

包钢用主要不定形耐火材料的种类与特性

侯 谨¹, 姜永奇², 赵 亮³

- (1. 内蒙古包钢西北创业实业发展有限责任公司, 内蒙古 包头 014010;
2. 包钢(集团)公司物资供应公司, 内蒙古 包头 014010;
3. 内蒙古包钢利尔高温材料有限公司, 内蒙古 包头 014010)

摘 要:综述了目前包钢用不定形耐火材料种类,主要有耐火浇注料、可塑料。捣打料、干式料、喷补料、投射(补)料、涂抹(喷涂)料、压入料、耐火泥浆和预制件等,并简要介绍了不定形耐火材料的生产工艺、常用结合剂及特性。

关键词:不定形耐火材料;种类;特性

中图分类号:TQ175.71

文献标识码:B

文章编号:1009-5438(2012)03-0001-05

Varieties and Characteristics of Primary Unshape Refractories Used in Baotou Steel

HOU Jin¹, JIANG Yong - qi², ZHAO Liang³

- (1. Northwest Pioneer Co. Ltd. of Baotou Steel(Group) Corp. ,Baotou 014010 ,Nei Monggol, China;
2. Material Supply Co. of Baotou Steel(Group) Corp. ,Baotou 014010 ,Nei Monggol, China;
3. Lier High - temperature Material Co. Ltd. of Baotou Steel(Group) Corp. ,Baotou 014010 ,Nei Monggol, China)

Abstract:In this article, the varieties of primary unshape refractories used in Baotou Steel such as castable refractories, plastic refractories, ramming mass, dry refractories, gun - mix refractories, refractory slinging material, spray coating refractories, press - in refractories, refractory mortar and prefabricated components are summarized. Moreover, the productive technology, common binding agent and characteristics of unshape refractories are briefly introduced.

Key words: unshape refractories; varieties; characteristics

耐火材料作为高温工业的基础材料,随着钢铁、建材、有色、石化、电力和轻工等行业的技术进步也获得了高速发展。在耐火材料使用的各行业中,特别是在钢铁行业中当前的主要趋势是如何降低耐火材料的单位消耗。在炼钢生产过程中可使耐火材料单位消耗显著降低采用的材料是不定形耐火材料^[1]。不定形耐火材料因具有不需高温烧成与系统节能、生产工艺简单与制造成本低、可任意造型与施工效率高、衬体整体性好及使用寿命长等特点,在

耐火材料生产与应用中的比例日益增大。

1 包钢用不定形耐火材料的种类

近几年来,包钢耐火材料消耗约17万~19万t/a,其中不经高温烧成的耐火制品,特别是不定形耐火材料及预制件由于采用优质原料、新型结合剂、高效加入剂、最佳的颗粒组成和完善的施工工艺,使得不定形耐火材料的开发取得巨大进步,其使用所占比例逐年提高。广泛用于高炉出铁沟、铁水罐、混铁

收稿日期:2011-08-06

作者简介:侯谨(1960-),男,内蒙古凉城县人,耐火材料教授级高工,博士,现从事企业管理工作。

炉、转炉、钢包、中间包和加热炉及维护或修补。其种类主要有耐火浇注料、可塑料、捣打料、干式料、喷补料、投射(补)料、涂抹(喷涂)料、压入料、耐火泥浆和预制件及耐火纤维制品等。

2 不定形耐火材料的特性

不定形耐火材料是多种耐火原料与结合剂及添加物的集结混合物。没有固定的外性,呈松散状、浆状或膏状,因此也称为散状耐火材料。在使用现场施工和用于制备预制件时,混合料之间发生物理化学反应,其性能首先取决于配方设计所用的原料。结合剂的使用和添加剂的加入可以改善不定形耐火材料的可塑性、流动性、凝结性等施工性能和高温使用性能。

