

绿色节能耐火材料服务于水泥工业

白雪松

(瑞泰科技股份有限公司, 北京 100024)

中图分类号: TQ175.71

文献标识码: B

文章编号: 1671-8321 (2013) 11-0064-04

随着我国水泥工业向着大型、高产、节能方向的发展, 新型干法水泥生产技术日渐成熟并得到了大规模的推广和应用。截止2012年, 我国水泥总产量达22.1亿t, 新型干法水泥生产线达到1 637条。新型干法水泥窑与传统水泥窑相比具有窑温更高、窑速更快、碱和其他化学侵蚀更加严重, 以及烧成设备结构更加复杂等特点。传统的耐火材料已经不能适应其发展要求, 例如镁铬砖, 直接结合镁铬砖等。直接结合镁铬砖应用于水泥窑的烧成带有着优良的传统和表现, 但其使用后带来的“铬公害”问题日益引起国家、行业和人们的普遍重视。为此研制开发和生产应用于水泥窑烧成带的无铬碱性高档耐火材料是耐火材料生产企业以及水泥工业必须要履行的义务和承担的社会责任。

水泥工业作为我国主要的高耗能、高排放产业, 是工业领域节能减排的重点和难点, 其节能减排效果对完成我国能源消耗目标、工业可持续发展起着举足轻重的作用。水泥窑通过使用隔热耐火材料节能减排的途径有两个方面。其一, 在窑尾预热系统、三次风管、冷却机使用高效能、长寿命隔热耐火材料; 其二, 在回转窑使用高强隔热烧成耐火材料。窑尾预热系统等部位的高效能、长寿命耐火材料主要是解决高效能隔热功能和长时间使用寿命的矛盾。回转窑使用高强隔热烧成耐火材料主要隔热功能和机械强度以及碱侵蚀的问题。

水泥窑用耐火材料作为水泥窑内衬是水泥回转窑的关键材料, 起着维持烧成水泥熟料所需的高温, 同时保护窑炉设备并减少窑炉散热损失的作用。耐火材料质量优劣、配套的正误、施工水平的差异、使用及维护的好坏, 对水泥生产的产量高低、质量好坏、能耗大小和设备寿命都有重要的影响。这也需要耐火材料生产企业从单纯的生产制造向为水泥窑炉耐火材料提供设计研发、生产供应和筑炉施工一整套服务的综合服务商的全面转

型。提供为客户量身定制的集设计、研发、制造、配套、安装、维护于一体的系统整体解决方案。

1 耐火材料无铬化

1.1 “铬公害”问题

铬是银白色金属, 在自然界中主要形成铬铁矿, 化合价有2+、3+、6+三种。其中六价铬更易被人体吸收, 通过消化、呼吸道、皮肤及粘膜侵入人体, 而且可在人体内蓄积, 有致癌作用。铬元素在水泥中的存在状态不同, 其中, Cr^{6+} 逐渐向外浸出, 对水质有影响。一些学者指出, 随着pH值的变化, 水泥中 Cr^{6+} 的溶出量是不同的。 Cr^{6+} 在碱性条件下溶出量较小, pH值降低到6~8时, 溶出量骤然增加, 达到2.0~2.5mg/L, 而正常的饮用水中六价铬含量小于0.05mg/L。德国的研究表明, 尽管前7天内的溶出较快、溶出量大, 后期溶出量较少, 但是持续溶出时间还是很长的。水泥中的六价铬溶出时间高达7个月。

对于公认的“铬公害”问题, 各个国家相继制定了相关的法规限制或禁止六价铬产品的生产和使用。

欧盟: 发布了WEEE和ROHS两项指令, 禁止六价铬的产品和工艺。

美国: 在全境取消六价铬的工艺。

日本: UE委员会表示采用欧盟两项指令, 全面废除六价铬的使用。

中国: 《中华人民共和国环境保护法》

《中华人民共和国清洁生产促进法》

《关于加强含铬危险废物污染防治的通知》

《重金属污染综合防治“十二五”规划》

工信部编制并印发了《水泥行业清洁生产技术方案》

工业和信息化部编制并印发了《关于促进耐火材料

产业健康可持续发展的若干意见》

以上文件都对铬的污染做出了相关规定。

1.2 镁铬砖的特点及其对环境的污染

镁铬砖是含有10%~20%的铬矿石，因其具有抗热震性好，挂窑皮性俱佳，导热率低等优点，深受水泥企业喜欢。但其却会对环境产生污染。在水泥回转窑使用后的镁铬砖残砖中， Cr^{6+} 含量约为0.1%~0.5%，平均为0.3%，其主要有害物质为 K_2CrO_4 。一般认为重铬酸根(Cr_2O_7)²⁻（橙红色）比铬酸根(CrO_4)²⁻（黄色）有更大的危害性。

