

# 掺铬铁渣的铝镁系浇注料的制备与性能研究

张韶华<sup>1)</sup> 刘来宝<sup>1)</sup> 谭克锋<sup>1)</sup> 张登科<sup>2)</sup> 唐凯靖<sup>1)</sup>

1) 西南科技大学 材料科学与工程学院 四川绵阳 621010

2) 四川乐山鑫河电力综合开发有限公司 四川乐山 614700

**摘要:** 为了综合利用生产高碳铬铁合金时产生的铬铁废渣,采用 50% (w) 的电熔镁砂颗粒、41% (w) 的电熔镁砂粉 + 铬铁渣粉、5% (w) 的高铝水泥、4% (w) 的硅微粉制备了掺加铬铁渣的铝镁系浇注料,并研究了掺加不同量铬铁渣粉(镁砂粉与铬铁渣粉的质量比分别为 0:10、1:10、2:10 和 3:10) 的该浇注料经 1 200 °C 3 h 烧后的线变化率、体积密度、显气孔率、常温抗折强度、常温耐压强度、抗热震性和抗渣性。结果表明:掺加 41% (w) 铬铁渣的铝镁系浇注料经 1 200 °C 3 h 烧后的综合性能最佳,其常温耐压强度可达 55 MPa,抗热震性和抗渣性良好。

**关键词:** 铬铁渣; 铝镁系浇注料; 性能; 抗热震性; 抗渣性

中图分类号: TQ175

文献标识码: A

文章编号: 1001-1935(2014)06-0436-03

DOI: 10.3969/j.issn.1001-1935.2014.06.010

高碳铬铁合金渣(以下简称铬铁渣)是埋弧电炉还原法生产高碳铬铁合金时产生的,主要由镁橄榄石、镁铝尖晶石、未反应的铬铁矿和极少量的顽辉石等组成<sup>[1]</sup>。埋弧电炉还原法每生产 1 t 高碳铬铁会产生 0.8 ~ 1.5 t 铬铁渣。大量排放的铬铁渣既占用土地,又污染环境。虽然铬铁渣的处理方法较多,但由于存在设备耗资大、吃渣量少、市场推广难、附加值低等问题,未从根本上解决铬铁渣大量堆放的问题<sup>[2-5]</sup>。

本工作中,以电熔镁砂、高铝水泥、硅微粉、铬铁渣细粉为主要原料,试验制备了掺加不同量铬铁渣的铝镁系浇注料,考察了浇注料的加热永久线变化率、体积密度、显气孔率、常温抗折强度、常温耐压强度、抗热震性和抗渣性等性能,旨在探索铬铁渣在耐火材料领域的应用。

## 1 试验

### 1.1 原料

试验用铬铁渣来自四川乐山鑫河电力综合开发有限公司,其化学组成(w)为: SiO<sub>2</sub> 35.54%, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 23.88%, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 5.95%, CaO 0.33%, MgO 25.43%, SO<sub>3</sub> 0.069%, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 0.024%, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 7.64%; 其物相组

