

# 替代燃料对碱性耐火材料内衬腐蚀的影响

**摘要:** 使用替代燃料代替传统的矿物燃料已经十分普遍。替代燃料是由城市的工业废料制备而成的, 主要应用于水泥工业。在水泥窑中, 经过共烧替代燃料获得热能, 而灰分包裹在炉渣相中。但是, 替代燃料的应用仍存在不良影响, 它会降低火焰温度和热辐射率, 并缩短耐火材料内衬的使用寿命。文中介绍了取自工业水泥回转窑的氧化镁-尖晶石砖的腐蚀, 证实表面层存在的氯化物可以避免在烧结区形成稳定的渣壳而缩短耐火材料内衬的寿命。

**关键词:** 替代燃料; 耐火材料内衬; 腐蚀

**中图分类号:** TQ175.653.66

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1672-7792 (2011) 03-0031-04

## 1 引言

替代燃料共烧不能将其释放物量提高到释放极限值之上。全世界大约 80% 的替代燃料是残余石油和其它一些废料 (无危害), 如塑料、木材、旧轮胎、污泥、生物垃圾等。

各种类型的替代燃料代替传统矿物燃料改变了窑炉的气氛组成以及产品的质量, 也使得窑炉耐火材料内衬受到相当程度的损耗。

替代燃料主要用于在水泥回转窑中生产水泥渣。通过共烧最适合在水泥窑内进行处理和能量回收的废料是具有高热值且灰分的化学组成适合替代未加工的混合物组成 (如  $\text{CaO}$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  或  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )。水泥渣产品的替代发生在高于  $1\ 500^\circ\text{C}$  的较高温度下。水泥窑系统在高温和碱性环境下利于分解任何有机垃圾, 替代燃料和废料在共烧时进行合理的过程控制以确保有机氯化物 99.00% 的分解率。碱性环境中中和了替代燃料中的氯和硫磺, 并生成了碱金属氯化物和硫酸盐, 然后, 利用分流系统或结合成渣相来减少窑中碱金属氯化物和硫酸盐。

## 2 所选替代燃料的性质

### 2.1 塑料

塑料由固体聚合物族 (如 PP、PVC、PA、PTB、PC、PE、HIPS 等) 和可能添加了技术上允许的添加剂的聚合混合物 (如填料、阻燃剂等) 组成。塑料在高温处理时分解、挥发。在有氧时发生氧化并且形成了气体的和固态的产物。

作为填料的不同无机材料, 如碳化钙、石灰

石、玻璃纤维、滑石、硬脂酸脂、石墨、硫化钼、云母、钙硅石等, 添加这些填料增加了塑料的有用性质 (如密度、硬度、刚性、形状稳定性、弹性模量、热稳定性和空间稳定性)。在添加数量上, 填料的添加量可能在 10%~60% 的范围内。

共塑化烧成的过程中阻燃剂的组成如下:

- 卤素 (如溴和氯) 作为聚丙烯、聚乙烯、聚苯乙烯、聚酰胺和聚脂用的阻燃剂;
- 磷 (如磷酸酯、磷酸盐、亚磷酸酯和红磷) 适用于降低建筑用塑料的可燃性, 如聚亚胺酯、热固塑料和纺织品;
- 矿物质 (以镁和铝为基) 作为聚丙烯、聚乙烯和聚酰胺的阻燃剂;
- 氮 (如三聚氰胺、三聚氰胺氰尿酸盐) 用于制备 PA6、PA66 以及含量较少的聚烯烃。

### 2.2 旧轮胎

轮胎是由合成的和天然的橡胶 (生橡胶) 混合物制备而成。根据在硫化过程中所用的硫磺量, 得到了软 (硫磺含量高达 3%) 或硬 (硫磺含量高达 3.6%) 橡胶。具有特别比例的大量的合成橡胶, 它含有聚丁乙烯这种重要的变体。不同的添加剂和填料 (在塑料中) 用于改进橡胶的性能, 例如轮胎中的钢筋等。

### 2.3 危险生物材料

根据欧盟保护措施已经命令禁止动物蛋白以肉-骨料 (MBM)、凝胶和动物脂肪的形式消耗, 事实上这些废料还具有大量能量。但是这些废料非常具有吸引力, 并且大范围应用于水泥工业中。

