

碱性耐火砖的技术进展及其无铬化过程

武晓萍, 陈友德

(天津水泥工业设计研究院有限公司, 天津 300400)

中图分类号: TQ175.71

文献标识码: B

文章编号: 1671-8321 (2013) 09-0060-04

分解窑在煨烧熟料的过程中, 从上过渡带后端开始, 窑料大量出现熔体(液相), 窑料中的一些成份在熔体内通过煨烧生成熟料, 直至出窑。在此范围内, 只有承受高温的碱性耐火砖(下简称碱性砖)能满足其工艺性能需求。碱性砖的砌筑长度约为窑径的6~10倍, 是窑内衬砖损坏最为严重的部位, 使用的好坏直接影响窑的运转率, 碱性砖的产品性能和技术进展一直是业内关注的重点。近年来, 随着人们对环境的重视, 碱性砖中的镁铬砖所造成的六价铬污染也引起了重视, 本文就碱性砖技术进展及其无铬化进程作简单介绍。

1 碱性砖性能

预分解窑内碱性砖承受热、化学、机械应力, 其性能必须能抵抗上述应力的侵蚀。

1.1 高温性能

碱性砖的特性是要抗高温, 而高温熔融点的金属氧化物主要有MgO: 2 852、ZrO₂: 2 715、CaO: 2 614、Cr₂O₃: 2 266、Al₂O₃: 2 072, 由上述氧化物结合生成的碱性砖, 用于预分解窑的常规产品: 以MgO和Cr₂O₃结合的直接结合镁铬砖(简称直镁砖)、以MgO、Al₂O₃结合的镁铝尖晶石砖(或称尖晶石镁砖)、以MgO和ZrO₂结合的镁锆砖, 以CaO为主的白云石砖以及其他一些品种的碱性砖。

1.2 化学性能

碱性砖承受窑内高温窑料和烟气中的碱硫化合物的化学侵蚀, 情况如下:

(1) 碱侵蚀。

碱盐气体存于氧化气氛的窑内, 侵蚀镁铬砖, 使Cr₂O₃挥发, 在镁铬砖的热面, 砖体结构发脆损坏, 而在976~1 071的冷面, 黄色的碱铬盐沉积使砖体的物理性能发生变化, 严重时造成砖体损坏。

一般说来, 镁铝尖晶石抗碱侵蚀远远高于铬, 但在

高含量的过剩碱作用下, 碱与镁铝尖晶石也起作用, 生成碱铝化合物和MgO, 损坏衬砖。

在还原气氛下, 烧结镁颗粒和铬矿石内的氧化铁(MgFe₂O₄和Ca₂FeO₅)还原成FeO, 嵌入MgO晶格内, 生成混合体使火砖颜色漂白和发亮, 其结果使方镁石晶格出现空穴, 连接变弱, 此时, 晶格极易遭受化学侵蚀。还原又称为碳剥落, 其过程是当碳微粉沉积在衬砖表面, 和镁砖内的氧化铁产生还原作用, 生成新的矿物使结构损坏, 造成砖体剥落。

合成烧结氧化镁制成的高等级尖晶石镁砖, 对还原气氛特别敏感。

在煨烧工业废燃料时, 因燃料及颗粒大小的影响, 在煨烧过程中, 很易出现氧化还原(Redox)状况, 使耐火衬料内的成份频繁变化, 其体积也频繁地膨胀和收缩, 最终使砖体剥落损坏。

(2) 硫侵蚀。

氧化气氛时, 窑气内的游离SO₂、SO₃与C₂S中的CaO反应, 生成无水石膏CaSO₄(体积增加27.5%)。游离的SO₃与镁铬砖内作结合剂的C₂S及砖内的MgO等成分起化学反应, 生成的低熔相化合物, 渗透至耐火砖内, 一方面降低了砖体的耐火温度, 另一方面使砖体致密毁坏。

