

# 环境友好型耐火材料的研究进展

张巍

(派力固(大连)工业有限公司, 辽宁 大连 116600)



张巍

**摘要:** 随着我国环保意识的日益增强, 一些性能优良但是对人体和环境会产生不利影响的传统耐火材料受到挑战。近年来, 提出了环境友好型耐火材料这一崭新的理念。环境友好型耐火材料就是要求耐火材料在生产过程中不使用有损于环境和人体的致癌物质和有毒物质, 施工过程中不产生大量的粉尘, 使用过程中不产生有害气体和有毒物质, 使用后的残留材料应具有再生价值, 不能成为工业垃圾。主要针对国内外近年来在环境友好型耐火材料的开发上取得的进展进行了汇总, 综述了新型无氟耐酸料、无铬耐火材料、新型生物可溶性耐火纤维、低温碳素捣打料和湿法无尘喷涂料等环境友好型耐火材料, 以推进我国耐火材料行业的发展。

**关键词:** 环境友好; 耐火材料; 新型无氟耐酸料; 无铬耐火材料; 新型生物可溶性耐火纤维; 低温碳素捣打料; 湿法无尘喷涂料

**中图分类号:** X592 X 964 X384 TQ175.7      **文献标识码:** A      **文章编号:** 1674-3962 (2013)09-0562-08

## Progress in Research on Environment-Friendly Refractories

ZHANG Wei

(Pilibrico(Dalian) Industries Co., Ltd., Dalian 116600, China)

**Abstract:** With enhanced increasing of environmental protection consciousness in China, some traditional refractories with good performance but bad for human beings and environment were challenged. The new idea of environment-friendly refractories was put forward in recent years. Environment-friendly refractories meant that carcinogenic substance and toxic substance which were bad for environment and human beings were not used in the production process, lots of dust were not produced in construction process, harmful gas and toxic substance were not produced in application process, and used residual materials should be with recycle value and not be as a kind of industrial refuse. Progress of development of environment-friendly refractories at home and abroad was collected in this paper, and the current status of some environment-friendly refractories such as new fluoride-free acid resistant material, chrome-free refractories, new bio-soluble refractory fiber, low temperature carbon ramming mix and wet and dust-free gunning mix were overviewed, in order to promote the development of refractory industries in China.

**Key words:** environment-friendly; refractories; new fluoride-free acid resistant material; chrome-free refractories; new bio-soluble refractory fiber; low temperature carbon ramming mix; wet and dust-free gunning mix

### 1 前言

耐火材料是一种耐高温、加热体积变化小、常温与高温都具有一定机械强度、耐温度急剧变化的非金属材料, 是高温工业的重要基础材料。然而, 某些传统的耐火材料在生产、施工、使用过程中, 或由于使用的原材料是有毒物质或是致癌物质, 或由于在施工过程中产生

大量的粉尘, 或由于在使用过程中生成有毒物质, 都对人体和环境产生了严重的危害。随着人们环保意识的日益增强, 一些不利于人体和环境的传统耐火材料受到了挑战, 于是近年来提出了开发绿色耐火材料和环境友好型耐火材料的新理念<sup>[1-9]</sup>。所谓环境友好型耐火材料, 即是要求耐火材料在生产过程中不产生有损于环境和人体的废气、毒气和废物, 施工过程中不产生大量的粉尘, 使用过程中不产生有害气体和有毒物质, 使用后的残留材料应具有再生价值, 不能成为工业垃圾。国外一些发达国家已经严令禁止使用某些致癌物质和有毒物质, 例如: 石棉和氟硅酸钠等, 因此寻找这些传统使用

收稿日期: 2013-02-21

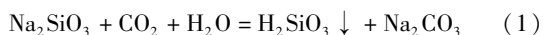
作者简介: 张巍, 男, 1982年生, 硕士, 工程师

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.2013.09.06

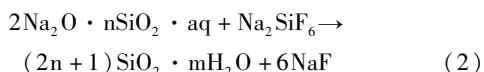
品的替代品,生产出对环境 and 人体无害的环境友好型耐火材料成为当前重要的研究课题。本文主要针对国内外近年来在环境友好型耐火材料的开发上取得的进展进行了汇总,综述了新型无氟耐酸料、无铬耐火材料、新型生物可溶性耐火纤维、低温碳素捣打料和湿法无尘喷涂料等环境友好型耐火材料,以推进我国耐火材料行业的发展。

## 2 新型无氟耐酸料

耐酸料是一种具有良好耐酸性能,适用于酸性环境下的耐酸耐火材料,主要应用于酸性环境下的烟囱、烟道、反应器等衬里部位。传统的耐酸料主要是以耐酸粉料(常用石英粉)为原料,以硅酸钠( $\text{Na}_2\text{O} \cdot n\text{SiO}_2$ )作为结合剂制备而成。硅酸钠使耐酸料硬化的机理属于气硬性,即硅酸钠通过与空气中的  $\text{CO}_2$  反应使材料硬化,如公式(1)。



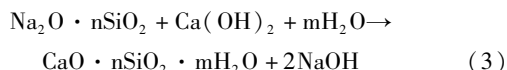
但其硬化速度较慢。为了使硅酸钠的凝结硬化速度加快和提高强度,常常在生产或者使用时加入一定量的氟硅酸钠( $\text{Na}_2\text{SiF}_6$ )作为促硬剂,反应式如式(2):