成以镁橄榄石和镁铝尖晶石为主(见图 1 中的 XRD 图谱)。铬铁渣经破碎、粉磨制成 ≤ 0.074 mm 的粉体备用。

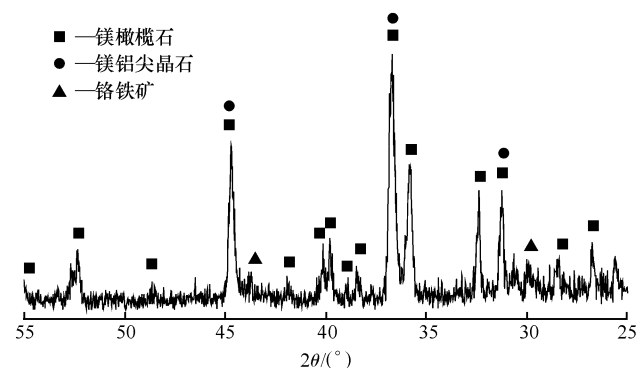


图 1 铬铁渣的 XRD 图谱  
Fig. 1 XRD pattern of ferrochrome slag

试验用其他主要原料有电熔镁砂颗粒(粒度分别为 3 ~ 5、1 ~ 3 和 ≤ 1 mm)和细粉(粒度 ≤ 0.075 mm)、高铝水泥 CA70(比表面积 ≥ 300 m<sup>2</sup> · kg<sup>-1</sup>)、硅微粉和聚羧酸系高效减水剂。

\* 四川省教育厅项目(10zd1104); 西南科技大学研究生创新基金资助(14yexj0007)。

张韶华:女,1990年生,硕士研究生。

E-mail: 1039942611@qq.com

指导老师:刘来宝,男,1978年生,硕士,讲师。

E-mail: liulaibao@swust.edu.cn

收稿日期:2013-12-01

编辑:黄卫国

### 1.2 试样制备

通过多次前期试验,设计试验浇注料的配比( $w$ )为:电熔镁砂颗粒料 50%、高铝水泥 5%、硅微粉 4%、镁砂细粉和铬铁渣细粉合计 41%,其中镁砂细粉与铬铁渣细粉的质量比分别设计为 0:10、1:10、2:10 和 3:10,对应的试样分别标记为  $F_1$ 、 $F_2$ 、 $F_3$  和  $F_4$ 。

按设计配比配料,将高铝水泥、铬铁渣粉、镁砂粉和硅微粉等粉料预拌均匀,外掺适量减水剂和 8.5% 质量分数的水,先慢搅 30 s,再快搅 120 s,然后加入颗粒料搅拌均匀,振动浇注成 160 mm × 40 mm × 40 mm 和 70 mm × 70 mm × 70 mm 两种尺寸的试样,养护 1 d 后脱模,脱模后标养 2 d(温度(20 ± 1) °C,相对湿度(90 ± 1) %),在鼓风烘箱中于(110 ± 5) °C 烘烤 24 h。在烘干后 70 mm × 70 mm × 70 mm 试样中心钻出  $\phi$ 45 mm × 35 mm 的盲孔,作为抗渣试验用坩埚试样;烘干后 160 mm × 40 mm × 40 mm 试样在 1 200 °C 保温 3 h 煅烧。

### 1.3 性能检测

检测 1 200 °C 烧后试样的体积密度和显气孔率(GB/T 2997—2000)、常温抗折强度(GB/T 3001—2000)、常温耐压强度(GB/T 5072—2004)、抗热震性(GB/T 17617—1998, 1 100 °C 水冷)。

抗渣试验采用静态坩埚法。试验用渣根据某炼钢厂方坯连铸钢包渣的化学组成用化学纯试剂配制而成,配制渣的化学组成( $w$ )为: SiO<sub>2</sub> 47.9%、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 13.2%、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 13.6%、CaO 9.6%、MgO 6.3%、R<sub>2</sub>O 2.6%。在坩埚孔内装入约 40 g 渣,以 5 °C · min<sup>-1</sup> 的速度升温至 1 200 °C,保温 3 h 后自然冷却,沿坩埚孔轴线对称切开,测量渣的侵蚀、渗透深度,并对其剖面进行 SEM-EDS 分析。

## 2 结果与讨论

### 2.1 试样的物理性能

1 200 °C 保温 3 h 烧后试样的线变化率、常温耐压强度、常温抗折强度、体积密度和显气孔率等物理性能如表 1 所示。

表 1 1 200 °C 烧后试样的物理性能  
Table 1 Physical properties of specimens fired at 1 200 °C

