

危废焚烧炉渣对耐火材料侵蚀的试验研究

李兴杰

(中国恩菲工程技术有限公司, 北京 100080)

[摘要] 本研究选取铬刚玉、镁铬刚玉和烧结锆刚玉 3 种不同材质的耐火砖, 在不同酸碱熔渣环境下进行侵蚀试验并探索侵蚀成因。结果表明, 酸性熔渣环境下, 铬刚玉砖抗侵蚀性能较好, 镁铬刚玉砖侵蚀较为严重, 烧结锆刚玉砖侵蚀明显; 随温度升高、时间延长, 铬刚玉砖的抗侵蚀性能最优, 镁铬刚玉砖抗侵蚀性能、抗热膨胀性能均较差, 烧结锆刚玉砖侵蚀最严重; 中性熔渣环境下, 铬刚玉砖抗侵蚀性能降低, 侵蚀状况略微明显, 镁铬刚玉砖侵蚀状况相对较好, 液面线上方出现了一定程度的裂缝, 烧结锆刚玉砖侵蚀速度较快, 液面线处出现明显“凹槽”; 碱性熔渣环境下, 铬刚玉砖表面被侵蚀恶化明显, 镁铬刚玉砖侵蚀状况不明显, 烧结锆刚玉砖被侵蚀明显。对侵蚀成因进行分析发现, 侵蚀是由焚烧炉渣原渣中含有的 Na_2O 非晶态矿物、结晶态石英和外加钙质氧化物与耐火材料中化学成分发生反应导致的, 侵蚀速度与耐火材料化学成分有关。

[关键词] 危废焚烧炉渣; 耐火材料; 镁铬刚玉砖; 烧结锆刚玉砖; 铬刚玉砖; 抗侵蚀性能; 侵蚀成因

[中图分类号] TF065.1+1 [文献标志码] A [文章编号] 1672-6103(2022)04-0106-09

DOI:10.19612/j.cnki.cn11-5066/tf.2022.04.017

危险废物处理处置技术的最终目的是达到危险废物减量化、无害化和资源化^[1]。焚烧法是目前我国广泛采用的危险废物处理处置方法, 在焚烧炉内高温条件下, 危险废物中的有毒、有害成分被分解破坏, 重金属成分被固定在底渣或转移至飞灰中, 该方法可使危险废物体积减少 80% 以上, 从而实现无害化和减量化处理^[2]。

《国家危险废物名录(2021 年版)》明确规定, 危废焚烧产生的灰渣仍属于危废, 必须进行无害化处理方可填埋或当作建筑材料使用^[3-5]。高温熔融工艺可以将二噁英彻底分解, 并能够实现重金属永久性固化封存, 未来有望成为危废焚烧灰渣无害化处理的主流工艺^[6-10]。国家标准《固体废物玻璃化处理产物技术要求》(GB/T 41015—2021) 于 2022 年 7 月 1 日起施行, 标志着危废焚烧炉渣无害化处

理将“有法可依、有章可循”^[11]。

由于高温熔融工艺产生高温熔渣, 该渣对所接触的耐火材料有侵蚀行为, 影响炉窑服役寿命。探索炉渣对耐火材料的侵蚀机理可为后期危废焚烧炉渣高温熔融技术工业化提供理论依据, 本文以国内某危废焚烧产生的炉渣为研究对象, 在实验室条件下开展静态侵蚀试验研究, 考察炉渣碱度、炉渣温度及侵蚀时间对铬刚玉质、镁铬刚玉质和烧结锆刚玉质耐材的侵蚀影响, 并对侵蚀机理进行分析。

1 试验原料及设备

1.1 危废焚烧炉渣化学成分及矿物组成

危废焚烧炉渣原料取自国内某危废焚烧厂, 主要化学成分、矿物组成分别如表 1、图 1 所示。

由表 1、图 1 可知, 危废焚烧炉渣中主要组成有 CaO 、 Al_2O_3 、 SiO_2 、 Na_2O 和 P_2O_5 等, 在炉渣组分中占比 85% 左右, 主要矿物组成为方石英、石英和磷酸钙钠 (NaCaPO_4)。

1.2 耐火材料成分及矿物组成

选择 3 种不同材质的耐火材料, 铬刚玉质、镁铬刚玉质和烧结锆刚玉质, 并分别编号为 1#、2# 和 3#。

[收稿日期] 2022-06-15

[作者简介] 李兴杰(1980—), 男, 河北顺平人, 研究生学历, 高级工程师, 主要从事有色冶金工程、固体废物处置的工艺设计及技术研究工作。

[基金项目] 国家重点研发计划项目(2019YFC1907000)。

[引用格式] 李兴杰. 危废焚烧炉渣对耐火材料侵蚀的试验研究[J]. 中国有色冶金, 2022, 51(4): 106-114.

表1 危废焚烧炉渣化学成分分析

Table 1 Chemical compositions of hazardous waste incineration bottom slag

%

成分	CaO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	MgO	P ₂ O ₅	SO ₃	Cl ⁻
含量	6.29	7.65	41.01	3.37	23.95	1.33	1.34	6.55	2.77	0.87

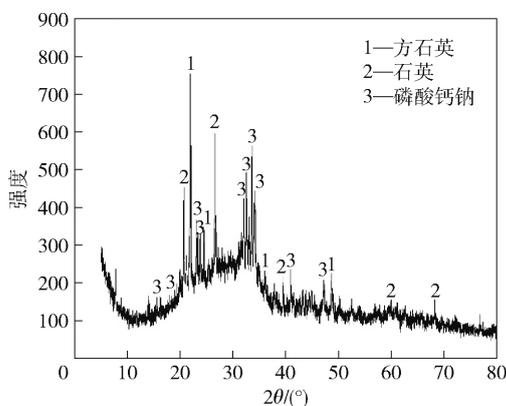


图1 危废焚烧炉渣矿物组成分析

Fig. 1 Mineral composition of hazardous waste incineration bottom slag

三种耐材的主要化学成分、矿物组成分析分别如表2、图2所示。

表2 不同材质耐火砖主要化学成分分析

Table 2 Chemical compositions of refractory with different materials

%

编号	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	CaO	Cr ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	ZrO ₂
1 [#]	0.318	1.55	58.56	5.09	0.31	18.17	1.90	1.92
2 [#]	0	56.98	5.09	2.23	1.23	19.65	10.91	0.02
3 [#]	2.56	0.19	49.00	24.24	0.22	0.038	0.19	22.34