但氟硅酸钠是有毒物质,若与皮肤接触可致皮炎或干

裂,吸入一定量时可致人死亡。故在生产这种耐酸料时会对人体、环境等造成很大的危害,部分发达国家已经禁止其使用。

作者等<sup>[10-11]</sup>针对这种传统耐酸料存在的弊端,以石英砂、铝矾土、黏土、硅微粉为原料,以硅酸钠为结合剂,以水泥为促凝剂,制备出新型无氟耐酸料。结果表明,水泥的引入一方面可通过自身的水化反应使材料发生硬化,另一方面通过如反应式(3):



促进了硅酸钠的硬化,最终达到使材料正常硬化的效果。新型耐酸料的常温抗折强度随着水泥含量的增加而降低,常温耐压强度随着水泥含量的增加而增加。当加入水泥质量分数为6%时,新型无氟耐酸料的综合性能最佳。与传统耐酸料的物理性能及耐酸性能进行对比试验的结果表明(见表1),新型无氟耐酸料经过110℃干燥后以及经过500℃和800℃热处理后的体积密度、常温抗折强度和耐压强度均大于传统耐酸料,经过酸处理后的常温抗折强度和耐压强度接近于传统耐酸料。研制的新型无氟耐酸料因未使用有毒物质氟硅酸钠作为促硬剂,故材料不含毒性,不会对人体和环境等产生危害,因此这种新型无氟耐酸料必将取代传统耐酸料而得到广泛应用。

表1 耐酸料的性能

Table 1 Properties of acid resistant refractory

Specimens		Curing cold crushing strength/MPa	Bulk density /g · cm <sup>-3</sup>	Permanent linear change/%	Modulus of rupture/MPa	Cold crushing strength/MPa
Traditinal acid resistant material	20℃	4.0	—	—	—	—
	110℃	—	1.81	-0.12	5.8	20.0
	500℃	—	1.78	-0.25	2.73	11.2
	800℃	—	1.76	+0.15	2.89	14.4
Barking at 110℃ after acid treatment		—	1.73	—	7.16	23.5
New type acid resistant materia	20℃	3.8	—	—	—	—
	110℃	—	1.87	-0.46	9.11	31.8
	500℃	—	1.87	-0.32	5.28	24.9
	800℃	—	1.80	+0.58	4.59	24.2
Barking at 110℃ after acid treatment		—	1.83	—	6.71	22.8

此外,中冶集团武汉冶建技术有限公司的彭水生<sup>[12]</sup>以废瓷片、叶蜡石和  $\text{SiO}_2$  微粉为原料,以普通的硅酸盐水泥为结合剂,添加适量的高效减水剂 FDN,研制出适用于烧结机大烟道内衬的耐酸喷涂耐火材料。浙江锦诚耐火材料有限公司的朱其良等<sup>[13]</sup>以低铝莫来石、碳化硼、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  微粉和硅灰为原料,以纯铝酸钙水泥为结合剂,添加适量的减水剂、缓凝剂、高效分散剂

和防爆剂,研制出适用于垃圾焚烧炉和分解炉用的耐酸耐碱浇注耐火材料。这些材料中均未含有有毒物质氟硅酸钠,并且使用效果良好,视使用部位和使用情况的不同采用相应的材料均可替代传统用的耐酸材料。

## 3 无铬耐火材料

大型水泥回转窑烧成带上以及炼铜工业广泛使用以

MgO 和  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  为主要成分的镁铬砖, 这种镁铬砖虽具有耐火度高, 高温强度大, 抗碱性渣侵蚀性强, 抗热震性优良, 对酸性渣具有一定的适应性以及低的热导率等一系列优点, 但在使用工程中,  $\text{Cr}^{3+}$  转化为了  $\text{Cr}^{6+}$ ,  $\text{Cr}^{6+}$  有毒且溶于水, 会对人体造成危害, 同时也会造成环境污染和地下水污染等问题<sup>[14-15]</sup>。因此, 希望能有替代铬的原材料。目前, 这项研究也成为了国内外的研究热点<sup>[16-20]</sup>。

日本<sup>[21-22]</sup>的一项研究是将  $\text{MgO} - \text{TiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$  系原料应用在无铬耐火材料上。结果表明:  $\text{MgO} - \text{TiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$  系原料的耐剥落性能介于  $\text{MgO}$ 、 $\text{MgO} - \text{Cr}_2\text{O}_3$  和镁尖晶石之间。在耐渣渗透性能上,  $\text{MgO} - \text{TiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$  系原料和  $\text{MgO} - \text{Cr}_2\text{O}_3$  一样, 但优于镁尖晶石。虽然添加  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  试样的耐熔渣侵蚀性良好, 但抗剥落性能较差, 从生成  $\text{Cr}^{6+}$  的角度来看, 该材料不利于环境保护。综合试验结果可以得出结论:  $\text{MgO} - \text{TiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$  系原料可以替代铬原料和尖晶石原料, 可以用于制备水泥窑炉的耐火材料。此外, 将这种镁钛铝质无铬耐火材料砌筑于气化熔融炉内<sup>[23]</sup>, 运行 10 天后的结果表明: 从工作面表层至中心方向有 10 mm 的变色范围, 内部仍然保持原相质的组织, 分界处没有龟裂等损伤,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  只侵入到表面变色部位, 而没有侵入到内部。另有一项国外研究<sup>[24-25]</sup>是以镁砂、锡石 ( $\text{SnO}_2$ ) 和硼酸等为原料, 以硫酸镁溶液为化学结合剂, 制备出不烧碱性耐火材料, 以及以电熔镁铝尖晶石、锡石 ( $\text{SnO}_2$ )、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  微粉、 $\text{SiO}_2$  微粉和钢纤维等为原料, 以高铝水泥为水硬性结合剂, 适量添加三聚磷酸钠, 制备出尖晶石-锡石浇注料。将研制的这两种无铬碱性耐火材料与炼铜工业用镁铬材料进行性能对比, 结果表明: 以化学结合剂制备的不烧碱性耐火材料抗渣侵蚀性与镁铬砖的相似, 将其应用在炼铜阳极炉液态金属线 1.5 m 以上的气相区内, 使用寿命为 12 个月或 350 炉, 接近于该部位通常情况下使用的镁铬砖的炉龄。但其中温强度略有降低, 这与结合剂的性能有关, 因此有必要探索更有效的结合剂系统。以水硬性结合剂制备的碱性浇注料, 性能优良, 具有较高的常温耐压强度; 与温度之间的关系稳定; 具有适当的开口气孔率, 而且抗渣侵蚀性比镁铬砖更好, 因此这种浇注料是可替代镁铬砖用于炼铜工业选用的材料之一。