项 目	$F_1$	$F_2$	$F_3$	$F_4$
烧后线变化率/%	0.47	0.49	0.50	0.34
常温耐压强度/MPa	55.1	50.5	48.2	49.6
常温抗折强度/MPa	9.5	8.9	8.1	7.5
体积密度/(g · cm <sup>-3</sup> )	2.45	2.49	2.50	2.44
显气孔率/%	25.3	24.1	23.9	26.3

由表 1 可以看出:烧后试样均表现为膨胀,这是因为铝酸盐水泥的加入使试样在煅烧过程中有 CA<sub>2</sub> 和 CA<sub>6</sub> 生成,并且铬铁渣细粉与镁砂细粉发生固相反应生成尖晶石,但各试样的膨胀率均未超过 0.5%;烧后强度以试样  $F_1$  的为最高,但致密度以试样  $F_3$  的为最大。

考虑试样的综合性能及铬铁渣的利用率,认为添加 41% ( $w$ ) 铬铁渣的配比  $F_1$  较佳。

### 2.2 试样的抗热震性

试样  $F_1$  和  $F_3$  在 1 100 °C 水淬循环 10 次后的照片见图 2。可以看出:试样  $F_1$  表面只有一些细小的裂纹,而试样  $F_3$  已被裂缝贯穿,并且出现剥落现象,表明试样  $F_1$  的抗热震性比较好。

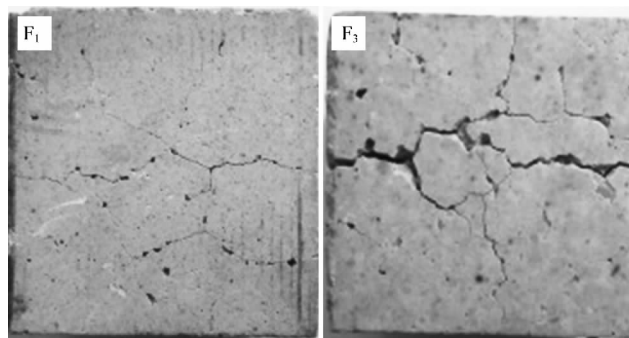


图 2 热震 10 次后试样  $F_1$  和  $F_3$  的照片  
Fig. 2 Photographs of specimens  $F_1$  and  $F_3$  after 10 thermal shock cycles

### 2.3 试样的抗渣性能

#### 2.3.1 宏观分析

抗渣试验后试样  $F_1$  和  $F_3$  的剖面照片见图 3,渣对试样的侵蚀深度和渗透深度如表 2 所示。可以看出:二者均表现出较好的抗渣性能,但试样  $F_1$  的抗渣性能略好于试样  $F_3$  的。

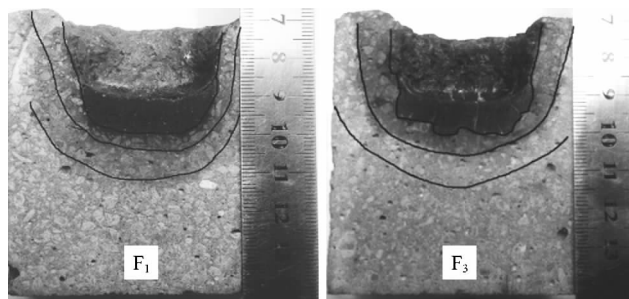


图 3 抗渣试验后试样  $F_1$  和  $F_3$  的剖面照片  
Fig. 3 Section of specimens  $F_1$  and  $F_3$  after slag resistance test

