

# 有色冶炼炉用耐火材料研究与应用

根据有色冶金用耐火材料现状,笔者分析了有色冶金炉窑用镁铬质耐火材料存在的问题,并对有色冶炼新工艺用关键耐火材料的需求进行了论述,同时阐述了有色工业用耐火材料无铬化、功能化以及循环利用的发展方向。

刘锡俊 袁林 刘维 朱维忠 叶亚红 翟耀杰 | 文

## 前言

耐火材料属于无机非金属材料学科,其产品直接应用于钢铁、有色、水泥、玻璃、陶瓷和化工、机械、电力等国民经济各个领域的高温工业生产过程中,是保证上述产业生产运行和技术发展必不可少的基本材料,在高温工业生产发展中起着不可替代的重要作用。

我国有色金属工业是耐火材料消耗大户,虽然与黑色冶金相比较,耐火材料需求量相对较低,但有色金属种类繁多,冶炼工艺复杂,不同金属的生产工艺技术不同,冶炼方法和各种金属生产所使用的冶金炉窑也多种多样,所以需要的耐火材料也非常复杂,尤其是对高档碱性耐火材料的需求量非常大。

## 有色金属冶金用耐火材料

我国有色金属工业近年来无论是产量还是生产工艺技术及装备水平都取得了长足发展。迄今为止,我国有色金属工业在常规有色金属冶炼方面,通过自主研发和引进消化吸收,拥有了世界先进的技术和装备,这些工艺设备结构复杂,要求生产安全可靠、炉寿长,并且节能降耗、利于环保,有色冶金技术及炉窑的进步推动了耐火材料向着长寿命、节能、环保以及功能型方向发展。耐火材料的技术进步与产品水平提高也

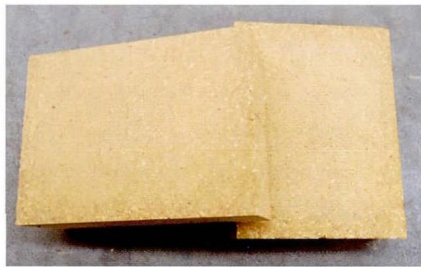


延长了有色冶金炉窑的运行寿命、提高了生产效率,为有色冶金工业发展提供了保障。

有色金属工业中消耗耐火材料较多的是铜、镍、铅、锌、锡与炼铝工业。在有色冶金熔炼炉与吹炼炉中,含碳耐火材料中的碳很易被氧化烧掉;CaO在FeO-SiO<sub>2</sub>渣中溶解度很大,与铁硅渣形成的液相区最大;SiO<sub>2</sub>是与FeO形成低熔点的熔剂。因此,含碳耐火材料、石灰与含CaO多的白云石耐火材料、硅砖与含SiO<sub>2</sub>的耐火材料均不适宜于用

作铜冶炼炉的炉衬。而Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>及ZrO<sub>2</sub>与铁硅渣构成的液相区小,以及在FeO-SiO<sub>2</sub>渣中溶解度小,表明Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>与ZrO<sub>2</sub>耐火氧化物适于用来做有色重金属冶炼炉的炉衬。

有色冶金行业需求量最大的关键材料集中于碱性耐火材料品种方面。我国有丰富的镁质耐火材料资源,为碱性耐火材料生产提供了原材料保障。有色冶金用耐火材料,尤其是重金属冶炼窑炉用耐火材料,以碱性耐火材料为主,镁铬质耐火材料目前仍然是主流产品。我



无铬碱性耐火材料——镁铝尖晶石砖

国铬资源贫乏，而铬资源是战略物资，不利于将大量的铬矿石用于耐火材料生产，现在耐火材料生产依赖于进口铬矿。

另外，在有色冶金炉窑上采用不定形耐火材料有很大的发展余地，如铅鼓风炉炉缸底部、铜阳极炉炉底、一些电炉炉顶、锡反射炉炉底等部位，均可以使用不定形耐火材料，使用不定形耐火材料，不仅省时、省钱，还可以加强炉体整体性，提高炉窑寿命。

