

# 用后镁碳砖的再生研究

田守信 姚金甫

宝山钢铁股份有限公司技术中心 上海 201900

**摘要** 以用后的废镁碳砖为原料,经过拣选、除渣、破碎、除铁、均化和水化等处理后,制成再生镁碳砖。以97%的用后镁碳砖料再生的镁碳砖的各项性能接近或达到新镁碳砖的水平;以80%的用后镁碳砖料再生的镁碳砖用在300 t钢包渣线上,在有20炉次LF处理的情况下,其使用寿命达到82炉次,渣线侵蚀速度为每炉1.28 mm。使用结果证明,这种再生镁碳砖达到了同期使用的由电熔镁砂和石墨为原料而生产的新镁碳砖的水平。

**关键词** 用后耐火材料,废弃物再生,镁碳砖

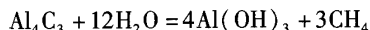
由于我国钢铁冶金、水泥、陶瓷等工业的迅速发展,每年消耗的耐火材料达到了900万t,用后耐火材料达到400万t左右。这些用后耐火材料多数当作垃圾被废弃,少量被粗糙利用了,没有产生高的附加值。这不但浪费了资源,也污染了环境。这些用后耐火材料若经过拣选、分类和特殊的工艺处理,不但可以生产优质的不定形耐火材料,而且还能再生出优质的定形产品以及其他材料<sup>[1-2]</sup>。用后耐火材料得到充分再利用不仅可节约国家的矿产资源和能源,而且也可减少环境污染,大大降低耐火材料的成本和炼钢成本。因此,用后耐火材料的再利用不但对提高企业效益和社会效益以及改善环境有重要意义,而且也是利在当代,功在千秋的大事,能为子孙后代多留下一些资源。

## 1 用后镁碳砖的处理

从冶金炉上拆下来的用后镁碳砖,其非工作面往往因氧化而变白,使其碳含量较原始镁碳砖的低,其工作面往往被不连续地粘上一层很薄的渣,这层渣不利于耐火材料的再生,可以通过手工敲打掉或铲掉;在砖与砖之间或砖的裂缝内,有时会夹一层铁片,这可在破粉过程中通过磁选除铁除去;用后镁碳砖之间粘附的火泥,应该在拣选过程中铲除;用后镁碳砖经过拆炉堆放和运输,其表面可能粘附一些泥土和炉渣,也应该铲除。通过人工拣选将用后镁碳砖表面粘附的渣、泥土和火泥去除干净后,用后镁碳砖实际上主要是由制造镁碳砖的镁砂和石墨等组成的。

此外,制造镁碳砖用的结合剂经过使用后会炭化

成为碳,这是镁碳砖的有益成分,它不会降低作为原料的纯度和性能,不是砖中的杂质。但是,对于砖中添加物的情况就不一样了。镁碳砖中通常添加铝粉、硅粉和碳化硼,经过高温后,添加物铝粉与碳发生反应( $4Al + 3C = Al_4C_3$ )而生成碳化铝晶须,而碳化铝遇水易发生水化反应:



不计生成气体的体积,仅此反应生成的固体体积就增大了1.65倍。这么大的体积增加,导致了镁碳砖的粉化和开裂。因此,以用后镁碳砖为原料再生镁碳砖,必须除去其中的碳化铝才行。在再生镁碳砖前先进行水化处理,预先把碳化铝除去,这样就解决了再生镁碳砖的粉化和开裂;另一方面,碳化铝经过一系列的变化会形成氧化铝,进而再生成镁铝尖晶石,对提高砖的抗侵蚀性有好处。对于添加物硅粉,在高温使用后一般转化成了SiC,仍可以作为抗氧化剂而提高再生镁碳砖的抗氧化性,因此不必除去。对于碳化硼,它是非常良好的抗氧化剂,在用后镁碳砖里仍然保持原状,留在再生镁碳砖内仍能发挥良好的抗氧化作用。但是,在用后镁碳砖的脱碳层里,碳化硼转化成了氧化硼,高温下它会与氧化镁反应生成低熔物。因此,对于含有碳化硼的镁碳砖,在再生前应将其脱碳层剥除。

由用后镁碳砖再生出优质的镁碳砖,还需要解决其混杂问题,若将不同级别的镁碳砖混杂在一起,使用时将很难保证再生镁碳砖的质量和稳定性。因此,

\* 田守信:男,1956年生,教授级高级工程师。

收稿日期:2004-12-21

编辑:柴剑玲

要求拆炉时将用后镁碳砖小心分类,把不同级别的镁碳砖分拣开,分类堆放。如果这方面工作没有做好,在再生前就需要对用后镁碳砖进行均化处理,以保证原料的均匀性和再生砖质量的稳定性。