表 2 渣对试样的侵蚀深度和渗透深度  
Table 2 Erosion depth and penetration depth of slag

试样	侵蚀层厚度/mm	渗透层厚度/mm	侵蚀面平整度
$F_1$	5	8	平滑整齐
$F_3$	7	10	凹凸不平

## 2.3.2 微观分析

从烧后试样  $F_1$  和  $F_3$  的 SEM 照片(见图4)可以看出:试样孔洞较多,结构疏松,这为熔渣的渗入提供

了通道。而从试样  $F_1$  和  $F_3$  抗渣试验后的 SEM 照片(见图5)中也可以看出,由于熔渣的渗入,试样结构趋于致密。

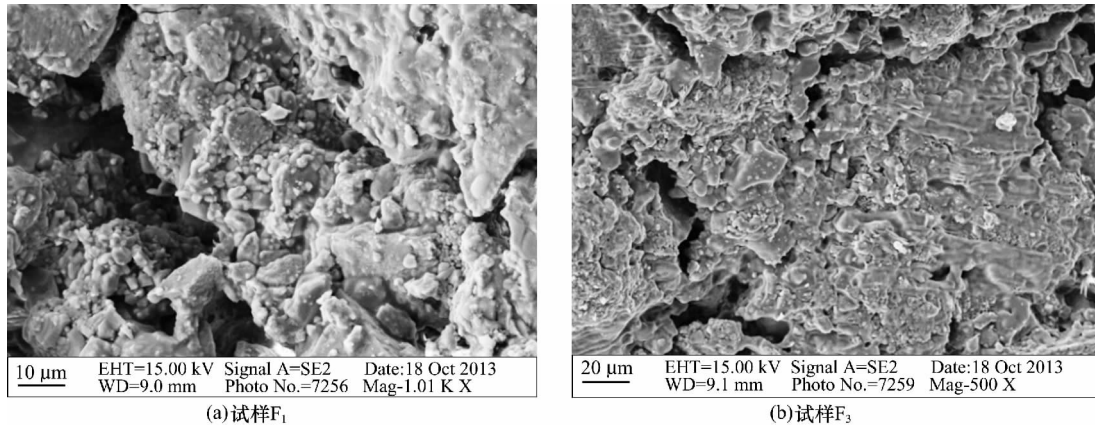


图4 烧后试样  $F_1$  和  $F_3$  的 SEM 照片  
Fig.4 SEM photographs of fired specimens  $F_1$  and  $F_3$

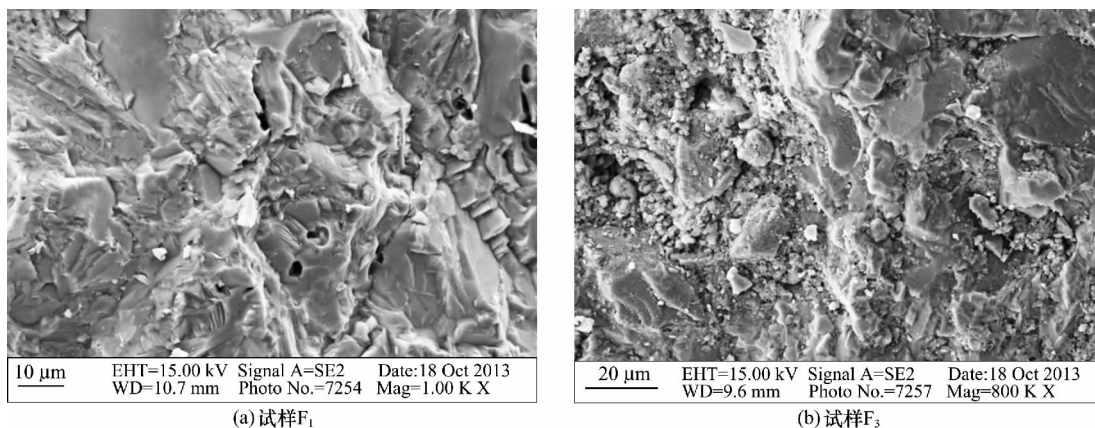


图5 抗渣试验后试样  $F_1$  和  $F_3$  的 SEM 照片  
Fig.5 SEM photographs of specimens  $F_1$  and  $F_3$  after slag resistance test

