

绿色镁质耐火材料的理念及实践

李莉

(辽宁省产品质量监督检验院, 辽宁 沈阳 110032)

[摘要] 耐火材料是高温工业的重要基础材料。在全球大力发展低碳经济形势下, 实现高温工业的“绿色化”与耐火材料工业自身的“绿色化”有着重要关系。绿色耐火材料战略是关系我国当前和今后耐火材料行业可持续发展的重要发展战略。

[关键词] 耐火材料; 绿色镁质耐火材料; 发展趋势

[中图分类号] TQ175.1

[文献标识码] A

[文章编号] 10.3969/J ISSN 1009-0142.2011.07.001

1 前言

随着钢铁、建材、化工等工业的迅速发展, 对高温工业窑炉使用要求越来越高, 特别是钢铁生产工艺的优化, 使高炉出铁、转炉出钢时渣量减少、冶炼周期缩短、钢渣与耐火材料接触时间缩短, “三脱”工序和炉外精炼的实施, 新一代循环钢铁制造流程的诞生, 使耐火材料的工作条件更为复杂, 要求耐火材料生产多品种、适应性强的耐火材料。对镁质耐火材料的研发和创新方向是: 一是长寿命、低消耗、使用方便、对使用环境适应性强; 二是高性能不定形耐火材料; 三是有利于环保和生态的绿色环保耐火材料。

2 绿色镁质耐火材料及其发展趋势

2010年中国耐火材料制品产量2 808万t, 其中定型制品1 698万t。辽宁省是我国耐火材料生产第二大省, 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。主要生产企业有青花、后英、西洋、金龙、金鼎等耐火材料公司。辽宁生产的镁质耐火产品覆盖了90%以上的国内市场和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, 我省的状况代表中国镁质耐火材料的状况。

作为镁质耐火材料的重要生产基地, 发展绿色镁质耐火材料至关重要。生产绿色镁质耐火材料应关注以下三方面内容: 第一在制造过程中不产生有损于环境和人体的废气、毒气和废物; 第二在使用过程中不产生有害气体和物质, 且不污染生产的产品; 第三在使用后的残留材料应具有再生价

值, 不能成为工业垃圾。大力发展国家产业政策允许和鼓励的节能型、利废型、生态型的镁质耐火材料技术和产品。

2.1 发展镁质不定形耐火材料

由于具有生产工艺简单, 生产周期短, 综合能耗低, 适宜于复杂构型的衬体施工和修补, 便于根据施工和使用要求调整组成和性能等优点, 近年来, 镁质不定形材料发展很快, 其生产比例达逐年提高, 品种主要是浇注料、干式捣打料、涂料和喷补料等。

镁质浇注料向含C或加入 SiO_2 微粉、 AlON 、 MgAlON 等方向发展, 有助于提高抗渣性、抗热震性, 可用于渣蚀严重和温度急变的高温部位, 今后要着重研究自流、泵送和喷射浇注料的流变性和高温性能, 开发优质高效可泵送和喷射浇注料, 有助于实现施工工艺控制的计算机化和施工过程的全自动化, 提高施工效率和延长使用寿命。

随着洁净钢供应的发展, 碱性浇注料将会有较大的发展, 特别是开发镁钙系浇注料对生产洁净钢具有重要意义。

镁质干式捣打料广泛应用于各种感应炉炉衬、超高功率电炉炉底, 近年在连续铸钢中间盛钢桶上也得到应用。

镁质涂料和喷补料广泛应用连续铸钢中间盛钢桶, 应注意磷酸盐结合剂使用和水分排除和采用合适施工方法。

2.2 发展节约型镁质耐火材料

节约型镁质耐火材料可考虑: 资源节约和能源节约。

资源节约是镁质耐火材料发展的重要举措。耐火材料属高资源消耗型企业, 由于对镁质原料需求的猛增, 辽宁镁矿的开发和初级原料的开发迅速增加, 优质矿山资源急剧减少, 导致各级烧结镁砂与电熔镁砂的 MgO 平均含量下降0.5%^[1]。为彻底改变菱镁矿资源综合利用“一等原料、二等加工、三等产品”的局面; 加大科技投入、合理利用镁资源, 做到优质优用, 根据矿石品位采取适宜的选矿方式对原

[收稿日期] 2011-07-08

矿石进行选矿提纯,生产出优质的初级原料,特别是对低品位菱镁矿的综合利用相当重要。提高已开采矿石的利用率,科学的确定精矿粉分类分级,为合理利用矿粉提供正确依据。

根据使用要求确定制品性能,根据制品要求合理选用原料品种及生产工艺及配料方案。积极生产各种合成砂如尖晶石砂、镁铁砂、镁钙砂,可根据用户需要调整其原料配比,制备符合用户要求的产品,是生产各种合成镁制品的优质原料。

能源节约型耐火材料是急剧发展活力的一类绿色耐火材料。耐火材料用户及耐火材料行业自身均为高能耗产业,是节能减排的重点对象。大力发展不烧砖是能源节约的重要措施。不烧镁质耐火制品的主要代表有镁碳砖、镁铝碳砖、铝镁碳砖、不烧镁钙(碳)砖、铝镁碳砖不烧砖等。

镁碳砖和铝镁碳砖是不烧镁碳质耐火定型制品的代表,是辽宁省第一大生产品种,也是世界最大的生产基地,生产总量在150万t左右,主要用于钢铁工业。最大生产企业为营口金龙集团和青花集团,无论理化指标和使用效果均达到了世界领先水平。