还原气氛时, 三价硫被还原成二价硫, 在砖的冷面, 生成FeS、KFe₂S₂和CaS。上述作用并不足以毁坏砖体, 但在氧化还原(Redox)状况下, 将出现下述反应。



在此过程中, 出现容积频繁变化, 最终使砖体损坏。

1.3 机械性能

预分解窑内碱性砖还需承受窑筒体椭圆度、回转窑轴线偏移、振动、窑头档砖圈、耐火砖热膨胀、插缝铁



板等产生的机械应力，必须具备较高的抗折和耐压强度等机械性能。

1.4 环保性能

碱性砖产品在生产过程中及残留砖处置时，必须满足国家有关部门所制定的环保要求。

2 碱性砖品种及发展历程

2.1 直接结合镁铬砖

镁铬砖出现在上世纪30年代，水泥窑上使用是从冶金工业平炉引进的，早期为硅酸盐结合镁铬砖（普镁铬），性能较差，主要用于传统的回转窑上。50年代初预热器窑出现时，窑的产量不高，窑径一般小于3.5m，热负荷不高，从过渡带到烧成带均使用普通镁铬砖，50年代中期开始，预热器窑的产量和规格迅速增加，窑径已超过4.5m，普通镁铬砖难于满足技术发展的需求，出现了直接结合镁铬砖。直镁砖初期的产品性能虽然不够完善，但和普通镁铬砖相比，具有较高的抗高温性能，抗高温的 SiO_2 熔融侵蚀和抗氧化还原（Redox）功能，同时具有较高的高温强度和抗机械应力，以及优异的挂窑皮性能，投入后大量用于预热器窑的过渡带和烧成带。60年代是预热器窑产量和窑径迅速增大的年代，窑径已接近6m，产量超过4000t/d，对耐火砖提出了更高的技术要求，促进了直镁砖技术性能逐步完善和发展，生产量迅速扩大。70年代预分解窑技术出现后，窑头燃料喷入量减少一倍以上，烧成带的热负荷较同一直径预热器窑低，直镁砖也适用预分解窑的需求。80年代起，一方面是预分解窑产量和窑径进一步扩大，另一方面是70年代的世界石油危机，促使原油价格急速上涨，灰份含量高的燃煤和硫含量高的石油焦逐步取代燃油。在耐火砖的使用过程中，发现原燃料中碱硫含量高的窑内，上下过渡带的直镁砖内 C_2S 和 MgO 受 SO_3 侵蚀，生成低熔融温度的过渡物及 CaSO_4 ，还带来体积膨胀损失，其使用较同一窑上烧成带使用的同品种的直镁砖寿命低。从80年代中期开始，在一些大型预分解窑上下过渡带开始使用抗碱硫侵蚀性强的镁铝尖晶石砖，至此，从50年代开始的直镁砖一统天下的局面开始打破。80年代后期，部分工业化国家提出了铬公害的问题并制定了一系列环保、卫生以及水泥有关成分等方面的规范，对水泥窑的镁铬砖的残砖和水泥厂排水以及水泥产品含铬量进行全面监控。

工业化国家和地区限制六价铬公害的措施，加速

了镁铬砖减铬化及碱性砖无铬化的过程，一方面镁铬砖内的含铬量逐步下降。从以往的9%以上，下降至5%以下，另一方面镁铬砖所占的比例逐年下降。进入21世纪，在一些工业化国家无铬化的碱性砖完全取代了镁铬砖，且技术性能优于镁铬砖，具体反映在预分解窑运转率进一步提高，砖耗进一步下降的发展趋势。

2.2 镁铝尖晶石砖

30年代初出现了有关尖晶石镁砖的专利，直至50年代才出现第一代尖晶石镁砖，主要用于钢铁工业。早期产品存在热应力敏感性强，抗盐蚀及 SiO_2 侵蚀能力不足，挂窑皮性能差等缺点，一直未能在水泥窑上应用。

