

炼钢中废弃铝碳耐火材料的回收利用

摘要: 对于炼钢工业中使用过的耐火材料, 其典型的处理方式是采用填埋法。由于环保要求不断提高, 故在全世界范围内正在努力开发可以选择的、环境适宜的、经济可行的回收利用方法。由于在高温时的化学反应, 使用过的耐火材料发生了显著的化学变化。文中介绍了将废弃的铝碳耐火材料回收利用, 以一定比例与未用过的耐火材料混合, 研究了其高温损毁程度和铁水渗透深度的变化。

关键词: 铝碳; 耐火材料; 铁水; 回收利用

中图分类号: TQ175.719

文献标识码: B

文章编号: 1673-7792 (2011) 04-0018-05

1 序言

耐火材料用于许多工业, 包括金属工业、陶瓷工业、水泥工业以及玻璃工业。当耐火材料到达其使用寿命的末期时, 通常要采用新耐火材料进行更换。使用过的耐火材料典型的处理方法是填埋处理, 浪费了有价值的天然资源。据报道, 在 1996 年, 仅美国就生产出超过 3×10^4 t 的耐火材料, 假定这些耐火材料的一半进行了填埋处理, 由此产生了相当多的废弃耐火材料。钢铁冶金工业消耗的耐火材料占总量的 50%~70%, 在钢铁冶炼工业中, 使用的耐火材料为高熔点的晶体氧化物的络合物, 加上碳化物、碳和石墨。

由于含碳耐火材料在高温时的良好抗热震性和抗炉渣侵蚀性, 故含碳耐火材料在炼钢时得到了广泛应用。通过碳的消耗, 碳基耐火材料的损毁是个重要的问题, 它可降低耐火材料的抗化学侵蚀性, 而且碳易被钢水吸收。众所周知, 铝质耐火材料具有良好的高温抗化学侵蚀性。在工业氧化铝生产中有若干种限制耐火材料抗化学侵蚀或者物理侵蚀的因素, 如材料的不均匀性(骨料的存在)和气孔, 这些都会促使侵蚀的发生。由于化学侵蚀和物理侵蚀, 耐火材料会发生严重的损毁。

铝碳耐火材料具有良好的化学性能和机械性能, 如高温强度和抗热震性。在炼钢过程中, 这些耐火材料与铁水反应, 由于化学反应和表面的相互作用, 导致了物理侵蚀和化学侵蚀的发生。由于损毁, 这些用过的耐火材料或进行回收利用或填埋。但是在回收耐火材料领域开展的工作有限。本项工作研究了在与铁水相互作用期间在大部分铝碳耐火材料表面发生的损毁和变化。为此,

采用未使用过的耐火材料和使用过的耐火材料, 将使用过的耐火材料与未使用过的耐火材料进行混合以研究原料的回收、界面的反应以及成分和结构的变化。

在本研究中, 按 10%~30% C 的成分比例制备了铝碳耐火材料试样。将氧化铝和合成的或者天然的石墨粉料与 5% 的树脂混合, 球磨 48h 以保证完全混合。试样成分列于表 1。

表 1 石墨和铝基质的成分/%

试样	Al ₂ O ₃	合成石墨 (SG)
AS-1	87.3	12.7
AS-2	77.6	22.4
AS-3	67.9	32.1
试样	Al ₂ O ₃	天然石墨 (NG)
AN-1	87.3	12.7
AN-2	77.6	22.4
AN-3	67.9	32.1

在 5t 荷重下将耐火材料混合物压实生产出试验基质(直径 25mm, 厚 3~4mm)。将这些基质在 150℃ 进行加热以便养护树脂并且除去挥发物和水分。采用固着落下法, 在一个实验室规模的水平管式电阻炉中进行了耐火材料与铁相互作用的研究。实验装置示意图示于图 1。最初将组合装置放在炉子的冷区域, 直到达到了所要求的温度(1 550℃)为止, 然后用一根不锈钢杆将组合装置放入到热区域。这就避免了在较低温度下可能发生的、可能会影响在 1 550℃ 下要研究的任何反应。铁的熔化标志了接触时间开始, 在 30min 之后将组合装置移动到炉子的冷区域, 有效地对铁水滴进行冷却, 停止进一步的反应。在整个实验进行期间, 要往炉中喷吹氩气, 流量为 1L·min⁻¹。在现场采用一台电荷耦合摄像机监控并记录了铁

