

# 水泥回转窑烧成带用耐火材料的最新研究

崔庆阳<sup>1,2)</sup> 薛群虎<sup>2)</sup> 寇志奇<sup>1)</sup> 丰文祥<sup>1)</sup> 李洪波<sup>1)</sup>

(1. 洛阳利尔耐火材料有限公司, 洛阳 471023;

2. 西安建筑科技大学材料科学与工程学院, 西安 710055)

**摘要:** 对水泥回转窑烧成带用耐火材料的使用条件和要求进行了分析, 并对近年来水泥窑用镁铬砖、镁尖晶石砖、镁钙锆砖的应用进行了探讨, 指出所存在的缺点及改进措施。认为其发展方向为镁钙锆砖及尖晶石砖, 并对其应用前景进行了展望, 希望实现水泥回转窑的无铬化。

**关键词:** 水泥回转窑; 镁钙锆砖; 镁尖晶石砖; 耐火材料

中图分类号: TQ175.653.6

文献标识码: A

文章编号: 1673-7792 (2011) 01-0001-04

## Latest study on refractories for firing zone of cement rotary kiln

Cui Qingyang<sup>1,2)</sup> Xue Qunhu<sup>2)</sup> Kou Zhiqi<sup>1)</sup> Feng Wenxiang<sup>1)</sup> Li Hongbo<sup>1)</sup>

(1. Luoyang Li'er Refractory Co., Ltd., Luoyang 471023, China; 2. Material Science and

Engineering College of Xi'an University of Architecture Science and Technology, Xi'an 710055, China)

**Abstract:** The application conditions and requirement of the refractories for firing zone of cement rotary kiln are analyzed and the applications of magnesia chrome bricks, magnesia spinel bricks, dolomite bricks and magnesia-calcium-zirconia bricks to the cement rotary kiln are discussed. The existing disadvantages and improvement measures are pointed out. It is considered that its developing direction is to use magnesia-calcium-zirconia bricks and spinel bricks and their application prospect is looked forward.

**Key words:** Cement rotary kiln; Magnesia-calcium-zirconia brick; Magnesia spinel brick; Refractory

### 1 前言

据统计水泥工业所消耗的耐火材料约占耐火材料总量的10%, 随着水泥工业的进一步发展, 对耐火材料的需求不仅有量上的提高, 更要有质的飞跃。

随着世界环境问题的日益突出和可持续发展战略的要求, 人们开始用水泥回转窑来处理废弃物。预热器和回转窑之间内循环过程中所富集的碱(钾、钠)、卤族(氯、氟)和硫的化合物等形成大量的熔融物; 新生矿物与耐火材料呈现出不同程度的体积膨胀, 致使耐火材料发生剥落及开

裂, 强度、导热性及弹性系数等物理性能发生一系列变化, 降低了耐火材料的使用寿命。

随着现代水泥工业大型化、自动化的大力推广, 新型水泥回转窑较传统水泥窑具有如下特点:

#### (1) 燃料

水泥回转窑利用及处理废物燃料, 使窑中 $R_2O$ 与传统回转窑相比增加近5倍,  $SO_x$ 等增加3~5倍。但因废弃物燃料种类繁多, 组成复杂, 对耐火材料提出了新的挑战。

#### (2) 生产原料

大约从1970年开始国外就以工业废弃物为原料生产水泥, 1984年后逐步推广。用固体废弃物

收稿日期: 2010-08-21

作者简介: 崔庆阳(1982-), 男, 硕士研究生

作原料来生产水泥,如粉煤灰、炉渣、钢渣等<sup>[1]</sup>,使得水泥生产用原料的化学组成复杂化。

### (3) 操作条件

以窑单位容积负荷为基础测定其生产能力从 $0.5t \cdot m^{-3}$ 提高到 $5t \cdot m^{-3}$ ,转数也从 $1.3r \cdot min^{-1}$ 增加到 $3.5r \cdot min^{-1}$ ;窑内衬被覆盖层保护且暴露于 $1700 \sim 1800^{\circ}C$ 的气体温度中,较之传统水泥回转窑操作条件更为苛刻。