由于铬公害以及燃煤燃烧和原料性能对衬砖的影响，出现了以预反应尖晶石砂和镁砂为基本原料制成的第二代尖晶石砖。具有比镁铬砖优良的热机械性能和抗热化学侵蚀能力，以及具有无铬化的特点，从80年代起，在预分解窑的上过渡带逐步取代镁铬砖。第二代尖晶石镁砖存在着挂窑皮性能差的主要缺点外，还存在着抗碱硫窑气渗透和抗熟料熔体渗透性能差，以及抗筒体变形所产生的机械应力差等缺点，难于在生产中大量推广。

随着窑的规格进一步增大和工业废物的大量应用，在90年代中期出现了性能优良的第三代尖晶石镁砖。具有较强的挂窑皮能力，抗碱硫侵蚀和熟料熔体侵蚀能力强，抗热震和窑体变形产生的机械应力强，抗热负荷强等一系列优点，其性能优于镁铬砖，不仅在上过渡带取代镁铬砖，而且在烧成带和下过渡带大量应用，已成为当今世界碱性砖技术发展的主流，随着产品价格的下降，其应用面将愈来愈广泛，第三代尖晶石镁砖主要有镁铝尖晶石砖，镁铁尖晶石砖，镁锰尖晶石砖等。

对于采用常规原燃料煅烧熟料，镁铝尖晶石砖性能改善的主要技术措施：采用晶格尺寸大的镁砂和氧化铁含量低的镁铝尖晶石，提高砖的抗化学侵蚀性能和抗氧化还原能力，用于水泥窑的下过渡带；采用特殊弹性技术制造的高弹性镁铝尖晶石砖，具有极强的抗筒体变形能力，适用于轮带部位和筒体易变形的上过渡带；

采用特殊弹性技术及尖晶石封闭结构和低氧化铁含量等有关技术制成的易挂窑皮的镁铝尖晶石砖，具有耐火度高，弹性结构良好，抗热-化学侵蚀性能好的优点，适用于烧成带和上过渡带；氧化镁颗粒内加入氧化铝和氧化锆，在耐火砖烧制的过程中，氧化镁与氧化铝生成镁铝尖晶石，氧化锆微粒在水泥熟料生产过程中，与

熟料中的CaO反应生成熔融温度较高的共熔体，阻止了氧化钙侵蚀镁铝尖晶石，减少了砖体的剥落，提高了耐火砖抗高温熟料的性能。

对于采用工业废料等替代原燃料，在镁铝尖晶石砖制造过程中，除了保持耐火度高，弹性结构良好，抗氧化还原性能强，以及抗热-化学侵蚀性能好的优点外，又进一步作出优化，以适应代用燃料带来的碱、硫等有害元素对耐火材料的侵蚀，主要措施：在原料中进一步减少易产生氧化还原的 Fe_2O_3 、 Mn_2O_3 等氧化物的含量，来增加抗氧化还原（Redox）的作用，同时减少碱硫化物与氧化物作用，生成对砖体结构有害的 KFeS_2 等化合物；减少原料中 Al_2O_3 的含量，增加不易氧化的高熔点金属氧化物，相应提高耐火度。

2.3 镁铁、镁锰尖晶石砖

镁铁尖晶石砖是90年代末出现的新品种，是由特殊弹性制造技术和二价的铁尖晶石制造而成的，在砖的热面生成一层粘性极高的极易挂窑皮的钙铁和钙铝铁化合物。

铁铝尖晶石制造的镁铁尖晶石砖在制造过程中，由于铁铝尖晶石和氧化镁膨胀率不一致，在冷却期间，尖晶石的收缩率比氧化镁低，在砖体内形成微裂纹和裂缝，相应增加了砖体的弹性，增大了抗机械应力。

镁铁尖晶石砖内的 Al_2O_3 含量比镁铝尖晶石低得多，减缓了熟料熔体和碱盐对砖体的侵蚀，此外，一些裂纹具有消纳碱化化合物的优点，因而抗熟料熔体和碱盐的侵蚀性强。