针对大型水泥回转窑烧成带上实现耐火材料的无铬化, 四川金顶(集团)峨眉山特种水泥有限公司的张鹏<sup>[26]</sup>以镁铁尖晶石砖取代镁铬砖应用在  $\phi 4.8 \text{ m} \times 72 \text{ m}$  回转窑的烧成带上, 使用结果表明: 镁铁尖晶石砖使用效果良好, 使用寿命超过预期寿命, 未出现因耐

火材料的失效而引发故障停窑的现象, 因此用镁铁尖晶石砖取代镁铬砖是可行的, 大型水泥回转窑可以实现无铬化。中钢集团洛阳耐火材料研究院有限公司的陈肇友<sup>[27]</sup>也论证了无铬耐火材料  $\text{MgO} - \text{CaO} - \text{ZrO}_2$  与镁质铁铝尖晶石 ( $\text{MgO} - \text{FeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ ) 材料用于水泥回转窑烧成带上的可行性, 并指出:  $\text{MgO} - \text{CaO} - \text{ZrO}_2$  材料适宜用作硅酸盐水泥的窑衬, 而不适合用作铝酸盐水泥的窑衬。通过 Hisao 等<sup>[28]</sup>和 Nakoto 等<sup>[29]</sup>的研究表明,  $\text{MgO} - \text{CaO} - \text{ZrO}_2$  材料中的  $\text{ZrO}_2$  能提高渗入砖中液相的黏度, 从而有助于挂窑皮与窑皮的稳定性, 抑制了液相向砖内进一步渗透。通过对比不同方法制备的铁铝尖晶石, 得出: 以电熔法制备的铁铝尖晶石方便、可靠。此外, 辽宁科技大学的张宝鑫<sup>[30]</sup>和西安建筑科技大学的师素环<sup>[31]</sup>也分别研究了大型水泥回转窑无铬耐火材料。张宝鑫采取 4 种试验方案, 通过在尖晶石中引入 4 种不同形式的铁均制备出可以在干法水泥回转窑高温带上使用的无铬耐火材料。结果表明: 运用于大型水泥回转窑高温带的制品以高铁方镁石尖晶石砖在 1 550 °C 烧成时综合性能最好。师素环对华新水泥有限公司大型干法水泥窑过渡带用后镁铝尖晶石砖进行了损毁机理研究, 结果表明: 水泥窑用耐火材料损毁的主要原因是水泥窑料的侵蚀以及窑内温度波动等造成的化学-热震综合作用。因此, 提高镁铝尖晶石砖的韧性和抗剥落性是提高炉衬寿命的重要措施之一。

针对开发优质 RH 真空炉衬无铬耐火材料, 实现 RH 真空炉衬耐火材料无铬化的研究, 宝山钢铁股份有限公司技术中心的陈荣荣等<sup>[32]</sup>以镁砂、镁锆合成砂、铝镁尖晶石和  $\text{TiO}_2$  为原料, 分别制备了镁锆质、镁尖晶石质、镁尖晶石钛质和镁尖晶石锆质 4 种高性能无铬耐火材料, 对这些无铬耐火材料的抗渣性能进行了研究, 并与 RH 真空炉下部槽现用的镁铬砖进行了对比分析。结果表明: 4 种无铬耐火材料渣侵蚀熔损面积均与镁铬砖大致相同, 无铬耐火材料之间变质层总面积和渣渗透最大深度也基本相同, 但除了镁锆砖之外, 其余 3 种无铬耐火材料的基质严重侵蚀变质后, 出现熔蚀流失的疏松状变质层面积均明显高于镁铬砖。通过 SEM 分析表明, 镁锆质材料中的  $\text{ZrO}_2$  在组织中以孤立粒状体存在于  $\text{MgO}$  晶粒间, 与炉渣渗入组分反应生成了  $\text{CaO} \cdot \text{ZrO}_2$ , 导致镁锆质无铬耐火材料具有最佳的抗炉渣侵蚀性。

#### 4 新型生物可溶性耐火纤维

石棉具有高度耐火性、电绝缘性和绝热性, 是一

种重要的防火、绝缘和保温材料。但其已被列为工业公害物质中致癌作用最强烈的 10 种物质之一，寻找新的替代品的研究逐渐成为热点。其中，人造玻璃纤维 (Man-Made Vitreous Fibers, MMVFs) 以其化学稳定性好、无二次污染、高比强度、耐高温、导热性低等系列优异性能，成为了一种有潜力的替代品。世界卫生组织将这种人造玻璃纤维分为：绝热织物、耐火纤维和特殊纤维<sup>[33]</sup>。然而，国际癌症研究协会于 2002 年将玻璃棉、岩棉和连续玻璃纤维从具有致癌性的分类中去除，而将耐火纤维列为可能致癌物<sup>[34]</sup>。传统用的耐火纤维是硅酸铝纤维，人体吸入后因不能降解，故对人体有害。因此，研制出对人体无害、可降解、绿色环保型的新型耐火纤维具有重大意义。