不定形耐火材料可根据选用主要原料种类、结合方式和施工方法等分类,其品种繁多。按照施工方法分类的制品主要有以下特性。

2.1 浇注料

在建造环境低于400℃的民用建筑和工业建筑中,采用普通硅酸盐水泥结合的混凝土被普遍认可和广泛应用。当使用温度超过400℃时,这种混凝土因膨胀与断裂等失去强度。需采用铝酸钙水泥等结合的耐火材料来适应高温工业领域的窑炉等热工设备。

铝酸钙水泥结合的耐火浇注料具有耐高温性能,坚硬高强和施工简单等特点,因此应用广泛,其使用温度一般为1400~1600℃,有的高达1800℃左右。常用的耐火水泥有铝酸盐水泥、低钙铝酸盐水泥和纯铝酸钙水泥等。

普通浇注料:骨料与基质类型及水泥与添加剂的用量都直接影响浇注料的性能。配制浇注料时,首先要考虑决定使用性能的化学矿物组成,浇注料使用条件(使用温度、气氛、熔融金属与渣等)决定着骨料的选择;配料组分堆积密度影响其气孔率密度、强度特性和热震稳定性等;加水量主要取决于骨料的吸水率,但添加剂的种类与加入量对浇注料的加水量、流动性、作业时间及强度等性能也有重要影响。为了获得浇注料所设计的性能要求,对于高铝水泥浇注料严格控制干燥和加热过程的升温,资料介绍养护温度与爆裂极限的关系^[2]。如图1所示,并指出成功地对浇注料进行施工,以避免施工体的开裂和剥落。施工期间干料和结合水温度高于20℃、施工后养护温度不低于21℃(最好在30~

40℃范围内)为好。烘烤加热速度按下述程序进行。

以15℃/h从环境温度升至110℃;
在110℃下,每25mm厚保温1h;
以15℃/h从110℃升至300℃;
在300℃下,每25mm厚保温1h;
以25℃/h从300℃升至550℃;
在550℃下,每25mm厚保温1h;
以75℃/h从550℃升至使用温度。

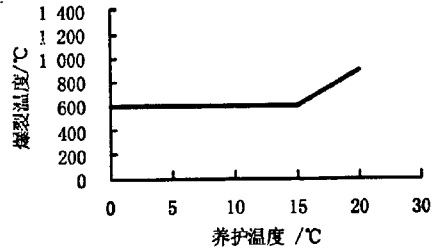


图1 养护温度与爆裂温度之间的关系

通常低水泥浇注料具有加水量低和密度较高、显气孔率较低的特点,且其强度随温度升高而增加,与普通浇注料相比在水泥脱水的中温范围,具有较高的强度。二氧化硅微粉,三氧化二铝微粉和减水剂等添加物的质量和数量对制品的施工与使用性能有较大影响;采用低水泥浇注料制成的预制块,经1350℃烧成后其性能优于经500℃热处理的制品,即高温烧成预制块已完成了转变。而低温热处理制品在该温度下仅完成了玻璃相的转变,在负荷作用下产生变性。且70%Al₂O₃浇注料因基质和骨料相互之间具有较高的结合,性能最稳定^[2]。

超低水泥浇注料的主要特性是具有较高的高温使用性能。水泥加入量的减少降低了浇注料活性SiO₂与CA水泥的反应所性成的钙长石与铝方柱石等低熔物。

无水水泥浇注料采用非晶质可水化的Al₂O₃结合剂,避免了低水泥和超低水泥浇注料SiO₂与CA结合性成的钙长石与铝方柱石相在1380~1450℃范围有低熔物的生成。使浇注料具有更好的高温性能。同时,与铝酸钙水泥类似,这种可水化的Al₂O₃可通过水化提高强度。水玻璃结合的浇注料具有强度高、中温强度补降低,耐磨性和耐腐蚀性强等特点。适用于高温下易磨损和有酸碱腐蚀的钢包和热工设备。其使用温度为1200~1700℃,水玻璃性能一般为:模数2.0~3.0,密度1.35~1.40g/cm³,