水泥回转窑烧成带用耐火材料的发展经历了一个漫长的过程,耐火材料的使用性能不断趋于完善,窑衬寿命不断提高,但仍存在一些问题。随着对环境保护意识的日益提高,优质尖晶石质耐火材料和镁钙锆质耐火材料是水泥回转窑用耐火材料的发展方向,同时也希望实现窑衬的无铬化。

## 2 水泥回转窑烧成带用耐火材料的要求

水泥回转窑烧成带是整个系统中工作环境最恶劣的部位,比预热带和冷却带承受更多的磨损,其使用寿命主要取决于烧成带内衬耐火材料的耐用性。由于受到热-机械综合效用和热-化学综合效用的影响,该部位耐火材料应具有良好的理化指标。

### 2.1 热震稳定性

窑转1圈,窑内耐火材料就在窑内气体中暴露1次,其余时间则被物料覆盖。因窑气温度高于物料,窑内耐火材料热面温度将受到周期性的热冲击,温差可达 $400^{\circ}C$ 以上,这就要求耐火材料具有优良的抗热震稳定性。

### 2.2 抗侵蚀性

水泥熟料具有较强的碱性,在高温下形成的硅酸盐液相容易渗入到耐火砖内,导致耐火材料的化学成分和矿物组成发生变化甚至损毁。同时,燃料燃烧产生的气体以及挥发出来的硫、氯、碱等对耐火材料也有很强的化学侵蚀能力。因此,要求水泥回转窑烧成带用耐火材料具有优良的抗侵蚀性。

### 2.3 挂窑皮性

水泥回转窑正常作业时,烧成带衬砖热面要求有稳定的窑皮以保护衬砖,减少高温物料对衬砖的熔损。同时对窑皮的厚度也有一定的要求,窑皮较薄时耐火材料熔损大;窑皮过厚也不好,不但影响正常煅烧,降低产量,同时会因厚窑皮

的垮落而带下部分耐火材料,减少整体窑衬的使用寿命<sup>[2]</sup>。

水泥回转窑烧成带用耐火材料除要求具有以上性能外,还应具有热膨胀系数低、柔韧性好等性能,以期达到良好的使用效果。因此,了解各种耐火材料的特点,合理选择耐火材料产品,是改善窑衬使用状况和降低耐火材料消耗的主要途径。

## 3 水泥回转窑烧成带用耐火材料

### 3.1 镁铬砖

直接结合镁铬砖具有优良的抗侵蚀性、挂窑皮性、抗剥落性等,同时具有较高的高温强度,因而大量地用在水泥回转窑烧成带<sup>[3]</sup>。其缺点是使用后的残砖中含有大量的 $Cr^{6+}$ ,对环境造成长期的污染。高温下镁铬砖具有较强的挥发性,难以达到烧结,会降低耐火材料的高温稳定性、抗渣性和抗剥落性,缩短镁铬砖的使用寿命。

虽然要求水泥回转窑无铬化已多年,但目前还是无法用无铬砖完全代替镁铬砖。基于现状,实现水泥回转窑的无铬化仍存在一定难度。我国目前仍在水泥回转窑的烧成带使用大量的镁铬砖,耐火材料工作者从延长镁铬砖的使用寿命、减少废弃镁铬砖的排放将用后镁铬砖再利用、减少环境污染等角度出发,不断改进镁铬砖性能:(1)将废弃镁铬砖再次利用<sup>[4]</sup>,将其少量引入镁质浇注料中,界面上出现二次尖晶石,增强了方镁石晶粒间的直接结合程度,可提高其强度,从而避免因废弃镁铬砖的填埋而占用大量土地并产生相当程度的环境污染;(2)强还原性物质,如 $FeSO_4$ 、 $MnSO_4$ 等可将用后镁铬砖中的 $Cr^{6+}$ 还原为 $Cr^{3+}$ ,消除其毒害作用,但此方法成本过高,工艺较为复杂,难以实现工业化<sup>[5]</sup>;(3)添加剂的引入,如 $ZrO_2$ 、 $TiO_2$ 、 $Al_2O_3$ 、纳米 $Fe_2O_3$ 等,促进镁铬砖的烧结,增强材料的直接结合性,降低了砖的显气孔率,大大提高了镁铬砖的高温性能<sup>[6-7]</sup>。

