

低 Cr⁶⁺ 镁铬砖的研制与应用

陈 龙 张建伟 盛开泉 张义先

辽宁中兴矿业集团有限公司 辽宁海城 114206

摘 要: 为了降低镁铬砖中有害 Cr⁶⁺ 的含量, 根据“低 CaO”原则选择原料, 采用铬 20 镁铬砂、97 电熔镁砂、印度铬矿、巴基斯坦铬矿和镁铬废砖为主要原料, 外加不同种类结合剂, 在弱氧化气氛下经 1 780 ~ 1 800 °C 烧成制备了一种新型镁铬砖, 同时着重研究了结合剂种类对镁铬砖中 Cr⁶⁺ 含量的影响。结果表明: 通过使用低 CaO 原料并采用非碱性有机结合剂, 在弱氧化气氛下通过高温液相烧成可以减少烧成过程中六价铬化合物的生成, 将镁铬砖中的 Cr⁶⁺ 含量从使用常用的碱性结合剂的约 400 × 10⁻⁶ (w) 降至 50 × 10⁻⁶ (w) 以下; 与普通镁铬砖相比, 新型镁铬砖在保证其体积密度和显微结构基本不变的基础上, 可以大幅度降低 Cr⁶⁺ 含量, 环保效果明显。

关键词: 新型镁铬砖; 非碱性结合剂; 工艺制度; Cr⁶⁺ 含量

中图分类号: TQ175.74

文献标识码: A

文章编号: 1001 - 1935(2015)01 - 0059 - 03

DOI: 10.3969/j.issn.1001-1935.2015.01.014

镁铬质耐火材料是碱性耐火制品, 具有耐火度高、耐侵蚀性和抗剥落性好等性能^[1-4], 至今仍是钢铁冶炼和有色冶金不可替代的关键性基础材料。然而, 在高温、碱性介质和氧化气氛下, 镁铬质耐火材料中的 Cr³⁺ 会转化成具有强致癌性、生殖毒性和遗传毒性的 Cr⁶⁺, 对人体和环境造成极大危害^[5-6]。目前, 镁铬砖整个生产过程(包括烧成工序)一般都在氧化气氛下进行, 不可避免地会有部分 Cr₂O₃ 被氧化成 CrO₃, 即产生有毒害性的 Cr⁶⁺。因此对镁铬砖的生产过程进行控制, 降低镁铬砖中 Cr⁶⁺ 的含量, 减少 Cr⁶⁺ 对环境的污染和对人体的伤害, 成为当今镁铬砖工作者研究的方向之一^[7-9]。在本工作中, 通过精选原料、采用非碱性结合剂及控制烧成制度, 研制出了一种新型的低 Cr⁶⁺ 镁铬砖, 并与普通镁铬砖的性能进行了对比。

1 低 Cr⁶⁺ 镁铬砖的研制思路

传统镁铬砖, 尤其是用于钢铁精炼和有色金属冶炼的高级镁铬砖, 对镁砂、镁铬砂和铬矿原料中 CaO、SiO₂、Al₂O₃ 和 Fe₂O₃ 含量要求相当严格。但由图 1 所示 CaO-Cr₂O₃ 二元系在不同气氛下的相平衡图可知, Cr₂O₃ 与 CaO 反应的产物随温度和气氛的变化而不同: 在氧化气氛下, CaO-Cr₂O₃ 体系内存在的化合物有 CaCr₂O₄、CaCrO₄、Ca₃Cr₃O₁₂、Ca₃Cr₂O₈ 及 C₅Cr₅O₁₂, 含 Cr⁶⁺ 的化合物主要存在于中低温区域,

高温稳定型化合物 CaCr₂O₄、Ca₃Cr₂O₈ 及 Ca₅Cr₂O₉、C₅Cr₅O₁₂ 在冷却过程中会被氧化成 CaCrO₄; 而在低氧条件(或还原气氛)下, CaO-Cr₂O₃ 体系内存在的化合物有 CaO、CaCr₂O₂ 和 CaCr₂O₄, 没有含 Cr⁶⁺ 的化合物生成, 说明在低氧条件下 Cr⁶⁺ 可被还原成 Cr³⁺。可见, 通过控制镁铬砖的烧成气氛, 如采用 N₂ 保护或还原性气氛, 可有效避免含 Cr⁶⁺ 化合物的生成^[10], 从而大大降低镁铬砖中 Cr⁶⁺ 的含量。