耐火材料工作者以及从事有色冶金行业的学者对有色冶金用耐火材料进行了分析与论述，根据近年来有色重金属与轻金属火法冶炼工艺技术的发展，介绍我国有色金属冶炼众多设备所使用的耐火材料及其存在问题，并从耐火材料的材质、新技术方面提出建议。

主要结合有色重金属铜、镍、铅、锌与轻金属铝的火法冶炼中较为先进的冶炼炉进行论述。着重介绍如：闪速炉、奥斯麦特炉、艾萨炉、诺兰达炉、氧气底吹熔炼炉、白银炉、转炉、连续炼铜炉、氧气底吹熔池直接炼铅炉( QSL 炉)、基夫赛特炉、铅锌密闭鼓风炉( ISP 炉)、粗锌蒸馏炉、锌浸出渣挥发回转窑、碱石灰法回转窑、焙烧炉、铝电解槽、铝熔化炉以及硅热还原法制镁还原炉等冶炼工艺以及窑炉关键部位所用耐火材料的现状及发展动向。同时综合各种冶炼炉的工艺特点对关键部位耐火材料选择与配置进行了分析与讨论，通过化学热力学理论计算与现场试验结

果表明含碳耐火材料不适宜用在重有色金属冶炼炉，还对一些耐火材料组元的抗 Fe-SiO<sub>2</sub> 渣侵蚀与铈的渗透以及在炉衬工作面形成保护层等方面进行了分析与讨论，较为全面地介绍了镁铬耐火材料、碳化硅耐火材料、不定形耐火材料以及铝铬尖晶石耐火材料适应于相对应有色冶炼工矿条件的原因及在实际使用中取得的业绩。

通过有色冶金工业与耐火材料行业共同努力，有力地推动了我国有色冶金用耐火材料的发展，研究开发了多种性能优良的耐火材料品种并在有色冶金炉关键部位用耐火材料实现了国产化，如：优质镁铬砖、铬铝尖晶石砖、镁铝铬复合尖晶石砖、氮化硅结合碳化硅复合砖等。此外，在不定形耐火材料方面也取得很大进展，如铝电解槽防渗料、有色金属冶炼炉用炉底捣打料、浇注料等。所有这些优质耐火材料的研发、生产及应用，延长了有色冶金炉窑的运行寿命、提高了生产效率，极大地推动了有色冶金工业发展。

### 有色冶金炉用新型耐火材料

瑞泰科技股份有限公司近年来致力于有色工业用高性能耐火材料研究开发与应用，产品在铜冶炼炉、铅冶炼炉、锌挥发窑等关键部位取得了良好的使用效果，根据有色冶金节能环保的发展需求，公司开发了无铬碱性耐火材料在冶金窑炉上进行使用。

#### 1. 改性电熔再结合镁铬砖

为提高风口区镁铬砖的抗热剥落与结构剥落性，减轻铁硅渣与铈对其渗透与侵蚀，在适当提高镁铬砖中的 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含量的基础上，采用高档用预合成料，镁铬砖内化学成分、尖晶石分布比较均匀。通过复合添加 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 与 ZrO<sub>2</sub> 微粉，增加砖内尖晶石含量，降低气孔率，提高直接结合程度与砖的高温强度，从而提高砖的抗铁硅渣与铈的渗透及抗冲刷

侵蚀能力。改性电熔再结合镁铬砖的性能指标见表 1，改性电熔再结合镁铬砖在云铜转炉风口区应用，获得了良好的使用效果，达到 200 多炉次以上的使用寿命。

#### 2. 镁铝铬复合尖晶石砖

在镁铝铬复合尖晶石砖的基础上，添加适量氧化锆，充分利用氧化锆优良特性改善材料的耐高温、耐腐蚀、以及抗氧化还原气氛的影响。镁铝铬复合尖晶石砖由合成镁铝铬尖晶石、合成镁铝尖晶石为主要原料，缓解了我国铬矿资源贫乏的矛盾，直接降低了生产企业的成本。产品性能指标见表 1。镁铝铬复合尖晶石砖在株冶集团锌挥发窑上应用，寿命达到 8 个月以上，具有优良的耐腐蚀、抗冲刷性能。

