

第二届世界耐火材料大会论文综述

□ 陶若璋¹⁾ 刘解华²⁾ 周宁生³⁾

1) 中国耐火材料行业协会 北京 100054

2) 中钢集团洛阳耐火材料研究院

3) 河南科技大学

摘 要 于2004年6月28~29日在新加坡召开的第二届世界耐火材料大会宣读的论文共18篇,内容涉及到耐火材料的总体发展趋势,耐火原料,钢铁、水泥、玻璃、陶瓷、有色冶炼工业用耐火材料,以及基础理论研究,环境保护,耐火材料再利用,合作伙伴关系等诸多议题。本文对大会论文的要点进行了提炼、概括,旨在为读者进一步了解当今耐火材料的最新发展提供一些信息。

关键词 耐火材料,发展趋势,新加坡

第二届世界耐火材料大会于2004年6月28~29日在新加坡 Suntec 国际会展中心举办,来自中国、法国、德国、印度、日本等16个国家和地区的近150名代表参加了大会。大会共收到论文18篇,内容涉及到天然原料和合成材料,钢铁工业用耐火材料,水泥、玻璃及陶瓷工业用耐火材料,其他工业用耐火材料,基础理论研究以及耐火材料生产设备,质量控制,节能技术等。现将这些论文的要点概述如下。

1 耐火材料的总体发展趋势

近几年,全球耐火材料工业正朝向产量降低,质量提高,品种增加的趋势发展。具体表现为:一方面,全球钢铁产量总体呈增长趋势,虽然日本、美国、欧洲等发达国家的钢铁产量停滞不前,但在以中国、印度为代表的发展中国家的钢铁产量却以很快的速度增长;另一方面,吨钢耐火材料的消耗在降低,但吨钢耐火材料的成本却在增加。

耐火材料的主要用户,如钢铁、水泥、玻璃、有色金属等行业的技术发展对耐火材料的质量和品种提出了更高的要求。但这些行业在激烈的质量和价格竞争中还同时提出了降低吨产品耐火材料成本的严峻要求,致使耐火材料企业要以更大的投入来加快新的优质产品的开发与研究,以适应和满足这些行业的要求:原料以高纯为主,天然精选和人工合成并用;制品以高纯氧化物为主,非氧化物及复合材料并重;制品的品种则紧紧围绕用户的技术发展要求开发绿色、环保、节能、多功能产品。

用户工业的技术发展,导致耐火材料消耗大幅降低。过去的20年,电炉的发展导致高炉及焦炉用耐火材料大幅减少,平炉的淘汰以及连铸的发展导致浇钢砖的应用量减少;同时,水泥行业用耐火材料的单耗(每吨熟料的消耗量)也由过去的1.2 kg降至目前的0.8~0.9 kg,有色工业用耐火材料的单耗由过去的12~14 kg降至目前的8~10 kg,玻璃工业、陶瓷工业

用耐火材料的单耗由过去的15 kg降至目前的8~10 kg。

2 耐火原料

2.1 红柱石、硅线石和蓝晶石原料

由于红柱石、硅线石和蓝晶石(简称“三石”)在高温下相变为莫来石,而莫来石的热膨胀系数较小,有利于提高材料的抗热震性。特别是红柱石,其在高温下的相变能形成无数微裂纹,从而提高了材料的抗热震性。而硅线石完全莫来石化的温度较高,对提高制品的高温抗蠕变性有利;此外,因伴随其莫来石化而产生的体积膨胀效应也有利于制品的高温抗蠕变性能。

有资料指出,以红柱石为主原料的红柱石砖,其抗蠕变性优于普通高铝砖、刚玉砖和大部分的莫来石砖。因此,开发利用“三石”来改善铝硅系耐火材料的显微结构和高温力学性能,有着很大的应用空间。

2.2 优质合成耐火原料的研发

一些发达国家的天然原料使用量在减少,而高纯合成原料用量在不断增长,其原因是大量使用合成原料的不定形耐火材料的比例在增加,而大量使用天然原料的粘土砖、高铝砖、锆英石砖的产量在减少。另外,用户对耐火材料使用寿命有更高的要求,在这方面,高纯合成原料更能满足需要。以下是最近发展的有代表性的几种合成原料:

1) 用高岭土和工业氧化铝作原料经湿法研磨→真空挤压成球→高温煅烧而制成的莫来石熟料,具有良好的高温力学性能,在窑具以及不定形耐火材料方面具有很好的应用前景。

2) 用高岭土和苛性氧化镁作原料,经湿法研磨,真空挤压成球,然后高温煅烧,能得到晶体发育良好的堇青石熟料,它在窑具方面具有很好的应用前景。

3) 由于洁净钢、低碳钢、高氧钢以及不锈钢的发展,使得含游离氧化钙的碱性耐火合成料逐渐受到重视,例如合成镁钙熟料。

4) 矾土基的电熔刚玉和电熔莫来石,矾土基的电熔锆莫来石和电熔锆刚玉,以及电熔镁锆等合成原料也得到了迅速发展。

5) 值得一提的是,一种呈球状且表面致密的空心合成莫来石骨料正在不定形耐火材料生产中得到应用。该空心材料外壳的壁厚为0.2~5 mm,直径为1.5~40 mm;其表面可以光

* 陶若璋:男,1937年生,教授级高级工程师。

收稿日期:2004-08-04

编辑:柴剑玲

滑平整,也可粗糙甚至凹凸不平,表面突出的部位可以是致密的,也可以是空心的;球壳可以是单层,也可以是双层。因此它用在浇注料中不仅能改善隔热性能,而且还能降低浇注料的体积密度而不破坏其强度。

3 钢铁工业用耐火材料

3.1 高炉用耐火材料

高炉陶瓷杯越来越普遍,但需要使用高抗侵蚀性的耐火材料来保证其使用寿命的延长。除了设计方面的变化,高炉用耐火材料的材质方面也发生了很大变化,例如:用微孔炭砖代替了过去的普通炭块,以降低铁水的渗透;采用使用过的粘土砖作原料,更能适应高炉出铁口炮泥的使用要求;采用灌浆法对高炉背衬进行修补,可有效地阻止背衬热气流的冲刷,从而延长高炉炉衬的寿命。

3.2 转炉用耐火材料

在转炉炼钢方面,一种水冷技术和悬挂系统分别在转炉炉壳的上部锥体和下部桶体部位得到应用,从而减小了转炉炉体的变形,延长了转炉炉衬的寿命,提高了转炉生产率。这些新技术的应用已对耐火材料的使用产生了一定的影响,使转炉炉龄提高到平均4000炉以上,加之喷补技术及溅渣护炉技术的应用,其经济炉龄超过10000次是不成问题的。这是值得耐火材料生产者重视的发展方向。

3.3 连铸用浸入式水口

由于连铸系统的发展,中间包已由过去的中转站变成现在的影响铸钢质量和提高铸钢生产率的冶金容器。因此,许多功能耐火材料正逐渐应用在中间包内,如挡渣堰、冲击板、过滤器、吹氩透气砖等。浸入式水口作为连铸用的重要功能耐火材料,所开展的研究重点主要在2个方面:一是提高其渣线部位的抗侵蚀性;二是降低其内壁的 Al_2O_3 附着。采取将 ZrO_2 含量增加到88%,以及优化颗粒尺寸分布的措施,可以降低浸入式水口的热膨胀率和显气孔率,提高其致密度,改善抗渣侵蚀性。

另外,还要密切注视钢铁工业的技术进步,如最近几年兴起的直接还原炼铁,以及直流电弧炉炼钢等新工艺对耐火材料提出的新要求。

4 水泥及玻璃工业用耐火材料

全世界的水泥产量已从1980年的8亿t增加到2003年的18亿t,预计到2020年仍将以3.6%的年增长率增长。水泥生产工艺的变化,即从湿法发展到干法配以预热器窑外分解的生产工艺,不仅大大提高了水泥生产的效率和生产能力,而且给耐火材料提出了新的要求。吨水泥耐火材料消耗从过去的1.2 kg降到目前的0.58 kg,有望在2005年降到0.5 kg。除传统的镁砖、镁铬砖、高铝砖和粘土砖之外,低水泥浇注料在水泥窑的窑头、窑尾、冷却器管道、管道弯头部位以及分解器底部,具有更好的使用效果。

