

# 废旧镁铬砖制备 RH 浸渍管喷补料的研究

王长宝<sup>1</sup>, 高山<sup>2</sup>, 张宁国<sup>3</sup>

(1.莱芜钢铁集团有限公司 技术中心; 2.莱芜钢铁集团有限公司 银山型钢炼钢厂, 山东 莱芜 271104;  
3.莱钢新疆公司, 新疆 喀什 844200)

**摘要:**以废旧镁铬砖为主要原料, 采用  $\text{Al}_2\text{O}_3$  微粉为结合剂、 $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$  为促烧剂制备了 RH 浸渍管喷补料, 研究了  $\text{Al}_2\text{O}_3$  微粉和  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$  加入量对材料性能的影响。工业应用试验表明: 加入 4% 的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  微粉及 2.5%~3% 的  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$  时, 材料性能最好; 新型 RH 喷补料使用效果良好, 实现了废旧镁铬砖的回收再利用, 保护了环境。

**关键词:**废旧镁铬砖; 浸渍管喷补料; 氧化铝微粉; 磷酸二氢钙

中图分类号: X75 文献标识码: A 文章编号: 1008-9500(2014)07-0018-04

## Research of Preparing RH Snorkel Gunning Refractories by Waste Magnesia-Chrome Bricks

Wang Changbao<sup>1</sup>, Gao Shan<sup>2</sup>, Zhang Ningguo<sup>3</sup>

(1.The Technology Center of Laiwu Iron and Steel Group Corporation, Shandong Laiwu 271105, China;  
2.The Yinshan Section Steel Steelmaking Plant of Laiwu Iron and Steel Group Corporation, Shandong Laiwu 271104, China;  
3.The XinJiang Corporation of Laiwu Iron and Steel Group, Xinjiang Kashi 844200, China)

**Abstract:** RH snorkel gunning refractories were prepared using waste magnesia-chrome bricks as main starting materials,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  micropowder as binder, a right amount  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$  as acceleration sintering. Effects of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  micropowder and  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$  addition on properties of gunning refractories were studied. Industrial application results show that adding 4%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  micropowder and 2.5%~3%  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$  is the optimal addition. The new gunning refractories were good to use. The reuse of waste magnesia-chrome bricks is realized and environment is protected.

**Keywords:** waste magnesia-chrome bricks; gunning refractories; alumina micropowder; calcium dihydrogenphosphate

钢铁厂 RH 精炼炉的每次重新砌筑都要产生大量废旧镁铬砖, 目前, 大部分钢铁厂将其作为工业废料作倾倒处理。但铬在环境中不同条件下有不同的价态, 三价铬和六价铬对人体健康都有害, 被怀疑有致癌作用。同时, 镁铬砖有极好的抗侵蚀性, 废旧镁铬砖还有较大部分未被侵蚀破坏, 有极高的回收再利用价值。

为了使 RH 精炼炉用后镁铬砖物尽其用, 莱钢集团公司利用废旧镁铬砖生产 RH 浸渍管喷补料, 对废旧镁铬砖的循环利用进行了探索研究。

### 1 实验部分

#### 1.1 主要原料

将废旧镁铬砖经过精选→破碎→细碎→筛分等工艺流程, 制成 3~1、1~0 和 180 目细粉 3 级颗粒原料, 采用氧化铝微粉作为结合剂, 磷酸二氢钙为促烧剂。实验所用废旧镁铬砖、氧化铝微粉等主要原料化学成分见表 1。

表 1 原料的化学成分 wt. %

原料	MgO	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
废旧镁铬砖	94	2	2.1	1.7	0.2	-
活性 $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 微粉	-	-	-	0.23	0.08	98.90

#### 1.2 试样配比及制备

根据试验配方将原料按照一定比例配料混合, 然后用搅拌机搅拌 1 min, 随后加入水混合搅拌 4 min 出料。将搅拌好的物料加入 40×40×160 mm 的

收稿日期: 2014-03-20

作者简介: 王长宝(1983-), 男, 山东德州人, 硕士研究生, 工程师, 从事钢铁工艺、冶金生态及循环经济开发工作。

三联模内,在振动台上浇注成型,经 24 h 自然养护后脱模放入烘箱内进行 110 °C×24 h 的烘干。最后,试样分别在 1 100 °C、1 500 °C 保温 3 h 烧成。