由于镁铬砖容易造成环境污染,且世界上高品位铬矿越来越少,迫使开发能够取代镁铬质耐火材料的其他耐火材料。

### 3.2 镁尖晶石砖

现代镁尖晶石砖的应用约在1975年。日本首先将方镁石-尖晶石砖用于水泥回转窑,目的是为

解决镁铬砖在使用时形成的  $Cr^{6+}$  公害。与镁铬砖相比, 镁尖晶石砖提高了回转窑窑衬抗蠕变性、热震稳定性等性能, 且能在氧化或还原气氛中保持较好的稳定性<sup>[8]</sup>。

镁尖晶石砖的使用虽然从某种程度上解决了水泥回转窑的无铬化, 但仍存在不少问题:

(1) 在水泥回转窑烧成带使用镁尖晶石砖难以形成稳定的窑皮, 容易受到气氛和热负荷等因素的影响, 因此其使用寿命一直是水泥窑的瓶颈问题; (2) 导热系数大, 浪费资源; (3) 碱盐的沉积和热震综合作用下的结构剥落是过渡带用镁尖晶石砖损毁的主要形式。提高镁尖晶石砖的挂窑皮性和抗剥落性是提高炉衬寿命的重要措施之一<sup>[9]</sup>。

镁尖晶石砖完全代替镁铬砖在水泥回转窑烧成带上使用, 方法如下: (1) 引入少量添加剂于镁尖晶石中, 如  $B_2O_3$ 、 $Fe_2O_3$ 、 $V_2O_5$ 、 $TiO_2$ 、 $ZrO_2$ <sup>[10]</sup> 等, 可促进原料烧结, 降低显气孔率, 增强砖的抗侵蚀性及挂窑皮性; (2) 适当减少尖晶石含量, 并将微裂纹导入砖的结合组织, 开发出具有抗熔损性、抗剥落性、低热导率等性能的新型镁尖晶石砖<sup>[11]</sup>; (3) 降低  $Al_2O_3$  含量以提高挂窑皮附着性,  $Al_2O_3$  含量较低的砖 ( $Al_2O_3 < 10\%$ ), 挂窑皮附着性较好<sup>[12]</sup>。

新开发的镁尖晶石砖有氧化镁-铁铝尖晶石砖 ( $MgO-FeO \cdot Al_2O_3$ ) 和氧化镁-锰铝尖晶石砖 ( $MgO-MnO \cdot Al_2O_3$ ) 等。铁铝尖晶石矿物的引入使得材料的柔性增强, 有助于窑皮的形成; 另外, 锰铝尖晶石的存在可使得碱性材料的柔韧性和抗侵蚀达到更高的水平<sup>[13]</sup>, 成为新一代水泥回转窑用无铬耐火材料。

### 3.3 白云石砖

焦油白云石砖、烧成油浸镁白云石砖和镁钙碳砖等耐火材料, 可代替水泥回转窑上大量使用的镁铬砖。

白云石砖的最大特点是价格优势及挂窑皮性能好。我国白云石蕴藏量丰富, 且价格低廉, 约为  $MgO-C$  砖的  $1/3 \sim 1/2$ ; 衬砖中的游离  $CaO$  易与水泥熟料中的  $C_2S$  ( $2CaO \cdot SiO_2$ ) 反应生成高熔点的  $C_3S$  ( $3CaO \cdot SiO_2$ ), 并均匀遍布于砖的热面, 在衬砖热面形成稳定的窑皮。

白云石质耐火材料最大的缺点是抗水化性差,

在生产、运输、停窑过程中容易和空气中的水蒸气发生水化反应, 造成整个材料的崩溃, 这是阻止白云石耐火材料大量使用的主要因素; 另外白云石耐火材料的热震稳定性较差, 当水泥回转窑间歇操作时, 容易产生大量裂纹而损坏。