#### 3. 无铬复合尖晶石砖

无铬复合尖晶石砖的研发技术是通过加入与熔体能形成高熔点物或高粘滞性物的组元到耐火材料中，以堵塞渗透通道，使耐火材料气孔微细化等技术可以抑制熔体的渗透，提高抗侵蚀性、抗热震性。TiO<sub>2</sub>、ZrO<sub>2</sub> 是一种弱酸性氧化物，抵抗酸性或中性熔渣侵蚀的效果显著，MgO 对碱性熔渣具有很高的抵抗能力，而 MgO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 具有良好的抗侵蚀性，三者复合的镁铝铬砖、镁铝钛砖能够抵抗碱度变动大的有色冶炼熔渣。有色窑炉熔渣的主要成分属铁硅渣系，在研究和剖析了 FeO-SiO<sub>2</sub> 渣对镁铬砖系耐火材料的侵蚀机理的基础上，开展对含锆、含钛无铬碱性耐火材料进行研究，研制开发了价廉、质优、适合有色金属工业用的新型镁铝铬砖和镁铝钛无铬碱性复合尖晶石砖(见表 1)。其中镁铝铬砖已经应用于济源金利侧吹富氧炼铅炉。

#### 4. 铜冶炼炉用喷补料

瑞泰科技与云铜共同开发了一种镁质喷补料，用于有色金属熔炼炉衬大面积或局部蚀损部位进行喷涂、修补，其



表1 瑞泰科技研发生产有色冶金用高性能碱性耐火材料与传统碱性耐火材料性能对比

性能	材质	改性电熔再结合镁铬砖	镁铝铬锆砖	镁铝锆砖	镁铝钛砖	电熔-16	直-16
体积密度 (g/cm <sup>3</sup> )		3.31	3.02	3.18	3.09	3.2	3.08
显气孔率 (%)		13.7	15.5	13.0	13.7	14.5	17.2
耐压强度 (Mpa)		73.0	65.0	70	65	62.0	56.0
抗热震性 1100 水冷(次)		3	10	15	16	6	8
荷重软化温度 (T <sub>0.6</sub> )		1700	1680	1620	1600	1670	1630

表2 不同耐火泥浆的理化性能

项目		功能型高温胶泥	镁铬火泥	镁质火泥
化学组成 (%)	MgO		75.4	93.4
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			
	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		12.2	
	SiO <sub>2</sub>		2.0	1.2
粒度组成 (%)	0.088mm-0.50mm	22.5	28.8	25.6
	0.088mm	77.5	71.2	74.4
粘结时间 / min		1—2	1—2	1—2
冷态抗折 强度 / MPa	110	4.2	0.8	0.9
	1100	4.6	0.8	0.8
	1300	7.8	2.6	3.0
	1500	10.7(砖断)	4.0	4.5
1400 下的最大热膨胀率 (%)		0.77	1.29	1.15
结合剂加入量 (%)		32(复合胶液)	26(水)	26.5(水)

原料组成包括电熔镁砂、预合成镁铬尖晶石砂、镁橄榄石等,采用无机复合结合剂保证施工时间及快速凝固减少回弹量。该种喷补料通过在云铜使用,可延缓冶炼炉的损毁期,提高整体炉衬寿命,降低工人劳动强度,保证生产的连续性,提高有色冶炼生产效益。

### 5. 功能型胶泥

耐火泥浆在钢铁、建材、有色、石

化等大型窑炉的砌筑中,发挥着重要作用,其使用量约占砌筑总量的3%~5%。目前,在耐材接缝处使用的火泥,仍是损毁的薄弱环节。不同程度的脱落、渗透、侵蚀和抽釜往往都是从泥口开始,继而延伸、扩展,导致炉衬加速损毁,影响其使用寿命。