水润湿实体耐火材料情况。

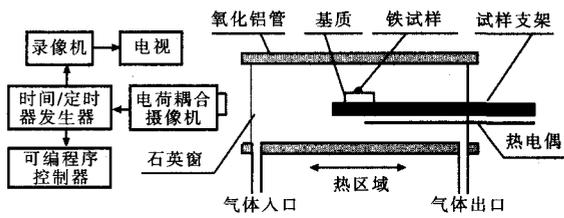


图1 研究界面行为的实验装置

采用光学显微镜、扫描电子显微镜以及X-射线衍射分析了固着落下试验之后耐火材料的结晶成分与显微结构以及金属和耐火材料之间的界面区域。为了进行显微结构的研究，所有的试样都切成断面并进行抛光。在用扫描电子显微镜(SEM)进行检验之前，用碳或金对抛光试样进行了涂层处理。采用能谱仪(EDS)鉴别了在选择区域的元素分布。

2 试样的选择

2.1 合成石墨

原料合成石墨的颗粒尺寸为4~85 μm (图2)，由于粒度的波动，故压实不均匀。先前报道过，合成石墨的气孔率的波动范围为0.7%~53%，由于气孔率高，铁水与合成石墨接触相互作用导致了铁水的渗透。合成石墨在5t压力下进行压实，然后以1L $\cdot\text{min}^{-1}$ 的氩气流量在1550 $^{\circ}\text{C}$ 热处理30min，热处理后颗粒的压实比较致密。同时，压实的试样也进行了60min热处理，观察到了气孔的体积增大。如图2所示，与60min热处理试样的粒度相比，30min热处理试样的粒度分布范围加大。

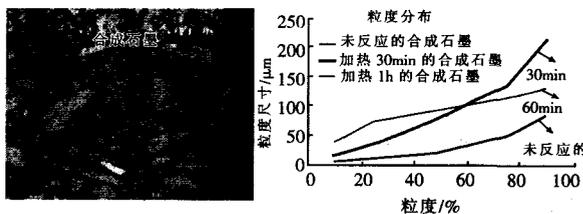


图2 合成石墨的粒度分布

2.2 天然石墨

试验中使用的天然石墨含有2%的灰分，且含有长的石墨鳞片，这些石墨鳞片有助于改善抗热震性。灰分在界面处起到非常重要的作用。由于

灰分颗粒趋于沿着石墨鳞片滑动，填充气孔，故与合成石墨相比，天然石墨的压实较好。图3示出了灰分颗粒的存在和以未压实形式存在的长石墨鳞片。当将它们惰性气氛中于1550 $^{\circ}\text{C}$ 热处理时，基质中的灰分会发生融化。图3中的扫描电子显微镜图像示出了在天然石墨中存在的灰分颗粒，加热30min和60min的天然石墨的粒度分布表明了由于灰分的融化和颗粒之间气孔的填充可能导致的差异。

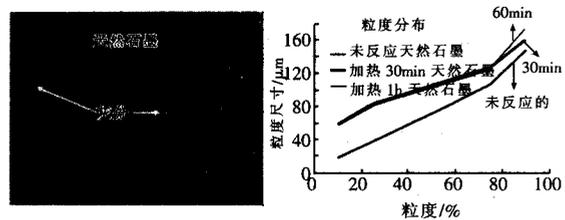


图3 天然石墨的粒度分布

2.3 氧化铝

由于高耐侵蚀性，所以氧化铝用于耐火材料中。本研究使用的氧化铝具有非常小的粒度(2 μm)。为了观察加热时间对氧化铝的影响，将氧化铝粉进行了压实，然后在1550 $^{\circ}\text{C}$ 进行30min和60min的热处理。当在氩气流量1L $\cdot\text{min}^{-1}$ 、于1550 $^{\circ}\text{C}$ 对氧化铝进行热处理30min和60min时，颗粒被烧结到一起，看不到气孔，在这两种情况下，粒度相同。由于氧化铝在体积上比石墨小，故当将这两种成分在耐火材料中一起混合时，氧化铝可以影响颗粒的填充(图4)。