## 3 对选择性替代燃料的分析

替代燃料及其灰分的化学成分列于表 1。替代燃料的分解温度间隔是其在窑炉中共烧的重要参数。图 1 是选择的塑料材料分解温度的热重分析曲线。

表 1 所选替代性燃料及其灰分的化学组成

成分/%	旧轮胎	MBM	动物脂肪	塑料
C	70~80	40~45	70~80	50~60
H	5~10	5~10	10~15	5~15
O	0~0.1	10~15	10~15	5~10
S	1.0~3.5	0.1~1.5	-	<0.1
N	0.1~2.0	5~10	0.1~1.5	0.1~5
灰分	10~20	20~25	0.1~1.0	10~25
灰分的化学分析/%				
CaO	20~25	35~50	-	15~25
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	-	35~50	0.1~1.0	0.5~2.0
SiO <sub>2</sub>	20~25	1.5~5	20~25	20~35
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5~10	0.1~1.0	2.0~5.0	25~40
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	30~45	0.1~1.0	1.0~6.0	10~20
MgO	5~10	1.0~3.0	10~15	1.0~5.0
K <sub>2</sub> O	0.1 以下	0.1~3.5	20~25	1.0~2.5
Na <sub>2</sub> O	0.1 以下	3.0~5.0	25~35	0.1~3.0
SO <sub>3</sub>	0.1 以下	0.1~1.5	4.5~10	1.0~3.0
Cl <sup>-</sup>	1.0~1.3	2.5~5.0	1.0~3.5	0.1~1.0

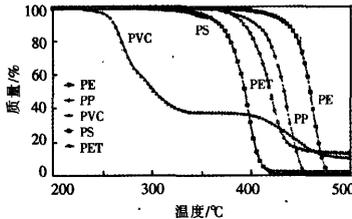


图 1 所选塑料材料的热重分析

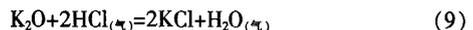
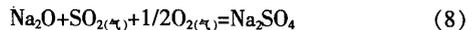
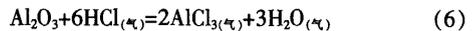
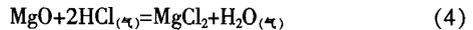
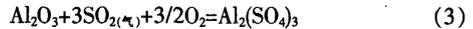
发现选择塑料在氮气气氛中的分解温度为常数，且在 250~475℃下煅烧的加热速率为 3℃·min<sup>-1</sup>。已经报道了煅烧和空气中气化的 PET 模拟实验。气相的平衡组分根据 PET 燃烧时空气中的氧气含量计算。从结果可以推断，伴随着 CO<sub>2</sub> 的释放 PET 达到完全燃烧。氢气和氧气反应生成了水蒸汽，而 CO 和氧气反应生成了 CO<sub>2</sub>。气相中氮氧化物和高级烃类的浓度很低。根据 PET 废气气化的模拟结果，证实了氧化物的形成并且其浓度与 PET 煅烧反应相比非常低。用高温显微镜研究了温度对肉-骨粉试样变化的影响 (图 2, 略)。

试样 (圆柱形 Φ3mm×3mm) 在空气中以 5℃·min<sup>-1</sup> 的升温速率加热。在 95~110℃的温度间隔中试样的直径稍有减小。在 170~260℃的温度间隔中

试样的体积有所增大，但在 270℃后有两个阶梯型降低。第 1 个阶梯型降低发生在 270~555℃，第 2 个阶梯型降低发生在 850~1 150℃。在 1 150℃以上试样发生局部熔解并于 1 300℃下全部熔解。肉-骨粉试样的体积变化发生在 270~555℃的温度间隔中，是由有机成分的分解和蒸发所导致的。