不烧镁钙(碳)砖和镁铝尖晶石不烧砖是我们今后开发和研究的重点,扩大应用范围,提高使用寿命是研究的重点课题。

2.3 发展环境生态友好型镁质耐火材料

发展环境生态友好型耐火材料是近年来提出的新理念。这一理念的提出使传统上适用的和已用的一些耐火材料受到挑战。如镁质耐火制品中镁铬砖,原料中的沥青挥发、 ZrO_2 的放射性等,都是值得重视的问题,这些产品的替代品,是值得研究的新的热门课题。

耐火原料是耐火材料生产和发展的基础。耐火原料的选择对绿色化至关重要。

镁铬砖是以氧化镁(MgO)和锆英石($ZrSiO_4$)为原料,成型烧制而成。具有很好的耐蚀性和抗浸透性,是玻璃窑最好的耐火材料,锆英石的放射性必须加以关注。

对含碳的镁质耐火材料如镁碳砖、镁钙碳砖等使用的结合剂如沥青、树脂等在使用中会造成环境污染,不利于身体健康。耐火材料生产过程中的粉尘污染,浸油工序的有害气体,必须采取相应措施加以处理。

生产绿色镁质耐火材料要关注耐火原料、生产过程和使用过程的无害化。

镁铬砖对碱性炉渣的抵抗能力很强,抗酸性渣能力好,耐热震性较好,高温结构强度高的特点,在水泥窑、炼铜(镍)炉、炼钢炉外精炼炉、玻璃窑得到广泛应用。但含铬耐火材料在碱性环境和氧化气氛下使用时会生成水溶性的,且能毒害人畜并致痛的六价铬等有害化合物,不仅严重污染环境,而且危害身体健康,近年来镁铬砖在欧美国家被限制生产和使用。

我国水泥窑烧成带用镁铬砖消耗量30~50万t/a,用后的

废镁铬砖也高达15~20万t/a,值得担忧的是,用后的废镁铬砖中的六价铬高达0.1%~0.5%而难以处理^[1],需要几百亿立方米的水才能稀释(清洁水中六价铬含量要求 ≤ 0.05 mg/mL)。用后废砖或堆放,或磨细后加入到熟料中,如此,每年将有上百吨的六价铬进入水泥,使铬污染扩大化,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。

镁铬砖的替代产品主要从镁铝系和镁钙系耐火材料入手。随 $MgO-Al_2O_3$ 材料深入开发研究,采用高纯镁砂和尖晶石为原料,通过加入矾土基电熔和烧制 $MgO-Al_2O_3-ZrO_2$ 合成料,引进 ZrO_2 ;加入Sialon和Alon等措施,镁铝系产品质量有很大改善,与镁铬砖相比,不仅消除了六价铬造成的公害,而且有良好的耐蚀性、抗氧化还原性、耐热震性和体积稳定性等性能。因此在水泥回转窑、玻璃窑熔、钢包和炉外精炼装置上广泛使用,取得了良好效果。特别是氧化镁-铁铝尖晶石在大型水泥回转窑应用,使用寿命长达17~18个月,成为水泥回转窑高温带用新一代高性能无铬耐火材料的代表。

镁钙砖是镁钙质耐火材料的代表产品,镁钙砖中CaO具有良好的蠕变特性,使镁钙质耐火材料的高温韧性好,耐剥落性能和耐冲击性能都非常优异,它的抗高碱度渣的能力优于镁铬砖,炼钢工可进行高碱度条件下的冶炼操作,以提高炉衬的使用寿命,尤其是含有一定 ZrO_2 的镁钙砖,各种使用性能均可与镁铬砖相媲美,甚至更优。镁钙砖还具有净化钢水的功能,砖中的游离CaO能够吸附钢水中的[S]、[P]、[O]以及 Al_2O_3 、 SiO_2 等非金属夹杂物。各种镁钙质耐火材料以其特有的使用性能、较低的价格和在环保方面的优势受到重视,被大量地应用到不锈钢和洁净钢等高级钢种的精炼设备。

3 结语

绿色镁质耐火材料对于镁质耐火材料行业来讲,即是挑战,也是机遇。绿色镁质耐火材料的发展方向为多品种、高质量、含碳和复合、无铬化。随着洁净钢技术的发展,新型高温窑炉的发展,新一代高效镁质制品将会兴起, $MgO-CaO$ 、 $MgO-Al_2O_3$ 、 $MgO-C$ 材料,在市场上占领先地位;环保和生态的绿色环保耐火材料要求镁质耐火材料无铬化, $MgO-Cr_2O_3$ 材料会被淘汰。加大无铬碱性耐火材料和高性能耐火材料产品的开发力度,是实施绿色镁质耐火材料战略的重要举措。

参考文献:

- [1] 张国栋,袁政禾,游杰刚.辽宁省菱镁矿及镁质耐火材料产业的发展战略[J].耐火材料,2008,4.
- [2] 陈俊红,封吉圣,朱波,赵兵,封立杰.回转窑烧成带用镁铁铝尖晶石砖的研制与应用[J].水泥,2011,1.▲

作者: [李莉](#)
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(2条)

1. 张国栋;袁政禾;游杰刚 [辽宁省菱镁矿及镁质耐火材料产业的发展战略](#)[期刊论文]-[耐火材料](#) 2008(04)
2. 陈俊红;封吉圣;朱波;赵兵 封立杰 [回转窑烧成带用镁铁铝尖晶石砖的研制与应用](#)[期刊论文]-[水泥](#) 2011(01)

本文链接: http://d.g.wanfangdata.com.cn/Periodical_lnjc201107005.aspx