

高效镁质耐火制品的发展

杨孝岐, 姜大伟, 贾子涛

(辽宁省产品质量监督检验院, 辽宁 沈阳 110032)

[摘要] 本文对高效镁质耐火制品的生产与发展现状、方向做出了系统的概述。

[关键词] 镁质耐火材料; 无铬碱性耐火材料; 绿色镁质耐材

[中图分类号] TQ175.713

[文献标识码] A

[文章编号] 10.3969/J ISSN 1009-0142.2010.09.004

1 概述

我国耐火材料行业协会将绿色耐火材料的理念概括为“品种质量优良化, 资源能源节约化, 生产过程环保化, 使用过程无害化”。发展环保型镁质耐火材料应包含以下三方面内容: 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。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, 是实施绿色镁质耐材战略的重要举措。

随着钢铁、水泥、化工、玻璃等工业的日益发展, 对高温工业窑炉使用寿命、使用温度要求越来越高, 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

[收稿日期] 2010-09-13

性。这时, 涂料中余量的润湿剂和分散剂即可把这部分成膜助剂乳化成胶冻, 使整个体系变得稳定。

增稠剂和流变剂的选用也极为重要, 它们可提高涂料的粘度和流平性。可采用缔合型乳液增稠剂, 乳液增稠剂和流变剂配合使用都能得到很好的效果。采用哪些好, 及其用量因配方体系而定, 必须通过试验来确定。

消泡剂对乳胶漆质量也有影响, 要慎加选择。在选用消泡剂时, 除考虑其对光泽的影响和消泡效果外, 还应考虑它是否可在涂料中长期保持活性。高光漆中消泡剂的用量一般为 0.25%~0.30%。

丙二醇在涂料中的主要作用除改善冻融稳定性外, 还具有在施工中保持湿边的作用, 有利于施工时接边平滑。

3 乳胶漆的生产工艺

高光乳胶漆的生产工艺是涂料中最简单的。首先按配方将打浆用水, 丙二醇、分散剂, 润湿剂、HEC 和消泡剂等依次加入分散缸, 在搅拌混合均匀后, 中速搅拌下加入钛白粉, 于中、高速分散 20~30 min 停机, 检查细度小于或等于 10 μm 时, 中速下加成膜助剂、乳液并混匀然后加消泡剂、杀菌剂分散 3~5 min 后加多功能助剂 (RF-86), 并高速搅拌

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、对环境适应性; 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 镁质耐火制品发展状况

中国镁质耐火原料 (轻烧氧化镁、烧结镁砂、电熔镁砂等) 主要集中在海城、大石桥、岫岩一带, 我省是中国镁质耐火制品 (镁砖、镁铬、镁钙、镁铝质、含碳制品和不定形) 的生产基地, 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。

2.1 不烧成镁质耐火制品发展状况

镁碳砖是以氧化镁和碳为主要成分的氧化物-非氧化物

5 min, 减速后加流变剂、增稠剂, 调整 pH 值和粘度, 常规检测合格, 即可过滤包装为成品。是否到此试验就结束了呢? 还不够, 因为一个好的产品, 不仅要性能好, 还得有一个好的贮存稳定性, 一般要求存放两年各项指标不应有变化。

哑光漆的工艺与高光乳胶漆基本相同, 不同之外在于颜料分散部分。哑光乳胶漆中含有填料。细度要求小于 50 μm。与高光漆一样, 哑光漆在拟定配方, 亦需进行加速稳定性贮存试验 (4 个周期), 以检测配方稳定性, 从而找出最佳配方。

目前, 外墙乳胶漆存在的质量主要表现在两个方面: 耐污染性、耐候性, 尤其是色漆的耐候性。随着外墙漆成膜质量的提高, 其漆膜的耐候性和抗污染性必随之提高。

如果在各种原材料和助剂都能满足质量要求的情况下, 我们选用玻璃化温度适当高, 分子量分布较窄的乳液为成膜物质, 设计一个 PVC 适当并能形成平滑致密漆膜的外墙漆配方, 再配用疏水性好的助剂 (如 R/75 防水剂), 以降低漆膜回粘性。我们就可能生产出耐候性较好, 抗污染性能优良的外墙乳胶漆。▲