表3为渣蚀后试样距渣面不同距离处的EDS分析结果。从表3中可以看出:距渣面越近,试样  $F_1$  中  $\text{CaO}$ 、 $\text{SiO}_2$  和  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  含量越高,而  $\text{MgO}$  和  $\text{Al}_2\text{O}_3$  含量越低。这是由于含有较多  $\text{CaO}$ 、 $\text{SiO}_2$  和  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  的熔渣不断向试样内部迁移,而试样中的  $\text{MgO}$  和  $\text{Al}_2\text{O}_3$  则不断向熔渣中迁移所致<sup>[6]</sup>。

表3 抗渣试验后试样距渣面不同距离处的EDS分析结果  
Table 3 EDS analysis results of different parts of specimens after slag resistance test

试样	距渣面 距离/mm	$w/\%$						
		$\text{SiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{CaO}$	$\text{MgO}$	$\text{Na}_2\text{O}$	$\text{Cr}_2\text{O}_3$
$F_1$	原质层	22.84	51.04	18.71	1.97	23.13	—	13.68
	5	19.01	55.95	47.25	3.81	19.12	1.36	14.09
	4	44.21	24.74	14.91	6.17	4.88	4.75	—
	3	57.11	27.31	23.88	8.88	5.98	4.66	—
	2	60.41	28.45	30.63	10.01	4.60	—	—
$F_3$	原质层	25.71	31.13	20.20	5.95	35.1	—	7.16
	5	41.46	4.65	9.8	—	48.48	—	4.91
	4	24.54	4.27	2.09	0.42	35.52	—	1.81
	3	16.61	5.52	—	6.58	12.88	8.61	—
	2	33.08	32.22	3.46	5.67	—	5.67	—

## 3 结论

制备的掺加铬铁渣的铝镁系浇注料对铬铁渣的利用率可高达41% ( $w$ ),此时浇注料经1200℃3h烧后的综合性能也最佳,常温抗压强度可达55MPa,抗热震性和抗渣性良好。

## 参考文献

- [1] Panda C R, Mishra K K, Panda K C *et al.* Environmental and technical assessment of ferrochrome slag as concrete aggregate material [J]. Construc Buildg Mater 2013, 49(4): 262-271.
- [2] 张放荣. 铬渣综合利用制水泥[J]. 无机盐工业, 1998, 30(4): 34-35.
- [3] 欧阳峰, 李刚, 付永胜, 等. 用铬渣作水泥矿化剂[J]. 化工环保, 2001, 21(4): 221-223.
- [4] 李有光, 龚七一, 秦德酬, 等. 利用铬渣制造微晶玻璃建筑装饰板[J]. 环境科学, 1994, 15(6): 41-42.
- [5] 刘世明. 铬铁渣综合利用初探[J]. 铁合金, 2003(3): 35-37.
- [6] 王龙光, 李红霞, 徐延庆, 等. 铬镍耐火材料在真空条件下的抗渣性[J]. 耐火材料, 2006, 40(5): 324-328.

(下转442页)

构越不完整,孔壁的致密程度越低,试样 85MA 尤其明显。

(4) 综合考虑料浆性能和烧后试样的性能,富铝适度( $\text{Al}_2\text{O}_3$  质量分数 76% ~ 80%) 的尖晶石原料较适宜采用本工艺来制备尖晶石隔热材料。

