

新型干法水泥窑用耐火材料的现状与发展

袁林 王杰曾

瑞泰科技股份有限公司 北京 100024

摘要 回顾了我国水泥工业的发展,讨论了新型干法水泥窑的方向,介绍了目前大型水泥回转窑实际使用的耐火材料,阐述了耐火材料合理配置及使用技术,展望了水泥工业用耐火材料的前景。

关键词 新型干法水泥窑,现状,发展

1 水泥工业的发展和方向

中国水泥工业增长很快。1978年,全国生产水泥仅0.65亿t,到1990年增长到2.1亿t,2000年又增长到6.0亿t,2005年增至10.7亿t,到2009年水泥又增至16.3亿t。据统计,2009年底,全国共有新型干法水泥生产线1113条,熟料产能9.6亿t,占水泥总量的76.9%。

2009年,水泥的投资额高达1700亿元,相当于“十五”期间的水泥投资总额,接近于“十一五”前三年的水泥投资总和。至2009年底,全国已有1113条新型干法水泥生产线,年设计熟料产能9.5859亿t,其中,日产 ≥ 5000 t的生产线设计水泥熟料产能占总新型干法水泥熟料产能的45.27%,新型干法水泥产量占水泥总产量的76.9%。

目前,新型干法水泥的生产能力严重过剩,水泥企业之间的竞争日趋激烈,开辟新的增长途径迫在眉睫。新型干法水泥煅烧技术的两个重要的方向是使用替代燃料和焚烧生活垃圾。20世纪90年代以来,发达国家就开始大规模使用替代燃料,其使用方式是将废料切碎,均匀加入分解炉中。1995年,德国水泥工业使用燃料的比例约为煤52%、褐煤36%、重油10%、天然气2%,也使用废轮胎、废橡胶、废塑料和低品位石油焦等替代燃料。水泥厂使用替代燃料减少了购买燃料的开支,也减少了资源消耗,给水泥厂带来一笔额外收入,同时也改善了环境。这一技术的继续发展,就是建立水泥制造-焚烧垃圾联合处理工艺。例如,日本将水泥窑和垃圾焚烧炉并联,在一座独立的焚烧炉中焚烧垃圾,将焚烧垃圾产生的烟气送入水泥窑的窑尾,并利用焚烧垃圾产生的废渣作混合材料:一方面,利用焚烧垃圾产生的热能生产水泥,降低了水泥制造的热耗;另一方面,利用水泥窑分解垃圾

焚烧炉烟气中残余的二噁英,避免了环境污染。

目前,我国主要采用填埋、堆肥和焚烧3种方法处理垃圾,其中,填埋、堆肥需大量占地,还污染周边环境。焚烧需要大量使用进口设备,造价极高,即便如此,还是难以烧尽二噁英。所以,水泥制造-垃圾焚烧联合工艺既解决了城市垃圾处理的问题,又减少了水泥生产的成本,降低了水泥制造的能耗,为水泥工业的可持续发展找到了出路,为我国水泥工业还有进一步的发展创造了条件。

2 水泥工业用耐火材料

2.1 碱性耐火材料

2.1.1 镁铬砖

镁铬砖是一种传统耐火材料。镁质耐火材料中, Cr_2O_3 能够促进直接结合和形成镁铬尖晶石,对提高耐火材料的高温性能、抗热震性、抗侵蚀性和挂窑皮性具有重要作用。但是,在高温、氧化性气氛和碱性环境下, Cr^{3+} 会转变为剧毒、致癌的 Cr^{6+} ,对生态环境造成极大危害。

为了减少镁铬砖中 Cr^{6+} 产生的公害,首先是使用低 Cr_2O_3 含量的镁铬砖,其次是减少镁铬砖的使用。表1示出了低铬镁铬砖与再结合镁铬砖的性能对比。低铬镁铬砖用高铁镁砂和铬铁矿制作。高温下,高铁镁砂中 Fe_2O_3 溶于方镁石;冷却过程中, $\text{MgO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ 从方镁石晶体中析出,形成散布于方镁石中小麻点状镁铁尖晶石。图1是典型低铬镁铬砖中高铁镁砂的扫描电子显微镜的背散射电子图像,其中的小亮点代表原子序数较高的镁铁尖晶石。从图1可知,镁铁尖

袁林,男,1962年生,教授级高级工程师。

E-mail: wuyuanlin@263.net

收稿日期:2010-02-03

编辑:周丽红

晶石的粒径在1~3 μm,又被方镁石晶体严实包裹。所以,氧化铁对耐火材料高温性能的影响较小。换句话说,低铬镁铬砖的工艺要点是用镁铁尖晶石替换一部分镁铬尖晶石,通过限制Fe₂O₃的有害作用,发挥Fe₂O₃和Cr₂O₃的有益作用。