#### 4 耐火材料内衬的腐蚀

水泥回转窑的耐火材料内衬由多种符合加热反应条件的耐火材料制备而成。烧结区间 (高达 1 600℃) 的温度最高，耐火材料内衬受到非常强的腐蚀。碱性耐火材料应用于烧结区域，如氧化镁-尖晶石材料，其中以 MgO (方镁石) 和 MgO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (尖晶石) 为主。方镁石与水泥渣相相匹配。固相渣与耐火材料内衬发生反应，液相对耐火材料内衬有腐蚀作用。液相量取决于水泥生料配料的化学组成。烧结区域中的温度明显不一致，改变了液相的含量和组成。液相渣浸渍耐火材料内衬，渗入开口气孔直到发生等温凝固而留在砖内。耐火材料内衬温度随着回转窑的转动而改变，这种周期性的变化导致了液相固化以及新液相的形成。形成的覆盖层保护了耐火材料内衬并阻止其被进一步腐蚀。渣的成分合适可确保形成一层所需厚度的稳定覆盖层。使用替代材料使窑炉气氛的组成发生明显变化。从腐蚀观点来看，重要的是高浓度的 H<sub>2</sub>O、CO、碱金属、氯化物和硫酸盐。在替代燃料的燃烧过程中，碱金属蒸发并与气氛中的组分发生反应，硫氧化成为 SO<sub>2</sub> 和 SO<sub>3</sub> 并与碱金属反应生成硫酸盐，氯和水反应生成 HCl<sub>(g)</sub>，与碱金属反应生成了氯化物。然后替代燃料的产物分解后与水泥生料配料、渣和覆盖层反应，其反应式如下所示：



这些系统理论上的热动力学结果如图 3 和图

4所示, 由图中明显看出在标准状态和 0~1 500℃ 温度间隔中硫酸盐 (主要是  $K_2SO_4$  和  $Na_2SO_4$ ) 具有最高的稳定值 ( $\Delta G^\circ$ )。接下来按顺序为  $CaSO_4$  和  $CaCl_2$ , 然后是  $KCl$  和  $NaCl$ 。硫酸盐和氯化物之后不可能还有其它物质。水泥回转窑中材料加热的逆流以及通过燃烧产物预热原料混合物会导致窑炉气氛中的硫酸盐和氯化物浓度增大, 硫酸盐和氯化物凝结在燃料混合物颗粒上并重新回到窑炉中, 这些不稳定化合物形成了内部循环。

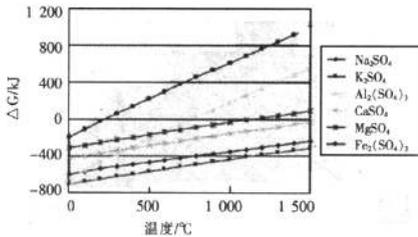


图3 硫酸盐热动力稳定值 ( $\Delta G^\circ$ ) 与温度的关系

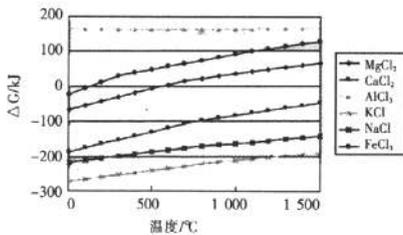


图4 氯化物热动力稳定值 ( $\Delta G^\circ$ ) 与温度的关系

表2 磨损的 MSp70 砖的化学组成与距反应边界距离的关系

距表面的距离/mm	化学分析/%					
	CaO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	NaCl	KCl
10	2.77	4.68	782	0.90	0.18	4.94
20	2.85	4.36	6.46	1.33	0.20	4.59
55	2.77	4.40	4.40	0.99	0.29	1.69
105	2.53	4.26	3.65	0.89	0.39	0.14
150	2.39	4.61	5.10	0.78	0.34	0.03

## 5 实验结果

MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系氧化镁-尖晶石砖 MSp70 已经在水泥回转窑内部使用, 并用于研究替代燃料对耐火材料内衬腐蚀影响的实验中。磨损的 MSp70 砖的化学组成与距反应边界距离的关系示于表 2。按下面方式对腐蚀性能进行研究 (图 5~图 12):

- 化学元素 AAS 分析
- 宏观和微观观察
- 用扫描电镜进行局部半定量元素 EDX 分析
- 相分析

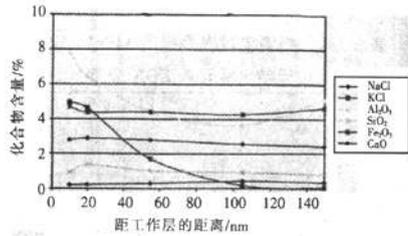


图5 磨损的 MSp70 砖的组成变化图 (已应用于水泥回转窑)

