第十五章、耐火材料業

耐火材料業係指從事耐火材料製造之行業，包含如：耐火泥、耐火磚、坩堝等含有菱鎂礦、白雲石、鉻鐵礦等成份之耐火材料之製造，其製程主要為：原石粉碎→篩選→秤量→混合→乾燥→燒成等。

第一節　產業特性介紹

一、產業概況

耐火材料運用於許多工業，作為各種鍋爐、磚窯和爐的襯裡，但是絕大部分是應用在冶金方面。在鋼鐵工業，典型的高爐或平爐要使用許多不同類型的耐火材料，其中一些由矽石製成，另一些由鉻和/或菱鎂礦和其他耐火黏土製成。

工業也使用少量耐火材料者，如：煤氣、焦炭及其副產品、發電機、化學品、烘箱和烘爐、水泥和石灰、陶瓷、玻璃、搪瓷和釉料、機車和輪船、核反應堆、煉油、廢物處置（焚燒爐）。

傳統上認為耐火材料是在高溫下能夠經得住腐蝕性氣體、液體或固體的侵蝕的非金屬物質。這些材料必須能夠經受住由於快速加熱或冷卻引起的熱沖罐、熱應力引起的斷裂，以及由於與其他材料接觸引起的機械疲勞和高溫環境作用引起的化學腐蝕。大多數陶瓷產品的生產都需要這樣的材料，尤其是烘箱、乾燥器、加熱爐和在高溫下使用的發動機部件等產品。

二十世紀前，耐火材料幾乎是以礦石為基料。中世紀以來，冶金學家用酸和鹼性礦渣進行實驗，並記錄每次結果。耐火材料方面的工匠也用致密矽岩、其他近似於純矽石礦的材料，以及含有煅燒後能生成 MgO 的 $MgCO_3$ 的菱鎂礦進行了相關的實驗，從而發展了“酸性”菱鎂礦爐襯以及膠結碳磚。十九世紀後期，鋼鐵生產用的熱爐和回熱爐已被用於有色金屬冶金和玻璃製造業；黏土耐火材也被取代。

在氧化物耐火材料中，沒有被合成材料取代的惟一重要成分是二氧化矽（SiO_2），大量應用於耐火材料工業以及玻璃工業的配料中。從二十世紀初，就已製出電弧熔融耐火材料的晶體或團粒，隨後在 20 和 30 年代出現

了數種熔融澆鑄耐火磚，包括：富鋁紅柱石、氧化鋁、菱鎂土-氧化鋁-矽石和氧化鋁-二氧化鋯-矽石，這些產品完全是由礦物原料製成的。事實上，全部以礦物為基料的耐火材料仍是今日耐火材料產品中重要組成部分。他們價格便宜，性能極好，不僅具有很好的耐火性和耐腐蝕性，而且適用性很廣。