复合耐火材料,广泛应用于氧气转炉炉衬、电炉炉墙和钢包渣线,取得显著提高使用寿命的良好效果。镁碳砖的特性因镁砂、石墨、结合剂、抗氧化剂及生产技术等有较大变化,因此要求使用优质原料和先进的生产技术。随着洁净钢(低碳钢和不锈钢)的发展,由于镁碳砖会导致钢中增碳,对钢质量有不利的影响,对镁碳砖质量提出更高要求。今后的重点是优先发展较低含量和具有较高抗氧化性的镁碳砖,主要用于钢包和精炼包。为了满足其要求,提高镁碳砖的质量,对原材料选择提出高的要求:①采用高纯度、高体积密度、低气孔率、大结晶的电熔镁砂和烧结镁砂;②采用高纯度、低杂质、鳞片状石墨;③采用酚醛树脂等残炭率高、高温能形成键结构的结合剂;④抗氧化剂使用,特别要注重复合抗氧化剂的开发和研究。目前我国已能生产不同碳含量,使用各种抗氧化剂,适合各种冶炼设备使用的镁碳砖。

不烧镁钙(碳)砖是以各种镁钙砂、电熔镁砂和鳞片石墨为主要原料,以树脂为结合剂压制成型。成型后的不烧砖要在200~250℃的温度下进行热处理,使结合剂固化,提高砖的强度。然后再用有机物进行表面处理,防止其水化。不烧成镁钙(碳)砖主要用于各种精炼钢包的包壁和AOD炉的炉帽等部位。

铝镁碳砖不烧砖该材质综合了铝镁材料和含碳材料性能。主要优点是:没有砖缝熔损,具有较好的抗渣能力和抗热震性,克服了钢水和渣的渗透引起的结构剥落现象,使用寿命明显提高。

铝镁不烧砖是由电熔镁砂、刚玉粉、镁铝尖晶石和结合剂组成,目的是在使用过程中生产二次尖晶石,从而提高砖体基质部分的性能。镁铝尖晶石具有较高的熔点,热膨胀小,热应力低、热震稳定性好,同时它具有较稳定的化学性质,对碱性熔渣具有较强的抵抗能力,是提高使用寿命的关键物质之一。通常由于近年来人工合成镁铝尖晶石技术的逐步成熟,使用合成好的尖晶石材料直接生产钢包转成为可能,可使其特性显著提高。

2.2 碱性烧成制品系列

镁铝砖是以氧化镁为主要成分并含有部分氧化铝的碱性耐火材料。 $MgO-Al_2O_3$ 是我国20世纪50年代的一个突出创新性成就,由于铬矿石短缺,生产镁铬砖需要从国外进口铬矿石,供应严重不足,为此我国自主研究开发出 $MgO-Al_2O_3$ 砖,在平炉炉顶取代国际通用镁铬砖得到广泛使用,使用寿命达到当时的国际先进水平。目前随 $MgO-Al_2O_3$ 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结 $MgO-Al_2O_3-ZrO_2$ 合成料,引进 ZrO_2 ,加入Sialon和Alon等措施,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、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,与传统的镁铝尖晶石砖相比,具有优异的结构柔软性、低热膨胀率和良好的抗碱侵蚀能力,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。