## 2 用后镁碳砖的再生试验

### 2.1 小钢厂 LF 炉和小电炉用后镁碳砖的再生试验

宝钢用的镁碳砖多是优质镁碳砖,而我国不少小钢厂使用的镁碳砖档次相对较低,并且同一座炉子上使用多种牌号的镁碳砖。因此,以它为原料可能对再生镁碳砖的质量产生较大影响,对此种用后镁碳砖进行了再生试验。首先对从小钢厂 40 t 钢包(LF)渣线和电弧炉衬上拆下来的镁碳砖表面进行清洗除污、破碎、磁选和水化等处理,然后按大颗粒 46% (质量分数,下同)、中颗粒 22%、细颗粒 32% 的颗粒组成配料,再添加少量添加剂,外加 4% 热固性酚醛树脂作结合剂,以 250 MPa 压力成型为  $\phi 37 \text{ mm} \times 37 \text{ mm}$  的试样,最后经 190 °C 5 h 处理。此再生镁碳砖的性能指标见表 1。

表 1 用小钢厂的 LF 炉和小电炉用后镁碳砖再生的镁碳砖性能指标

Table 1 Properties of reproducing MgO - C bricks with used MgO - C brick after being used in LF furnace and small EAF

用后镁碳砖来源	用后砖的使用量/%	w(C)/%	体积密度/(g · cm <sup>-3</sup> )	显气孔率/%	耐压强度/MPa
普通电炉	97	15.8	2.95	5	45
LF 炉渣线	97	11.8	3.00	7	56
LF 炉渣线	97	13.4	2.97	2	74

一般新镁碳砖的耐压强度为 40 ~ 50 MPa,而表 1 所列的用 LF 镁碳砖废料所再生镁碳砖的强度很高,甚至高达 70 MPa 以上(其原因值得进一步探索)。可见,对于一般电弧炉炉衬镁碳砖和 LF 炉衬镁碳砖,其用后完全能够再生出与新镁碳砖性能相当的再生镁碳砖。

### 2.2 宝钢转炉和钢包渣线镁碳砖的再生试验

以宝钢转炉和钢包渣线的用后镁碳砖为原料,经过拣选,除去表面夹杂、渣和氧化层,水化等处理过程后,进行镁碳砖的再生。按最致密堆积的颗粒组成设计,添加少量特殊复合添加剂,外加 3% ~ 4% 的热固性酚醛树脂结合剂配料混合,经 260 MPa 的压力液压成型和 200 °C 5 h 的固化处理后,制得的再生镁碳砖试样的性能指标见表 2。

比较表 1 和表 2 可看出,用一般电炉和 LF 炉用

表 2 用宝钢转炉和钢包渣线用后镁碳砖再生的镁碳砖性能指标

Table 2 Properties of reproducing MgO - C bricks with used MgO - C brick after being used in converter and ladle slagline of Baosteel

用后砖使用量/%	97	97	80	80
w(MgO)/%	80	76	80	77
w(C)/%	12	14	11	14
耐压强度/MPa	60	52	60	52
体积密度/(g · cm <sup>-3</sup> )	3.04	3.01	3.08	3.04
显气孔率/%	3	2	3	2
高温抗折强度/MPa (1400 °C 0.5 h)	13	12	13	12

后镁碳砖再生的镁碳砖性能指标比用宝钢用后镁碳砖再生的镁碳砖稍差一些。从这里也可以推测,宝钢所用镁碳砖的质量要优于一般镁碳砖。推测这可能是所用原料质量的差别造成的。

将表 2 中第四列再生砖的工艺技术应用到工业化生产中,所生产的再生镁碳砖的性能与实验室结果基本上一样。将此生产砖应用到 300 t 钢包渣线上,使用寿命达到 82 次(其中有 20 次 LF 精炼),渣线最严重处侵蚀速度为每炉 1.28 mm,稍优于同期使用的新镁碳砖的水平。

## 3 结语

以上试验研究和试验结果证明,对用后镁碳砖原料进行适当的处理,并采用根据用后镁碳砖原料的特点而开发的再生镁碳砖技术,不论是电弧炉、LF 精炼炉还是转炉的用后镁碳砖,都可以再生出性能优良的镁碳砖,其性能指标和使用效果均达到新镁碳砖的水平。

用后耐火材料是廉价的再生资源,能显著提高企业的经济效益和社会效益。用后耐火材料的再生利用也是对环保的贡献。因此,应该同国外一样,高度重视对用后耐火材料的开发利用研究,尽快提高其再利用率。这对建设绿色工厂,减少资源消耗,提高再生资源利用率,降低成本和提高社会效益等都将产生巨大的影响。