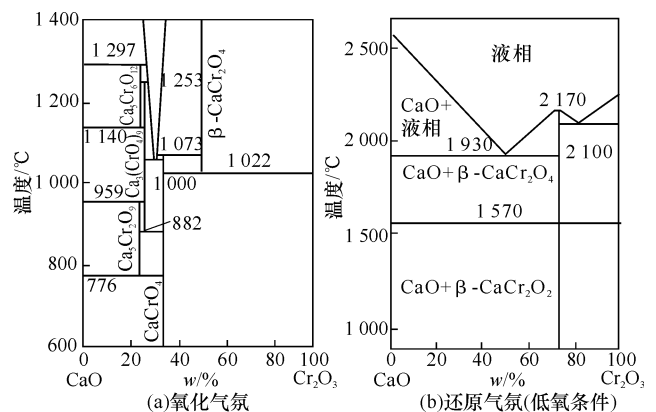


图 1 不同气氛下的 CaO-Cr₂O₃ 相图

因此, 生产低 Cr⁶⁺ 镁铬砖时, 对镁砂等主体原料的选择重在“低 CaO”, 同时必须要在 N₂ 保护或低氧条件下高温烧成。

* 陈龙: 男, 1978 年生, 硕士, 高级工程师。
E-mail: lnzskq@sina.cn
收稿日期: 2014-03-14

编辑: 柴剑玲

2 研制过程

2.1 原料及结合剂的选择

试验用主要原料有 97 电熔镁砂 (3 ~ 1、 ≤ 1 、 ≤ 0.088 mm)、铬 20 镁铬砂 (5 ~ 3、3 ~ 1、 ≤ 1 mm)、印度铬矿 (≤ 0.088 mm)、巴基斯坦铬矿 (3 ~ 1 mm) 和镁铬废砖,其主要化学组成见表 1。

对于结合剂的选择,除了考虑最常用的碱性纸浆废液、卤水 ($MgCl_2 \cdot 6H_2O$)、六偏磷酸钠、水玻璃(硅酸钠)、硅酸钙、铝酸钙等碱性无机结合剂外,还着重选择了非碱性的有机结合剂,如纤维素、淀粉、糊精、

树胶、蜂蜜、糖稀、糖蜜、糖浆、糖水、米汤、葱油、焦油、液态改质沥青、液态酚醛树脂、硅酸乙酯等进行试验。其中不同类别的两种典型结合剂的理化指标见表 2。

表 1 主要原料的化学组成

原料	w/%					
	MgO	Cr ₂ O ₃	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO
97 电熔镁砂	97.33		0.83	0.22	0.54	0.94
铬 20 镁铬砂	62.42	22.80	0.97	4.12	7.82	1.39
印度铬矿	13.65	56.69	0.61	10.00	17.63	0.49
巴基斯坦铬矿	15.71	56.19	0.93	0.19	15.16	0.84
镁铬废砖	67.02	20.85	1.03	3.42	6.74	1.01

表 2 两种典型结合剂的理化性能

结合剂	主要化学组成(w)/%				固相	残碳	水分	黏度/(Pa·s)		pH
	K ⁺	Na ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺				15℃	75℃	
纸浆废液(碱性)	1.375	1.401	0.943	0.003	22.20	14.38	66.24	35	10	5.27
YTTJ(非碱性)	—	—	0.004	0.004	18.42	77.48	36.50	150	80	4.75

2.2 试样制备及性能检测

按照表 3 所示的配方配料,同时各配方中均外加 3%(w) 的不同种类单一结合剂,混练均匀后(混 20 min),在 630 t 压力机上成型,砖坯干燥后入隧道窑,在弱氧化气氛下于 1 780 ~ 1 800℃ 烧成,烧成周期为 5 d。

表 3 镁铬砖的基础配方

原料	w/%		
	ZXBZMG-24	ZXBZMG-20	ZXBZMG-18
铬 20 镁铬砂			
5 ~ 3 mm	15	15	15
3 ~ 1 mm	25	10	5
≤ 1 mm	30	30	25
97 电熔镁砂			
3 ~ 1 mm	0	15	20
≤ 1 mm	0	0	5
≤ 0.088 mm	5	5	5
印度铬矿	10	10	10
巴基斯坦铬矿	5	5	5
镁铬废砖	10	10	10

以普通镁铬砖(半再结合镁铬砖 MCr-20)作为研制砖的对比,按照 GB/T 2997—2000 检测试样的体积密度及显气孔率,GB/T 5072—2008 检测试样的常温耐压强度,GB/T 19940—2005 检测试样中的 Cr⁶⁺ 含量;采用光学显微镜对试样进行显微结构分析。