提高白云石质耐火材料抗水化性的方法较多, 如: (1) 在白云石中引入适当的添加剂, 如  $Fe_2O_3$ 、 $Al_2O_3$ 、 $ZrO_2$ 、 $TiO_2$  和稀土氧化物, 与  $CaO$  在较低的温度下生成低熔点的抗水化性物质, 从而提高抗水化性能。(2) 在白云石耐火材料表面制备一层不易水化的薄膜, 如将其碳酸化<sup>[14]</sup>, 在材料表面生成碳酸钙; 在材料表面涂覆一定浓度的有机硅溶液, 经干燥后在其表面形成  $SiO_2$  覆盖层<sup>[15]</sup>; 将镁钙材料在  $Al(H_2PO_4)_3$  溶液中浸渍<sup>[16]</sup>, 在材料表面生成以不水化物为主的保护膜, 从而使白云石耐火材料的抗水化性能有所提高。(3) 通过超高温烧结法、电熔法等来提高白云石耐火材料抗水化性。但这些方法只局限于实验室条件下, 且成本较高, 难以工业化大规模生产。

提高白云石耐火材料热震稳定性的较有效方法是采用合适的颗粒级配、改善烧成制度、引入适量的  $ZrO_2$  添加剂等<sup>[17]</sup>。

### 3.4 镁钙锆砖

1993年  $MgO-CaO-ZrO_2$  砖问世, 在保持  $MgO-CaO$  耐火材料优良挂窑皮性能的基础上, 提高了材料的抗水化性、热震稳定性、抗侵蚀性等。

$MgO-CaO-ZrO_2$  砖的研究目前我国已日趋成熟, 提高  $MgO-CaO-ZrO_2$  质耐火材料的使用性能, 有如下几点: (1) 选择合适的镁砂原料、适当的颗粒级配、适当的烧成制度, 采用更先进的结合剂, 使得高温下的结合性能更加稳定; (2) 对于不同的渣系, 使用不同  $CaO/ZrO_2$  比的  $MgO-CaO-ZrO_2$  耐火材料, 提高其抗侵蚀性能。

## 4 水泥回转窑烧成带用耐火材料的研究方向

目前在水泥回转窑烧成带取得较好使用效果的是镁钙锆质耐火材料及镁尖晶石质耐火材料, 能够很好的替代镁铬砖, 是水泥回转窑用耐火材料的发展方向。

### 4.1 改进镁钙锆质耐火材料

(1) 我国白云石资源较为丰富、且  $CaO$  含量较高, 有利于高  $CaO$  含量的生产; 另外随着

CaO含量的增加,抵抗CaO-SiO<sub>2</sub>渣的能力越强,需研究高CaO含量的MgO-CaO-ZrO<sub>2</sub>质耐火材料。

(2) MgO-CaO-ZrO<sub>2</sub>质耐火材料的烧成温度较高,应开发不烧砖及不定形耐火材料,关于此方面国内外研究较少,这是MgO-CaO-ZrO<sub>2</sub>质耐火材料发展的方向之一。

(3) 将MgO、CaO及ZrO<sub>2</sub>分别以不同的方式引入来研究其对MgO-CaO-ZrO<sub>2</sub>质耐火材料性能的影响。

目前,生产MgO-CaO-ZrO<sub>2</sub>质耐火材料的缺点是工艺复杂、生产周期长、成本高,所以今后的研究应立足于降低生产成本。

#### 4.2 改进尖晶石质耐火材料

##### (1) 镁铝尖晶石砖

合理选用镁砂、氧化铝或镁铝尖晶石预合成料的高纯电熔原料(SiO<sub>2</sub>、CaO含量要低),减少杂质对镁铝尖晶石砖性能的影响,以增加抵抗过热所带来的液相侵蚀;以氢氧化物为原料,提高物料的活性,在降低烧成温度的同时有利于制备出性能优良的镁铝尖晶石砖。应进一步开发镁铝不烧砖。