袁林教授表示，我国一条4 000t/d水泥窑年拆卸镁铬残砖180t，向环境排放 Cr^{6+} 共180kg。为使环境水达到IV级标准($Cr^{6+} < 0.05mg \cdot L^{-1}$)，年需净水180kg/(0.05×10^{-6})/1 000=360万t净水稀释。如达到I级标准($Cr^{6+} < 0.01mg/L^{-1}$)，则年需1 800万t净水稀释。其中，残砖最高的 Cr^{6+} 含量高达2 577mg/kg。该砖可以污染约相当于自身重量25万倍的纯净水。

我国国家标准GB-3838-88，在地面水环境质量标准中对 Cr^{6+} 的含量有明确规定见表1。

类别					
Cr^{6+} 最高允许浓度(mg/L)	0.01	0.05	0.05	0.05	0.1
水的用途	源头水、国家自然保护区	饮用水一级保护区	饮用水二级保护区	一般工业用水、与人体非直接接触水	农业用水

1.3 无铬化材料

降低或避免六价铬污染目前主要有3种方式，即通过耐火材料产品的低铬化、六价铬的抑制及材料无铬化。无铬化材料的研究很早已经展开，被列入“九五”攻关计划和“863”资助项目。现在已经研发成功多种环境友好碱性耐火材料，如下：

(1) 高FeOx产品：方镁石-镁铁尖晶石、方镁石-铁铝尖晶石和方镁石-镁铁/铁铝尖晶石。

(2) 中FeOx产品：方镁石-镁铁/镁铝尖晶石砖。

(3) 低FeOx产品：方镁石-镁铝/镁铁尖晶石砖、方镁石-镁铝/铁铝尖晶石砖。

(4) 无FeOx产品：方镁石-镁铝尖晶石砖、方镁石-镁铝尖晶石-氧化锆砖、方镁石-镁铝尖晶石-氧化锆-氧化镧砖。

由瑞泰科技股份有限公司承担的国家“863”项目“水泥窑用环境友好高档碱性耐火材料”的生产基地于2008年已经落成，成为领域内的唯一国家“863”项目

支撑的产业化成果转让实施生产基地。其主打产品的性能和水泥回转窑使用的部位：

(1) 镁铁尖晶石砖。

优异性能：

挂窑皮性能良好。

具有优异的结构柔韧性，对水泥物料分解的碱盐侵蚀和渗透能力强。

荷重软化温度和抗热震性较好。

应用说明：

镁铁尖晶石砖适用于大型水泥回转窑烧成带和过渡带，是代替镁铬砖因 Cr^{6+} 离子污染引起公害的较佳选择见图1。



图1 镁铁尖晶石砖

(2) 镁铝尖晶石砖。

优异性能：

抗热震：砖的抗热冲击能力和抗结构剥落性提高。

高温荷重软化效应：砖在持续升温条件下，能承受温度急剧变化，在回转窑旋转过程中，降低了因筒体和托轮的作用产生的窑壳变形以及窑皮和大块物料对衬砖的撞击，能承受极大的机械应力，从而减轻了窑衬的机械剥落和筒体变形。