表1 低铬镁铬砖与再结合镁铬砖的性能对比

项目	低铬镁铬砖	直接结合镁铬砖
体积密度/(g·cm ⁻³)	2.90	3.12
热态抗折强度/MPa(1400℃)	~1	~6
蠕变率/(1400℃ 24 h)	-0.03	+0.006~-0.01
重烧线变化率/(1500℃ 6 h)	-0.2	0.2~0.8
荷重软化开始温度/℃	1650~1700	1650~1700

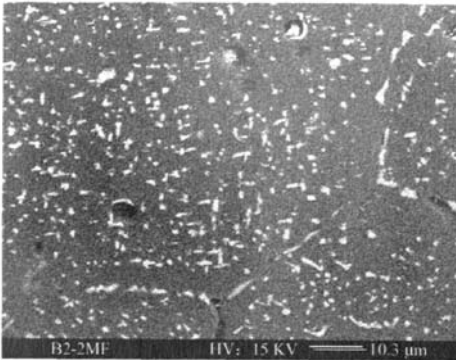


图1 镁铁砂骨料中析出的细粒镁铁尖晶石

图2是华北某4000 t·d⁻¹新型干法水泥窑各部位用后镁铬砖的Cr⁶⁺含量(即每吨残砖所含Cr⁶⁺的质量)。从图2可知,在水泥回转窑中,耐火材料蚀损最快的部位主要是距窑头9.5~16 m的热点,及27~33 m的没有窑皮的位置。但是,含Cr⁶⁺最多的却是从距窑头3~9.5 m和16~25 m的区段拆卸下来的残砖。这两部分残砖中的Cr⁶⁺量占水泥窑排出Cr⁶⁺总量的92%,其他部位排出的只占8%。

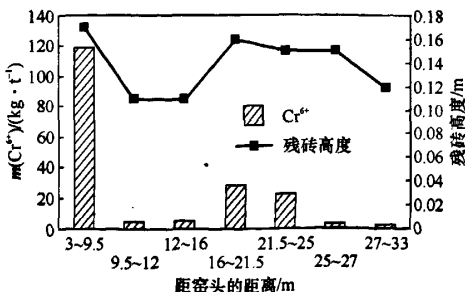


图2 水泥窑各部位用后镁铬砖残砖高度及其Cr⁶⁺含量

从图2还可推知,在窑内距窑头3~9 m和27~33 m的区段使用镁铬砖是很不合理的。3~9 m区段靠近窑口,氧分压较高,镁铬砖中的Cr容易氧化,致使砖中含有很高的Cr⁶⁺,残砖严重污染环境;27~33 m区段属过渡带的热端,温度和碱含量都很高,镁

铬砖中Cr容易转变成K₂CrO₄挥发,致使镁铬砖较快蚀损。所以,如果仅仅在窑内9.5~16 m蚀损严重处使用镁铬砖,在其他部位都使用无铬碱性砖,则既不影响窑衬的寿命,又减少了残砖的Cr⁶⁺污染。

2.1.2 镁钙砖

镁钙系耐火材料具有良好的耐高温性、优异的挂窑皮性和抵抗水泥熟料化学侵蚀的能力,但其易水化、抗热震性较差,特别是不耐CO₂、SO₂等酸性气体的侵蚀。使用中,窑内的CO₂、SO₂会沿气孔进入砖内,在砖的中低温部位形成CaCO₃、CaSO₄等矿物,使砖膨胀开裂。所以,白云石砖用于窑皮稳定的区域才能获得满意的寿命。

2.1.3 无铬镁质材料

分别使用铁铝尖晶石、镁铁尖晶石、镁铝尖晶石、氧化锆代替铬铁矿制出了各种无铬碱性耐火材料。

铁铝尖晶石砖由镁砂和预合成铁铝尖晶石制成。烧成中,Fe从铁铝尖晶石颗粒中扩散出来进入基质,形成方镁石-镁铁尖晶石固溶体,提高了挂窑皮性。同时,Mg扩散进入铁铝尖晶石颗粒,形成围绕铁铝尖晶石的镁铝尖晶石裙边,降低了砖对气氛的敏感性。尽管如此,铁铝尖晶石砖的耐高温性和耐侵蚀性还是不足,需要得到窑皮的保护才能获得较长使用寿命。

镁铁尖晶石砖由镁铝尖晶石替代低铬镁铬砖中的铬铁矿制成,并通过调整氧化铁或镁铁尖晶石的掺加量和分布来进一步提高挂窑皮性。与铁铝尖晶石砖类似,镁铁砖也需要窑皮的保护才能获得较长寿命。