(2) 氧化镁-铁铝尖晶石砖、氧化镁-锰铝尖晶石砖

我国对氧化镁-铁铝尖晶石砖、氧化镁-锰铝尖晶石砖的研究不多,基础理论相对较薄弱,生产量小,成本高,应大力加强这方面的研究。

今后应大力发展镁钙锆砖及尖晶石砖,有望早日实现水泥回转窑用耐火材料的无铬化和国产化。

#### 5 结束语

水泥回转窑烧成带用耐火材料,其使用性能正在逐渐完善,窑衬寿命不断提高。随着水泥工业的发展和环境保护的要求,提出了今后的研究方向,努力实现无铬化窑衬。

##### 参考文献

[1] 范泳,陶贵华,田江涛,等.水泥窑固体废物处理对耐火材料的影响及对策[J].中国水泥,2006,(11):53-58.  
[2] 刘秉金.影响碱性砖窑皮粘着性的一些因素[J].四川水泥,2003,(2):10-12.

[3] V Petkov, P T Jones, E Boydens, et al. Chemical corrosion mechanisms of magnesia-chromite and chrome-free refractory bricks by copper metal and anode slag[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2007, (27): 2433-2444.  
[4] 钟黎声,高里存,马小斌,等.废镁铬砖加入量对镁质浇注料性能的影响[J].硅酸盐通报,2009,28(2):366-370.  
[5] 曹变梅,王杰曾,袁林,等.水泥窑用镁铬砖中Cr<sup>6+</sup>化合物的化学性质和解毒[J].水泥,2004,(5):8-11.  
[6] A Azhari, F Golestani-Fard, H Sarpoolaky. Effect of nano iron oxide as an additive on phase and microstructural evolution of Magnesia-Chrome refractory matrix[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2009, (29): 2679-2684.  
[7] A Ghosh, M K Haldar, S K Das. Effect of MgO and ZrO<sub>2</sub> additions on the properties of magnesite-chrome composite refractory[J]. Ceramics International, 2007, (33): 821-825.  
[8] 桂明玺译.水泥回转窑烧成带用无铬砖的开发[J].国外耐火材料,2002,(5):18-21.  
[9] 师素环,王宝玉,蒋明学,等.大型干法水泥回转窑过渡带用镁铝尖晶石砖的损毁机理[J].耐火材料,2006,40(6):419-422.  
[10] Ritwik Sarkar, Goutam Bannerjee. Effect of addition of TiO<sub>2</sub> on reaction sintered MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> spinels[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2000, (20): 2133-2141.  
[11] 全荣译.水泥回转窑烧成带用新型耐火砖[J].国外耐火材料,2005,30(3):51-52.  
[12] Sara Serena, M Antonia Sainz, Angel Caballero. Corrosion behavior of MgO/CaZrO<sub>3</sub> refractory matrix by clinker[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2004, (24): 2399-2406.  
[13] Geith M, Majcenovic C, Wiry A. Hercynite & galaxite -active spinels, additives for excellent cement rotary kiln bricks[J]. Journal of Refractory Innovations, 2003, (1): 25-28.  
[14] Min Chen, Nan Wang, Jingkun Yu, et al. Effect of porosity on carbonation and hydration resistance of CaO materials[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2007, (27): 1953-1959.  
[15] 任魁锋,杨景魁,王诚训,等. MgO-CaO 砂的抗水化研究[J].耐火材料,2001,35(3):174-175.  
[16] 顾华志,汪厚植,洪彦若,等. Al(H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> 溶液表面包覆提高镁钙熟料抗水化性能研究[J].武汉科技大学学报:自然科学版,2003,26(3):229-233.  
[17] 曲文生,杨柯,刘奎,等. CaO 耐火材料的抗热震性能[J].材料研究学报,2001,15(5):545-548.