试验配方见表 2。

表 2 试验配方 %

原料	粒度	配比							
		A1	A2	A3	A4	B1	B2	B3	B4
废旧镁铬砖	3-1	35	35	35	35	35	35	35	35
	1-0	35	35	35	35	35	35	35	35
	180 目	24	23	22	21	21	20	19	18
氧化铝微粉	2 μ	2	3	4	5	4	4	4	4
磷酸二氢钙						1	2	3	4
添加剂		4	4	4	4	4	4	4	4
水		11	11	11	11	11	11	11	11

## 2 结果与分析

### 2.1 氧化铝微粉加入量对 RH 喷补料性能的影响

#### 2.1.1 氧化铝微粉加入量对材料烧后线变化的影响

氧化铝微粉加入量对材料烧后线变化率的影响见图 1。

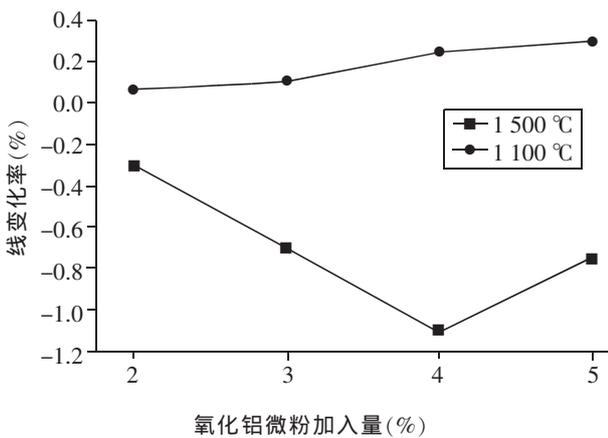


图 1 氧化铝微粉加入量对材料烧后线变化率的影响

由图 1 可以看出,在 1 100 °C 保温 3 h 的热处理条件下,随着氧化铝微粉加入量的增多,试样膨胀程度逐渐增大。这是因为镁铬砖中的氧化镁和氧化铝微粉反应,生成尖晶石。

这个反应伴随着 6.9% 的体积膨胀,所以宏观表现为试样的膨胀;在 1 500 °C 保温 3 h 的热处理条件下,随着氧化铝微粉的增多,试样的整体趋势是收缩的,氧化铝微粉加入量在 4% 以前时,试样的收缩程度随着氧化铝微粉的加入量的增多而加重。氧化铝微粉加入量超过 4% 后,收缩程度减小。这是

因为在 1 500 °C 时,氧化镁和氧化铝微粉的反应基本完成,由于烧结反应的进行,试样的致密程度升高,抵消了由于产生尖晶石的反应所产生的体积膨胀;当氧化铝微粉加入量大于 4% 时,产生尖晶石的反应所产生的膨胀程度抵消了一部分由于烧结所引起的收缩,所以宏观表现为试样的收缩程度减少。

#### 2.1.2 氧化铝微粉加入量对材料体积密度的影响

氧化铝微粉加入量对材料体积密度的影响见图 2。

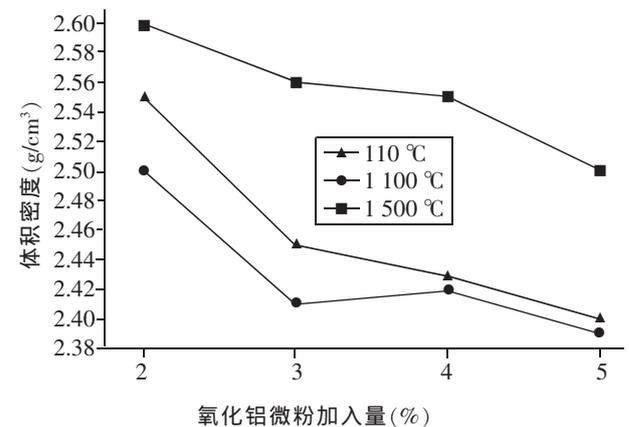


图 2 氧化铝微粉加入量对材料体积密度的影响

由图 2 可以看出,试样的体积密度呈逐渐下降的趋势。这是因为随着氧化铝微粉的加入量增多,反应伴随着体积膨胀,试样致密度降低,体积密度整体呈降低趋势。而经 1 500 °C 热处理后,试样的烧结程度最好,由于烧结收缩等原因,体积密度最大,而在 1 100 °C 热处理时,由于生成尖晶石反应剧烈,体积膨胀程度较大,所以,体积密度最小。