如果不使用镁铁尖晶石砖和铁铝尖晶石砖,烧成带也可以使用镁铝尖晶石砖。为提高抗氧化钙的侵蚀和挂窑皮能力,烧成带使用的镁铝尖晶石砖的氧化铝含量要低于过渡带用镁铝尖晶石砖的。为进一步提高抗侵蚀性和挂窑皮性,可以使用电熔镁铝尖晶石代替烧结镁铝尖晶石,或者再用氧化锆替代部分镁铝尖晶石。

氧化锆是一种可以全面提高镁质材料性能的添加剂,但价格很高,只适合少量使用。如果用氧化锆或锆酸钙大量取代镁铝尖晶石,将显著提高制砖成本,产品就没有竞争力;而且,锆质耐火原料在我国不能自给,需要大量进口,如果大量使用,将推动其价格更快上涨。

2.2 高铝质耐火材料

水泥窑用高铝质耐火材料沿着两条技术路线不断改进:一是添加锆英石,二是添加碳化硅。

早在20世纪80年代,中国建筑材料科学研究院开发的抗剥落高铝砖就大量用于宁国、冀东、珠江、江

西等新型干法水泥厂,颇获好评;在20世纪90年代,又研制出了第二代抗剥落高铝砖。

制作第一代抗剥落高铝砖时,加入粒状锆英石。烧成时,氧化铝和锆英石颗粒反应,形成莫来石和斜锆石。一方面,莫来石的形成降低了砖的热膨胀系数;另一方面,氧化铝的单斜与四方晶型之间的转变,产生了微裂纹并改善了抗热震性。这一工艺制作简单,成本较低,但材料不耐高温,因为高温下氧化铝和锆英石会继续反应而产生膨胀,影响材料的使用寿命。制作第二代抗剥落高铝砖时,加入锆英石微粉。烧成时,氧化铝和锆英石在高温下充分反应,形成莫来石和斜锆石,使耐火材料具有良好的耐高温、抗热震等性能,但是生产成本较高。

最早,西方技术人员认为水泥窑中高铝质耐火材料的使用温度上限为1300℃,超过1300℃,则因水泥熟料中的CaO和耐火材料中Al₂O₃、SiO₂反应形成

CAS₂、C₂AS等矿物不能起到保护作用,耐火材料将很快损毁。近来,由于Al₂O₃-SiO₂-SiC系材料的发展,需修正这一观点。加入SiC后,铝硅质耐火材料的荷重软化温度、抗热震性、耐磨性和抗侵蚀性均得到大幅改善。其中,抗侵蚀性改善是因SiC氧化成为SiO气体,SiO扩散至耐火材料界面重新氧化成SiO₂,新生成的SiO₂和外来物质形成了高黏度玻璃相,因而堵塞了气孔,减缓了材料的侵蚀,延长了寿命。

2.3 系列耐碱砖

耐碱砖是一种半硅质材料,砖内含有一定数量的R₂O。使用时,耐碱砖能够和窑料中的碱快速反应,在砖面上迅速形成封闭性的致密保护层,防止了碱的继续内渗和砖的“碱裂”损坏。耐碱砖是新型水泥干法窑窑尾系统的主体材料之一。

系列耐碱砖包括普通耐碱砖、高强耐碱砖、耐碱隔热砖以及拱顶型耐碱砖等,其性能见表2。

表2 水泥窑用系列耐碱砖的性能

项目	普通耐碱砖 RT-RK-O	高强型耐碱砖 RT-RK-H	拱顶型耐碱砖 RT-RK-A	隔热型耐碱砖	
				RT-CB-20	RT-CB-30
w(Al ₂ O ₃)/%	25~30	25~30	30~35	25~30	25~30
w(SiO ₂)/%	60~70	60~70	60~65	60~67	60~67
显气孔率/%	≤25	≤20	≤25	≤30	≤30
耐压强度/MPa	≥25	≥60	≥30	≥15	≥20
荷重软化开始温度/℃	≥1350	≥1300	≥1400	≥1250	≥1250
抗热震性/次(1100℃⇌水冷)	≥10	≥5	≥10	≥5	

2.4 系列不定形耐火材料

不定形耐火材料具有生产工艺简单,制造能耗少,使用灵活、方便等特点,在水泥窑系统内特别是在结构复杂的预热器系统内的应用日趋普遍。适用于水泥窑的耐火浇注料主要包括刚玉质浇注料、高铝质浇注料、耐碱浇注料和轻质浇注料等。表3示出了水泥窑用耐火浇注料的主要性能。