1.3 试验设备

本试验所用设备为洛阳神佳窑业有限公司制造的高温井式电炉,型号SSJ-18T。

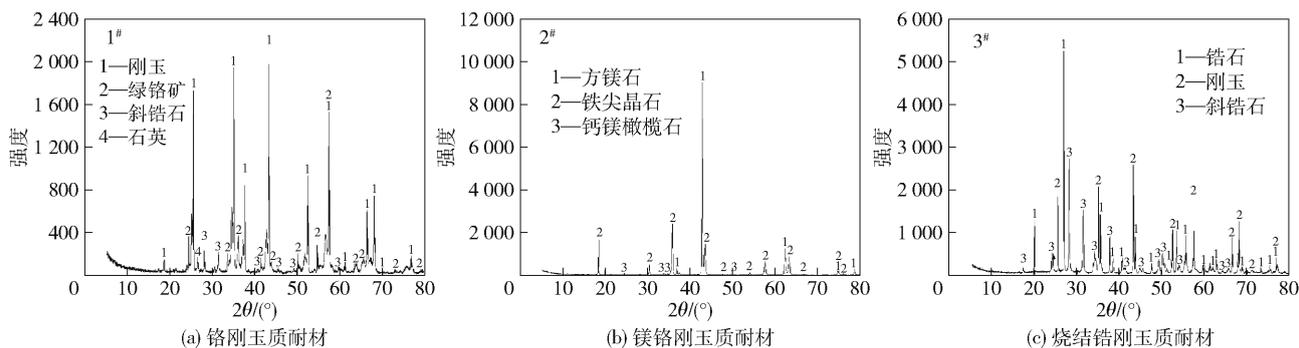


图2 不同材质耐火砖矿物组成分析

Fig. 2 Mineral compositions of refractory with different materials

1.4 试剂

为降低辅助原料对本试验研究带来的误差,本试验所用试剂统一为国药氧化钙、三氧化二铝和二氧化硅分析纯。

2 试验思路与方案设计

选择上文3种不同材质的耐火砖,考察不同碱度炉渣、侵蚀温度和侵蚀时间对耐材侵蚀情况的影响。

2.1 试验参数的选择

1) 焚烧炉渣碱度。炉渣碱度为二元碱度,具体计算见式(1)。一般认为, R 小于 1.0 为酸性炉渣,

R 大于 1.0 为碱性炉渣。

$$R = \frac{m_{\text{CaO}}}{m_{\text{SiO}_2}} \quad (1)$$

式中: R 为碱度,无量纲; m_{CaO} 、 m_{SiO_2} 分别为炉渣中 CaO、SiO₂ 的质量百分比,wt%。

2) 侵蚀温度。为研究侵蚀温度与耐材侵蚀状况关系,侵蚀温度主要设定为 1 400 °C 和 1 450 °C。

3) 侵蚀时间。为研究侵蚀时间与耐材侵蚀状况关系,侵蚀时间主要设定为 3 h 和 6 h。

2.2 试验方案设计

首先,为研究熔渣环境对耐材的侵蚀状况,基于危废焚烧炉渣自身的酸碱属性,设计酸性、中性

和碱性的高温熔渣,碱度分别设定为 0.7、1.0 和 1.2,侵蚀温度为 1 450 ℃;侵蚀时间分别为 3 h 和 6 h。其次,为研究侵蚀温度对耐材的侵蚀状况,基于酸性熔渣环境,设定侵蚀温度分别为 1 400 ℃ 和 1 450 ℃,侵蚀时间分别 3 h 和 6 h。最后,基于侵蚀发生前后熔渣矿物组成的变化,分析耐材侵蚀发生的成因。

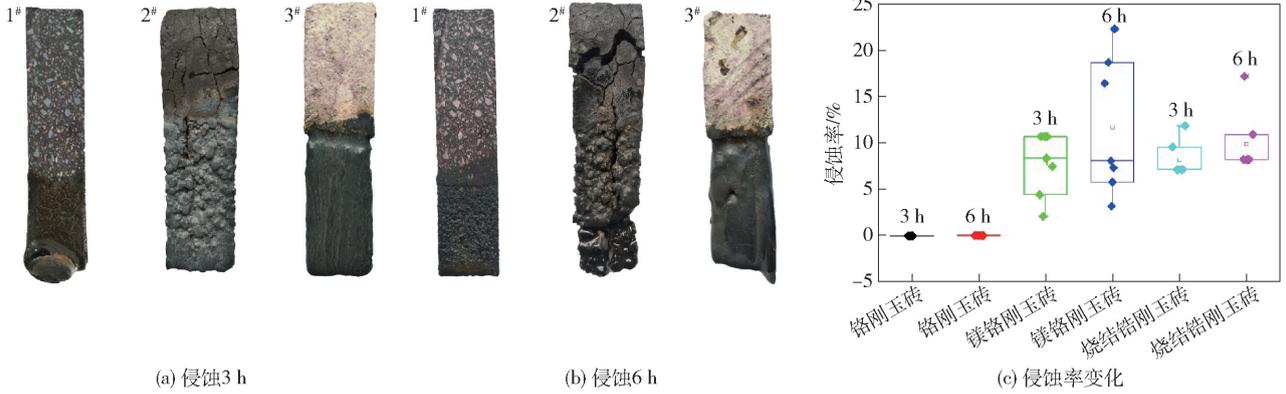
3 结果与讨论

实验室条件下,耐火材料侵蚀试验研究方法主要有静态坩埚侵蚀法和动态坩埚侵蚀法,其中,静态

坩埚侵蚀法可操作性强、安全性高,被广泛采用^[13,17-19]。本试验采用静态侵蚀法,与文献[17]采用的方法类似,即将配比好的炉渣装入刚玉坩埚内营造高温熔渣环境,并将切割好的条形耐火砖垂直插入炉渣内,然后放入可升降井式电炉升温至设定温度并保温,试验结束后快速取出冷却并测量、计算侵蚀率。