人造玻璃纤维材料的生物溶解性，是评价人造玻璃纤维材料的重要指标，同时对于新型纤维体系的选择也至关重要。纤维的生物溶解性研究分为体内研究<sup>[35-36]</sup>和体外研究<sup>[37-38]</sup>两种方式。体内研究由于可操作性差、成本高等缺点，尚未得到广泛应用。体外研究是将纤维浸泡于模拟人体肺液中<sup>[39]</sup>，保持溶液 pH 值约为 7.4，温度约为 37 °C，通过溶液循环或静置的方式考察纤维的生物溶解行为。武汉科技大学的王玺堂教授等<sup>[40]</sup>为了开发这种对人体无害、可降解、绿色环保型的新型耐火纤维，研制出生物可溶性耐火纤维，并与传统用的硅酸铝纤维进行了对比，研究了这两种纤维的生物溶解行为。结果表明：两种纤维在模拟人体肺液中溶解 72 h 后，在可溶纤维表面形成了一层均匀的水化层，而在硅酸铝纤维表面没有观察到这种水化层，其表面仍保持了相对光滑的原始表面状态 (如图 1, 2 所示)。通过对比两种纤维在溶解过程中模拟人体肺液溶液的 pH 值和  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Si}^{4+}$ 、 $\text{Al}^{3+}$  等离子浓度的变化可知，可溶纤维的生物溶解活性远大于硅酸铝纤维的，因此研制开发的这种新型生物可溶性耐火纤维可溶解于人体肺液，对人体健康不构成威胁，属于环境友好型耐火材料产品。

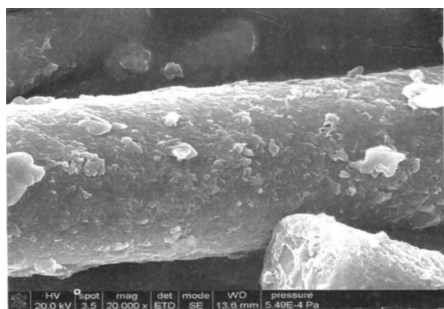


图1 生物可溶性纤维

Fig. 1 Bio-soluble refractory fiber

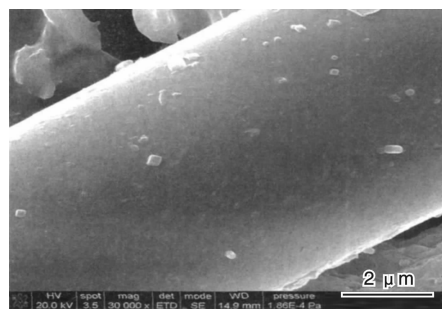


图2 硅酸铝纤维

Fig. 2 Aluminum silicate fiber

国外方面<sup>[41]</sup>，美国的 Unifrax 公司研制出 Isofrax 和 Insulfrax 牌号的可溶性耐火纤维，主要成分质量分数分别为  $\text{MgO}$  为 19% ~ 26%， $\text{SiO}_2$  为 71% ~ 77% 和  $\text{CaO}$  为 32%， $\text{MgO}$  为 3%， $\text{SiO}_2$  为 65%。Isofrax 纤维具有优异的隔热性能，持续使用温度可达 1 260 °C，其在模拟肺液中具有较高的溶解率，即具有较低的生物持久性，对人体的有害性较小。Insulfrax 纤维的长期使用温度较低，一般为 980 °C。在相同的试验条件下，Insulfrax 纤维的生物持久性低于 Isofrax 纤维。此外，英国的 Thermal Ceramics 公司研制出 Superwool 607 可溶性耐火纤维，主要成分质量分数为  $\text{CaO} + \text{MgO}$  为 25% ~ 40%， $\text{SiO}_2$  为 60% ~ 70%，长期使用温度可达 1 100 ~ 1 200 °C，在模拟人体肺液中的溶解率也较高。

## 5 低温碳素捣打料

捣打料是一种化学稳定性好、耐冲刷、抗磨损、抗剥落、抗热震性好的不定形耐火材料，广泛应用于冶金、建材、有色金属冶炼、化工和机械等制造业<sup>[42-45]</sup>。传统用于砌筑碳砖填缝的材料是热捣碳素捣打料，其是以煤沥青作为结合剂，施工需要在 130 ~ 160 °C 下的温度进行，当温度升高时，煤沥青由于受热产生大量的挥发成分，这些成分中含有对人体有害物质，会对施工作业人员的身体健康造成影响，同时也严重地影响了施工环境。

针对以上这种问题，国内的一些耐火材料厂研制出了以树脂作为结合剂，在 100 °C × 24 h 后即可固化的碳素捣打料<sup>[46]</sup>。西安建筑科技大学的朱义文等<sup>[47]</sup>以生产焦炭厂家产生的废弃焦炭颗粒及细粉、粒度小于 0.2 mm 的中温沥青、煤焦油和防干燥剂为原料，制备出可在低温固化的碳素捣打料。该料经过 80 °C × 24 h 后的常温耐压强度达到 18 MPa，比使用以煅烧煤为原料制备的碳素捣打料的常温耐压强度还高。武汉科技大学的许斌教授等<sup>[48]</sup>为了解决这种低温碳素捣打料结合剂焦值偏低的问题，在煤沥青和煤焦油混合结合剂中添