镁钙砖是以钙镁砂为原料,经粉碎、配料、混炼、成型后,在1550~1600℃高温下烧成。近年来,我国镁钙砖发展速度很快,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。高性能钢种(洁净钢、低碳钢、高氧钢、不锈钢等)熔炼用的钢包和中间包是运载钢水的容器,对耐火材料的要求是耐用、使用寿命长,对钢水有一定的净化功能(至少不要污染钢水)。在诸多耐火材料中,只有CaO能够满足这两个要求-耐用性和净化作用。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。目前,国外许多国家已在水泥回转窑烧成带使用镁钙砖,取代镁铬砖,避免镁铬砖对环境造成污染。其中美国水泥回转窑烧成带用各种镁钙砖使用率已达86%。根据 MgO 熔点高、耐熔损性好和CaO熔点高、耐热震性和抗渣渗透性好的优点,我国的已开发出新型镁钙砖用于水泥回转窑烧成带,克服了镁尖晶石砖的挂窑皮性差、耐火度低、使用部位受限制等问题,获得了非常好的效果。镁钙砖不足之处是易水化,造成 MgO 和CaO砂粉化,砖会出现裂纹或开裂,使它的生产和使用受到很大限制,特别是高CaO含量的耐火材料。因此,国内外都在对含CaO耐火原料的防水化技术进行研究,以便取得最佳使用效果。

镁铬砖是以镁砂和铬铁矿为原料生产的耐火材料, MgO 含量 $>50%$, Cr_2O_3 含量 $\geq 8%$ 。主要矿物为方镁石和铬尖晶石。由于其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,使其在碱性耐火材料领域称雄近半个世纪。由于高温制造和使用,会产生污染环境的六价铬的化合物,近年来在工业先进国家被控制甚至禁止生产和使用。我国已开发 $MgO-Al_2O_3$ 和 $MgO-CaO$ 系列的高性能制品来代替镁铬砖,镁铬砖的生产量和使用量会随时间推移逐年减少、直至停用。

镁钙砖是以氧化镁(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,使镁钙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,主要用于玻璃窑。

由于锆英石原料价格较高,约1万元/t;玻璃生产企业少,目前我省只有少数企业生产镁钙砖。

3 结语

优质高效镁制品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, $MgO-Cr_2O_3$ 会被淘汰。

参考文献:

- [1] 钟香崇.我国镁质耐火材料发展的战略思考[J]. 2006,3:125.
- [2] 张兴业,杨林,扬帆.我国镁质耐火材料的生产与发展现状[J]. 2006,4:28.▲

高效镁质耐火制品的发展

作者: [杨孝岐](#), [姜大伟](#), [贾子涛](#)
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): 2010 (9)

参考文献(2条)

1. [钟香崇](#) [我国镁质耐火材料发展的战略思考](#) 2006
2. [张兴业](#); [杨林](#); [扬帆](#) [我国镁钙质耐火材料的生产与发展现状](#) 2006

本文读者也读过(7条)

1. [李莉](#) [镁质耐火材料发展趋势](#)[期刊论文]-[辽宁建材](#)2010(10)
2. [边立槐](#). [朱建筑](#). [袁亦秋](#) [镁质耐火材料氧化镁含量化学分析方法的改进](#)[期刊论文]-[天津冶金](#)2002(4)
3. [宋洪霞](#). [Song Hongxia](#) [X射线荧光光谱法测定镁质耐火材料中的主要元素](#)[期刊论文]-[福建分析测试](#)2007, 16(4)
4. [王卫平](#) [白云石耐火砖取代镁铬耐火砖的可行性探讨](#)[期刊论文]-[内蒙古石油化工](#)2003, 29(1)
5. [张兴业](#). [杨林](#). [扬帆](#). [ZHANG Xing-ye](#). [YANG Lin](#). [YANG Fan](#) [我国镁钙质耐火材料的生产和使用现状](#)[期刊论文]-[山东冶金](#)2006, 28(4)
6. [魏明坤](#). [曾利红](#). [刘丽君](#). [WEI Ming-kun](#). [ZENG Li-hong](#). [LIU Li-jun](#) [镁钙系耐火材料的研究进展](#)[期刊论文]-[材料与冶金学报](#)2005, 4(3)
7. [乌志明](#). [马培华](#). [WU Zhi-ming](#). [MA Pei-hua](#) [镁、镁资源与镁质材料概述](#)[期刊论文]-[盐湖研究](#)2007, 15(4)

本文链接: http://d.g.wanfangdata.com.cn/Periodical_lnjc201009015.aspx