3.1 酸性熔渣对耐材侵蚀试验

设置酸性熔渣环境,将炉温升至 1 450 ℃,侵蚀时间分别为 3 h 和 6 h,不同材质耐材侵蚀状况如图 3 所示。



((c) 图中,同横坐标对应的多个点代表砖的不同部位的侵蚀率)

图 3 酸性炉渣对耐材侵蚀状况分析

Fig. 3 Analysis on corrosion of refractory with different materials by acid slag

由图 3 可知,在侵蚀温度为 1 450 ℃的酸性熔渣环境下,铬刚玉砖抗熔渣侵蚀性能较好,随着侵蚀时间延长,液面线以下耐材表面略微出现侵蚀迹象。烧结锆刚玉砖侵蚀速度较快,液面线处侵蚀状况尤其严重,侵蚀速度明显比液面线下方快,在侵蚀过程中率先出现“凹槽”,且侵蚀 3 h 和 6 h 后,最大侵蚀率达到了 11.87% 和 17.21%。镁铬刚玉砖在酸性熔渣环境中整体抗侵蚀性能、抗热膨胀性能均较差,随侵蚀时间延长,明显出现裂缝,且侵蚀 3 h 和 6 h 后,最大侵蚀率达到了 10.71% 和 22.33%。

3.2 中性熔渣对耐材侵蚀试验

设置中性熔渣环境,将炉温升至 1 450 ℃,侵蚀时间分别为 3 h 和 6 h,不同材质耐材侵蚀状况如图 4 所示。

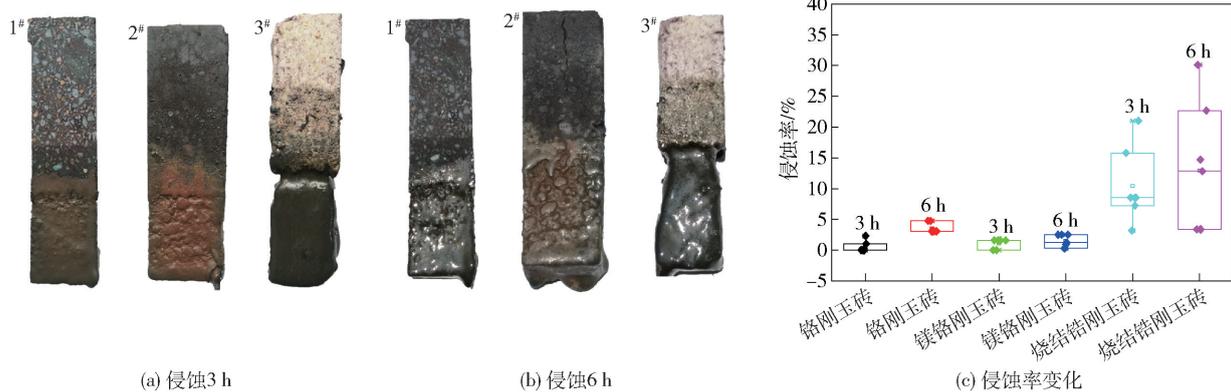
由图 4 可知,在侵蚀温度为 1 450 ℃的中性熔渣环境下,随侵蚀时间延长,铬刚玉砖抗侵蚀性能有所降低,侵蚀开始明显,且侵蚀 3 h 和 6 h 后,最大侵蚀

率达到了 2.31% 和 4.76%。镁铬刚玉砖抗侵蚀性能一般,然而较酸性熔渣环境明显提高,液面线处侵蚀状况亦不明显,然而,未与渣液接触的部分出现了一定程度的裂缝,表明其抗热膨胀性能一般。烧结锆刚玉砖侵蚀速度较快且侵蚀明显。液面线处侵蚀速度比其下方快,出现“凹槽”,侵蚀 3 h 和 6 h 后,最大侵蚀率达到了 21.02% 和 30.10%。

3.3 碱性熔渣对耐材侵蚀试验

设置碱性熔渣环境,将炉温升至 1 450 ℃,侵蚀时间分别设为 3 h 和 6 h,不同耐材侵蚀状况如图 5 所示。

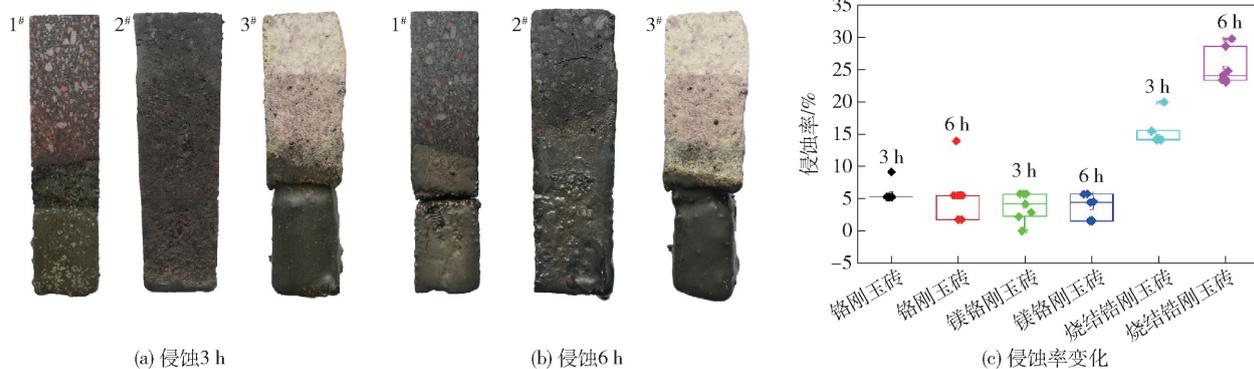
由图 5 可知,在侵蚀温度为 1 450 ℃的碱性熔渣环境下,随侵蚀时间延长,铬刚玉砖抗侵蚀性能较酸性、中性熔渣环境降低明显,侵蚀 3 h 和 6 h 后,最大侵蚀率达到了 9.12% 和 13.88%,液面线处侵蚀尤其严重。镁铬刚玉砖侵蚀状况不明显,液面线处无明显侵蚀,随侵蚀时间延长,未出现侵蚀加剧,未与