作者: 崔庆阳, 薛群虎, 寇志奇, 丰文祥, 李洪波, Cui Qingyang, Xue Qunhu, Kou

Zhiqi, Feng Wenxiang, Li Hongbo

作者单位: 崔庆阳, Cui Qingyang(洛阳利尔耐火材料有限公司, 洛阳, 471023; 西安建筑科技大学材料科学与工程学院, 西安, 710055), 薛群虎, Xue Qunhu(西安建筑科技大学材料科学与工程学院, 西安, 710055), 寇志奇, 丰文祥, 李洪波, Kou Zhiqi, Feng Wenxiang, Li Hongbo(洛阳利尔耐火材料有限公司, 洛阳, 471023)

刊名: 耐火与石灰

英文刊名: REFRACTORIES & LIME

年, 卷(期): 2011, 36(1)

## 参考文献(17条)

1. 范泳;陶贵华;田江涛 [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)
2. 刘秉金 [影响碱性砖窑皮粘性的一些因素](#)[期刊论文]-[四川水泥](#) 2003(02)
3. V Petkov;P T Jones;E Boydens [Chemical corrosion mechanisms of magnesia-chromite and chrome-free refractory bricks by copper metal and slag](#) 2007(27)
4. 钟黎声;高里存;马小斌 [废镁铬砖加入量对镁质浇注料性能的影响](#)[期刊论文]-[硅酸盐通报](#) 2009(02)
5. 曹变梅;王杰曾;袁林 [水泥窑用镁铬砖中Cr<sup>6+</sup>化合物的化学性质和解毒](#)[期刊论文]-[水泥](#) 2004(05)
6. A Azhari;F Golestani-Fard;H Sarpcolaky [Effect of nano iron oxide as an additive on phase and microstructural evolution of MagChrome refractory matrix](#) 2009(29)
7. A Ghosh;M K Haldar;S K Das [Effect of MgO and ZrO<sub>2</sub> additions on the properties of magnesite-chrome composite refractory](#) 2007(33)
8. 桂明玺 [水泥回转窑烧成带用无铬砖的开发](#)[期刊论文]-[国外耐火材料](#) 2002(05)
9. 师棠环;王宝玉;蒋明学 [大型干法水泥回转窑过渡带用镁铝尖晶石砖的损毁机理](#)[期刊论文]-[耐火材料](#) 2006(06)
10. Ritwik Sarkar;Goutam Bannerjee [Effect of addition of TiO<sub>2</sub> on reaction sintered MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> spinels](#) 2000(20)
11. 全荣 [水泥回转窑烧成带用新型耐火砖](#)[期刊论文]-[国外耐火材料](#) 2005(03)
12. Sara Serena;M Antonia Sainz;Angel Caballero [Corrosion behavior of MgO/CaZrO<sub>3</sub> refractory matrix by cliner](#) 2004(24)
13. Geith M;Majcenovic C;Wiry A [Hercynite & galaxite-active spinels, additives for excellent cement rotary kiln bricks](#) 2003(01)
14. Min Chen;Nan Wang;Jingkun Yu [Effect of porosity on carbonation and hydration resistance of CaO materials](#) 2007(27)
15. 任魁锋;杨景魁;王诚训 [MgO-CaO砂的抗水化研究](#)[期刊论文]-[耐火材料](#) 2001(03)
16. 顾华志;汪厚植;洪彦若 [Al\(H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>\)<sub>3</sub>溶液表面包覆提高镁钙熟料抗水化性能研究](#)[期刊论文]-[武汉科技大学学报\(自然科学版\)](#) 2003(03)
17. 曲文生;杨柯;刘奎 [CaO耐火材料的抗热震性能](#)[期刊论文]-[材料研究学报](#) 2001(05)

## 本文读者也读过(3条)

1. 周伟, 岳月红, 康华荣, 李燕京, 李勇 [新型干法水泥窑高温带用无铬砖的研制及应用](#)[期刊论文]-[中国水泥](#) 2010(11)
2. 张国富 [用于水泥回转窑煅烧带的MgO-CaZrO<sub>3</sub>-β-Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>基复合耐火材料](#)[期刊论文]-[耐火与石灰](#)2011, 36(1)

3. [钱忠俊](#). [朱伯铨](#) [水泥回转窑用碱性耐火材料的无铬化](#)[期刊论文]-[武汉科技大学学报\(自然科学版\)](#)2002, 25(1)

本文链接: [http://d.g.wanfangdata.com.cn/Periodical\\_gwnhcl201101001.aspx](http://d.g.wanfangdata.com.cn/Periodical_gwnhcl201101001.aspx)