玻璃工业用耐火材料所面临的主要问题是低温熔融工艺,采用无砷材料的新熔融工艺,全氧燃烧技术以及电助熔技术的发展,这些均对耐火材料提出了更苛刻的要求。因此,要求耐火材料必须具备高抗侵蚀性,且对玻璃的品质影响较少,对环

境不造成污染,质量稳定,节能效果明显等功能。

为了改善玻璃质量,耐火材料方面所作的努力除采用传统的31°、36°、41°熔铸锆刚玉砖(AZS)之外,还开发了一种 ZrO_2 含量达94%的熔铸砖(ZFC)。这种高 ZrO_2 含量的熔铸砖具有比AZS砖更优良的性能,例如其玻璃相较少,抗玻璃液侵蚀,可大大减少玻璃产品的缺陷,如气泡、结石等。因此,这种熔铸砖可以适应各种玻璃的熔炼,如铝硅酸盐玻璃,电子玻璃以及硼硅酸盐玻璃等。为了适应电助熔技术的发展,又开发了一种 ZrO_2 含量为90%的熔铸砖(ZFCR),其高温电阻率是ZFC熔铸砖的10倍,因此显示出了优良的抗玻璃液侵蚀性。值得注意的是,全氧燃烧技术的发展将会大大减少玻璃窑大碓砖砖的使用量,取而代之的将是AZS砖、 α - β - Al_2O_3 或 β - Al_2O_3 熔铸砖以及尖晶石砖。

另外,大砖的无损检验技术为保证出厂砖的质量也起着至关重要的作用。一种电磁波检测仪的开发使玻璃窑熔铸砖的出厂质量保证得以实现。近几年,玻璃窑的寿命已得到了很大提高,生产平板玻璃的浮法窑寿命可达10年之久,普通玻璃窑寿命为5~7年,特殊玻璃窑的寿命也达到2年。

5 有色冶炼工业用耐火材料

有色金属主要包括铜、铅、锌、镍、锑、锡等,轻金属以铝和镁为主。其冶炼设备有闪速炉、伊萨麦炉、澳斯麦特炉、底吹炉、BAIYIN炉等,要求内衬耐火材料具有较长的寿命,且节能,不污染环境,安全及较少的维修。所用耐火材料包括:低蠕变、高荷软的硅线石砖、红柱石砖和莫来石砖,各种直接结合、半再结合、再结合的镁铬砖,镁铝尖晶石砖,氮化硅结合或赛隆结合的碳化硅砖。同时,近几年,不定形耐火材料在有色冶炼工业的应用正在逐渐受到重视,如高耐磨性、高抗渣性和热震稳定性优良的浇注料,抗剥落性优良的钢纤维增强浇注料,以及自流浇注料、捣打料、可塑料、干式料、喷补料、预制块等的应用比例正逐年增长。

6 基础理论方面的研究

基础理论方面的研究是本次大会的重要话题之一。山口明良在其论文《自修复耐火材料的发展》中指出:含炭耐火材料具有优良的抗侵蚀性和抗热震性,但在高温下易氧化,因此各种抗氧化剂应运而生,如硅、金属铝、金属镁或是它们的合金。但是,这些添加剂都有缺陷,如金属铝易与石墨反应在砖表面形成 Al_4C_3 ,进而在室温下与空气接触而发生水化;同时,金属铝易蒸发形成气孔,从而也加速了耐火材料的侵蚀。然而,最近的研究表明,加入 Al_4O_4C 、 Al_2OC 以及 Al_4SiC_4 等添加剂可明显改善含炭耐火材料的抗氧化性,使含炭耐火材料具有自修复功能。