((c)图中,同横坐标对应的多个点代表砖的不同部位的侵蚀率)

图4 中性炉渣对耐材侵蚀状况分析

Fig. 4 Analysis of corrosion of refractory with different materials by neutral slag



((c)图中,同横坐标对应的多个点代表砖的不同部位的侵蚀率)

图5 碱性炉渣对耐材侵蚀状况分析

Fig. 5 Analysis of corrosion of refractory with different materials by alkaline slag

渣液接触部分亦未出现明显裂缝,有较好的抗侵蚀性能和抗热膨胀性能,侵蚀3 h和6 h后,最大侵蚀率为5.70%和5.67%。烧结锆刚玉砖侵蚀速度较快,侵蚀严重,液面线处侵蚀尤其明显,侵蚀速度比液面线下方快,率先出现“凹槽”,侵蚀3 h和6 h后,最大侵蚀率达到了19.91%和29.67%。

3.4 侵蚀温度对耐材侵蚀影响分析

设计酸性熔渣环境,侵蚀温度分别为1400℃和1450℃,侵蚀时间分别为3 h和6 h,考察侵蚀状况并对比分析。

3.4.1 侵蚀时间为3 h

由图6中(a)、(b)、(c)可知,在侵蚀时间为3 h的酸性熔渣环境下,随侵蚀温度升高,铬刚玉砖侵蚀状况变化不明显。镁铬刚玉砖侵蚀状况对比明显,侵蚀温度1400℃时虽被侵蚀,但未出现明显膨胀

和裂缝,最大侵蚀率分别为5.90%;侵蚀温度1450℃时侵蚀状况恶化,最大侵蚀率为10.71%。烧结锆刚玉砖未出现明显膨胀和裂缝,但侵蚀温度越高,液面线处侵蚀越严重,侵蚀温度为1400℃和1450℃时,最大侵蚀率分别为2.44%和11.87%。

3.4.2 侵蚀时间为6 h

侵蚀时间为6 h,不同侵蚀温度下耐材侵蚀状况如图7所示。

由图7可知,在侵蚀时间为6 h的酸性熔渣环境下,随侵蚀温度升高,铬刚玉砖液面线处出现侵蚀但不明显,抗侵蚀性能较好。镁铬刚玉砖侵蚀状况恶化明显,渣液接触部分出现明显膨胀和裂缝,侵蚀温度为1400℃和1450℃时,最大侵蚀率分别为13.87%和22.33%。烧结锆刚玉砖未出现膨胀和裂缝,然而液面线处侵蚀状况受侵蚀温度影响明显,

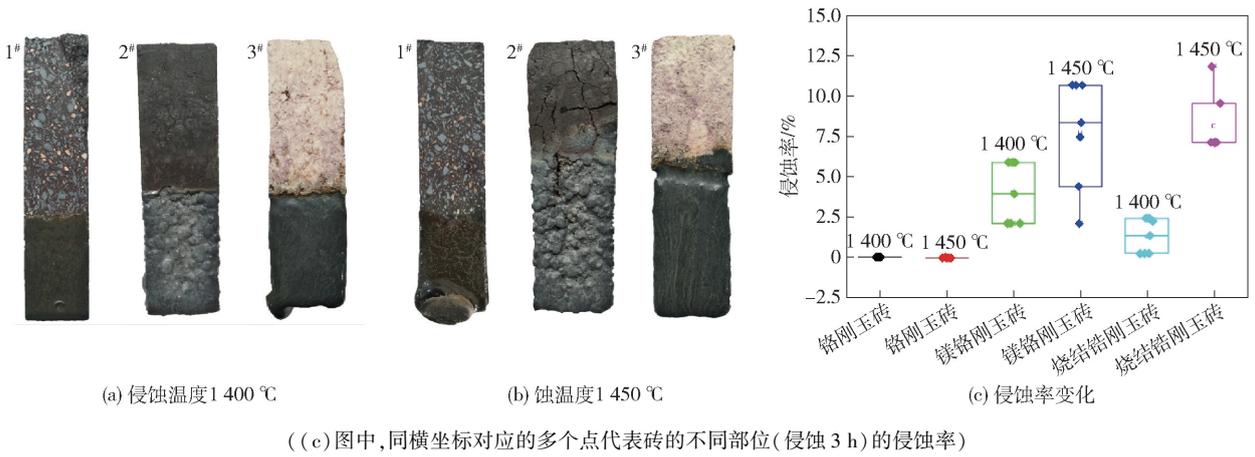


图6 不同侵蚀温度对耐材侵蚀状况分析

Fig. 6 Analysis of corrosion of refractory with different materials at different temperatures