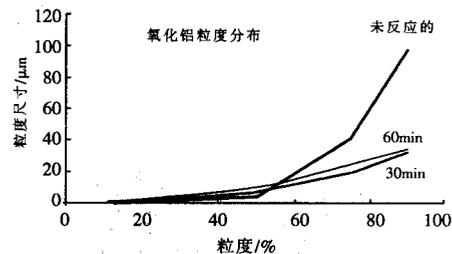


图4 氧化铝颗粒的粒度分布变化

2.4 润湿能力与界面反应

图5中的润湿数据显示出在前5min接触角急剧下降，在随后的5min有所升高，在下一个10min有第2次下降，此后反应变得平稳。当铁从表面吸碳并且留下多孔区域时，接触角的第1

次下降可能是由于碳的分解所致。接触角的第2次下降表明，发生了第2阶段的化学反应。

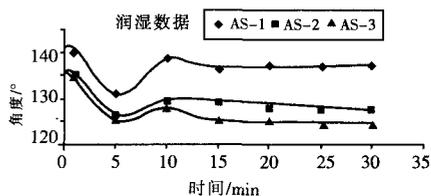


图5 在1550°C，接触角与时间的关系

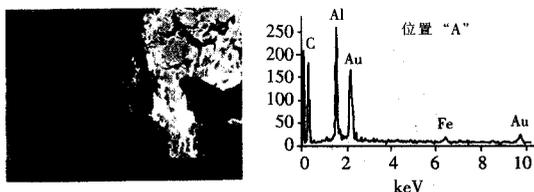


图6 “A”位置的EDS光谱示出了随着碳的出现氧化铝还原成铝

碳还可能与氧化铝反应进行原位还原，这可能是接触角第2次下降的原因(图6)。对于铝碳耐火材料中铝的碳热还原和释放出AlO和Al₂O₃气体，研究人员提出了不同机理。

由氧化铝释放出的氧可能与碳发生反应生成CO/CO₂气体，这些气体释放出来后留下多孔的基质。由于提高了氧化铝和合成石墨颗粒之间的气孔率，故加快了铁水渗透进入基质中。

2.5 铁水的渗透

铁水渗透到氧化铝合成石墨基质中有明显的证据。AS-1试样的显微结构图示出了铁已经渗透到基质中大约370μm的深处(图7)。在界面处，渗透可能是由于铁水通过合成石墨/氧化铝合成石墨混合物的气孔导致的。对于AS-2和AS-3基质也观察到了类似的情况。



图7 铁水渗透到AS-1试样中(铁滴下面的白色区域示出了在界面处和在耐火材料基质内铁水的渗透)

在氧化铝合成石墨混合物中，较高气孔率和碳含量在碳分解中都起到了作用。在各种络合物

中，化学结合的氧化铝失去了其单独的在耐火材料基质中阻止铁水渗透的能力。在实验中，铁水易于与氧化铝合成石墨混合物中的碳接触，氧化铝无阻止作用。测量了这些基质中的渗透深度并列于表2。所有试样铁水的渗透深度范围为152~370μm。表2表明，铁水的渗透和碳的吸收没有明显的趋势。然而，预料到了碳的吸收会随着耐火材料中的碳含量的增加而提高。由于铁水在氧化铝合成石墨混合物中的渗透，所以耐火材料的损毁和侵蚀比较严重。虽然耐火材料大范围地发生了损毁，但是没有进行氧化铝合成石墨试样的回收利用方面的研究。

表2 在AS试样中，铁吸收碳的量和铁水渗透深度的比较

试样	吸收的碳/%	最大渗透深度/μm
AS-1	0.173 3	370
AS-2	0.194 6	152
AS-3	0.205 3	155

3 氧化铝天然石墨与铁水的界面行为

3.1 润湿性和界面反应

所有含天然石墨试样的润湿数据表明，前15min继续反应，然后变得稳定(图8)。3个试样的接触角都小幅度变小而且趋势与AS系列试样完全不同。然而，也观察到了相同的两个阶段的反应。第1阶段反应可能是碳的分解，第2个阶段反应可能是氧化铝和碳的反应。碳的分解结果列于表3。

