重危害了现场施工人员的健康。日本耐火材料工作者^[2]使用固定碳高分散性优越的碳原料，对铁沟料的无沥青化进行了研究。研究结构表明无沥青的试样同有沥青的试样相比，加热后气孔率低，具有大体同等的强度特性，抗氧化性、抗侵蚀性和抑制烧结效果优越。使用沥青的试样 300℃ 加热后软化的沥青

产生黄色的浓烟，而不使用沥青的试样加热后没有产生烟雾，仅出现水蒸气，没有产生有害气体或难闻的气味。

伊朗 SARCHESHMEN COPPER COMPLEX 每年有 800 t 氧化铝或者硅酸铝耐火浇注料用作阳极炉浇铸轮及出钢槽衬里材料。伊朗耐火材料工作者^[3]在分析了反射炉、转炉和阳极炉用后砖面、非工作面的显微结构变化，了解了用后砖的组织及化学组成变化后，使用回收后的镁铬砖骨料并采用不同颗粒级配和不同水泥含量制备出不同配方。在测定了试样的物理和力学性能后，成功用于了浇铸轮衬里，衬里使用了 8 h 并且没有出现较严重的侵蚀现象。此应用大大降低了镁铬砖的使用量，减少了环境污染且获得了一定的经济效益。

传统无水炮泥的结合剂主要是煤焦油和沥青。众所周知，煤焦油和沥青中含有致癌物质苯丙吡，对现场施工人员的健康和周围环境构成了危害。澳大利亚品川 SRA 耐火材料公司研制成功了环保型树脂系炮泥^[4]，并将炮泥的组织致密化，旨在提高强度和耐侵蚀性；在良好的填充性基础上，改善了超微粉粒度组成，以形成形状保持性高的炮泥，并提高了填充时的直进性。将此炮泥在 Blue Scope 钢铁公司的 5 号和 6 号高炉进行了试验，取得了良好的实验结果：铁口深度维持在 3.4~3.6 m，只用一根钻开口率达到了 96%，平均开口时间是 8.7 min，铁水流量 $5.95 \text{ t} \cdot \text{min}^{-1}$ ，平均出铁时间达到 176 min。

德国的一些专家开发出了不采用煤焦油或者树脂作结合剂的高炉炮泥^[5]。他们集中研究了煤焦油的分馏油，因为分馏油与煤焦油有相似的性能，而且分馏油含较低的苯丙吡（由于苯丙吡的沸点为 392 °C，因此从理论上讲，低于 392 °C 的温度下分馏的焦油分馏油不含苯丙吡成分），因此最终选择葱油作为炮泥结合剂，并且引入了金属和硼作为添加剂来提高炮泥的强度。使用结果证明，用煤焦油分馏的葱油来代替煤焦油作为炮泥的结合剂是可行的。

2.2 国内开发与应用情况

由于传统的中间包结合剂树脂含有一定量的甲醛和游离酚，在烘烤和使用过程中能产生有害烟气，危害环境和人身健康。我国的贾江议等^[6]研究了环保中间包镁质干式料。他们采用自制改性硅酸盐作结合剂，磷酸盐作为烧结剂，加入一定量的含 Al_2O_3 的合成原料来提高试样的抗侵蚀性。使用结果表明，所研制的环保中间包镁质干式料大幅度提高了中间包的使用寿命，以电熔镁砂为主要原料的中间包干式料的平均使用寿命达到 24 h，满足钢厂的使用寿命。

北京科技大学与宝钢合作研究了废弃镁铬砖的再生利用^[7]。他们将宝钢 RH 炉用后的废镁铬砖和电熔镁砂均破碎成 5~3、3~1、< 1 mm 的粒度，添加 3% 的 < 1 μm 的二氧化硅微粉，研究了废镁铬砖在镁质浇注料中的应用。结果表明：废镁铬细粉悬浮液的 pH 值可控制在 7~9，采用 0.15% 的六偏磷酸钠为减水剂时，该悬浮液的 ξ 电位绝对值最大，悬浮液最稳定，分散性也最好。当废镁铬料的加入量为 36% 时，其物理性能基本接近纯镁质浇注料的各项指标，而添加废镁铬料的浇注料抗渣侵蚀性要好于纯镁质浇注料的。

3 中冶建筑研究总院环保节能不定形耐火材料的开发与应用

中冶建筑研究总院有限公司是国内不定形耐火材料的研制中心，中冶集团工程材料研发中心，全

国不定形耐火材料技术委员会主任委员单位, 具有 50 多年的不定形耐火材料科研开发与工程应用的经验。作为全国性不定形耐火材料研究中心, 我院一直注重节能环保不定形耐火材料的研究, 并得到了广泛的应用, 为我国的耐火材料工业的可持续发展和保护环境作出了应有的贡献。

我院将再生刚玉应用在 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC-C}$ 质铁沟浇注料中^[8], 加入量在 20%~40%, 较大地降低了产品成本, 并且与没有应用再生刚玉的浇注料相比, 抗高炉渣铁冲刷和侵蚀性相当, 具有良好的抗热震性, 一次通铁量 ≥ 12 万 t, 取得了良好的使用效果。