#### 参考文献

- [1] Ueno S, Akatso T, Nakajima H. Fabrication of porous magnesium spinel with directional pores by unidirectional solidification [J]. *Ceram Int* 2009, 35(6): 2469 - 2473.
- [2] 孙丽枫, 于景坤. 添加轻烧氧化镁对镁铝尖晶石轻质耐火材料烧结性能的影响 [J]. *材料与冶金学报* 2004, 3(2): 121 - 123.
- [3] Yan Wen, Li Nan. High-strength light-weight spinel refractories [J]. *Am Ceram Soc Bull* 2005, 84(4): 9201 - 9203.
- [4] 吴朝齐, 徐庭, 戴若冰, 等. 发泡法制备镁铝尖晶石轻质骨料 [J]. *玻璃与搪瓷* 2012, 40(3): 1 - 6.
- [5] 李晓星, 李远兵, 杨传柱, 等. 电熔镁砂加入量对刚玉-尖晶石轻质隔热材料性能的影响 [J]. *耐火材料* 2012, 46(3): 179 - 181.
- [6] Feng Zhiyuan, Shi Gan, Zhang Wei *et al.* Preparation of light-weight spinel refractory by foaming-gel process [J]. *China's Refract* 2013, 22(4): 28 - 32.
- [7] Zhang Wei, Shi Gan, Feng Zhiyuan. Sintering performance of  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  spinel with various  $\text{Al}_2\text{O}_3$  content [J]. *Mater Sci Forum* 2013, 745 - 746: 605 - 609.
- [8] 李红霞. 耐火材料手册 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 2007: 582.

Influences of spinel chemical compositions on properties of spinel insulating materials/Feng Zhiyuan, Shi Gan, Zhang Wei//*Naihuo Cailiao*. -2014, 48(6): 439

Abstract: Magnesium aluminate spinel insulating materials were prepared by foaming process using magnesium aluminate spinel powders 71MA (mass ratio of  $\text{Al}_2\text{O}_3$ : $\text{MgO}$  = 2.554), 78MA (mass ratio of  $\text{Al}_2\text{O}_3$ : $\text{MgO}$  = 3.644) and 85MA (mass ratio of  $\text{Al}_2\text{O}_3$ : $\text{MgO}$  = 5.823) as starting materials, aluminium polychlorid and magnesia as gel system. Properties of the slurries, properties and microstructure of the developed insulating materials were researched. The results show that: (1) with stirring time prolonging, the viscosity of 71MA slurry increases, but that of 78MA or 85MA slurry decreases; (2) with  $\text{Al}_2\text{O}_3$  content in spinel increasing, the apparent porosity of the developed insulating materials after fired at 1700 °C increases gradually, the bulk density, the cold crushing strength and the cold modulus of rupture decrease, the linear shrinkage rate decreases gradually, the pores become imperfect and the pore walls become loose; (3) taking the properties of slurries and the fired insulating materials into consideration, the  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -rich spinel with suitable  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (76 mass% - 80 mass%) is appropriate to prepare spinel insulating materials using this process.

Key words: magnesium aluminate spinel; composition; foaming process; insulating material

First author's address: The State Key Laboratory of Advanced Refractories, Sinosteel Luoyang Institute of Refractories Research Co., Ltd., Luoyang 471039, Henan, China

(上接 438 页)

Preparation and properties of alumina-magnesia castables doped with ferrochrome slag/Zhang Shaohua, Liu Laibao, Tan Kefeng, Zhang Dengke, Tang Kaijing//*Naihuo Cailiao*. -2014, 48(6): 436

Abstract: Alumina-magnesia castables were prepared based on the formulation of 50% fused magnesite particles, 41% fused magnesite powders + ferrochrome slag, 5% high-alumina cement, and 4% microsilica powders in mass to further utilize the ferrochrome waste slag producing during the high carbon ferrochrome production. The influence of ferrochrome slag addition (the mass ratios of fused magnesite powders to ferrochrome slag were 0:10, 1:10, 2:10 and 3:10, respectively) on permanent linear change on heating, bulk density, apparent porosity, cold modulus of rupture, cold crushing strength, thermal shock resistance and slag resistance of castables fired at 1200 °C for 3 h were investigated. The results show that: the alumina-magnesia castable doped with 41% ferrochrome slag fired at 1200 °C for 3 h has the best properties: 55 MPa of cold crushing strength, and excellent thermal shock resistance and slag resistance.

Key words: ferrochrome slag; alumina-magnesia castables; properties; thermal shock resistance; slag resistance

First author's address: School of Materials Science and Technology, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, Sichuan, China