3 结果与讨论

3.1 结合剂种类对镁铬砖 Cr⁶⁺ 含量的影响

以表 3 中的试样 ZXBZMG-20 为基础配方研究了不同结合剂对 1 780℃ 烧后试样中 Cr⁶⁺ 含量的影响,其中具有典型代表性的研究结果见图 2。可以看出,镁铬砖中 Cr⁶⁺ 含量与结合剂种类密切相关:使用碱性纸浆废液、卤水、六偏磷酸钠、硅酸钠等碱性结合

剂的试样 Cr⁶⁺ 含量均 $> 400 \times 10^{-6}$ (w),而加入非碱性结合剂 YTTJ 的 Cr⁶⁺ 含量则 $< 50 \times 10^{-6}$ (w)。这是因为碱性结合剂中含有 Na⁺、K⁺、Ca²⁺ 等碱金属和碱土金属离子,烧成时试样中的 Cr₂O₃ 会与 Na⁺、K⁺、Ca²⁺ 等离子形成六价铬盐 K₂Cr₂O₇ (重铬酸钾)、Na₂Cr₂O₇ (重铬酸钠)、CaCr₂O₇ (重铬酸钙)等,从而导致烧后的镁铬砖中 Cr⁶⁺ 含量升高;采用非碱性结合剂则会使镁铬砖中六价铬化合物的生成量大大降低。因此,应严格控制除镁以外的碱金属和碱土金属元素的使用,需采用非碱性的无机结合剂。

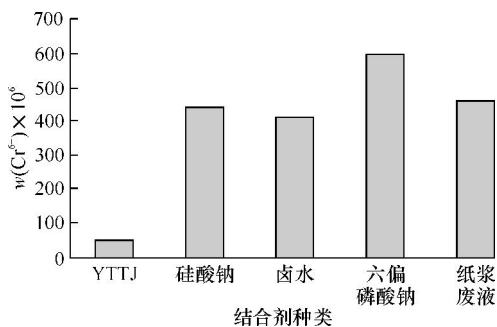


图 2 结合剂种类对 1 780℃ 烧后试样中 Cr⁶⁺ 含量的影响

图 3 示出了采用碱性和非碱性结合剂的试样 ZXBZMG-20 在弱氧化气氛下分别于 1 780、1 800℃ 烧后的 Cr⁶⁺ 含量。可以看出:以纸浆废液为结合剂的试样在 1 780℃ 烧成时,试样中 Cr⁶⁺ 含量接近 600×10^{-6} (w) 将温度升至 1 800℃ 后, Cr⁶⁺ 含量虽有降低,但仍然高于 400×10^{-6} (w);而以非碱性的 YTTJ 为结合剂时,1 780 和 1 800℃ 烧后试样中 Cr⁶⁺ 的含量相差不大,均在 50×10^{-6} (w) 左右。可见,只要采取非碱性有机结合剂与烧成气氛联合控制等技术,在现有镁铬砖的原料和生产装备条件下,可以生产出符

合发达国家要求的低Cr⁶⁺镁铬砖。

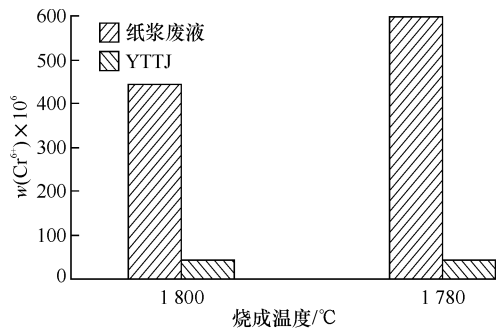


图3 采用不同结合剂的试样ZXBZMG-20于不同温度烧后的Cr⁶⁺含量

另外,采用非碱性有机结合剂不仅可杜绝形成重铬酸钠和重铬酸钾的可能,而且还能利用其中的C在高温下持续释放CO和CO₂而在材料内部营造出相对的还原性气氛,以抑制或减少铬酸钙或重铬酸钙的生成。

3.2 低Cr⁶⁺镁铬砖的性能及结构

表4中示出了以非碱性YTTJ为结合剂制备的3种牌号的低Cr⁶⁺镁铬砖的性能,并与普通镁铬砖MCr-20进行了对比。可以看出:研制的3种牌号新型镁铬砖不仅Cr⁶⁺含量均比普通镁铬砖有大幅下降,而且体积密度较普通镁铬砖略有上升,耐压强度明显提高,显气孔率降低,说明改进效果明显。