镁铁尖晶石砖除了具备白云石砖、镁铬砖优良的挂窑皮性能外，还具有较高的耐火度和较强的抗氧化还原作用及机械应力的功能，产品的机械和热化学性能有明显地改善。目前已广泛地用在烧成带和上过渡带，成为在常规原燃料生产线取代镁铬砖的一种新品种。

镁锰尖晶石砖的耐火度超过铁尖晶石砖，Mn离子的活性较高，在生产过程中晶体裂纹的性能超过铁尖晶石，且具更强的抗机械应力及碱硫侵蚀的功能，其性能已引起人们注意，具有发展趋势。

2.4 镁锆砖

镁锆砖的专利是70年代出现的，90年代才在预分解窑上应用。在生产过程中呈现的晶体裂纹的性能超过铁尖晶石，而具更强的抗碱硫热侵蚀强度和抗熟料熔体侵蚀的功能。

镁锆砖具有较高的耐火度，在热态和冷态条件下，

有较大的抗断裂强度，在一系列对比试验中，镁锆砖的抗 SO_3 、 CO_2 、碱硫等有害物的窑气侵蚀，抗熟料熔体侵蚀，抗氧化还原气氛作用及较高的抗压强度等，均具有明显的优点，产品出现后，普遍认为具有发展势头的无铬化产品。

镁锆砖的价格较高，影响了发展势头，目前只能利用镁锆砖优良的性能，用在工况条件苛刻的窑内。今后只有提高性能和在保持优良性能的前提下，降低生产成本，才能较为广泛地推广应用。

2.5 镁铁（亚铁）铝尖晶石砖

近年来，一种采用合成亚铁尖晶石作为弹性剂与含有氧化铁的烧结氧化镁作为原料，通过特殊的煅烧所制成的镁铁（亚铁）铝无铬耐火砖的性能引起人们关注。

镁铁（亚铁）铝尖晶石砖有优良的物理化学性能，主要有：

亚铁尖晶石作为弹性剂所制造的耐火砖、在 $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Fe}_2\text{O}_3$ 系统内的亚铁尖晶石的化学成分与镁铝尖晶石差别较大，而与铬矿石成分接近，在火砖生产过程中， Al_2O_3 和 MgO 或 $\text{FeO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 较易取代 Cr_2O_3 ，因而所制成的火砖不含 Cr_2O_3 。

熔融氧化镁和氧化铁、铁尖晶石与周边物质反应，局部形成不均匀的孔隙和微细结构，相应降低铁尖晶石抗熟料熔体的侵蚀，而亚铁尖晶石与镁铝尖晶石相似，不与周边物质反应，因而抗熟料熔体侵蚀。

镁铬砖内铬矿石易与窑料和窑气内碱化合物作用，生成脆性的铬碱化合物。按照碱坩埚试验对比，在1350℃工况下，以碳酸钾溶液作试验，其结果是铬矿石与碳酸钾生成铬酸盐，在坩埚底部发现大量痕迹，而亚铁尖晶石不与碳酸钾作用。

由亚铁尖晶石与含有氧化铁的烧结氧化镁制造的无铬耐火砖内，存在亚铁尖晶石、镁铁尖晶石和 C_2S 等易与窑料作用，生成粘性高的铁酸钙和铝酸钙化合物，提高了挂窑皮性能，超过尖晶石和镁铬砖。

粗颗粒晶体和亚铁尖晶石、尖晶石组成并通过特殊煅烧技术生产的镁铁铝尖晶石砖，具有优良的弹性和抗热震性能以及蠕变应力减少的特点，具有较好的热机械性能。

镁铁（亚铁）铝尖晶石砖因其优良的物理化学性能适用于上过渡带和主烧成带，以及遭受正常热化学应力侵蚀的下过渡带。广泛用于低品位原燃料及使用工业废物作代用燃料的大型预分解窑，发展势头良好。