#### 2.1.3 氧化铝微粉加入量对材料抗折强度的影响

氧化铝微粉加入量对材料抗折强度的影响见图 3,对材料耐压强度的影响见图 4。

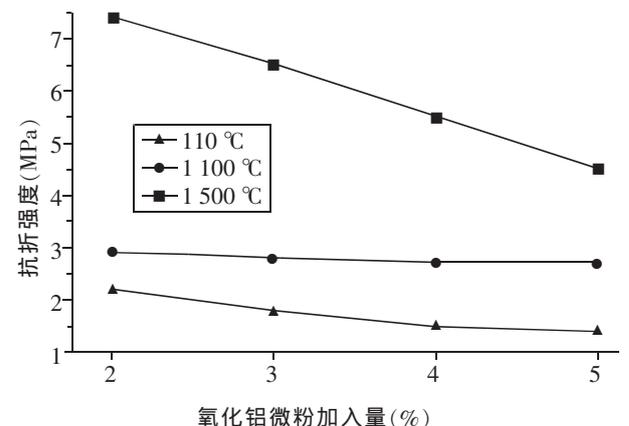


图 3 氧化铝微粉加入量对材料抗折强度的影响

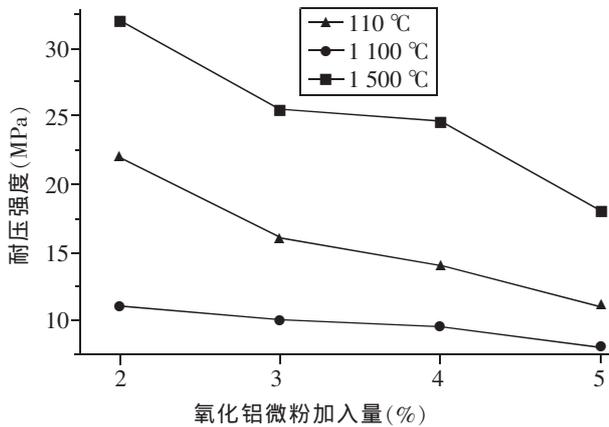


图4 氧化铝微粉加入量对材料耐压强度的影响

由图3与图4可以看出,随着氧化铝微粉加入量的增多,各种热处理方式过后的抗折耐压强度都表现为下降的趋势。试样内部的结合剂为固体水玻璃,里面还有相当数量的Si, Si与氧化镁形成凝胶体结构,随着氧化铝加入量的增多,氧化铝取代氧化镁,减少了Si-Mg形成的凝胶体数量,从而导致结合强度的降低。所以,表现为在110 °C烘干后,随着氧化铝微粉的加入量增多,强度降低。

随着氧化铝微粉加入量的增多,经过1100 °C和1500 °C热处理后,尖晶石的产生量逐渐增多,从而生成尖晶石所产生的体积膨胀程度也越剧烈,导致了试样内部结构缺陷增多,体积紧密程度降低,影响了材料的力学性能,表现为耐压强度和抗折强度的下降。