## 参考文献

- [1] 田守信. 用后耐火材料的再生利用. 2004 年耐火材料综合学术年会论文集, 鞍山, 2005, 9: 56 - 62
- [2] 田守信. 用后耐火材料的再生利用. 耐火材料, 2002, 36(6): 339 - 341

(下转 265 页)

oxide brown corundum with 0.60%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , silicon powder, aluminum powder and  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  micro-powder were used as the starting materials in the experiment. Firstly, the specimens were prepared by mixing the corundum powders with different  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  contents with the fine powders including silicon powder, aluminum powder and  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  micro-powder which were used for synthesizing pure  $\beta\text{-SiAlON}$  ( $z=2.75$ ), respectively, pressing and firing in nitrification furnace at  $1450\text{ }^\circ\text{C}$  for 16 h, then measuring the mass increasing rate of the specimens to calculate their nitridation rate. Based on the above experiment, adding different corundum aggregates to do similar experiment, then determining BD, CCS and MOR of the specimens. The results showed the mass increasing rate of nitrified specimens without corundum aggregates increased with the increase of  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  content in corundum materials, which were 15.7%, 15.9% and 16.3% respectively, showing that the nitridation rate of the specimens also increased with the increase of  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  content in corundum materials. In the experiment using corundum aggregate, the specimens prepared with high ferric oxide brown corundum aggregate has the highest bulk density and strength.

**Key words:** Brown corundum, Ferric oxide,  $\beta\text{-SiAlON}$ , Corundum brick

**Author's address:** Luoyang Refractory (Group) Co., Ltd., Luoyang 471039, China

---

(上接 254 页)

**Research on reproducing MgO - C brick with used MgO - C brick/Tian Shouxin, Yao Jinfu//Naihuo Cailiao.**  
-2005, 39(4):253

The MgO - C brick was reproduced taking used MgO - C brick as raw material. The used MgO - C brick must be removed adhesive objects, such as mud, dirt, slag and iron above all, and then crushed, hydrated, deferrized and uniformed before reproducing MgO - C brick. The properties of the reproduced MgO - C brick containing 97wt% used MgO - C brick reach the level of the original MgO - C brick. The reproduced MgO - C brick produced with 80wt% used MgO - C brick is used for slagline of 300 t ladle. The ladle service life is 82 heats containing 20 heats LF treatment, which is better than original MgO - C brick. Corrosion rate of reproduced MgO - C brick is 1.28 mm/heats, and original MgO - C brick is 1.40 mm/heats.

**Key words:** Used refractories, Waste reuse, Magnesite - carbon brick

**Author's address:** Technical Center, Baoshan Iron & Steel Co., Ltd., Shanghai 201900, China

---

(上接 262 页)

**Study on synthesizing SiAlON powders from fly ashes/Lu Xiaoyong, Zhang De, Cai Shuizhou//Naihuo Cailiao.**  
-2005, 39(4):259

SiAlON powders were synthesized successfully using fly ash, graphite, alumina and silica as main starting materials by the carbon thermal reduction and nitration process. And effects of different factors on SiAlON phase compositions were studied, such as  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  contents of the fly ash, including 4.16% (not eliminating irons), near 0 (eliminating irons by pickling) and 3.46% (eliminating irons by magnetic separation) respectively,  $m(\text{SiO}_2):m(\text{Al}_2\text{O}_3)$  of the mixture (1.176, 1.55 and 2.35), addition of carbon (insufficient, exceeding 10%, 100% and 150%) and reaction temperature ( $1350\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $1400\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $1420\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $1430\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $1460\text{ }^\circ\text{C}$ ). Studies showed that the main phase of the obtained product is  $\beta\text{-SiAlON}$  when using the fly ash after eliminating irons by magnetic separation ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$  content is 3.46%) as starting material,  $m(\text{SiO}_2):m(\text{Al}_2\text{O}_3)$  is about 1.4, carbon powder addition is twice as theory addition (exceeding 100%), synthesizing  $1420\text{ }^\circ\text{C}$  for 20 h.