2.6 白云石砖、镁白云石砖

白云石砖是50年代出现的，其原理是砖内含有大量的fCaO和熟料中的C₂S反应，生成C₃S为特征的稳定性窑皮，此外，还具有抗还原气氛，抗磨蚀等一系优点，在烧成带使用较为合适。

白云石砖在使用过程中，当窑皮不稳定时，白云石砖面暴露在带有腐蚀性的SO₂、CO₂、Cl₂等有害物的窑气和窑料内，此类挥发氧化物渗入砖内与氧化钙反应生成CaSO₄、Ca(OH)₂、CaCO₃等矿物，被渗透部分的耐火砖结构致密剥落损坏。

90年代预分解窑大量使用工业废物后，白云石砖所承受的各种应力相应增加，化学侵蚀的增强使砖体损坏更为严重，为适应此情况，白云石砖的性能近年来有较大的改进，加入1%~3%的ZrO₂颗粒，适当地降低显气孔率，以改善白云石砖抗热震性能差的缺点。为适应燃烧工业废料，出现了增镁锆低气孔率的白云石砖，不仅保持较好的挂窑皮性能，还具有较高的抗硫、氯等有害物侵蚀能力。但白云石砖内的fCaO易吸附水，砖体很易受潮损坏，储存、运输和施工必须采取特殊措施，一般说来，白云石砖宜用在生产稳定运转率高的窑上。

白云石砖出现后，其使用量占碱性砖总量的6%~8%左右。

镁白云石砖以优质镁白云砂为主要原料，加入适量的ZrO₂，在适宜的温度下高温烧成，由于砖内含有65%~75%的镁化镁，20%~30%的氧化钙，以及一定数量的ZrO₂，具有较强的抗热震能力及抗侵蚀能力，适宜于窑况苛刻的烧成带部位使用。是一种具有发展前途的无铬碱性砖。

3 碱性砖的技术发展趋势

21世纪以来，工业化国家大量将工业废物和劣质燃料作水泥生产的代用原燃料，窑内的有害元素化合物大量增加，热化学侵蚀对耐火砖的损坏也随之增加，化学应力损坏火砖，所占比例逐步增长至全部应力的60%以上。窑产量和窑直径及其规格的扩大，又增加了对衬砖的热机械应力。因此碱性砖的性能必须进一步提高，才能满足生产的需求。国外的一些耐火材料公司在碱性砖无铬化使用的基础上，相继开发出一系列抗热化学侵蚀且提高热、热机械性能的产品，主要技术措施：

(1) 新的弹性剂，提高抗硫碱熔融物对耐火砖的侵蚀。

(2) 降低孔隙率，相应减少熔融化合物对耐火砖的渗透和侵蚀。

(3) 增强抗结皮性能，减缓高温熟料熔融物对耐火砖的侵蚀。

(4) 在耐火砖表面浸渗高温化合物，阻止熔融物与耐火砖成分的接触。

(5) 开发新产品。

按照上述开发思路，近年来，相继出现了一些新的品种碱性耐火材料，主要有：增强抗重硫化物侵蚀的高比例镁铝尖晶石碱性砖、镁橄榄石(2MgO·SiO₂)碱性砖、抗高温熟料熔体侵蚀的镁铝铁尖晶石碱性砖等。尤其引人注意的是国外的一些耐火材料公司，为适应水泥市场需求，有针对性的开发价位低、性价比高的无铬化碱性耐火砖，已在市场广泛应用。限于篇幅，此处就不作介绍。

4 结束语

水泥预分解窑生产必须使用碱性耐火材料。碱性砖的技术性能的进展是随预分解窑生产技术的发展也随我国环境保护需求而发展。通过30余年的努力，我国水泥预分解窑熟料产能和产量现已达到世界总量的60%。在此过程中，我国的水泥碱性耐火砖得到全面提高，满足了生产的需求。随着低品位原燃料和代用原燃料的大量应用，以及环境保护的严格要求，碱性砖中目前用得较多的镁铬砖，势必退出市场，无铬化将进一步加速，这是我国水泥工业碱性砖未来发展的方向。