促凝剂常用氟硅酸钠或硅酸盐水泥。采用硅酸盐水泥作促凝剂时,其用量一般为水玻璃加入量的8%~12%。

磷酸盐和磷酸结合浇注料具有耐磨性好,强度高、抗渣性好、热震稳定性好,使用温度比水玻璃结合浇注料高(1500~1800℃)等特点。主要用于热工窑炉的关键部位。

轻质浇注料具有容重小、热导率低和耐火性能与隔热性能好的特点,可直接用于与火焰接触的部位或隔热里衬,也可制成轻质隔热的承重构件。但一般不能使用在与高温液态金属和熔渣直接接触的部位。

自流浇注料具有能在自重作业下流动和铺展开并达到振动浇注料无法达到的部位。可泵送施工、降低工人劳动强度,减少施工噪音与污染。尤其适合薄壁或性状复杂无法振动施工成型的部位使用。影响自流浇注料性能的主要是所采用主要原料和超微分粒度与加入量及高效减水剂的合理使用。

2.2 可塑料

可塑料是以捣打、振动和挤压等方法施工的一种半固态的塑性耐火材料。可根据选择的主要耐火骨料、结合剂种类和硬化方式分类。一般由两种耐火原料构成。使用的主要骨料须具有良好的高温稳定性(如电熔或烧结刚玉和莫来石、烧结矾土与黏土熟料、碳化硅、红柱石、铬矿石等,配入的塑性材料主要以塑性黏土为主。为了减少材料的收缩,可适量加入氧化铝微粉部分代替塑性黏土或加入膨胀性材料如蓝晶石等。另外为了改善材料的塑性和高温性能,通常加入少量的添加剂(塑化剂、增强剂、保存剂和抑制剂等),如采用磷酸(盐)胶结时,可采用有机酸(草酸)、糊精等外加剂实现保存和增加塑性的作用增加塑性的外加剂还有木质磺酸盐、纸浆、糖浆等。当温度低于摄氏零度时,可塑料易冻结,须采取防冻措施,在选择高级黏土或加入合适的添加物可使收缩得到补偿,是许多应用领域采用的材料;黏土与硫酸盐结合可塑料价格便宜低温强度高,收缩稳定性好;磷酸盐结合可塑料是应用较广的塑性不定形材料其品种较多,如 $Al_2O_3-SiO_2$ 材料、氧化铬、碳化硅、碳或含量不同的各种耐火材料。含碳成分的可塑料具有抗熔融金属和渣的浸润性和侵蚀性能,碳化硅质可塑料导热性好,不被许多酸性和有色金属润湿。高铝质可塑料耐剥落性好,强度高。体积稳定性好,抗熔融渣及金属熔液侵蚀性高。氧化

铝-氧化铬可塑料具有良好的抗氧化铁渣和煤渣的侵蚀性能和抗酸性渣、中性渣侵蚀性能。

采用有机材料为结合剂(如糖浆、各种合成树脂及煤焦油等)结合的可塑料通常含碳或石墨,使用有机结合剂,在基质会产生碳结构,使材料具有一些特殊性能。

可塑料常用橡皮锤来捣打,施工层的厚度一般为35~40mm,并安放六边形网络状或S性的陶瓷或金属锚固件。如采用金属锚固件,可塑料应高出锚固件30~40mm。可塑料的生产配方特点是干燥困难。因此,为了缩短干燥过程,在施工体上每隔300mm左右扎一些3~5mm的排气孔,其深度为可塑料施工厚度的2/3左右,另外,不同结合系统的可塑料,其干燥加热制度不同,必须严格控制干燥制度,以避免出现裂纹和剥落。