表3 水泥窑用耐火浇注料的主要性能

材质		耐压强度/MPa		抗折强度/MPa		线变化率/% 1100℃
		110℃	1100℃	110℃	1100℃	
刚玉质	高强	≥60	≥70	≥6	≥7	-0.5~+0.5
	低水泥	≥80	≥100	≥8	≥9	0.5
高铝质	普通	≥40	≥25	≥4	≥2.5	0.4
	低水泥	≥80	≥80	≥10	≥12	0.4
钢纤维增强	普通	≥70	≥40	≥9	≥5.5	0.4
	低水泥	≥70	≥80	≥10	≥10	0.4
耐碱	普通	≥40	≥20	≥5	≥12.5	-0.5~0 (1000℃)
	低水泥	≥70	≥70	≥7	≥7	0~0.5 (1000℃)

近年,水泥窑用不定形耐火材料的主要发展是使用碳化硅作为添加剂。安徽瑞泰生产的含碳化硅的

水泥窑纯低温余热发电耐磨捣打料在华润水泥的贵港和平南两公司取得了良好使用效果。掺加碳化硅后,窑口用不定形耐火材料的寿命从6~8个月提高到1年左右;喷煤嘴的寿命从3个月提高到8~10个月。

2.5 隔热耐火材料

水泥窑系统常用的隔热材料有隔热砖、隔热板和隔热(轻质)浇注料,其主要性能见表4。

3 水泥窑用配套耐火材料

最早,我国大型新型干法水泥窑高温带使用进口镁铬砖、尖晶石砖,寿命约10~12个月;仅在窑内分解带使用国产抗剥落砖,寿命约20个月。这一配置能够满足水泥生产的要求。但是,进口材料的价格较高,运输时间较长,致使购砖成本高,材料库存多,流动资金占用大。随着国产碱性耐火材料的提高,我国企业摸索到了利用国产材料进行全窑耐火材料配套的方案。2000年以后,越来越多的水泥回转窑实现了全窑国产化配套耐火材料,其方案见表5。

表4 水泥窑系统常用的隔热材料的主要性能

材料	牌号	体积密度/ ($g \cdot cm^{-3}$)	耐压强度/ MPa	抗折强度/ MPa	热导率/ [$W \cdot (m \cdot K)^{-1}$]	最高使用 温度/ $^{\circ}C$	检测标准
高温硅酸钙板	I-200	0.20		≥ 0.4	0.06(20 $^{\circ}C$)	1050	企标
	I-230	0.23		≥ 0.5	0.07(20 $^{\circ}C$)	1050	企标
隔热砖	CB9	≤ 0.60	≥ 2.5		0.19(350 $^{\circ}C$)	900	企标
高强隔热砖	CB10	≤ 1.20	≥ 9.8		0.32(350 $^{\circ}C$)	900	企标
高强硅藻土砖	GC-0.7a	≤ 0.70	≥ 2.5		0.20(350 $^{\circ}C$)	900	GB 3996—83
轻质浇注料	LT-10	≤ 1.00	$\geq 3.0(110^{\circ}C)$		0.28(350 $^{\circ}C$)	1000	企标
	LT-9	≤ 0.90	$\geq 2.5(110^{\circ}C)$		0.35(350 $^{\circ}C$)	900	企标
耐火纤维毡		0.13~0.22	$w(\text{渣球})=5\%$, 粒度 $>0.25\text{ mm}$		线收缩率4% (1150 $^{\circ}C$ 6h)	1000	GB 3003—82

表5 大型新型干法水泥窑国产配套耐火材料方案

部位	材料	寿命/月
前窗口	浇注料 G17K	10
	高耐磨砖	12
烧成带	直接结合镁铬砖	8~10
上过渡带	镁铝尖晶石砖	8~10
下过渡带	镁铬砖	10
分解带	抗剥落砖	20
后窗口	高铝质浇注料	24

由表5可知,实施全窑耐火材料国产化之后,寿命可勉强满足需求。每台回转窑每年可节省近100万元的直接成本。但是,尖晶石砖热导率过高,使散热损失增大,又影响了窑体寿命,致使每年要停窑检修2~3次更换耐火材料。

国产碱性材料寿命不高的原因很大程度上在于国内厂家落后的生产设备。进口耐火材料主要用液压机成型,其配料、成型、烧成、检验工序中全面采用了自动控制,产品尺寸精度高,质量均匀,没有隐蔽性裂纹;而国内厂家主要采用摩擦压砖机成型,其配料、成型、烧成、检验工序中自动化水平较低,产品质量波动大,尺寸偏差大。使用中,为防止国产碱性材料掉砖,必须过量使用钢板锁紧,导致升温中耐火材料产生很大膨胀,容易使过度受压的耐火砖损害。