应用说明：

水泥回转窑上下过渡带见图2。

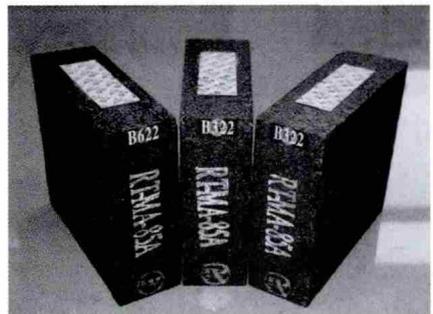


图2 镁铝尖晶石砖

以上产品关键的装备支撑见图3~图5。



图3 原料系统——全自动配料系统

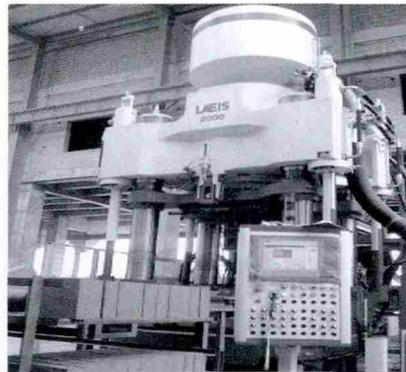


图4 成型系统——全自动液压力压砖机

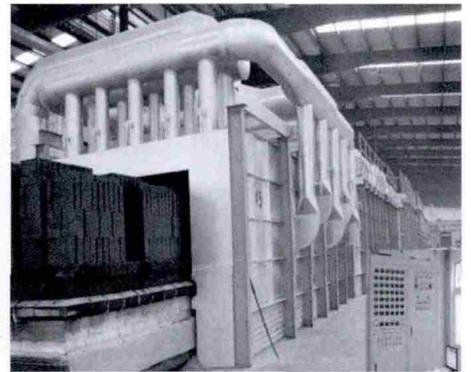


图5 烧成系统——天然气超高温隧道窑

2 耐火材料节能化

根据工信部《关于水泥工业节能减排的指导意见》——工信部节[2010]582号文件的要求：到“十二五”末，全国水泥生产平均可比熟料综合能耗小于114kgce/t，水泥综合能耗小于93kgce/t。水泥颗粒物排在2009年基础上降低50%，氮氧化物在2009年基础上降低25%，二氧化碳排放强度进一步下降，可见节能已经成为水泥行业的关注点。

目前我国新型干法水泥技术能耗指标与国际水平比较见表2。

理化指标	国际先进水平	国际一般水平	国内先进水平	国内一般水平
熟料烧成热耗 (kgce/t)	96.8	101	101	104~110
水泥综合电耗 (kWh/t)	85	95~100	90~95	110
窑系统运转率 (%)	70	65	62	58
窑层粉尘排放 (mg/Nm ³)	20~30	50	50	100
窑尾烟气排放NO _x (mg/Nm ³)	200	<500	500	1200
窑尾烟气排放SO ₂ (mg/Nm ³)	50	<200	200	400
重金属NO _x (mg/Nm ³)	0.6	1.5	-	-

新型干法水泥窑的庞大的预热系统因为有隔热效果极佳的硅酸钙板作为隔热材料，整体上只要结构不发生变化，正确的使用硅酸钙板，节能的效果可操控的空间不是很大，以下主要针对水泥回转窑的节能，提出一些看法以及实际操作的经验成果。

国内外的水泥回转窑内一般都根据各个区间温度的差异和耐火材料的主要消耗原理严格的分为上过渡带、烧成带、下过渡带、分解带、预热带，并根据各个带的不同选择不同性能的耐火材料。

表3以某一国外知名的设计以及装备公司对水泥回转窑的耐火材料配置方案为例(5 000t/d, 62m)。

其中，BA系列代表着镁铝尖晶石；HAL系列代表高

部位和长度	材料牌号
下料口浇注料 412mm	HY-1
下过渡带 7 800mm	BA-10
烧成带 21 600mm	BA-9
上过渡带 9 800mm	BA-10
安全带 15 800mm	HAL-2
预热带 5 740mm	CH-3
进料口 1 060mm	HY-8

铝砖；CH系列则代表黏土砖的一种。在1998年华新水泥厂5号窑(5 000t/d)的砖的配置情况和上面基本相同，由此可见在国外回转窑的耐火材料配置情况这些年来基本没有发生根本性的变化。

而国内大多数水泥回转窑在耐火材料的选择一般只分为碱性砖和硅莫砖两种，其实碱性砖和硅莫砖的导热系数都较高，其中碱性砖在1 000 时的导热系数要达到3.0W/m·K左右，硅莫砖在1 000 时的导热系数也要达到2.0~2.2W/m·K左右，这与国际上的回转窑耐火材料选择有较大差距。

基于以上因素，瑞泰科技研发了水泥回转窑用低导砖，主要应用与水泥回转窑的预热分解带，起到了极好的使用效果。平均筒体的温度下降60 ~70 左右。并在南方水泥等企业得到了应用并申请了专利。