大型高炉出铁口用炮泥是以电熔刚玉、烧结矾土等耐火原料与含碳材料并添加碳化硅、氮化硅或氮化硅铁和金属粉等添加剂,采用煤焦油或有机合成树脂等有机结合剂制成的具有特殊性能的可塑料,每次出铁完毕用液压泥炮机将炮泥打入使其关闭,防止铁水和熔渣流出,其特点是在泥炮打出时具有一定塑性并顺利打入铁口,具有一定的抗机械和化学损坏的能力以避免出铁口穿漏、出铁前容易钻孔、抗快速冲蚀能力强以保证出铁口的尺寸不会随铁水的流动冲刷与侵蚀变大,使铁水和熔渣的流动平稳、顺畅。

2.3 捣打料

捣打料与可塑料是以低水泥和超低水泥浇注料推广应用之前广泛应用的 不定形耐火材料,其中大多数捣打料是颗粒状半干料,碱性捣打料一般为干式致密料,通过捣打的方法施工使捣打料结合在一起。其特点是施工快、可在较高的温度下施工,烘干速度快,配料中中间尺寸颗粒分布较多使其靠机械外力达到颗粒的紧密堆积。

捣打料由耐火骨料和黏土制成半可塑的混合物所选用的原料和结合剂种类较多,如高铝质材料、碱性材料和碳化硅及尖晶石材料。无机结合剂如黏土、磷酸或磷酸盐、硫酸盐、铬酸盐和铬酸、铝溶液和硅溶胶及常用于干式捣打料的硼酸盐及硼酸。有机结合剂如羧甲基纤维素、木质磺酸盐、糖蜜、树脂、乙二醇、煤焦油及沥青等。含铝较高的高铝质捣打料具有高温线收缩小和抗剥落性好等特点,常用于钢铁和有色工业的电炉、感应炉烧咀和钢包等。 Al_2O_3

-SiC 捣打料具有优良抗金属液渗透性,常用于钢铁冶金及有色(炼铜等)的感应炉内衬, Al_2O_3 -SiC-C 捣打料常用于炼铁及电炉出钢槽与修衬,其中高石墨含量捣打料具有良好的不润湿性,常用于渣线及金属线部位。镁质碱性干式捣打料通过加入低温烧结剂常用于电炉炉底及铁合金无芯感应炉炉衬,另外熔融镁铬质捣打料具有在各种高温下较好的密度与强度及抗侵蚀性等,适用于脱气装置的内衬与非常苛刻条件下使用。铬英石气硬性铬密度捣打料还可用于玻璃窑。磷酸盐结合的高铝质及铝铬质捣打料在高温下由较高的强度及优良的抗酸性侵蚀性和粉煤灰的中性渣的侵蚀性能。铬酸和铬酸盐结合的捣打料具有高温强度、热震稳定性好和抗各组渣的侵蚀性等特点。铬酸和铬酸盐基材料普遍为气硬性和热硬性结合,应用广泛,但应严格控制干燥和加热过程,以免因表面抑制水蒸气的排出产生层裂等,采用有机结合剂的含碳捣打料在高温下易发生氧化,使强度和抗渣性降低。而采用无毒性的硅胶结合的捣打料含碳材料高温下在碳质材料表面性成保护层,并保持较高的强度。

2.4 喷补料

喷补料是以压缩空气输送,在气动喷枪的喷嘴处加入水施工的粒状混合料(干式混合料)。以高速、高压把材料在大修或全部更换之前的连续操作过程中,在不停炉或少停炉的情况下基本的成形均匀致密的炉衬,其特点是快速施工,减少停炉时间。

喷补料用结合剂根据使用场合不同可分为气硬性。常用的结合剂由黏土、无水硅酸盐、硅溶胶、各种无水磷酸盐、铝酸钙水泥和有机化合物(如糖浆、木质素磺酸盐、合成树脂)等。黏土质喷补料可用铝酸钙水泥为结合剂,常用于加热炉、烟道及锅炉、焚烧炉等,以纯铝酸钙结合的高铝质喷补料具有良好的抗渣性,使用温度大 $1650\text{ }^\circ\text{C}$,用铝酸钙水泥或磷酸盐结合的碳化硅质喷补料具有较高的耐磨性与导热性,可用于发电炉窑,以纯铝酸钙结合的 Al_2O_3 -SiC-C 质喷补料主要用于高炉出铁沟等,以硅酸盐、磷酸盐和铬酸盐结合的镁质喷补料常用于转炉、电炉及氩氧脱碳炉衬的喷补。