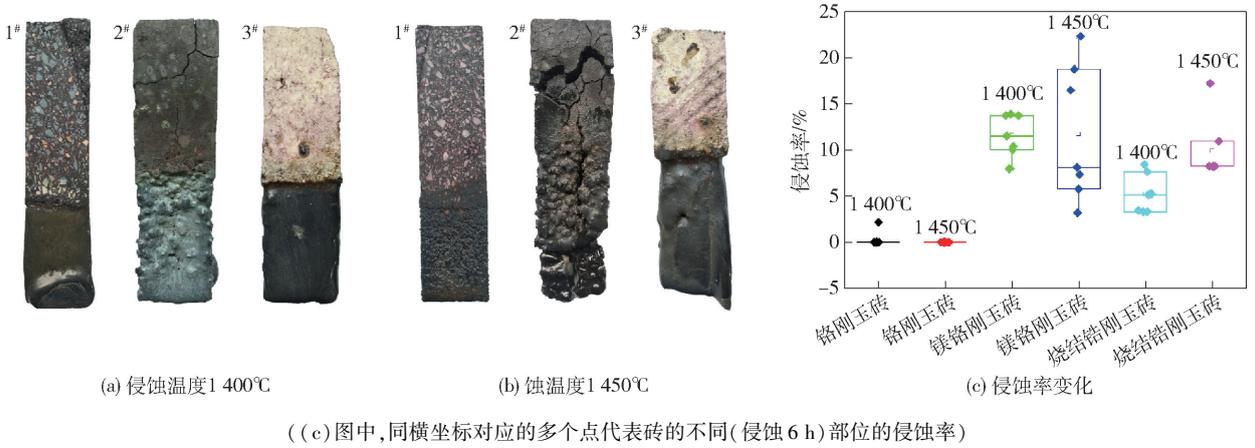


图7 不同侵蚀温度对耐材侵蚀状况分析

Fig. 7 Analysis of corrosion of refractory with different materials at different temperatures

侵蚀温度为1400℃和1450℃时,最大侵蚀率分别为8.44%和17.21%。

4 耐材侵蚀成因分析

耐材侵蚀是由于高温熔渣对耐火材料表面进行润湿、渗透并发生化学反应,而后将其吸收至熔渣中造成的^[20],侵蚀前后熔渣化学成分发生变化、矿物结构重新组合,因此,通过分析侵蚀前后熔渣化学成分和矿物组成,有利于探索耐材侵蚀发生的可能成因。

4.1 侵蚀后熔渣基本物性分析

由于本试验所选炉渣为酸性,碱度约0.2~0.3,考虑到高温熔融工艺经济性,设定试验条件碱度为0.7、侵蚀温度为1450℃、侵蚀时间为6h。侵蚀后,对3种熔渣化学成分、矿物组成进行分析,结果如表4和图8所示。其中,R-1#、R-2#和R-3#分

别代表铬刚玉砖、镁铬刚玉砖、烧结锆刚玉砖侵蚀后的熔渣。

由表4、图8可知,铬刚玉砖侵蚀后熔渣主要矿物组成为霞石、蓝方石、黄长石和白硅钙石,对应的化学式分别为 $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ 、 $\text{Na}_6\text{Ca}_2\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}(\text{SO}_4)_2$ 、 $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ 和 $\text{Ca}_7\text{Mg}(\text{SiO}_4)_4$ 。镁铬刚玉砖侵蚀后熔渣主要矿物组成为镁硅钙石和硅铝酸钠,化学式分别为 $\text{Ca}_3\text{Mg}(\text{SiO}_4)_2$ 、 $(\text{Na}_2\text{O})_{0.33}\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ 。烧结锆刚玉砖侵蚀后熔渣主要矿物组成为霞石、蓝方石、钙铝黄长石($\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$)和斜锆石。

4.2 侵蚀成因分析

4.2.1 铬刚玉砖侵蚀分析

基于铬刚玉砖侵蚀试验,侵蚀前后矿物组成对比分析如图9所示。

侵蚀前,铬刚玉砖主要矿相为刚玉和绿铬矿;焚

表4 不同耐火砖侵蚀后熔渣主要化学成分分析

Table 4 Chemical composition of melten slag after corrosion of refractory with different materials %

熔渣编号	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	SO ₃	CaO	Cr ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	ZrO ₂
R-1#	14.63	1.06	15.60	26.89	3.79	0.81	22.03	2.57	3.18	0.21
R-2#	14.02	8.94	10.40	25.08	3.37	1.36	19.94	4.26	4.58	0.02
R-3#	12.52	0.81	19.60	25.28	2.94	0.27	18.51	0.91	2.66	4.39

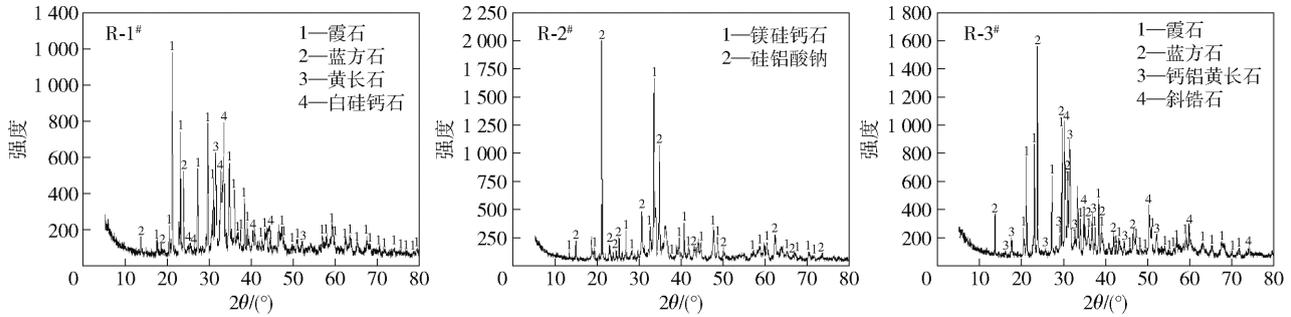


图8 不同耐火砖侵蚀后熔渣样品矿物组成分析

Fig. 8 Mineral composition of melten slag after corrosion of refractory with different materials

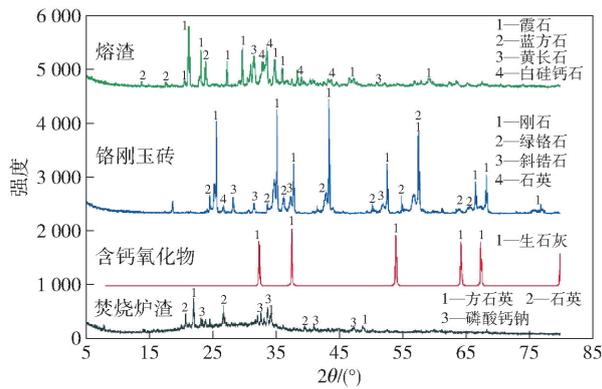


图9 铬刚玉砖侵蚀前后矿物组成对比分析

Fig. 9 Comparative analysis of mineral composition of chrome corundum brick before and after corrosion