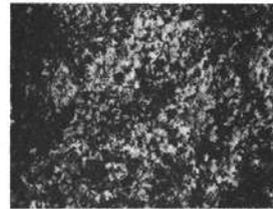


图6 晶体边界线熔化的磨损的 MSp70 砖烧结区的宏观视图

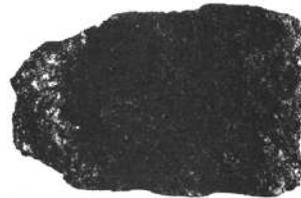


图7 表面释放晶体的磨损的 MSp70 砖烧结区的宏观视图

## 6 结果讨论

使用热动态分析、化学分析、宏观和微观观察、扫描电镜进行局部半定量元素 EDX 分析来研究 MSp70 砖的腐蚀。宏观观察到氧化镁-尖晶石砖表面的熔化 (图 6) 和表面上释放晶体 (图 7)。两种相都是氯化物, 晶相为氯化钾 (表 3)。关闭窑之后可能发生 KCl 晶化。微观观察 (图 8~9, 略) 和扫描电镜进行局部半定量元素 EDX 分析 (图 10~12 和表 3) 确定了 KCl 渗入砖碎片。从 MSp70 砖碎片的化学分析明显看出 KCl 渗入到约

100mm 深处 (图 5)。砖碎片中有 KCl 存在也被电子显微镜所证实。结果示出了 KCl 通过膨胀缝、裂纹和气孔以液相和气相渗入砖中。砖碎片中 NaCl 和其它氯化物的存在以及砖表面和碎片中是否有硫酸盐 (如  $K_2SO_4$  和  $Na_2SO_4$ ) 存在还没有被证实。

表 3 用扫描电镜对磨损的 MSp70 砖进行半定量元素 EDX 分析

试样	半定量 EDX 分析							
	Mg	Al	Si	Cl	K	Ca	Fe	Ti
基质	21.9	2.5	2.6	31.9	31.5	5.1	4.1	0
基质	19.1	1.5	9.7	31.9	33.4	1.0	3.1	0
基质	31.8	7.0	2.0	27.0	22.3	3.6	5.8	0
基质	10.9	23.4	1.5	25.8	30.0	1.1	6.3	0.7
基质	26.3	4.5	11.2	25.3	26.8	2.0	3.5	0
基质	31.6	8.2	4.3	23.5	24.5	1.9	5.6	0
基质	42.4	6.4	9.9	13.6	12.8	3.8	10.7	0
基质	40.7	14.6	5.1	11.2	9.2	8.9	9.4	0.1
基质	58.8	5.4	4.1	8.1	5.4	4.6	12.8	0
基质	48.0	4.3	19.6	3.7	3.9	7.1	12.0	0.5
基质	58.7	7.1	7.5	1.1	0.5	12.6	11.3	0
方镁石边界颗粒	26.3	0.8	5.4	29.4	28.9	4.3	4.7	0
方镁石颗粒	83.4	1.6	0.6	0.7	0.1	0.5	12.3	0
方镁石颗粒	80.6	4.4	1.7	0	0.2	0.8	11.6	0
方镁石边界颗粒	87.1	0.6	4.5	0.9	0.3	0.5	5.3	0
熔化在方镁石颗粒	16.9	28.1	3.0	0.2	0.1	19.2	30.1	0.1
方镁石颗粒	78.0	3.2	1.2	0.4	0	4.1	12.0	0.1
方镁石颗粒	71.9	5.8	2.3	1.0	0.4	3.5	13.7	0
方镁石颗粒	82.7	2.8	0.9	0.1	0	1.5	10.6	0.4
尖晶石颗粒	30.6	58.2	3.5	1.4	0.6	2.0	3.7	0
尖晶石颗粒	24.5	69.2	1.4	0.4	0.5	1.3	2.3	0
尖晶石颗粒	65.7	13.4	3.9	0.4	0.3	7.4	8.1	0.1
尖晶石颗粒	23.7	69.7	1.9	1.0	0.9	0.8	1.4	0.3
尖晶石边界颗粒	24.5	67.3	4.4	1.9	0.4	0.3	1.2	0
KCl 晶体	2.6	0.3	1.2	42.3	52.9	0	0.5	0
KCl 边界颗粒	6.0	0.2	1.2	41.3	46.7	1.6	2.9	0
灰浆	1.0	0.6	2.7	35.2	34.9	23.7	1.5	0.2
灰浆	0.5	0.5	3.1	34.0	30.9	29.7	1.2	0.1