传统的耐火泥浆常温及中温强度较低,不利于冷态转窑及升温,且不适合

用于冶炼温度偏低且侵蚀性较强的有色冶炼行业,国内研究添加稀土会提高其高温使用性能,但过高的成本转嫁到用户身上使用户无法接受,很难普及,瑞泰科技根据用户需要开发了施工及使用性能好,适用范围广且性价比高的功能型高温胶泥。功能型高温胶泥的研发及使用,可替代镁铬火泥,是新一代环境友好型耐火胶泥。表2为功能型高温胶泥与传统耐火泥浆的理化性能(均为平均值)比较。传统火泥现场施工时根据用量和搅拌设备的搅拌能力,按耐火粉料与预混添加剂的设计比例配料,干混一定时间后,一次性加入适量调和剂,搅拌成具有合适稠度的浆料后使用。但由于施工现场管理问题,很难保证耐火泥浆的均质性。因此,为保证功能型高温胶泥的质量,功能型高温胶泥将耐火粉料与预混的添加剂混合后用防潮袋定量密封包装,胶液采用桶装与粉料袋装1:1配套,到施工现场后一次性加入适量的胶液,搅拌成具有合适稠度的浆料后使用,既保证了材料性能,又保证了质量,方便用户使用。

功能型高温胶泥在有色炼铁还原炉上与镁铝锆砖配套使用,寿命达8-9个月,与砖同步。

### 有色冶金对耐火材料的新要求

随着有色冶炼技术的不断发展,有色冶炼行业出现了很多强化熔炼方式,包括强碱性熔炼除杂、强化熔池熔炼等技术,虽然有色冶炼行业和耐火材料行业分属两个不同领域,但是需要耐火材料科研工作者深入了解有色冶炼行业对耐火材料的需求,配合新的工艺技术开发针对性强的耐火材料,开发耐火材料新品种,适应有色冶金领域的需求。

#### 1. 无铬耐火材料研究与应用

镁铬系耐火材料具有良好的抗侵蚀性、强度高优点,曾广泛用于钢铁工业的平炉、转炉、电炉等关键部位,发挥过重要作用。至今,在钢铁、有色冶

炼仍沿用着镁铬系材料,如有色金属冶炼炉,包括引进设备中的闪速炉(从炉底沉淀池至炉顶)、诺兰达炉、艾萨炉等,内衬的砌筑都较大比例使用镁铬质材料,但镁铬材料抗热震性较差,在使用过程中容易产生对人体和环境有害的 $Cr^{6+}$ 。主要因为含铬耐火材料在氧化气氛与强碱物质如 $Na_2O$ 、 $K_2O$ 、 $CaO$ 大量存在条件下,会从三价铬转变为六价铬。六价铬化合物易溶于水, $CrO_3$ 可以气相存在,属剧毒物质,对人体有害,严重污染环境。由于含铬废料在多年内存在潜在的危险性,因此目前的趋势是选用无铬的耐火材料。例如,水泥窑和钢精炼炉中已经成功地使用了无铬耐火材料。

由于铬公害的存在,目前欧洲、日本、美国等国家和地区由于政府强制规定已基本不用含铬材料,而国内企业生产的有色窑炉用碱性耐火材料大部分仍为含铬耐火材料,况且我国铬铁矿资源贫乏,不利于资源综合利用,这已引起国家的高度重视,无铬耐火材料的推行是必然趋势。加速开发、研制及应用碱性无铬耐火产品刻不容缓。

要开发有色冶金用无铬耐火材料,比较含铬和无铬耐火材料的物理性能和使用性能,要深入研究含铬和无铬耐火材料在有色冶炼炉中的损坏机理,最终开发出适用于有色冶炼炉的无铬耐火材料。

## 2. 耐强碱性侵蚀耐火材料

在锑、锡、银、铅等的精炼过程中都需要加入氢氧化钠作为除杂剂,在金属熔体表面会有一层强碱性熔体存在;新型铬盐生产技术采用碳酸钠熔盐为熔炼介质,通过通入氧气氧化铬铁矿生成铬酸钠盐。这两种熔炼方式均为强碱性体系且为氧化性气氛,现采用铬镁系列砖寿命不长,化学侵蚀严重,需要开发耐强碱侵蚀的耐火材料。