**Key words:** SiAlON, Fly ash, Carbon thermal reduction, Nitration synthesis

**Author's address:** Faculty of Material Science and Chemical Engineering, China University of Geosciences, Wuhan 430074, China

# 用后镁碳砖的再生研究

作者: [田守信](#), [姚金甫](#), [Tian Shouxin](#), [YAO Jinfu](#)  
作者单位: [宝山钢铁股份有限公司技术中心, 上海, 201900](#)  
刊名: [耐火材料](#) [ISTIC](#) [PKU](#)  
英文刊名: [REFRACTORIES](#)  
年, 卷(期): 2005, 39(4)  
被引用次数: 8次

## 参考文献(2条)

1. [田守信](#) [用后耐火材料的再生利用](#) 2005
2. [田守信](#) [用后耐火材料的再生利用](#)[期刊论文]-[耐火材料](#) 2002(06)

## 本文读者也读过(10条)

1. [田守信](#), [姚金甫](#), [Tian Shouxin](#), [Yao Jinfu](#) [再生镁碳砖的性能、使用和质量控制](#)[期刊论文]-[耐火材料](#) 2007, 41(6)
2. [田守信](#) [关于用后镁碳砖多次再生利用的探讨](#)[期刊论文]-[耐火材料](#) 2010, 44(4)
3. [冯慧俊](#), [田守信](#), [Feng Huijun](#), [Tian Shouxin](#) [宝钢用后废弃MgO-C砖的再生利用](#)[期刊论文]-[宝钢技术](#) 2006(1)
4. [冯慧俊](#), [田守信](#), [陈元峻](#) [用后废弃MgO-C砖的再生利用](#)[会议论文]-2006
5. [赵云松](#), [鲍中诚](#), [王炎平](#), [鲍石鹏](#), [刘卫新](#), [刘加善](#) [利用含碳废砖生产钢包用镁碳砖和铝镁碳砖](#)[期刊论文]-[耐火材料](#) 2007, 41(1)
6. [张国栋](#), [游杰刚](#), [陈树江](#), [刘海啸](#), [杨强](#), [代小明](#), [陈晓林](#) [钢包渣线用后镁碳砖的回收再利用研究](#)[期刊论文]-[耐火材料](#) 2010, 44(6)
7. [陆志新](#), [于燕文](#), [LU Zhi-xin](#), [YU Yan-wen](#) [用后耐火材料的再生利用](#)[期刊论文]-[中山大学学报\(自然科学版\)](#) 2007, 46(z1)
8. [邹明](#), [李伟](#), [蒋明学](#), [姚嘉斌](#), [高旭东](#), [ZOU Ming](#), [LI Wei](#), [JIANG Ming-xue](#), [YAO Jia-bin](#), [GAO Xu-dong](#) [镁碳砖在接触LF炉炉渣以后的抗氧化行为的研究](#)[期刊论文]-[硅酸盐通报](#) 2008, 27(3)
9. [钟东南](#), [孙助海](#), [孙志武](#), [陈曦](#), [ZHONG Dong-nan](#), [SUN Zhu-hai](#), [SUN Zhi-wu](#), [CHEN Xi](#) [镁碳砖用酚醛树脂的研制](#)[期刊论文]-[热固性树脂](#) 2006, 21(3)
10. [孙枫](#) [再生铝镁碳砖及镁碳砖的研究和应用](#)[学位论文] 2009

## 引证文献(8条)

1. [田守信](#), [柯美亚](#), [刘金鹏](#) [再生镁碳砖和铝镁碳砖在精炼钢包上的应用](#)[期刊论文]-[耐火材料](#) 2011(5)
2. [张兴业](#) [提高我国菱镁矿资源利用率的途径](#)[期刊论文]-[矿产保护与利用](#) 2008(4)
3. [满斯林](#), [张国栋](#), [刘海啸](#), [罗旭东](#), [吕楠](#) [用后镁碳砖回收料加入量和粒度对镁碳砖性能的影响](#)[期刊论文]-[耐火材料](#) 2011(2)
4. [赵艳龙](#), [宋金涛](#), [梁日忠](#) [转炉钢包用后MgO-C砖资源化工程设计](#)[期刊论文]-[冶金能源](#) 2010(2)
5. [张国栋](#), [游杰刚](#), [陈树江](#), [刘海啸](#), [杨强](#), [代小明](#), [陈晓林](#) [钢包渣线用后镁碳砖的回收再利用研究](#)[期刊论文]-[耐火材料](#) 2010(6)
6. [游杰刚](#), [张国栋](#), [罗旭东](#), [刘海啸](#), [陈磊](#) [酚醛树脂加入量对钢包渣线再生镁碳砖性能的影响](#)[期刊论文]-[耐火材料](#) 2012(1)
7. [欧阳德刚](#), [王清方](#) [用后耐火材料再生与利用技术现状与发展](#)[期刊论文]-[武钢技术](#) 2008(2)
8. [范志辉](#), [陈建雄](#), [徐延庆](#), [李远兵](#), [袁添翼](#), [刘芳](#) [用后耐火材料综合利用现状、问题与建议及产业发展的思考](#)[期刊论文]

论文]-[耐火材料](#) 2011(6)

本文链接: [http://d.g.wanfangdata.com.cn/Periodical\\_nhc1200504004.aspx](http://d.g.wanfangdata.com.cn/Periodical_nhc1200504004.aspx)