BRADT在其论文《最具吸引力的耐火材料——镁铝尖晶石》中认为:镁铝尖晶石是一种标准吉布斯生成自由能负值较大的化合物,如1600℃时的标准生成自由能为 $-43.53 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,其绝对值比莫来石的大50%。这就意味着镁铝尖晶石相当稳定。另外,镁铝尖晶石的热膨胀性能与其他高铝耐火材料的相当,在室温~1200℃时,其热膨胀系数为 $(6\sim9) \times$

$10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ 。从 $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ 二元相图观察, MgAl_2O_4 的低共熔温度相当高, 在富镁端, 其共熔温度为 $1850 \text{ } ^\circ\text{C}$; 在富铝端, 其共熔温度为 $1925 \text{ } ^\circ\text{C}$ 。同样重要的是, 镁铝尖晶石在高温下显示出很宽的化学计量配比范围。由于 Mg^{2+} 具有四面体填隙结构, 而 Al^{3+} 则有较强的八面体填隙结构, 因此在 $1800 \text{ } ^\circ\text{C}$ 时, 无论存在超量 MgO 还是超量 Al_2O_3 , MgAl_2O_4 尖晶石均能有较稳定的结构。因此利用上述特点, 可以用 MgO 作第二相添加到 Al_2O_3 中, 或将 Al_2O_3 作第二相添加到 MgO 内, 在高温下均能形成富镁或富铝的 MgAl_2O_4 尖晶石。镁铝尖晶石在耐火材料中的应用越来越受到青睐, 尤其在替代镁铬耐火材料方面具有广阔的前景。

7 环境对耐火材料生产者的要求

用户对耐火材料生产者的要求越来越苛刻。在发达国家, 对污染环境的产品有严格的限制性政策。中国宝钢对耐火材料在环境方面的要求是: 在运输和应用过程中对环境无污染或是少污染; 对钢的质量不会产生不良后果; 有利于洁净钢的生产。

8 耐火材料的再利用

耐火材料的再利用已经多次在国际性耐火材料会议上强调过, 这无疑是一个值得今后耐火材料生产者和用户共同关注

的问题。在本次会议上, 许多与会者都谈到耐火材料的再利用问题。在这一方面用户与耐火材料供应商有着良好的合作前景。例如, 宝钢与耐火材料厂之间合作, 将用后镁炭砖回收利用而生产的镁炭砖, 其技术指标达到原砖的标准。同时, 含炭耐火材料还可以用来生产造渣剂, 作冶金材料再利用。

9 合作伙伴关系

耐火材料生产者与用户建立一种长期的合作伙伴关系至关重要。奥地利 VAI 公司执行总裁卡尔·克鲁博指出: 耐火材料供应商, 炉衬砌筑队伍以及窑炉操作者之间只有保持一种良好的合作关系, 才能使窑炉的长寿命得以实现, 三者缺一不可。

10 结语

总之, 本次会议的论文从不同角度反映了近几年世界耐火材料工业发展的现状, 同时也可从中了解到未来耐火材料的发展趋势。对今后耐火材料领域的科研、生产、应用将产生一定的指导和积极的作用。

正如一位学者指出的: 总有人要生产耐火材料, 也总有地方要消耗耐火材料, 耐火材料工业永远不会消失。

Overview of the papers on the Second World Refractories Congress/Tao Ruozhang, Liu Jiehua, Zhou Ningsheng//Naihuo Cailiao. -2004, 38(6):432

At the Second World Refractories Congress held on June 28th ~29th, 2004 in Singapore, 18 papers were presented to describe the development trend of refractories, raw materials, refractories for industries of iron and steel, cement, glass, ceramics, non-ferrous and basic theoretic studies, environmental issues, reutilization of used refractories, cooperation relation between suppliers and users etc. The paper outlines and highlights some of the key points presented at the congress for readers to understand more about the latest development of refractories in the world.