我院还将废旧电炉内衬(主要成分 Al_2O_3 含量 66.18%) 经过分拣, 破碎和筛分后, 应用在无水炮泥中, 加入量为 25%~35%。将加入此废弃料的无水炮泥在承钢 2500 m^3 高炉上使用, 平均开口时间为 8 min, 平均出铁时间为 92 min, 最长达到了 125 min。与没有加入回收料的炮泥相比, 各项性能指标没有明显下降, 炮泥吨铁消耗从 0.8 kg 下降到 0.72 kg^[8]。

我院与鞍钢合作研制出了新型环保炮泥^[9]。他们采用焦油—改性树脂复合结合剂生产的炮泥, 这样既降低了环境污染, 减少了拔炮时间, 又改善了树脂结合剂的润湿差, 硬化时间快的缺点。采用复合结合剂的炮泥在鞍钢 2580 m^3 高炉上应用的结果表明, 其烧结性、开口性、环保性、拔炮时间、抗渣铁冲刷性和出铁时间等性能均优于传统的焦油结合炮泥, 拔炮时间 ≤ 15 min, 出铁时间平均 101 min, 最长 140 min, 极大地保证和提高了高炉的顺行。

4 结语

国外尤其是西方发达国家较早的开始了节能环保不定形耐火材料的研究与应用, 并取得了很大的成果, 欧洲、日本和我国台湾等有关企业, 耐火材料的再利用率达到 80%, 并正在向耐火材料零排放方向发展。而对于我国来说起步比较晚, 开展的研究与应用也不全面, 尤其是环保材料, 所以如何更快更好的利用废弃耐火材料, 开发具有自主知识产权的节能环保不定形耐火材料已经是我国耐火材料工作者必须要做的。我国政府应该提供更多的资金支持环保节能耐火材料的研究, 这对于我国的可持续发展和能源战略都具有重要意义。

参考文献

- [1] 田守信. 用后耐火材料再生利用. 2005 年国际耐火材料技术、市场研讨会论文集. 北京, 2005
- [2] 李光辉. 日本耐火材料的回收利用. 耐火材料, 2001 (2): 75~78
- [3] 杨源, 薛群虎, 等. 废弃耐火材料的再生利用研究. 陶瓷, 2007 (5): 17~20
- [4] 刘景林. 废旧耐火材料的二次利用. 耐火与石灰. 2008 (4): 32~35
- [5] 姚金甫, 田守信, 等. 铁沟料的再生利用研究. 第五届国际耐火材料学术会议论文集. 北京. 2007
- [6] 贾江议, 郑茜, 等. 环保中间包镁质干式料的研制与使用. 耐火与石灰 2008 (5): 10~12
- [7] 张静宇, 孙加林, 等. 废镁铬砖在镁质浇注料中的应用. 耐火材料 2006 (6): 446~449
- [8] 中冶集团建筑研究总院科技成果内部交流资料. 2008
- [9] 韩滨, 范咏莲, 等. 高炉出铁口用新型无水炮泥的研制与应用. 2003 年全国不定形耐火材料学术会议论文集

环保节能不定形耐火材料的开发现状

作者: 薛乃彦, 赵军, 李洪会, 沈岩林, 刘兴平

作者单位: 薛乃彦, 赵军, 刘兴平(中冶建筑研究总院有限公司), 李洪会, 沈岩林(中冶工程材料有限公司)

本文读者也读过(10条)

1. 王守业, 曹喜营, 李再耕, 王战民, 张三华, 李少飞 不定形耐火材料的新进展[会议论文]-2009
2. 姚亚双, 田先明, 郭敬娜 废旧耐火材料的利用[会议论文]-2008
3. 刘凤起 变“危机”为“商机”打造“绿色耐材”产业基地——访河南瑞泰耐火材料科技有限公司总经理翟耀杰[期刊论文]-有色冶金节能2009, 25(2)
4. 刘爱云, 王晓阳 伊朗及该地区耐火材料市场综述[期刊论文]-国外耐火材料2004, 29(6)
5. 刘锡俊 发展绿色节能耐火材料[期刊论文]-有色冶金节能2009, 25(2)
6. 钟莲云, 吴伯麟, 宋杰光, 张联盟 耐火材料废料的再利用研究[会议论文]-2004
7. 刘景林 利用再生耐火材料及磷酸盐结合剂生产的耐热浇注料[期刊论文]-国外耐火材料2005, 30(6)
8. 查尔斯. 瑟慕拉, Charles E. Semler 2005年耐火材料现状及发展趋势[会议论文]-2005
9. 李再耕, 周宁生 不定形耐火材料技术沿革[会议论文]-2001
10. 孙杰璟, 刘永杰, 沈远胜, 邢启邦, 宫玉秀, SUN Jie-jing, LIU Yong-jie, SHEN Yuan-sheng, XING Qi-bang, GONG Yu-xiu 浅谈耐火材料的综合利用[期刊论文]-山东冶金2006, 28(1)

本文链接: http://d.g.wanfangdata.com.cn/Conference_7179047.aspx