烧炉渣矿相主要为石英和磷酸钙钠及含有 Na₂O 的非晶态物质和外加钙质氧化物。

侵蚀后,熔渣主晶相为霞石,主要由焚烧炉渣中含有 Na₂O 的非晶态物质和结晶态石英与铬刚玉砖发生化学反应得到的。熔渣中钙铝黄长石矿物主要由焚烧炉渣中含钙矿物与外加钙质氧化物一同与铬刚玉砖中刚玉矿物组分反应造成的。因此,酸性熔渣环境对于铬刚玉砖抗侵蚀有利。铬刚玉砖中 Al₂O₃和 Cr₂O₃可形成固溶体,而且没有产生低熔点共熔物。因此,铬刚玉砖中刚玉矿物被侵蚀进入熔

渣,但 Cr₂O₃可以阻止或降低渣液侵蚀速度,且 Cr₂O₃被侵蚀后形成的渣液较为黏稠,能进一步降低侵蚀速度,这也是铬刚玉耐火材料抗侵蚀性能较好的原因。

4.2.2 镁铬刚玉砖侵蚀分析

基于镁铬刚玉砖侵蚀试验,侵蚀前后矿物组成对比分析如图10所示。

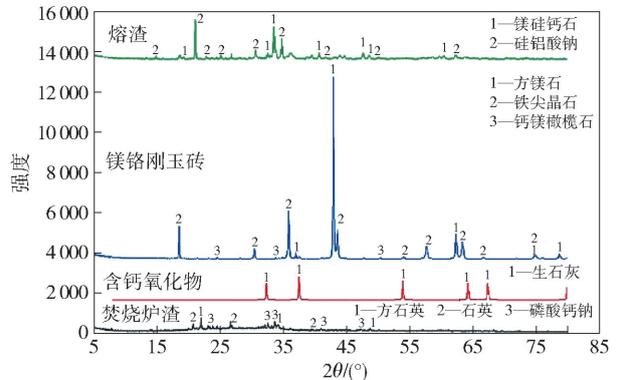


图10 镁铬刚玉砖侵蚀前后矿物组成对比分析

Fig. 10 Comparative analysis of mineral composition of magnesia chrome corundum brick before and after corrosion

侵蚀前,镁铬刚玉砖主要矿相为方镁石、铁尖晶石和少量的钙镁橄榄石,其中,铁尖晶石为 MgO、Al₂O₃和 Fe₂O₃形成的共熔体,摩尔比为 1:0.4:0.6。

侵蚀后,方镁石和铁尖晶石矿物均消失,焚烧炉渣、外加钙质氧化物矿物亦消失。熔渣矿物主要为镁硅钙石和硅铝酸钠,镁硅钙石主要由炉渣原渣中结晶态石英、外加钙质氧化物与镁铬刚玉质耐火材料中方镁石和铁尖晶石中的 MgO 和 Al_2O_3 发生反应形成的,硅铝酸钠则主要由焚烧炉渣中含有 Na_2O 的非晶态物质与刚玉质坩埚发生化学反应形成。

一般而言,镁铬刚玉砖对含有钙质氧化物的熔渣有较好的抗侵蚀性能。然而,本文所用焚烧炉渣中存在结晶态石英矿物,使得外加钙质氧化物对镁铬刚玉砖的侵蚀起到了促进作用,温度越高,侵蚀速度越快,这也是镁铬刚玉材质耐火材料被侵蚀较快的原因。然而,随着外加钙质氧化物添加量增加,炉渣碱度升高,炉渣原渣中结晶态石英对于生成镁硅钙石的作用逐渐减弱甚至被抑制,则镁铬刚玉砖的抗侵蚀性随之增强。

4.2.3 烧结锆刚玉砖侵蚀分析

基于烧结锆刚玉砖侵蚀试验,侵蚀前后矿物组成对比分析如图 11 所示。

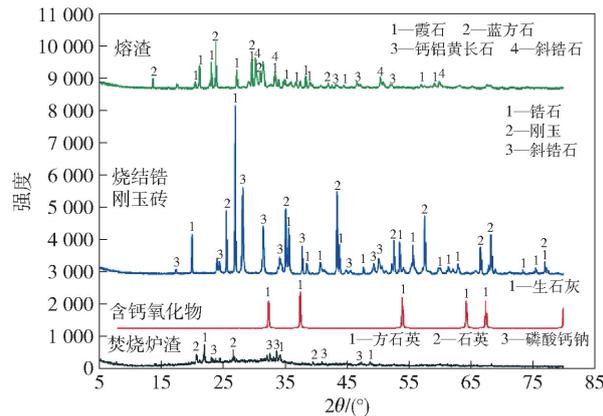


图 11 烧结锆刚玉砖侵蚀前后矿物组成对比分析

Fig. 11 Comparative analysis of mineral composition of sintered zirconia corundum brick before and after corrosion

侵蚀前,烧结锆刚玉砖主要矿物组成为锆石、刚玉和斜锆石,主要化学式为 $ZrSiO_4$ 、 Al_2O_3 和 ZrO_2 。侵蚀后,锆石和刚玉矿物消失,斜锆石矿相存在,焚烧炉渣中的结晶态石英和磷酸钙钠、外加的钙质氧化物矿物亦消失。熔渣主晶相为霞石,主要由焚烧炉渣中含有 Na_2O 的非晶态物质和结晶态石英与烧结锆刚玉砖中刚玉、锆石等矿物成分发生化学反应

得到的,且锆石参与反应后产生了一定的斜锆石矿物,与已存在的斜锆石一起被保留。熔渣次晶相多为含钙矿相,其含量由调节熔渣酸碱环境外加的钙质氧化物矿物决定,添加量越大,炉渣碱度越高,烧结锆刚玉耐火材料侵蚀越严重。