Key words: Refractories, Development trend, Singapore

Author's address: Association of China Refractories Industry, Beijing 100054, China



· 启 事 ·

国家耐火材料质检中心将组织 2005 年度实验室间比对工作

应大多数实验室的要求, 国家耐火材料质量监督检验测试中心计划在 2005 年第一季度组织一次实验室比对工作。比对试验的数据或结果, 可较好地反映或体现参加比对试验的实验室在该项目或参数检测的技术能力, 比较和分析各自的特点、优势, 找出存在的不足及问题产生的原因, 并可有针对性地改进和提高。

本次比对具体项目有: 化学分析(莫来石、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 、 TiO_2 、 K_2O 、 Na_2O)、荷重软化温度、气孔率、耐火度、导热系数, 费用: 500 元/项。

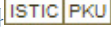
参加单位缴纳的费用将用于计划的设计和策划、样品的制备和均匀性检验、样品的分发、结果统计和技术评价等, 比对工作结束后, 中心将组织参加的单位就比对工作进行技术交流。

有意参加该比对计划的单位请与国家耐火材料质量监督检验测试中心联系。

联系人: 王秀芳 李淑平 电话/传真 0379-4205930/4205955

详情请访问耐火材料网站 www.nhcl.com.cn

第二届世界耐火材料大会论文综述

作者: [陶若璋](#), [刘解华](#), [周宁生](#)
作者单位: [陶若璋\(中国耐火材料行业协会, 北京, 100054\)](#), [刘解华\(中钢集团洛阳耐火材料研究院\)](#),
[周宁生\(河南科技大学\)](#)
刊名: [耐火材料](#) 
英文刊名: [REFRACTORIES](#)
年, 卷(期): 2004, 38 (6)
被引用次数: 2次

本文读者也读过(10条)

1. [刘解华](#). [周宁生](#) [第四届国际耐火材料会议论文摘要综述](#) [期刊论文]-[中国冶金](#)2003(7)
2. [高振听](#). [周宁生](#) [2001年联合国际耐火材料会议论文摘评\(II\)--基础理论研究](#) [期刊论文]-[耐火材料](#)2003, 37(3)
3. [周宁生](#). [石凯](#) [耐火材料行业应对当前困境举措之我见](#) [会议论文]-2008
4. [杨彬](#). [李红霞](#). [王守业](#) [第八届联合国际耐火材料学术会议述评](#) [期刊论文]-[耐火材料](#)2004, 38(2)
5. [高振听](#). [周宁生](#) [2001年联合国际耐火材料会议论文摘评 I :钢铁工业用耐火材料](#) [期刊论文]-[耐火材料](#)2002, 36(5)
6. [贺中央](#). [周宁生](#). [高振听](#) [从UNITECR' 07论文看世界耐火材料动态\(1\)钢铁工业用耐火材料](#) [会议论文]-2008
7. [苏新祿](#). [叶方保](#). [周宁生](#). [钟香崇](#). [张三华](#) [AlON加入量对MgO-Al₂O₃浇注料性能的影响](#) [期刊论文]-[耐火材料](#)2002, 36(6)
8. [高振听](#). [周宁生](#) [EX Situ和In Situ Characterization辨析](#) [期刊论文]-[国外耐火材料](#)2005, 30(4)
9. [高振听](#). [周宁生](#) [试论耐火材料的适应性](#) [会议论文]-2008
10. [高振听](#). [周宁生](#). [黄振武](#). [卫晓辉](#). [任刚伟](#). [常亮](#). [梁兰芳](#) [论不定形耐火材料的热反应与显微结构的形成与演变](#) [会议论文]-2003

引证文献(2条)

1. [董鹏莉](#). [王习东](#). [张梅](#). [李文超](#) [β-SiAlON及β-SiAlON-SiC复合材料合成的研究](#) [期刊论文]-[耐火材料](#) 2006(2)
2. [董颖](#) [资源环境因素对资源型产业群发展的影响分析](#) [期刊论文]-[生态经济](#) 2007(7)

本文链接: http://d.g.wanfangdata.com.cn/Periodical_nhc1200406018.aspx