2.5 涂抹料与涂料

涂抹料既可用于使用温度较低、构造复杂和衬体较薄的部位,也可用于使用温度较高或由特殊要求条件下的部位作内衬,以保护原来的衬体如炼钢用出钢槽与中间包等采用涂抹料或喷涂料取得了较

好使用效果。喷涂料既可机械喷涂,也可人工涂抹。但必须具有在施工时良好的涂抹性和内衬的附着性,烘烤与使用过程中不开裂和剥落,抗冲刷性与抗侵蚀性好、用后涂抹层易清除等特点。

耐火涂料一般为悬浮于液体介质中颗粒微细,并具有凝结核和干燥后形成连续的致密层,呈浆状的材料,通过喷涂或涂抹法将气涂在施工面上,,而形成覆盖在工作层上很薄的涂层,根据气不同的使用条件,耐火涂料可用于两种耐火材料之间的分隔层,隔开的两层内衬能随着温度的变化独立发挥作用;涂在内衬表面用作工作层,防止主衬体暴露在工作条件下;用作隔热毯或隔热模块的防渗材料,以阻止炉气进入隔热层降低隔热效果及腐蚀性气体的侵蚀;用作含毯材料的防氧化层;防止气体泄露的致密层(如焦炉顶有害气体的排放)。

2.6 干式料

干式料是由耐火骨料、粉料和烧结剂或少量外加剂组成的,不需加入水或其它液体结合剂,采用振动方法施工成致密均匀的整体不定形耐火材料,其特点是施工简单,施工后不需烘烤即可快速升温待工作层烧结后投入使用。在材料加入少量的的低熔点物质烧结剂,约在 $400\sim 600\text{ }^\circ\text{C}$ 形成初始结合,高于 $1200\sim 1300\text{ }^\circ\text{C}$ 形成陶瓷结合,由于干式料中不含液体成分,颗粒之间的粒度分布与紧密堆积是获得良好使用性能的关键,烧结剂的种类及加入量是决定产生结合的温度与起始温度的主要因素。所选用的烧结剂必须在所设定的温度下开始烧结,并具有适合使用要求的强度,且不显著降低材料的耐火性能和不污染环境,同时使烧结体无严重开裂、鼓胀与收缩。作为热固性结合剂和陶瓷烧结剂使用的主要由热固性树脂、硼酸或碱金属硼酸盐、碱金属硅酸盐、碱金属磷酸盐。另外,黏土也可提高基质的强度,某些氧化剂与金属粉(如硅粉与铝粉)一起被用作低温核中温烧结剂可形成氧化物成为良好的结合介质。

干式料种类较多,按材质分主要由酸性(硅质、铬英石)、中性(刚玉质、高铝质)、碱性(镁质、镁钙质、镁铝质)和刚玉碳化硅质等。根据使用条件选择。如炼钢中间包常采用碱性(镁质、镁钙质),电炉底可采用镁钙铁砂配制的镁钙铁质,浇注球墨铸铁管件的感应炉常用硅质,浇注合金刚的感应炉常用铝镁质,有色冶炼感应炉常用酸性或中性材料,铝电解槽底常用酸性材料。

干式料一般采用直接振动或间接振动现场施工,直接振动法是用振动器直接振动耐火材料,但施工中窑避免层与层之间的分层现象,间接振动法是用固定在木模或外模上的振荡器通过模板传递给振动料,从而是器致密化。中间包干式碱性料常采用间接振动法施工,而电炉底、感应炉和铝电解槽底常