## 2.2 磷酸二氢钙加入量对RH喷补材料性能的影响

### 2.2.1 磷酸二氢钙加入量对材料烧后线变化率的影响

磷酸二氢钙加入量对材料烧后线变化率的影响见图5。

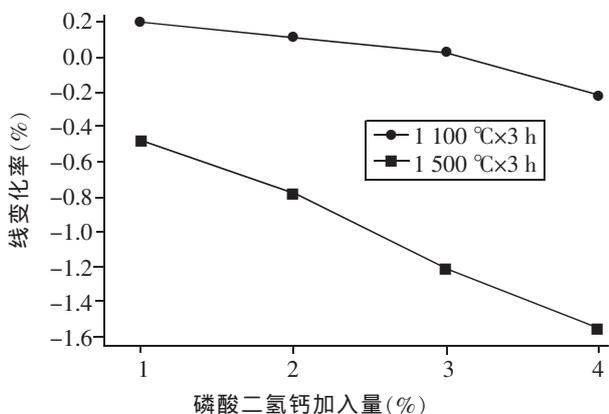


图5 磷酸二氢钙加入量对材料烧后线变化率的影响

由图5可以看出,1100 °C时,试样内部的氧化铝微粉与氧化镁发生生成尖晶石反应,反应伴随着6.69%的膨胀反应。开始时,试样总体呈膨胀趋势,但随着磷酸二氢钙加入量的增多,Ca-Al-Mg低熔相逐渐增多,促进烧结,烧结收缩逐渐抵消了生成尖晶石反应所产生的膨胀。所以,随着磷酸二氢钙加入量的增多,试样的膨胀程度减少,收缩趋势越来越明显。当温度到达1500 °C时,尖晶石反应基本完成,烧结反应进行良好,试样表现为收缩。

### 2.2.2 磷酸二氢钙加入量对材料体积密度的影响

磷酸二氢钙加入量对材料体积密度的影响见图6。

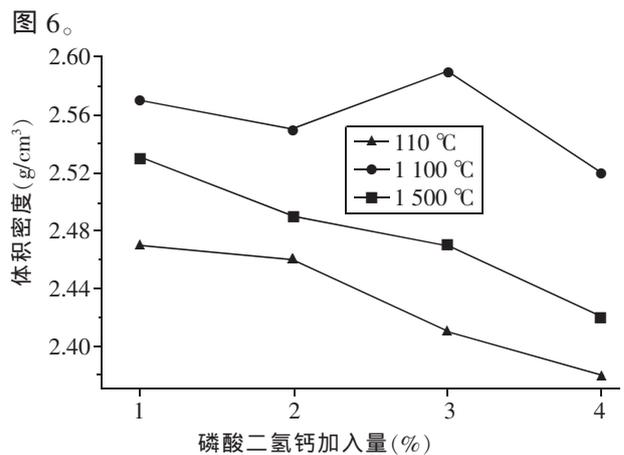


图6 磷酸二氢钙加入量对材料体积密度的影响

从图6可以看出,磷酸二氢钙与镁质材料和水形成浆体,浆体极易脱水,脱水后留下大量的气孔,从而导致体积密度下降。1500 °C热处理后试样烧结程度最好,体积密度最高。而1100 °C热处理时,由于生成尖晶石反应剧烈,产生的膨胀程度较大,所以在此温度下热处理的试样体积密度最小。

### 2.2.3 磷酸二氢钙加入量对材料抗折强度与耐压强度的影响

磷酸二氢钙加入量对材料抗折强度与耐压强度的影响见图7,对材料耐压强度的影响见图8。

由图7和图8可以看出,随着磷酸二氢钙加入量的增加,经过110 °C 24 h热处理后的抗折、耐压强度都是下降的。这是因为本试样的结合剂为固体水玻璃,固体水玻璃含有相当部分的硅,硅镁可以形成胶体,当磷酸二氢钙的加入量逐渐增多,钙取代了镁,破坏了硅镁形成的胶体结构,从而使得抗折、耐压强度都随着磷酸二氢钙加入量的增多而降低;随着磷酸二氢钙加入量的增多,试样经1100 °C 3 h和1500 °C 3 h热处理后,抗折强度先增加后降