加化学纯的硝基苯芳烃化合物和硝基甲苯芳烃化合物两类添加剂,研制出改性结合剂,并以电煅无烟煤和冶金焦为原料,以这种改性结合剂作为结合剂制备出碳素捣打料。结果表明:当加入的添加剂质量分数为 5% 时,改性结合剂的结焦值最大(见图 3)。当煤焦油质量分数为 60% 时,结合剂的软化点低于室温(见图 4),适合低温碳素捣打料结合剂软化点的要求。添加剂不但对混合型结合剂具有良好的催化焦化缩聚效果,而且对单一煤沥青或煤焦油 also 具有很好的催化焦化缩聚效果,在不改变结合剂软化点的基础上,增大了结合剂的结焦值,从而有效地提高了碳素捣打料焙烧坯的体积密度和常温耐压强度,改善了低温碳素捣打料的使用性能。

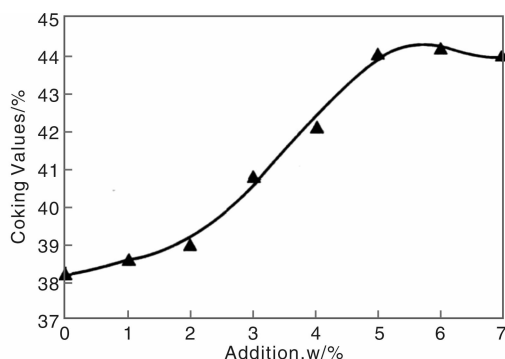


图 3 结合剂结焦值随添加剂外加量的变化

Fig. 3 Variation of coking values of binder with additives additions

## 6 湿法无尘喷涂料

喷涂料是一种利用气动工具以机械喷射方法施工的不定形耐火材料。目前广泛采用的是干法、半干法的施工方法进行喷涂,施工时由于材料中不预先混入水或仅混入少量的水,导致在施工现场产生极大的粉尘,这种生产性粉尘不但严重地影响了环境,而且严重地影响了人体的健康,甚至可能会导致矽肺病。因此开发出对人体和环境都不造成危害的喷涂材料亟待解决。

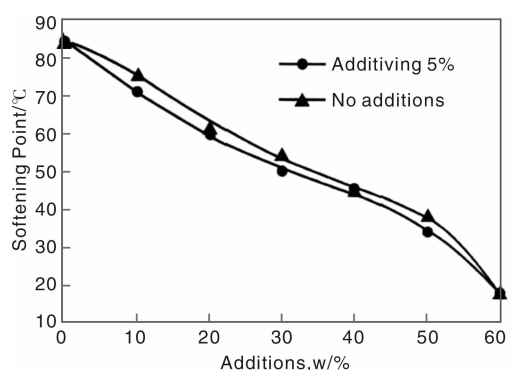


图 4 结合剂软化点随煤焦油加入量的变化

Fig. 4 Variation of softening points of binders with coal-tar additions

针对上述问题,作者等<sup>[49]</sup>以焦宝石、铝矾土、棕刚玉、蓝晶石、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  微粉和  $\text{SiO}_2$  微粉为原料,以铝酸钙水泥为结合剂,制备出湿法喷涂料。湿法喷涂料是在材料混合搅拌时添加一定水分至完全均匀混练,然后用压力泵送入材料软管中,在喷枪中与压缩空气和添加的急结剂一起喷涂到施工体上。由于所喷涂的材料是经过加水后充分搅拌的,所以与干法喷涂和半干法喷涂施工方式相比,湿法喷涂施工时的作业环境条件良好,没有粉尘的危害,而且材料的附着性能也非常优越,喷射回弹损失少。将研制的这种湿法喷涂料与干法喷涂料进行性能上的对比(见表 2),结果表明:湿法喷涂料的体积密度、常温抗折强度和耐压强度均大于干法喷涂料,线收缩率略大于干法喷涂料。将研制的湿法喷涂料应用于某水泥厂篦冷机部位,使用结果表明:该料使用效果良好,未发生损坏现象。此外,施工时现场的作业环境优良,没有产生类似于干法喷涂施工时粉尘带来的恶劣环境,对环境和施工作业人员均起到了保护的作用。

日本<sup>[50]</sup>也为水泥设备中的预热器开发出一种 SiC 质湿法喷涂料作为其内衬耐火材料使用。将该料在某水泥厂进行实地施工,结果表明:该料具有良好的高处压

表 2 喷涂料的性能

Table 2 Properties of gunning refractories

Specimens	Heat treatment temperature/°C	Bulk density/ $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	Permanent linear change/%	Modulus of rupture/MPa	Cold crushing strength/MPa
Dry gunning mix	110	2.13	-0.07	6.00	23.6
	1 000	2.05	-0.22	5.63	21.4
	1 300	2.06	-0.15	9.18	29.6
	1 500	2.26	+0.21	19.18	94.7
Wet gunning mix	110	2.65	-0.09	15.28	85.2
	1 000	2.64	-0.46	11.04	81.7
	1 300	2.65	-0.43	14.50	74.0
	1 500	2.73	-1.39	20.42	98.3

送性能及附着性能。工作18个月后,材料仍具有较厚的残存,使用效果良好。为了提高湿法喷涂料的施工性能,日本<sup>[51-53]</sup>还分别研究了SiO<sub>2</sub>微粉对铝镁质湿法喷涂料和水分、速凝剂对高铝质低水泥湿法喷涂料性能的影响。结果表明:SiO<sub>2</sub>微粉的加入可以明显改善湿法喷涂料的泵送性能,但是随着SiO<sub>2</sub>微粉加入量的增大,材料的抗侵蚀性、抗热震性和抗剥落性均变差,永久线变化增大,高温抗折强度下降。因此在湿法喷涂料中添加适量的SiO<sub>2</sub>微粉才能保证材料在性能下降不明显的同时还具有较佳的施工性能。当水分添加量为7.5%~8.5%(质量分数)时,材料的体积密度增大,显气孔率降低,絮凝速度最佳,材料干燥后、经过1 000℃和1 300℃热处理后的常温抗折强度最大,回弹损失较少,此时能获得质量较高的施工体。速凝剂的添加量在保证施工性能的前提下,加入量越少施工体质量越好。