用直接振动法施工。

3 不定形耐火材料常用结合剂

不定形耐火材料用结合剂的性能直接影响其常温、中温、高温性能,常用结合剂见表1和表2。

表1 不定形耐火材料常用结合剂

类别	类型	名称
无机物	水泥类	高铝水泥、氧化铝水泥、 ρ 氧化铝
	硅酸盐	硅酸钠(水玻璃)、硅酸钾、硅酸乙脂
	磷酸盐	磷酸、磷酸二氢铝磷酸铝、磷酸镁、聚磷酸钠
	硫酸盐	硫酸铝、硫酸镁
	氯化物	氯化镁、聚合氯化铝
	硼酸盐	硼酸、硼砂、硼酸胶
	铝酸盐	铝酸钠、铝酸钙
	溶胶	硅溶胶、铝溶胶
有机物	天然料	软质黏土、氧化铝着微粉($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$)
	树脂	酚醛树脂、聚丙烯
	天然粘剂	糊精、淀粉、阿拉伯胶、糖蜜
	活化剂	羧甲基纤维素、聚乙烯醇、木质素磺酸盐、聚丙烯酸
	石油煤分馏物	焦油沥青、葱油沥青

表2 不同施工方法常用结合剂

类型	结合方式	实例
浇注料	水合结合	CA 水泥、水合 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{MgO}$
	化学结合	H_3PO_4 或 $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4) + \text{CA}、\text{Na}_2\text{O} \cdot n\text{SiO}_2 + \text{Na}_2\text{SiF}_6、\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{CA}$
	凝聚结合	黏土、 SiO_2 微粉、 Al_2O_3 微粉 SiO_2 溶胶、 Al_2O_3 溶胶
可塑料 捣打料	化学结合	H_3PO_4 或 $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4) + \text{CA}/\text{Na}_2\text{O} \cdot n\text{SiO}_2 + \text{Na}_2\text{SiF}_6、\text{MgCl}_2、$ 六偏磷酸钠
	粘着结合	树脂、沥青、纸浆废液、羧甲基纤维素、糊精
	凝聚结合	黏土、 SiO_2 微粉、 SiO_2 溶胶、 Al_2O_3 溶胶
涂料	化学结合	H_3PO_4 或 $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4) + \text{CA}、\text{Na}_2\text{O} \cdot n\text{SiO}_2 + \text{Na}_2\text{SiF}_6、\text{MgCl}_2、$ 六偏磷酸钠
	粘着结合	树脂、沥青、纸浆废液、羧甲基纤维素、糊精
	凝聚结合	黏土、 SiO_2 微粉、 SiO_2 溶胶、 Al_2O_3 溶胶
喷涂料	水合结合	CA + 促凝剂
	化学结合	$\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)、\text{Na}_2\text{O} \cdot n\text{SiO}_2、$ 三聚磷酸钠、六偏磷酸钠
	粘着结合	树脂、沥青
干式料	陶瓷结合	$\text{B}_2\text{O}_3、\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 7\text{H}_2\text{O}、$ 硼玻璃、钠玻璃
	化学结合	酚醛树脂、固体水玻璃、固体磷酸盐

4 结论

(1)包钢用不定性耐火材料种类主要有耐火浇注料、可塑料。捣打料、干式料、喷补料、投射(补)料、涂抹(喷涂)料、压入料、耐火泥浆和预制件等。

(2)包钢用不定性耐火材料因具有不需高温烧成与系统节能、生产工艺简单与制造成本低、可任意造型与施工效率高、衬体整体性好及使用寿命长等

特点,在包钢各种冶炼容器及热工窑炉中应用比例日益增大。

参 考 文 献

- [1] 曹玉红. 冶金工艺用不定形耐火材料[J]. 耐火与石灰, 2010, (1): 30-34.
- [2] 宋希文. 耐火材料工艺学[M]. 北京: 化学工业出版社, 2008.