5 结论

本文基于危废焚烧炉渣基础物性,开展不同材质耐火材料侵蚀状况研究并分析侵蚀成因,为高温熔融无害化处理过程耐材选型提供理论支持。

1) 酸性熔渣环境对铬刚玉砖侵蚀不明显,对镁铬刚玉砖和烧结锆刚玉砖侵蚀明显。侵蚀 3 h 和 6 h 后,镁铬刚玉砖最大侵蚀率达到了 10.71% 和 22.33%,烧结锆刚玉砖最大侵蚀率达到了 11.87% 和 17.21%。侵蚀温度越高、侵蚀时间越长,对镁铬刚玉砖、烧结锆刚玉砖的侵蚀愈发严重。

2) 中性熔渣环境下,铬刚玉砖抗侵蚀性能有所降低,镁铬刚玉砖侵蚀不明显,液面线上方却出现了一定程度的裂缝,烧结锆刚玉砖侵蚀速度较快,液面线处尤其严重,率先出现“凹槽”。侵蚀 3 h 和 6 h 后,烧结锆刚玉砖最大侵蚀率达到了 21.02% 和 30.10%。

3) 碱性熔渣环境下,随侵蚀时间延长,铬刚玉砖侵蚀状况恶化明显,镁铬刚玉砖侵蚀状况不明显,烧结锆刚玉砖未出现膨胀和裂缝但液面线处侵蚀明显。侵蚀 3 h 和 6 h 后,铬刚玉砖最大侵蚀率达到了 9.12% 和 13.88%,烧结锆刚玉砖最大侵蚀率达到了 19.91% 和 29.67%。

4) 对 3 种不同材质的耐火砖侵蚀成因进行了探索分析。研究认为,高温下,侵蚀是由焚烧炉渣中含有的 Na_2O 的非晶态物质、结晶态石英和外加钙质氧化物与耐火砖中化学成分发生反应导致,侵蚀速度则与耐火砖化学成分有关。

[参考文献]

[1] 刘刚. 典型危险废物回转窑热处置特性和技术研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2006.
LIU Gang. Study on thermal treatment of hazardous wastes in rotary kilns[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2006.

[2] 郑元格. 固体废物焚烧飞灰水泥窑协同处置技术研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2010.
ZHENG Yuange. Research on disposal of solid waste incineration fly ashes by cement rotary kiln co-processing[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2010.

- [3] 环境保护部, 国家发展和改革委员会, 公安部, 等. 《国家危险废物名录(2021年版)》(部第15号) [EB/OL]. [2020-11-27] https://www.mee.gov.cn/gzk/gz/202112/t20211213_963867.shtml.
Ministry of Environmental Protection, National Development and Reform Commission, Ministry of Public Security, et al. 《Directory of National Hazardous Wastes (Version 2021)》(Ministry No. 15) [EB/OL]. [2020-11-27] https://www.mee.gov.cn/gzk/gz/202112/t20211213_963867.shtml.
- [4] 张鹏羽, 赵强, 马钟琛, 等. 危废焚烧灰渣制备陶粒试验研究[J]. 工程建设, 2022(1): 1-6.
ZHANG Pengyu, ZHAO Qiang, MA Zhongchen, et al. Research on preparation of ceramsite from hazardous waste incineration slag [J]. Engineering Construction, 2022(1): 1-6.
- [5] CHENG T W, CHEN Y S. On formation of $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ glass-ceramics by vitrification of incinerator fly ash [J]. Chemosphere, 2003, 51(9): 817-824.
- [6] 马明生. 焚烧残余物熔融玻璃化工艺应用研究现状[J]. 有色冶金节能, 2021, 37(6): 26-33.
MA Mingsheng. Application study status of incineration residues melting and vitrification process [J]. Energy Saving of Non-ferrous Metallurgy, 2021, 37(6): 26-33.
- [7] 胡明, 虎训, 邵哲如, 等. 等离子体熔融危废焚烧灰渣中试试验研究[J]. 工业加热, 2018, 47(2): 13-19.
HU Ming, HU Xun, SHAO Zheru, et al. Pilot scale study on plasma melting the hazardous waste incineration ash and slag [J]. Industrial Heating, 2018, 47(2): 13-19.
- [8] 高术杰, 陈德喜, 马明生. 国内外城市垃圾焚烧飞灰熔融技术综述[J]. 有色冶金节能, 2019, 35(1): 14-18.
GAO Shujie, CHEN Dexi, MA Mingsheng. Review on melting technology of fly ash from municipal solid waste incineration at home and abroad [J]. Energy Saving of Non-ferrous Metallurgy, 2019, 35(1): 14-18.
- [9] 東康夫, 鈴木富雄, 清水由章, 等. 都市ごみ焼却灰のプラズマ熔融特性[J]. 廃棄物学会論文誌, 1996, 7(4): 193-201.
Yasuo Higashi, Tomio Suzuki, Yoshiaki Shimizu, et al. Characteristics of the plasma melting process for municipal solid waste (MSW) incineration ash [J]. Journal of the Japan Society of Waste Management Experts, 1996, 7(4): 193-201.
- [10] 西野順也, 梅田十次郎, 鈴木俊行, 等. 直流電気抵抗式熔融法による都市ごみ焼却灰・飛灰の熔融処理とプラントのスケールアップ効果[J]. 廃棄物学会論文誌, 2000, 11(3): 135-144.
Junya Nishino, Jujiro Umeda, Toshiyuki Suzuki, et al. DC electric joule-heating system for melting ash produced in municipal waste incinerators [J]. Journal of the Japan Society of Waste Management Experts, 2000, 11(3): 135-144.
- [11] 全国产品回收利用基础与管理标准化技术委员会. 固体废物玻璃化处理产物技术要求: GB/T 41015—2021[S]. 2021.
National Product Recycling Foundation and Management Standardization Technical Committee. Technical requirements for solid waste vitrification products: GB/T 41015—2021[S]. 2021.
- [12] 张建良, 王志宇, 焦克新, 等. 高炉炉缸耐火材料抗渣侵蚀性及挂渣性[J]. 钢铁, 2015, 50(11): 27-31.
ZHANG Jianliang, WANG Zhiyu, JIAO Kexin, et al. Slag erosion resistance and hanging mechanism for the refractory in blast furnace hearth [J]. Iron and Steel, 2015, 50(11): 27-31.
- [13] 许仁泽, 张建良, 赵永安. 含钛渣对高炉炉缸耐火材料侵蚀的影响[J]. 钢铁钒钛, 2018, 39(6): 122-128.
XU Renze, ZHANG Jianliang, ZHAO Yongan. Influence of slag containing titanium on the corrosion of refractories used in blast furnace hearth [J]. Iron Steel Vanadium Titanium, 2018, 39(6): 122-128.
- [14] 高永亮, 李东波. CR炉用镁铬质耐火材料的侵蚀机理分析[J]. 中国有色冶金, 2021, 50(5): 78-84.
GAO Yongliang, LI Dongbo. Analysis of corrosion mechanism of magnesia-chromite refractory material used in CR furnace [J]. China Nonferrous Metallurgy, 2021, 50(5): 78-84.
- [15] 王继宝, 梁永和, 李勇, 等. 炼铜诺兰达炉用镁铬砖损毁机理的探讨[J]. 耐火材料, 2007, 41(1): 74-76.
WANG Jibao, LIANG Yonghe, LI Yong, et al. Wear mechanism of $\text{MgO}-\text{Cr}_2\text{O}_3$ bricks for Noranda furnace [J]. Refractories, 2007, 41(1): 74-76.
- [16] 徐荣声, 林雄超, 王永刚. 熔融灰渣侵蚀耐火材料的界面特性研究[J]. 燃料化学学报, 2015, 43(2): 138-144.
XU Rongsheng, LIN Xiongchao, WANG Yonggang. Morphological and interfacial characterization of molten slags on the refractory surface [J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2015, 43(2): 138-144.
- [17] 周莉, 赵会峰, 姜宏. 高铝硅酸盐玻璃对耐火材料的侵蚀[J]. 材料科学与工程学报, 2016, 34(4): 634-637.
ZHOU Li, ZHAO Huifeng, JIANG Hong. Refractory erosion by high aluminum silicate glass [J]. Journal of Materials Science and Engineering, 2016, 34(4): 634-637.
- [18] 夏宝亮, 李寒旭, 毛立睿, 等. 高碱熔渣侵蚀刚玉耐材的润湿特性研究[J]. 煤炭转化, 2021, 44(6): 59-66.
XIA Baoliang, LI Hanxu, MAO Lirui, et al. Wetting characterization of corundum refractory materials corroded by high alkali slag [J]. Coal Conversion, 2021, 44(6): 59-66.
- [19] 易帅, 邓丽娜, 许谦, 等. 危废处置回转窑用典型耐火材料抗渣渣侵蚀性能研究[J]. 耐火材料, 2021, 55(2): 121-125.
YI Shuai, DENG Lina, XU Qian, et al. Slag corrosion resistance of typical refractories for rotary kilns of hazardous waste disposal industry [J]. Refractories, 2021, 55(2): 121-125.
- [20] KWONG K, PETTY A, BENNETT J, et al. Wear mechanisms of chromia refractories in slagging gasifiers [J]. International Journal of Applied Ceramic Technology, 2007, 4(6): 503-513.