此外,日本品川白炼瓦技术研究所研制出的Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiC-C质湿法致密喷涂料,在钢铁厂的大型高炉铁水沟部位进行了冷修补<sup>[54]</sup>。从施工性能上看,施工时几乎没有粉尘产生,剥落也极少,施工状况良好。从使用性能上看,用于迎铁部位的耐用性与以往浇注施工的致密浇注料相当。

## 7 结 语

目前,我国在环境友好型耐火材料的开发上尚处于起步阶段,与国外发达国家之间还有一定的差距。为了能真正营造一个绿色耐火材料行业,首先要求人们的观念不断更新,应用耐火材料的钢铁厂、水泥厂、石油化工厂等用户要与生产、研发耐火材料的企业和国内的高等院校之间,以及耐火材料企业与高校之间多沟通、多交流,就目前使用的耐火材料存在的不足提出各自的见解,加大彼此之间的合作力度。其次,政府部门要加大监管力度,同时还要给予政策扶持,对那些严重污染环境的耐火材料进行坚决取缔,而对那些用后具有再生利用价值的废弃耐火材料要重视其再生利用率。从事耐火材料研究的科研人员要学以致用,继续开发出利国利民的环境友好型材料,为了能够实现可持续发展,促进高温工业技术的进步,营造一个绿色行业,贡献出自己的力量。

## 参考文献 References

- [1] Zhou Ningsheng(周宁生), Li Jiwei(李纪伟), Yu Renhong(于仁红), et al. 绿色耐火材料的理念与实践[J]. *Refractories(耐火材料)*, 2010, 44(3): 161-170.
- [2] Li Li(李莉). 绿色镁质耐火材料的理念及实践[J]. *Liaoning Building Materials(辽宁建材)*, 2011(7): 10-11.
- [3] Frasson S C, Antonio R, Cristiano R, et al. *New Multifunctional Castables Formultiple Applications*[C]. 2009, Salvador, Brazil: Proc of UNITECR. 2009: 214.
- [4] Peters D. Improved Monolithic Refractory Lining System[C]. Salvador, Brazil: Proc of UNITECR. 2009, 2009: 2.
- [5] Bross R, Fechner R, Goedecke M, et al. *Dry-Vibrating Mixes Versus Wet-Gunning Mixes New Material Concepts and Lining Technologies with Respect to Clean Steel Production*[C]//Salvador, Brazil: Proc of UNITECR. 2009, 2009: 243.
- [6] Meunier P, Soudier J. *The Drying of Refractory Castables: from Tests to Models*[C]. Salvador, Brazil: Proc of UNITECR'2009, 2009: 44.
- [7] Hanagiri S, Matsui T, Shimpo A, et al. Recent Improvement of Recycling Technology for Refractories[J]. *Nippon Steel Technical Report*, 2008(98): 93-99.
- [8] Petkov V, Jones P T, Boydens E, 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: 2 433-2 444.
- [9] Wuthnow D, Projektleither, Potschke J. *Experiences with Microporous Calcium Hexaluminate Insulating Materials* [EB/OL]. <http://www.almatis.com/CN/refractory/technical-papers.aspx>.
- [10] Zhang Wei(张巍), Isamu Komiyama(小宫山勇), Dai Wenying(戴文勇). 新型耐酸料的研制[J]. *Refractories & Lime(耐火与石灰)*, 2010, 35(3): 6-7.
- [11] Zhang Wei(张巍), Isamu Komiyama(小宫山勇), Li Liang(李亮), et al. 水泥对新型耐酸料耐酸性能的研究[J]. *Technology & Development of Chemical Industry(化工技术与开发)*, 2009, 38(11): 8-10.
- [12] Peng Shuisheng(彭水生). 烧结机大烟道内衬耐酸耐磨喷涂料的研制与应用[J]. *Refractories(耐火材料)*, 2009, 43(5): 378-380.
- [13] Zhu Qiliang(朱其良), Liu Jiaxiang(刘家祥), Shan Guoqiang(山国强). 基于垃圾处理之炉用特种耐酸耐碱浇注料的研制[J]. *Cement Guide for New Epoch(新世纪水泥导报)*, 2011(6): 77-78.
- [14] G. Weibel, Gottingen. Chrome-ore-Free Refractory Brickwork for the Transition and Sintering Zone of Rotary Cement Kilns[J]. *ZKG*, 1990(9): 256-258.
- [15] Hans Jurgen, Klischat, Peter Bartha. Further Development of Magnesia Spinel Bricks with Their Own Specific Properties for Lining the Transition and Sintering Zones of Rotary Cement Kilns[J]. *Word Cement*, 1992(9): 52-58.
- [16] Fumihito Ozeki, Yoshiharu Kajita, Toru Hond. Chrome-Free Basic Brick Lining for Cement Rotary Kiln[J]. *Taikabutsu*, 1999, 51(2): 83-84.
- [17] Isao Nimura, Hiroshi Kume, Isao Kenmochi. Magnesia-Spinel Brick for Burning Zone in Cement Rotary Kiln[J]. *Taikabutsu*, 1996, 48(2): 78-79.