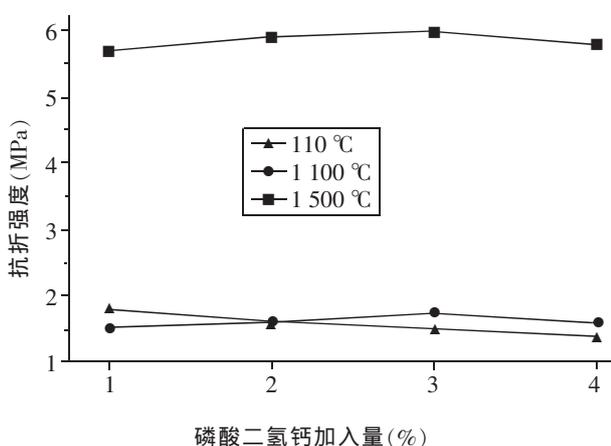


图7 磷酸二氢钙加入量对材料抗折强度的影响

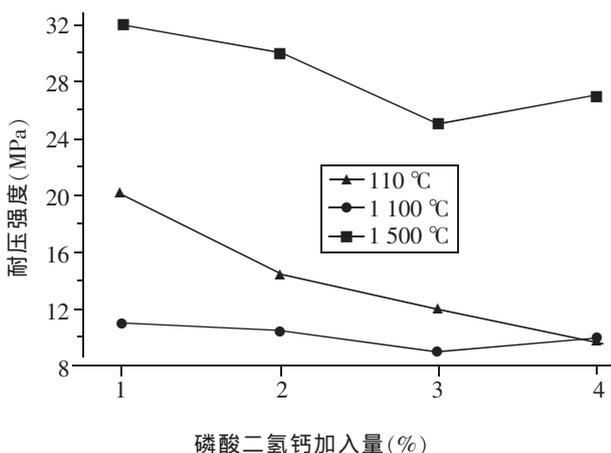


图8 磷酸二氢钙加入量对材料耐压强度的影响  
低;随着磷酸二氢钙加入量的增多,试样经 1 100 °C 3 h 和 1 500 °C 3 h 热处理后,耐压强度逐渐降低。

简 讯

## 多家上市公司加速布局再生资源行业

根据相关数据,2013 年全国再生资源回收企业 10 多万家,从业人员 1 800 万人,8 大品类的回收总量约为 1.6 亿吨,回收总值 4 817.1 亿元。考虑到统计口径的局限和再生资源行业的未来发展空间,预计该行业市场空间超过万亿。从市场竞争格局来看,以中小企业为主的行业正处于加速跑马圈地的阶段,拥有资金优势的多家上市公司正加速布局该市场。

废旧电器、汽车拆解行业最为资本市场所关注。2012 年启动的废旧电器电子基金补贴模式确立,“四机一脑”补贴基金开始征收。目前仅电视机

这是因为由于磷酸二氢钙成分的引入,Ca-Al-Mg 低熔相逐渐增多,玻璃相生成量相应增多,从而宏观上表现出类似于玻璃的力学性能。

### 3 应用效果

2013 年 7 月,在莱钢型钢炼钢厂精炼车间对废旧镁铬砖制备 RH 浸渍管喷补料进行了现场工业试验。在施工过程中,浸渍管喷补材料附着效果良好,回弹率低。且镁铬砖质材料抗侵蚀和冲刷性能良好,喷补一次后的使用寿命由原来的 1 次提高到 2~3 次,降低了喷补料的成本,提高了使用寿命。

### 4 结论

(1)氧化铝微粉引入可提高 RH 浸渍管喷补材料性能。但随着氧化铝微粉加入量的增加,喷补料的不同温度热处理后的试样的强度和体积密度下降。因此,加入量 4% 的效果最好。

(2)磷酸二氢钙可起到促烧作用,加入量在 2.5%~3% 之间。

(3)新型 RH 喷补料附着性好,回弹率低,在降低成本的同时,使浸渍管喷补一次的使用寿命提高到 2 次以上。

(4)实现了废旧镁铬砖的回收再利用,保护了环境。

(责任编辑/陈 军)

开始大规模拆解;废旧电器行业将迎来报废量、拆解品类大幅增加的高速成长阶段。我国汽车报废量将由 2013 年的 187 万辆增长至 2020 年的 1 100 万辆,废旧汽车拆解市场 8 年增长 5 倍,年均复合增速超 20%,发展空间巨大。

关注具备回收渠道、资金优势的企业。在以旧货回收为主要模式的格局下,具备回收渠道优势、处理牌照优势、资金优势的企业最为受益。就废旧电器行业而言,拥有回收渠道布局、良好区位优势拆解点的企业优势最为明显。

(再 协)