Experimental research on erosion of refractory materials from hazardous waste incinerator slag

LI Xing-jie

(China ENFI Engineering Corporation, Beijing 100080, China)

Abstract: Three kinds of refractory bricks, chrome corundum, magnesia-chromium corundum and sintered zirconium corundum, were selected to conduct erosion experiments and to explore the causes of erosion in different acid-base slag environments. The results show that in the acid slag environment, the corrosion resistance of chrome corundum bricks is better, the erosion of magnesia-chromium corundum bricks is more severe, and the erosion of sintered zirconium corundum bricks is obvious. With rising of temperature and time increase, chrome corundum brick comes the best in terms of corrosion resistance. The performance of magnesia-chromium corundum bricks in terms of corrosion resistance and thermal expansion resistance is not good. The erosion of sintered zirconium corundum bricks is more severe. Under neutral slag environment, the corrosion resistance of chrome corundum bricks is reduced, and the erosion is a little bit obvious. The corrosion condition of magnesia-chromium corundum bricks is relatively good, and a certain degree of cracks appear above the liquid surface line. The sintered zirconium corundum brick erodes faster, and there are obvious “grooves” at the liquid surface line. Under basic slag environment, the surface of the chrome corundum brick is eroded and deteriorated obviously. The erosion of magnesia-chromium corundum bricks is not obvious, and the erosion of sintered zirconium corundum bricks is obvious. The analysis on the causes of erosion shows that the raw incinerator slag contains Na_2O amorphous minerals and crystalline quartz, and the added calcium oxides reacts with the chemical composition of the refractory material to cause erosion, and the erosion rate is related to the chemical composition of the refractory material.

Key words: hazardous waste incinerator slag; refractory material; magnesia-chromium corundum brick; sintered zirconium corundum brick; chrome corundum brick; corrosion resistance; corrosion causes

(上接第 87 页)

iron by the iron-bath smelting reduction process. The EAFD and reduced iron slag were subjected to XRF, XRD, SEM-EDS analysis and chemical analysis, and the effects of binary alkalinity R , reduction time and carbon content on dezincification and reductive melting were studied. The results showed that the maximum content of ZnO in the reduced slag was 0.24 wt%, the minimum was 0.07wt%, and the dezincification rate exceeded 99%; when $R = 1.6$, C/O molar ratio was 1.1, and reduction duration was 40 min, a majority of the zinc oxides in EAFD were reduced to Zn metal and evaporated into the off-gas, while most of the iron oxides were reduced to metallic iron and entered the iron bath after carburization and the other oxides formed molten slag and built up on the surface of the iron bath after being separated from the molten iron; the increase of the carbon content was conducive to carburization and promoted the slag-iron melting and separation, but hindered the slag-iron separation as the the excess carbon would accumulate in the molten slag when the carbon content exceeds the demand ($n_c/n_o = 1.2$) for carburization.

Key words: smelting reduction; iron-bath process; EAFD; reduction melting and separation; carbon-containing pellet