为解决国产耐火材料寿命短的问题,一些企业设法用硅莫砖(高铝碳化硅材料)代替镁铝尖晶石砖,用镁铁尖晶石砖代替直接镁铬砖并获得了成功。大型新型干法水泥窑国产配套改进耐火材料见表6。

表6 大型新型干法水泥窑国产配套耐火材料改进方案

部位	材料	寿命/月
前窗口	浇注料 G17K	10
	高耐磨砖	12
烧成带、上过渡带前	镁铁砖	~12
上过渡带后	优质硅莫砖	~12
下过渡带	优质硅莫砖	10
分解带	硅莫砖	20
后窗口	高铝质浇注料	24

由于高铝砖强度高,热膨胀率小,抗热震性好,故升温时很少损坏。由于制造镁铁砖时,采用预先合成的镁铁尖晶石,所以,烧成温度显著低于直接结合镁铬砖,故砖的尺寸比较容易控制。这样,在一定程度上规避了国内企业的生产设备差,热工制度不稳定的弱点,减少了与发达国家产品外观质量上的差距,从而提高了产品的使用效果。

4 结语

在我国为水泥行业制造耐火材料的企业众多,而这些企业大多生产工艺落后,制造设备简陋,不能很好地利用理论指导实践。为了提高耐火材料的生产水平,我国耐火材料企业必须加快技术进步,更多地采用全自动配料系统、全自动液压压砖机、电动程控压力机和燃气超高温隧道窑等先进装备。同时,要加快水泥窑用耐火材料生产企业的重组整合,只有这样才能适应水泥工业的快速发展。

Current status and development of refractories for new dry method cement kiln/Yuan Lin, Wang Jiezheng// Naihuo Cailiao, -2010, 44 (5):383

Development of China's cement industry is reviewed, development direction of new dry method cement is discussed, refractories for large-scale cement rotary kiln is introduced, refractories rational matching and application technology are presented, and the prospect of refractories for cement industry is previewed.

Key words: New dry method cement kiln, Current status, Development

Author's address: Ruitai Technology Co., Ltd., Beijing 100024, China

新型干法水泥窑用耐火材料的现状与发展

作者: [袁林](#), [王杰曾](#), [Yuan Lin](#), [Wang Jiezeng](#)
作者单位: [瑞泰科技股份单位公司, 北京, 100024](#)
刊名: [耐火材料](#) [ISTIC](#) [PKU](#)
英文刊名: [REFRACTORIES](#)
年, 卷(期): 2010, 44(5)
被引用次数: 1次

本文读者也读过(10条)

1. [冯运生](#), [陶贵华](#), [范泳](#), [谢杰华](#) [新型干法水泥窑对耐火材料的要求及优化配置](#)[会议论文]-2009
2. [刘根荣](#), [Liu Genrong](#) [我国水泥窑用耐火材料的开发与应用](#)[期刊论文]-[水泥技术](#)2000(2)
3. [范泳](#), [陶贵华](#), [田江涛](#), [谢杰华](#) [水泥窑固体废弃物处理对耐火材料的影响及对策](#)[期刊论文]-[中国水泥](#)2006(11)
4. [陈全德](#), [崔素萍](#) [新型干法水泥技术原理与应用讲座\(连载十八\)第十四讲水泥工业用耐火材料\(下\)](#)[期刊论文]-[建材发展导向](#)2006, 4(4)
5. [袁林](#), [王杰曾](#) [水泥工业用耐火材料的现状与发展](#)[会议论文]-2006
6. [王伟](#) [新型干法水泥窑用耐火浇注料的选型](#)[会议论文]-2009
7. [侯谨](#), [姜永奇](#) [水泥窑用耐火材料的探讨](#)[期刊论文]-[包钢科技](#)2009, 35(5)
8. [吴成江](#) [水泥窑耐火材料运用](#)[期刊论文]-[科学与财富](#)2010(7)
9. [陈友德](#) [水泥预分解窑用碱性耐火材料的技术进展](#)[期刊论文]-[耐火材料](#)2003, 37(3)
10. [刘媛媛](#) [延长耐火材料在新型干法水泥窑上使用寿命的经验](#)[期刊论文]-[水泥](#)2010(1)

引证文献(1条)

1. [王林俊](#) [我国矾土基均质料的发展现状及其在不定形耐火材料中的应用](#)[期刊论文]-[耐火材料](#) 2012(3)

本文链接: http://d.g.wanfangdata.com.cn/Periodical_nhc1201005017.aspx