表4 不同镁铬砖的性能对比

试样	ZXBZMG-18	ZXBZMG-20	ZXBZMG-24	普通镁铬砖 MCr-20
w(Cr ⁶⁺)	32 × 10 ⁻⁶	39 × 10 ⁻⁶	41 × 10 ⁻⁶	477 × 10 ⁻⁶
体积密度/ (g · cm ⁻³)	3.32	3.28	3.32	3.23
显气孔率/%	13.5	14.4	14.0	15.5
常温耐压 强度/MPa	102	67.2	86.9	58.4

图4中示出了普通镁铬砖MCr-20和低Cr⁶⁺镁铬砖ZXBZMG-20的显微结构比较。可以看出,二者

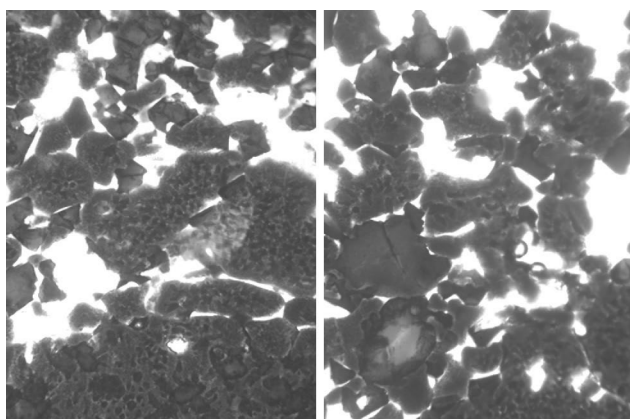


图4 两种镁铬砖的显微结构照片(50×)

在显微结构上差别不大:发育极为相似,晶体尺寸均为0.1~0.5mm。这说明,新型镁铬砖在降低镁铬砖中Cr⁶⁺含量的同时,基本没有改变其显微结构。

4 应用效果

研制的不同牌号低Cr⁶⁺镁铬砖在国内外多家钢厂和铜厂试用,均取得了良好效果。例如,在日本冶金株式会社川崎制造所4[#]RH下部槽中使用,寿命达到了2628炉;在日本住友金属工业株式会社和歌山制铁所不锈钢车间AOD炉作为主体炉衬材料,使用寿命稳定在229炉以上,最高使用寿命279次,打破了以美国LWB镁白云石砖为主体炉衬使用寿命269次的记录;在国内的葫芦岛锌厂东铜转炉上,大中修使用寿命为200~240炉;在葫芦岛锌厂东铜阳极炉上,大修使用寿命在1100炉次以上。同时,新型低Cr⁶⁺镁铬砖在湿法切割、砌筑使用过程中始终没有出现普通镁铬砖常见的有黄色析出物的现象,也没有工人烧伤手脸的情况发生,对现场人员身体健康提供了有利保障。

总之,开发的新型低Cr⁶⁺镁铬砖已经取得了良好的经济效益和社会效益,具有良好的发展前景,对于推动绿色耐火材料行业技术进步,治理、解决国际工业癌症,造福人类健康,具有非常重大的现实意义。

参考文献

- [1] 洪学勤,李具中,易卫东,等. 洁净钢炉外精炼与连铸用耐火材料及其发展[J]. 耐火材料, 2012, 46(2): 81-86, 95.
- [2] 王健东,潘波,杨晓峰. RH炉用高级镁铬砖的研究与侵蚀机理分析[J]. 炼钢, 2007, 23(4): 43-46.
- [3] 赵瑞. 添加Cr₂O₃对不烧铝镁砖性能的影响[J]. 耐火材料, 2013, 47(6): 417.
- [4] 杨卫波,袁林,胡建辉,等. 加入脱硅ZrO₂微粉对MgO-Cr₂O₃材料性能的影响[J]. 耐火材料, 2013, 47(4): 281-283, 286.
- [5] 徐新华. 环境保护与可持续发展[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003: 12-16.
- [6] 姚晨臣,王亚娟,杨晓,等. 水泥回转窑和RH炉用镁铬砖中铬价态分析[J]. 耐火材料, 2014, 48(4): 272-274.
- [7] 赵明,陈荣荣,沈钟铭,等. 宝钢RH精炼炉用耐火材料无铬化的实现[J]. 耐火材料, 2013, 47(6): 433-436.
- [8] 黄世谋,薛群虎. 水泥回转窑烧成带用耐火砖无铬化研究进展[J]. 耐火材料, 2014, 47(1): 70-73, 76.
- [9] 王杰曾,袁林,成洁. 水泥窑用无铬碱性耐火材料的研究进展[J]. 耐火材料, 2014, 47(3): 161-165.
- [10] 陈肇友. 抑制含Cr₂O₃耐火材料中六价铬化合物形成与其危害的途径[J]. 耐火材料, 2010, 44(增刊): 4-6.