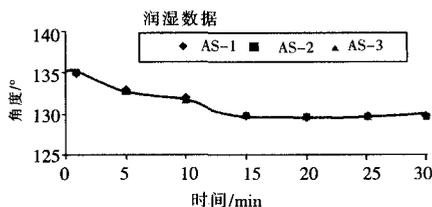


图8 在1550°C时，接触角随着时间的变化

表3 在氧化铝天然石墨试样中，铁吸收碳的量和铁水渗透深度的比较

试样	吸收的碳/%	最大渗透深度/μm
AN-1	0.168 5	24
AN-2	0.168 2	90
AN-3	0.199 8	40

在AN系列试样中碳的吸收量少于AS系列试

样中碳的吸收量，这是由于灰分阻碍了基质中碳的吸收。只有当铁吸收表面的碳时，才发生碳分解。基于此，观察到了接触角变小，无论与氧化铝接触的碳是否与氧化铝发生反应，都可能会有助于铁水通过界面渗透到基质中。

实验中使用的天然石墨含有2%的灰分，这些灰分阻碍了碳的吸收，使碳沉积在界面区域，在一定程度上减小了碳分解的反应动力。这就意味着铁水的渗透较轻，耐火材料的损毁也不严重。在氧化铝出现时，氧化铝与铁水之间的不良润湿对于碳的分解有重大影响。根据氧化铝石墨与铁水系统的原子模型，氧化铝和铁水强烈排斥，趋向也是相互排斥。由于氧化铝在耐火材料基质中强烈地抑制铁水的渗透，故碳与铁水的接触大幅度减少，导致了低速度的碳分解。

3.2 铁水的渗透

将氧化铝天然石墨混合物按照表1中列出的比值进行了混合。显微结构的特征(图9)显示出了较轻的铁水渗透，且铁水渗透只发生在界面部位。在大块的基质中，可以看到一些白色的颗粒(图9中的B点)，由能谱仪光谱鉴别出这些白色的颗粒富含Fe、C、Al和Si。该图形和不含氧证明了这些氧化物被碳还原。在A位置的散能分光计光谱只示出了出现的铁和碳，说明碳的吸收。由这些图像能够确定仅由灰分氧化物组成的界面层，但是这些灰分氧化物可能已经熔化，填充了气孔，阻止铁水渗透到耐火材料的基质中。

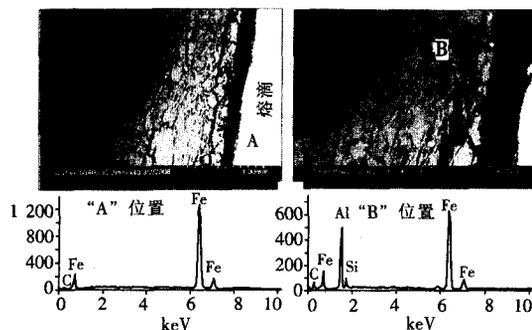


图9 AN-1试样的扫描电子显微图像和A、B位置的EDS光谱

图10所示的AN-2的显微结构图像中，铁水的渗透非常明显，大约渗透到基质中90 μ m的深度。熔滴中的铁已经渗透到基质中，在铁水移动的过程中，铁水吸收了碳且与氧化铝发生了反应。



图10 AN-2试样的扫描电子显微图像示出了铁水的渗透

由于在AN-1试样中没有观察到铁水的渗透，故选用了该系列的试样用于进一步的实验。将该系列试样与初始的AN-1耐火材料混合物进行了混合。

4 氧化铝天然石墨耐火材料的回收利用

由于侵蚀和损毁都比较轻，故作为使用过的耐火材料，使用了氧化铝天然石墨(AN系列)试样。对AN系列试样进行的X-射线衍射分析也表明，氧化铝和碳的结构特征都接近于AN-1初始的耐火材料成分，铁水的渗透也不严重。将AN-1使用过的耐火材料作为试样，按照10%、30%和50%(表4)的百分比与AN-1初始的耐火材料成分进行了混合，将这些试样分别标识为AR-1、AR-2和AR-3。