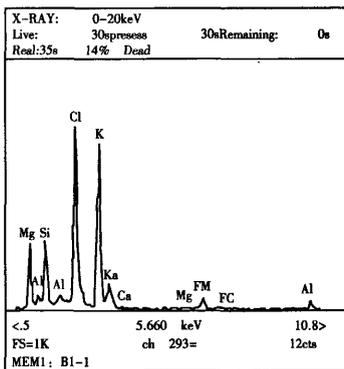


图 10 磨损的 MSp70 砖基质的半定量元素 EDX 分析 (已应用于水泥回转窑)

在热力学分析的基础上假设在塑料废料燃烧的过程中形成了气相的氯化物, 它们与钾反应生成了气相和液相 KCl。相分析结果显示出了存在氧化镁-尖晶石砖 MSp70, 如方镁石和尖晶石的碱性晶相。同时 KCl 可能是  $KAlCl_2O$  晶体 (KCl 和  $KAlCl_2O$  是同构的, RTG 图谱上它们的峰相重叠, 存在的尖晶石 MA 中不能排除有少量的  $KAlCl_2O$  存在)。根据扫描电镜 (图 12) 的半定量元素 EDX 分析结果可知, KCl 和  $KAlCl_2O$  相形成了晶体混合物。

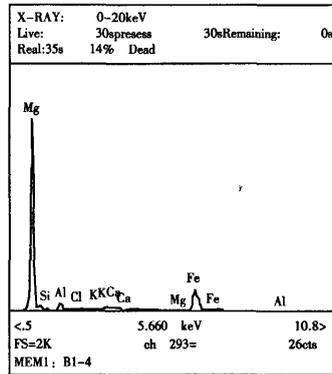


图 11 磨损的 MSp70 砖方镁石颗粒的半定量元素 EDX 分析 (已应用于水泥回转窑)

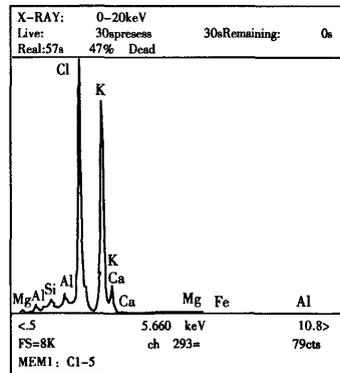


图 12 磨损的 MSp70 砖 KCl 晶体的半定量元素 EDX 分析 (已应用于水泥回转窑)

## 7 结论

目前的结果得出了废料在水泥回转窑内共烧获得的替代性燃料中  $MgO-Al_2O_3$  系碱性材料的第 (下转第 52 页)

法，因为后者可以获得更高的致密性。

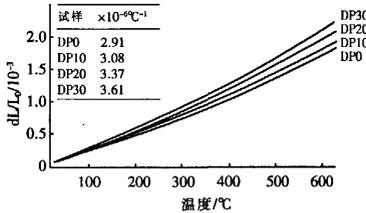


图 10 1300℃ 烧结的堇青石-莫来石复合材料的膨胀系数

为了研究添加莫来石粉末对热膨胀系数的影响，对其热膨胀系数进行了分析。分析结果表明，堇青石-莫来石复合材料热膨胀系数随着莫来石加入量的增加而增大（图 10）。这可以解释纯堇青石 ( $\alpha=2.2 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ ) 较莫来石 ( $\alpha=6 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ ) 具有更低的热膨胀系数。样品 DP30 的热膨胀系数为  $3.61 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ 。实验值与 Cammeruchi 等的研究结果相一致。

#### 4 结论

在不同用量的分散剂 (STPP) 的作用下，通

(上接第 34 页)