- [18] 田川晋一郎. Improvement of Cement Coating Property in Spinel Brick[J]. *Taikabutsu*, 1995, 47(2): 92-93.
- [19] 浦上監一郎, 川島健司. Wear Pattern of Magnesia-Spinel Brick in Cement Rotary Kiln[J]. *Taikabutsu*, 1995, 47(2): 98-99.
- [20] Takayuki Oyama, Kazunari Imai, Naohide Kanai. Influence of Alkaline Salt on Magnesia-Spinel Bricks for Cement Kiln[J]. *Taikabutsu*, 1999, 51(2): 78-79.
- [21] Translated by Zhang Yuxiu(张育秀). MgO-TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系原料在无铬耐火材料上的应用[J]. *Foreign Refraccties*(国外耐火材料), 2004, 29(2): 58-59.
- [22] Translated by Gao Hongshi(高宏适). MgO-TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系原料在无铬耐火材料中的应用[J]. *Foreign Refraccties*(国外耐火材料), 2004, 29(6): 20-23.
- [23] Translated by Liu Qingsheng(刘庆生). 熔融炉用无铬耐火材料[J]. *Foreign Refraccties*(国外耐火材料), 2005, 30(6): 56-57.
- [24] Translated by Cai Li(蔡丽). 不烧的无铬碱性耐火材料[J]. *Refractories & Lime*(耐火与石灰), 2011, 36(6): 39-41.
- [25] Translated by Peng Yan(彭艳), Xie Chaohui(谢朝晖). 新型无铬碱性耐火材料[J]. *Refractories & Lime*(耐火与石灰), 2008, 33(3): 20-22.
- [26] Zhang Peng(张鹏). 无铬耐火材料在φ4.8 m×72 m 回转窑上的应用[J]. *Cement*(水泥), 2011(8): 30-32.
- [27] Chen Zhaoyou(陈肇友). 水泥回转窑烧成带用无铬耐火材料[J]. *Refractories*(耐火材料), 2010, 44(6): 404-408.
- [28] Hisao Kozuka, Yoshiharu Kajita, Yoshiki Tsuchiya, et al. *New Kind of Chrome-Free MgO-CaO-ZrO<sub>2</sub> Bricks for Burning Zone of Rotary Cement Kiln*[C]. Sao Paulo, Brazil: Proceedings of UNITECR'93, 1993: 1 027-1 037.
- [29] Nakoto Ohno, Kozo Tokunaga, Yoshiki Tsuchiya, et al. *Applications of Chrome-Free Bricks to Cement Rotary Kilns in Japan*[C]. Osaka, Japan: Proceedings of UN ITECR'2003, 2003: 27-30.
- [30] Zhang Baoxin(张宝鑫). *Research on Non-Chromium Refractory for Rotary Cement Kiln in Burning Zone*(水泥回转窑烧成带用无铬耐火材料研究)[D]. Anshan: University of Science and Technology LiaoNing, 2008.
- [31] SHI Suhuan(师素环). *Investigation into the Reaction Mechanism of Clinker to Chrome-Free Refractories Used in Large-Scale Dry-Process Cement Rotary Kiln*(大型干法水泥窑用无铬耐火材料与窑料的反应机理研究)[D]. Xi'an: Xi'an University of Architecture and Technology, 2006.
- [32] Chen Rongrong(陈荣荣), He Pingxian(何平显), Mou Jining(牟济宁), et al. RH 真空炉衬用无铬耐火材料抗渣性能的研究[J]. *Refractories*(耐火材料), 2005, 39(5): 357-360.
- [33] Cavallo D, Campopiano A, Cardiali G, et al. Cytotoxic and Oxidative Effects Induced by Man-Made Vitreous Fibers(MMVs) in a Human Mesothelial Cell Line[J]. *Toxicol*, 2004, 201(1-3): 219-229.
- [34] International Agency for Research on Cancer(IARC). *Mono-graphs on the Evaluation of Carcinogenic Risk to Humans: Man-Made Vitreous Fibres*[R]. Lyon, France, 2002, 81: 57-339.
- [35] Bunn W B, Bender J R, Hersterberg T W, et al. Recent Studies of Man-Made Vitreous Fibers; Chronic Animal Inhalation Studies[J]. *J Occup Med*, 1993, 35(2): 101-113.
- [36] Kamstrup O, Ellehauge A, Collier C G, et al. Carcinogenicity Studies After Intraperitoneal Injection of Two Types of Stone Wool Fibres in Rats[J]. *Ann Occup Hyg*, 2002, 46(2): 135-142.
- [37] Okayasu R, Wu L, Hei T K. Biological Effects of Naturally Occurring and Man-Made Fibres in Vitro Cytotoxicity and Mutagenesis in Mammalian Cells[J]. *Br J Cancer*, 1999, 79(9-10): 1 319-1 324.
- [38] Elias Z, Poirot O, Daniere M C, et al. Surface Reactivity, Cytotoxicity and Transforming Potency of Iron-Covered Compared to Untreated Refractory Ceramic Fibers[J]. *J Toxicol Environ Health*, 2002, 65(23): 2 007-2 027.
- [39] Zoitos B K, Meringo A D, Rouyer E, et al. Invitro Measurement of Fiber Dissolution Rate Relevant to Biopersistence at Neutral pH: An Interlaboratory Round Robin[J]. *Inhal Toxicol*, 1997, 9(6): 525-540.
- [40] Wang Xitang(王玺堂), Liu Hao(刘浩), Zhang Baoguo(张保国), et al. 耐火纤维粉尘在模拟肺液中的生物溶解行为[J]. *Refractories*(耐火材料), 2009, 43(6): 401-404.
- [41] Luo Chenze(罗晨泽), Wang Xitang(王玺堂), Zhang Baoguo(张保国), et al. 生物可溶性耐火纤维的研究进展[J]. *Refractories*(耐火材料), 2005, 39(1): 62-64.
- [42] Zhang Wei, Dai Wenyong, Yu Xinfeng, et al. Effect of Heat Treatment Temperature on Properties of Chinese Calcined Flint Clay Based Plastic Refractories[J]. *China's Refractories*, 2009, 18(2): 27-29.
- [43] Zhang Wei(张巍), Dai Wenyong(戴文勇). 焦宝石基可塑料的研制[J]. *Refractories & Lime*(耐火与石灰), 2010, 35(6): 15-17.
- [44] Zhang Wei(张巍). 不定形耐火材料之可塑料的研究进展[J]. *Bulletin of the Chinese Ceramic Society*(硅酸盐通报), 2012, 31(2): 316-321.
- [45] Sakano Y, Takahashi H. Outlook for the Refractories Industry in Japan[J]. *American Ceramic Society Bulletin*, 1988, 67(7): 1 164-1 168.
- [46] Deng Tang(邓棠), Zou Zuqiao(邹祖桥), Li Huaiyuan(李怀远), et al. 武钢 3 号高炉炉底、炉缸用碳素捣打料和碳素胶泥选择试验研究[J]. *Ironmaking*(炼铁), 2005, 24