表4 使用过的和未使用过的石墨和氧化铝基质的成分/%

试样	使用过的耐火材料	未使用过的耐火材料	预计的最小Al ₂ O ₃ 量	预计的最大合成石墨量
AR-1	10	90	88.1	11.9
AR-2	30	70	89.6	10.4
AR-3	50	50	91.1	8.9

在水平管式炉中将这些试样在1550 $^{\circ}$ C加热30min。实验后，对于相转变和界面的行为分析了基质。

4.1 润湿性和界面的反应

所有试样都显示出了部分润湿行为(图11)，但是因为回收利用的成分增加了，因此接触角的变化降低了。理由可能是较少的回收利用成分中碳的量较多，与铁的反应较多，接触角下降较大。

碳比较容易与铁水发生反应。当铁熔化时，铁水首先吸收可以得到的碳，AR-1的接触角急剧下降，AR-2和AR-3也有类似的趋势。初始下降的程度随氧化铝含量而发生变化。当氧化铝含量

较高时，如预期的那样，接触角下降较小。由于预期最初有急剧的下降，故 AR-3 的行为不清楚，观察到反应很快就变得稳定了，但其最后的接触角比其它情况的接触角低。

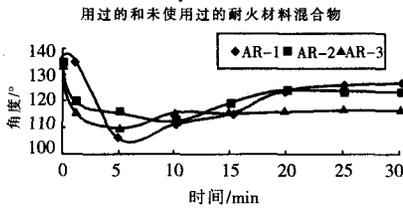


图 11 AR 系列试样上的铁在 1550°C 下接触角随时间的变化

表 5 在 AR 系列试样中，铁水吸收碳的量和铁水渗透深度的比较

试样	吸收的碳/%	最大渗透深度/ μm
AR-1	0.151 5	5
AR-2	0.137 3	46
AR-3	0.124 5	521

由于 AR-1 具有较高的碳含量，故从碳分解的结果（表 5）来看，碳的吸收量较高。因碳的百分比在系统中减少，所以碳的吸收量也减少。与用过的耐火材料相比，由于其具有较低的碳含量，故混合料具有较低的碳的吸收量。

4.2 铁水的渗透

如表 5 中所列，在所有的基质中观察了铁水的渗透，但是性质和渗透的程度与 AN 试样不同。由于使用过的耐火材料的较低密度，故预料到了 AR-1 试样具有较轻的铁水渗透，在基质中和界面处观察到铁水的渗透深度仅为 5 μm （图 12）。通过碳对氧化物的还原获得了反应产物。发现某些灰分颗粒存在于该耐火材料的基质中。在氧化铝天然石墨系统中，灰分阻止了铁水的渗透，形成了界面层（F 和 G 位置），这是没有看到铁水在 AR-1 基质中渗透较深的原因。

对于 AR-2 试样（图 13），在界面处清楚地观察到铁水渗透到了基质中。对于 AR-3 试样（图 13），观察到铁水（>500 μm ）渗透到了基质较深处（>500 μm ）。在该试样的界面处也观察到了照比在其它两个试样反应更强的氧化铝和碳。这可能是由于使用过的成分有较高的反应性，导致大量铁水渗透到基质中。

对回收试样的观察发现，铁水的渗透与接触角急剧的下降有关。对于 AR-3 试样，我们看到

了较多的铁水渗透和较低的接触角。可以假定，因为接触角下降，可能会发生两次反应，一次反应是碳的吸收，另一次反应是铁水在基质内渗透。然而铁水的渗透取决于耐火材料成分的化学反应性。就 AR-3 试样来说，在混合物中有 50% 使用过的耐火材料和 50% 未使用过的耐火材料，因此，它较易于受到侵蚀导致耐火材料的损毁。