1 个特性。根据窑内气氛变化所产生的影响，腐蚀上也发生了定性变化。使用传统的化石燃料时，碱性耐火材料内衬的腐蚀过程主要是由碱性硫酸盐产物 (如  $\text{K}_2\text{SO}_4$  和  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) 导致的，这些物质渗入耐火砖并阻碍了稳定保护层的形成。使用替代燃料改变了窑炉气氛的组成使之变为碱性的氯化物 (如  $\text{KCl}$  和  $\text{NaCl}$ )，且浓度变大。这些化合物渗入碱性碎砖阻碍了砖表面稳定层的生成，相

过测定沉淀物的高度来评估带式泥浆的稳定性。最佳分散剂的用量选定为 2.4%，因为这时泥浆沉淀物高度最低，致密性最大。含有分散剂的带式铸造泥浆含 55% 固形物和 10%~12% 的 (PEG+PVA)，显示出剪切稀化现象。

在这两个过程，将莫来石粉末掺入到堇青石体系中对于样品的烧结具有积极的影响。对于层状堇青石-莫来石复合材料，在堇青石层与莫来石层之间观察到的莫来石晶体较莫来石层内的更为细化和致密。在带式铸造法中，堇青石-莫来石复合材料的密度、机械强度及热膨胀系数都将随着莫来石相含量的增加而增加。

莫来石复合材料的物理和机械性能受到其加工方法的影响，在分别单独的掺入莫来石粉末的条件下，干压法生产的复合材料的性能要优于带式铸造法。

王 蕊 编译自《Ceramics International》，2010，  
Vol.36: 1033-1039

杨 杨 校

收稿日期：2010-09-27

对于先前砖材料的渗透层大大改变了其热机械和热物理性能。由于温度改变对耐火材料内衬产生影响，砖层之间的应力导致了渗透层的破裂和磨损。

张世国 编译自《Refractories》

王晓阳 校

收稿日期：2010-10-26

### 新书征订启事

《耐火与石灰》编辑部新近编辑了《国外不定形耐火材料的最新进展》一书，已经出版发行。书中主要介绍了国外近几年不定形耐火材料发展的新动态及施工技术的最新研究成果。欲购者请直接与编辑部联系。

联系电话：0412-5510206

地 址：辽宁省鞍山市胜利南路 27 号

邮 编：114002

# 替代燃料对碱性耐火材料内衬腐蚀的影响

作者: [张世国](#)  
作者单位:  
刊名: [耐火与石灰](#)  
英文刊名: [REFRACTORIES & LIME](#)  
年, 卷(期): 2011, 36(3)

## 本文读者也读过(10条)

1. [范勇](#), [李正德](#), [秦锋](#) [含硼玻璃窑炉蓄热室格子体材料选择](#)[会议论文]-2006
2. [陈大年](#) [碱性耐火材料在回转窑上的应用](#)[期刊论文]-[新世纪水泥导报](#)2002(3)
3. [李吉利](#), [孙红梅](#) [镁-钙铝复合材料作为碱性耐火材料骨料的开发](#)[期刊论文]-[耐火与石灰](#)2011, 36(3)
4. [寇小川](#), [周国林](#) [碱性耐火材料在浮法玻璃窑上的配套应用](#)[会议论文]-2000
5. [袁林](#) [水泥窑用环境友好碱性耐火材料的技术进展](#)[会议论文]-2010
6. [朱雪梅](#), [刘建国](#) [固体废物水泥窑共处置技术应用及存在问题](#)[会议论文]-2006
7. [张瑜](#), [ZHANG Yu](#) [如何提高水泥回转窑耐火砖的使用寿命](#)[期刊论文]-[建材技术与应用](#)2011(6)
8. [孙新志](#) [四通道煤粉燃烧器的实际应用](#)[期刊论文]-[水泥](#)2002(9)
9. [S. N. Silva](#), [孙永方](#) [高炉炉缸耐火材料内衬的磨损机理](#)[期刊论文]-[鞍钢技术](#)2007(4)
10. [杨改成](#) [DUOFLEX燃烧器使用过程中的一些经验体会](#)[期刊论文]-[水泥](#)2006(2)

本文链接: [http://d.g.wanfangdata.com.cn/Periodical\\_gwnhcl201103012.aspx](http://d.g.wanfangdata.com.cn/Periodical_gwnhcl201103012.aspx)