中南大学最近开发了铋、锑以及铅等的固硫熔炼新技术,在以碳酸钠为主

的混合熔盐中进行还原熔炼,为还原性气氛,曾采用镁炭砖做耐火材料,由于熔体冲刷严重,熔炼寿命不长,需要有新的耐火材料替代。

## 3. 长寿命富氧底吹熔池熔炼炉枪口砖研究

我国铅冶炼主流工艺为富氧底吹熔池熔炼技术,铜、锑和金冶炼也正在推广该技术,该技术目前存在的最大问题是底部氧枪和枪口砖寿命不长,通常三十天左右需要更换。枪口区由七块枪口砖组成,六块围砖和一块中心氧枪砖,通常氧枪砖有30mm~50mm露头,氧枪从氧枪砖中插入,在氧气鼓入气流的带动下,会使熔体不断冲刷氧枪砖,通常氧枪砖在一个月左右会被冲刷掉5cm~10cm,此时氧枪就会露出耐火材料表面,得不到砖的保护后氧枪也就很容易被氧化和侵蚀掉。如果能够根据富氧底吹熔炼炉中的熔体流场特性,开发特殊材质和特殊结构的氧枪砖,可以大大延长熔炼过程寿命,推广前景极大。

## 4. 耐火材料与金属复合结构

在冶炼过程中,水套和耐火材料是同时被考虑的两种不同炉体结构模式,各有优势。水套依托挂渣保护可以有效防止炉壁侵蚀,使用寿命长,但造价很高、水冷导致热量损失大且水套漏水极易引起爆炸。而耐火材料具有保温、价廉且安全性较高的优点,但寿命通常较短,尤其目前广泛采用的熔池熔炼炉中更是如此,当熔炼温度较高时,耐火材料使用范围也有一定的局限性。

开发集两种结构形式的优点,适宜激烈搅拌炉体使用的长寿命、保温效果好的炉体结构。

前苏联开发的基夫赛特炉就采用了水套+耐火砖复合炉体结构,现已在我国江西铜业和株冶集团使用,效果很好。这种结构的炉壁集合了水套和耐火砖的双重优势,在很多领域都有应用前景。

## 5. 废旧耐火料有价金属的分选与耐火材料循环利用

有色金属行业耐火材料更换频率通常都很高,由于其中渗透了大量的有价金属,需要考虑废耐火材料的处理与有价金属的提取问题。现有技术通常将废耐火料破碎后返回配料,在铜、铅等产能较大的金属上还是可行的,废耐火材料对熔炼过程影响不会太大,而废耐火材料对诸如锑、铋、银等金属的冶炼过程影响则非常明显,由于处理量本身就不大,大量高熔点物料加入熔炼体系中会极大破坏熔炼过程的稳定,不利于金属回收。不论何种模式,现有技术都没有考虑耐火材料的资源化问题。

耐火材料与金属的物理和表面性质差异很大,破碎后可以采用重选、浮选等手段将其分离,分离后有价金属返回冶炼流程,而废耐火材料则考虑将其资源化,替代或部分替代用作耐火材料原料,既有效回收有价金属,又循环利用耐火材料资源。

## 结语

有色金属工业发展与耐火材料工业的发展息息相关,工信部于2013年3月发布的《促进耐火材料产业健康可持续发展的若干意见》将促使耐火材料企业加快转变经济发展方式,向节能环保型企业转型,以“品种质量优良化,资源能源节约化,生产过程环保化,使用过程无害化”为原则的“绿色耐材”战略也将得到进一步推进和实施。耐火材料供应商将坚持需求牵引和创新驱动并重,建立上下游相关单位共同参与、产学研用相结合的共同创新模式,重点研究开发绿色碱性耐火材料,不断满足高温工业的发展需求,耐火材料行业将为有色工业技术进步与转型升级提供可靠的材料保障。

(作者单位:刘锡俊、袁林、叶亚红、翟耀杰:瑞泰科技股份有限公司;刘维:中南大学;朱维忠:云南铜业股份有限公司)