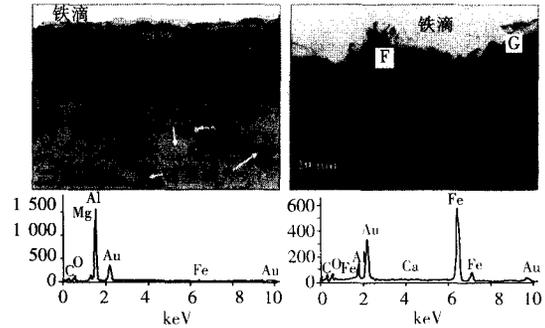


图 12 AR-1 系列试样的扫描电子显微图像和不同点处的 EDS 光谱

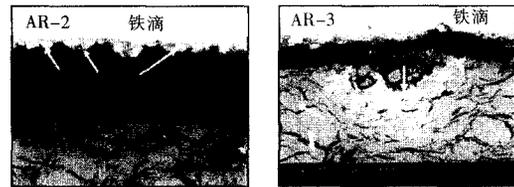


图 13 AR-2 试样和 AR-3 试样的铁水渗透的扫描电子显微图像

5 结论

对氧化铝与合成石墨和氧化铝天然石墨的混合物，在耐火材料的损毁方面观察到了重大的差异。观察表明，铁水已渗透到氧化铝合成石墨的基质中，而铁水渗透到氧化铝天然石墨基质中的量是微不足道的。由于有较低的损毁，为了进行回收利用的研究，故使用了氧化铝天然石墨。含 10% 和 30% 使用过的耐火材料的试样显示出低的铁水渗透量和低的损毁程度，而含有 50% 使用过的耐火材料的试样，由于较高的铁水渗透量，显示出了大范围的损毁。由此得出，将较低量的使用过的耐火材料和未使用过的耐火材料一起使用效果较好。

张国富 编译

王晓阳 校

收稿日期：2010-12-02

炼钢中废弃铝碳耐火材料的回收利用

作者: [张国富 \(编译\)](#), [王晓阳 \(校\)](#)
作者单位: [不详](#)
刊名: [耐火与石灰](#)
英文刊名: [Foreign Refractories](#)
年, 卷(期): [2011, 36\(4\)](#)

本文读者也读过(10条)

1. [齐晓青](#). [陈元峻](#). [陈茜](#) 冶金废弃耐火材料综合利用的研究进展[会议论文]-2006
2. [郑忠燕](#). [Zheng Zhongyan](#) 半成品镁碳废砖回收利用的研究[期刊论文]-[四川冶金](#)2011, 33(3)
3. [王守权](#) 使用高级原料的耐火砖的回收利用方法[期刊论文]-[国外耐火材料](#)2003, 28(3)
4. [赛音巴特尔](#). [余广炜](#). [冯向鹏](#). [岳昌盛](#). [廖洪强](#) 钢铁行业用后耐火材料回收利用技术概况[会议论文]-2010
5. [孙杰璟](#). [刘永杰](#). [沈远胜](#). [邢启邦](#). [宫玉秀](#). [SUN Jie-jing](#). [LIU Yong-jie](#). [SHEN Yuan-sheng](#). [XING Qi-bang](#). [GONG Yu-xiu](#) 浅谈耐火材料的综合利用[期刊论文]-[山东冶金](#)2006, 28(1)
6. [郑海忠](#). [梁永和](#). [吴芸芸](#). [邱文冬](#) 含碳耐火制品的再生利用[期刊论文]-[武汉科技大学学报\(自然科学版\)](#)2001, 24(4)
7. [陈元峻](#). [姚金甫](#). [田守信](#). [张永明](#). [冯慧俊](#) 用后高炉主沟浇注料的再生利用[会议论文]-2006
8. [马明锴](#). [刘瑞斌](#) 炼钢用铝碳质耐火材料的回收利用[期刊论文]-[耐火材料](#)2006, 40(2)
9. [张寒](#). [赵惠忠](#) 废弃耐火材料的回收利用[会议论文]-2008
10. [徐延庆](#). [范志辉](#). [耿可明](#). [孙红刚](#) 含铬耐火材料环境问题及其污染控制[会议论文]-2007

本文链接: http://d.g.wanfangdata.com.cn/Periodical_gwnhc1201104007.aspx