- (5): 24–26.
- [47] Zhu Yiwen(朱义文), Shuai Ping(帅平), Peng Xuefeng(彭学峰). 碳素捣打料的研制[J]. *Jiangsu Metallurgy*(江苏冶金), 2006, 34(6): 21–22.
- [48] Xu Bin(许斌), Song Zikui(宋子逵), Ren Yuming(任玉明), *et al.* 改性结合剂对碳素捣打料性能的影响[J]. *Refractories*(耐火材料), 2009, 43(6): 438–440.
- [49] Zhang Wei(张 巍), Li Liang(李 亮), Dai Wenyong(戴文勇). 湿法喷涂料的研制[J]. *Refractories & Lime*(耐火与石灰), 2010, 35(1): 13–14, 18.
- [50] Translated by Liu Sujian(刘素健). SiC 质湿式喷涂料在水泥设备上的应用[J]. *Foreign Refracties*(国外耐火材料), 2001, 26(5): 62–63.
- [51] Translated by WANG Zhenliang(王振良). 钢包用低硅湿式喷补料的开发[J]. *Foreign Refracties*(国外耐火材料), 2001, 26(5): 16–18.
- [52] Huang Weiguo(黄卫国). 硅微粉含量对铝镁质湿式喷补料性能的影响[J]. *Refractories*(耐火材料), 2003, 36(1): 42.
- [53] Translated by QI Jianguo(启建国). 水分对湿式喷补料的影响[J]. *Foreign Refracties*(国外耐火材料), 2001, 26(5): 56–59.
- [54] XU Huijuan(徐慧娟). 新型湿式致密喷补料的施工方法[J]. *Refractories*(耐火材料), 2000, 33(1): 16.

## 国际材联 2013 国际先进材料大会在青岛召开

2013 年 9 月 22–28 日, 国际材联 2013 国际先进材料大会(IUMRS-ICAM2013)在青岛国际会展中心召开。此次会议由中国材料研究学会、国际材料研究学会联合会主办, 中国材料研究学会、青岛市人民政府承办, 并得到了国家科技部、中国科学技术协会、国家自然科学基金委、中国科学院、中国工程院、青岛市政府, 美国物理学会的支持。国际先进材料大会(IUMRS-ICAM)是全球先进材料领域层次最高、规模最大的综合性盛会, 每两年举办一届, 也是国际材联重要的系列会议之一。

出席大会开幕式的有: 中国材料研究学会理事长黄伯云院士, 国际材联主席 Osamu Takai 教授, 青岛市市长张新起, 中国材料研究学会名誉理事长周廉院士, 中国材料研究学会副理事长屠海令院士, 中国材料研究学会秘书长韩雅芳教授及欧洲、美国、日本、德国等国家和地区的材料研究机构知名专家学者。大会开幕式由屠海令院士主持, 黄伯云院士、Osamu Takai 教授, 张新起市长分别在开幕式上致辞。国际科学联合会理事长 Yuan Tseh Lee 教授、清华大学薛其坤院士, 巴黎第六大学 Jacques Amouroux 教授, IBM 公司 Almaden 研究中心磁电子学技术部 Stuart Parkin 博士, 哈佛医学院 Myron Spector 教授, 里斯本新大学 Rodrigo Martins 教授, 东北大学王国栋院士, 日本三重大学 Tamio Endo 教授, 圣安德鲁斯大学周午纵教授, 北京纳米能源和系统研究院王中林教授, 三一学院 Michael Coey 教授, 德克萨斯大学–达拉斯分校 Orlando Auciello 教授, 中科院化学所江雷院士分别作了大会邀请报告。

此次大会共设 36 个分会和 2 个论坛, 共收到论文近 2000 篇。内容涵盖能源与环境材料、先进结构材料、功能材料、纳米级非晶材料、材料加工与基因工程等 5 大材料领域。共有来自欧洲、美国、日本、韩国、澳大利亚、印度、中国台湾等国家和地区的 1800 余名材料领域的专家、学者、技术人员及仪器设备厂参会, 其中国外人数超过 1000 人。此外, 在“IUMRS-ICAM2013”举办期间, 还设立了论文墙报展, 同时举办了“新材料, 新工艺、材料加工和测试设备”大型展览。

本次大会在我国青岛举办, 并汇聚了众多国际重要材料专家, 这不仅体现了我国近年来新材料科技和产业化快速发展, 也体现了我国经济快速发展、国际地位和影响力日益上升。作为一次全球性的高技术新材料盛会, 本次会议必将推动我国新材料的国际交流与合作进入一个新的阶段。

(本刊通讯员)