低导砖在满足工艺使用条件的基础上，与硅莫砖相比较具有的特点：

(1) 导热系数低，隔热性好，减少窑体的散热损失，直接节能。配合其他耐火材料技术可以获得节省标煤1kg/t熟料的效果。

(2) 稳定性好，较强的耐磨性和抗侵蚀能力，使用寿命能够满足回转窑检修的同步性。

(3) 体积密度小，降低水泥窑的负载，间接节能。



表4 低导砖与硅莫砖比较的节能效果

序号	项 目	硅莫砖	低导热砖
1	使用条件	使用部位：分解带；使用长度：14m；窑筒体外表风速：2.5m/s；常年平均温度：25	
2	窑筒体外表温度（ ）	289	247
3	每天热损失（W/m ² ）	190 096.36	132 186.92
4	每天节约热量（kJ）	37 726 855.79	
5	每年节约标煤（kg）	（37726855.79 × 300 d）/29 306 kJ/kg = 386 200	
6	节约熟料烧成热耗（kJ/kg）	37 726 855.79 kJ /2 500 000kg=15.09	
7	节约熟料烧成能耗（kgce/t）	15.09 × 1 000/29 306=0.52	
备注	计算公式：Q = T/R。R为每米长度的单层圆筒壁导热热阻，R = (1/2) ln (d ₂ /d ₁) ， d ₂ 、d ₁ 分别为筒体内、外直径，筒体外表风速为1m/s) 其中 为导热率，固定值； T = 窑筒体外表温度 - 常年平均温度。		

低导砖与硅莫砖比较的节能效果的对比见表4。

3 耐火材料减量化

在保证水泥窑正常运转的情况下，尽量减少耐火材料的使用量，从而达到间接节能的目的。耐火材料在水泥窑整体设备成本中所占比例较低，但在影响水泥窑设备运转成本中却非常高——某耐火材料一旦出现出问题就可能导导致整窑停止运转，导致水泥窑上百万的损失。因此在每年的检修中，耐火材料是其重要一部分。就目前的国内耐火材料生产水平以及水泥企业对窑炉的操控水平来说，达到水泥窑3年2修这个目标不是不可能的。

(1) 对窑炉耐火材料的配置和使用情况的了解。

每个窑炉都有其不同的特点，原材料的差异化、窑炉运行特性的差异化、耐火材料配套使用的差异化、窑炉用耐火材料砌筑和使用的差异化等，这些都会导致耐火材料使用结果的差异化。

(2) 耐火材料损毁机理的研究。

对耐火材料损毁机理的研究是项基础工作，对提高和改进耐火材料现有性能做个理论支撑，同时也对未来耐火材料的发展指明方向。

(3) 最合理耐火材料配置方案的确定。

最合理的耐火材料配置，并不是水泥窑的每个部位都用最好的材料，而是将最适用的符合最佳部位使用性能的耐火材料加以应用。

(4) 优质优价的耐火材料提供；

(5) 可信赖的耐火材料施工队伍和质量；

耐火材料施工的好坏是决定耐火材料使用性能的主要因素之一，对施工水平的重视程度应该和对耐火材料本身质量的重视程度同等重要。

(6) 耐火材料全生命周期跟踪服务和持续改进。

以上这几点就催生了传统水泥耐火材料营销模式和服务的变革，耐火材料总包模式的产生变为了可能并得以大范围实施。瑞泰科技股份有限公司是中国建筑材料集团公司所属中国建材总院的控股公司，是我国首家以耐火材料为主业的上市公司。它承继了中国建筑材料科学研究总院数十年的科研成果和研发实力，具有完善的研发和检测条件，是全国最大的耐火材料研发中心，是国内唯一能够为水泥新课题提供耐火材料相关配套的公司，具有产品、技术、人才、资金等多方面的优势。同时又是具备国内不多的拥有二级资质的耐火材料筑炉施工队伍，耐火材料维修是一项高危工作，非专业化施工很有可能存在施工质量以及施工安全的重大隐患。瑞泰科技耐火材料总包系统中将施工纳入体系，为业主避免了施工带来风险。

4 结 语

耐火材料是传统产业但却是水泥窑炉必不可少的关键材料之一，目前中国水泥工业的现状赋予了耐火材料产业更多的发展机遇，同时也提出了新的问题和挑战。中国水泥窑用耐火材料无铬化进程经历了相当漫长的阶段，对于这样一个必然的趋势，一些耐火材料生产企业已经走在了前面，成功研制和生产了无铬化产品并应用到市场中。水泥企业节能减排的发展目标使得水泥窑用耐火材料节能保温要求日益突出，耐火材料的应用技术是个系统工程，它以科技研发为依托才会得以更好的发挥应有作用。综合、专业、配套服务的体现必将引领耐火材料供应商成为水泥生产商的战略合作伙伴，通过互动服务，达到双赢，从而整体提高我国水泥工业耐火材料应用水平。