現代耐火材料的生產也使用許多合成材料，但是礦物原料是無法替代的。最好的結果是將合成材料與礦物原料的結合使用，應用於其生產過程中。

我國約有三十家耐火材料生產廠商，主要製造定型材耐火磚及不定型材耐火材料。耐火材料的主要型式如下圖 15.1（註 1）

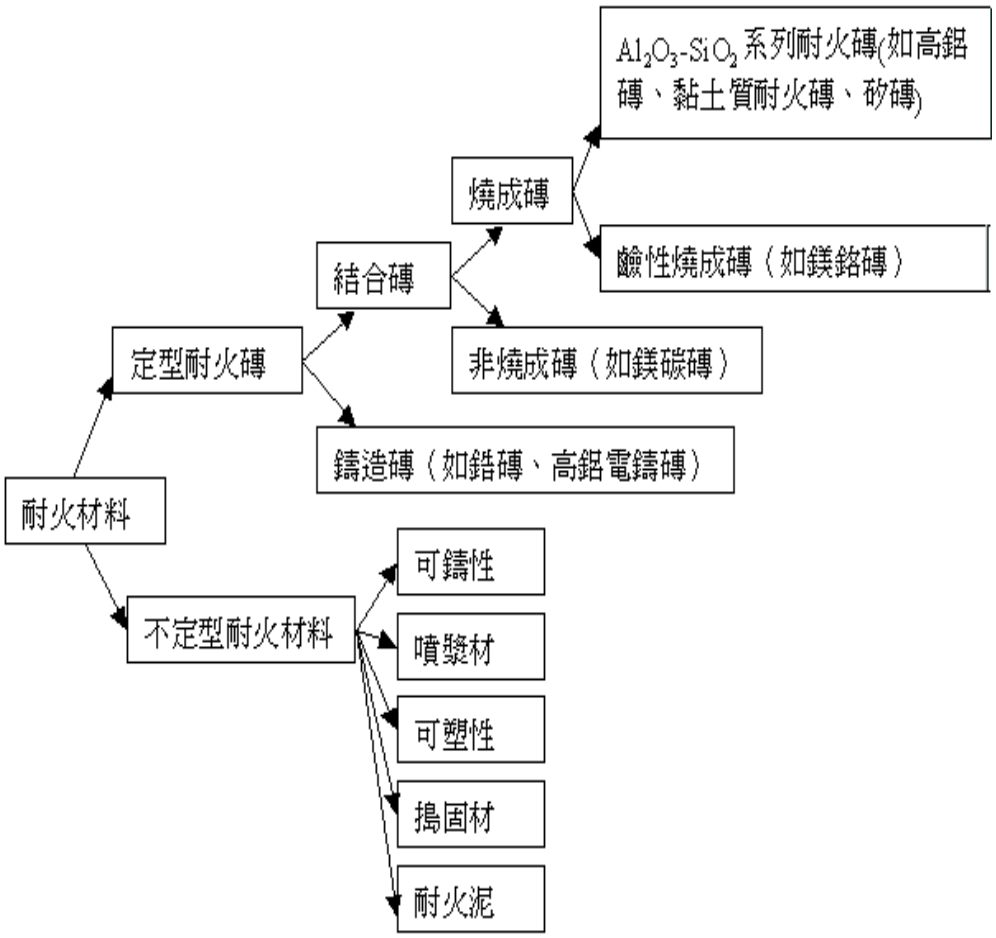

圖 15.1　耐火材料之主要型式

二、產業特性

過去，耐火材料的原料是主要選自各種可獲得的礦床，以其作為礦石材料使用。只有當原料很貴時，如：菱鎂礦，需要一個精選過程為選擇性地開採生產所需性能的材料。但是在今日，由於可由高純度和精選的原料結合製得耐火材料顆粒，因此對高純度原料的需求日益增加。礦物原料或合成混合物經過燒製生成的材料稱為磨料、燒結料、共燒結料或熟料。

常使用的四種耐火材料包括：

(一)鋁矽酸鹽耐火材料：耐火黏土主要含有礦物高嶺土[CAS 1318-74-7]（$Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$）及極少量的黏土礦、石英岩、氧化鐵、二氧化鈦和鹼性染質。黏土可以原始狀態或經煅燒後使用。生黏土可以經過粗碎或細碎摻入耐火材料混合和擠壓或造粒，然後煅燒，生成燒製的合成高嶺土熟料，或者經過粗碎的生高嶺土進行燒製成為熟料。在斷燒或燒製過程中，高嶺土分解成富鋁紅柱石以及由於黏土沉積產生含有礦物染質的矽質玻璃（如：石英岩、氧化鐵、二氧化鈦和鹼金屬），並在高溫下固化成致密的、堅硬的粒狀熟料。

(二)矽石或酸性耐火材料：主要使用粉碎或或磨碎的石英岩(致密矽岩)(92%~98%)，在其中加入適當的黏接劑，如：石灰（CaO)。由於矽石磚再加熱時會膨脹（黏土磚會收縮)，因此通常需要加熱兩次，並且希望其在用於牆體或襯裡前，先經膨脹處理。

(三)鹼性耐火材料：使用白雲石、菱鎂礦（MgO)、氧化鉻、鐵和鋁。

(四)其他耐火材料：最普遍的是碳化物，如：碳化矽、石墨、氧化鋁、氧化鈹、氧化釷、氧化鈾、石棉和氧化鋯。

耐火材料或產品通常有下列幾種型式：

(一)磚：耐火磚的標準尺寸是長 23 cm、寬 11.4 cm、厚 6.4 cm（直磚)。磚可以用機械或液壓機擠壓或乾壓。型胚在使用前加入瀝青、樹脂或化學黏合劑（固化）成型後，進行燒製。

(二)熔融澆鑄成型。耐火材料經電弧溶化後澆鑄成型（如：玻璃池窯熔塊大小為 0.33 cm×0.66 cm×1.33 cm)。澆鑄和退火後，將熔塊準確地放在

地上，以確保精確裝配。

(三)澆鑄和手工模製耐火材料：大型的，如燃燒器磚和熔塊，複染形狀的，如玻璃進料器部件、燒箱等，既可用泥漿澆鑄或者以手工模技術來生產。因為這些技術是勞力密集型的，它們被保留下來用於製造其他成型方法不能製得的製品。

(四)可澆鑄的噴塗混合料：可澆鑄料含有加入水硬黏合劑的耐火材料磨料。與水混合時，水硬劑發生反應使物料黏合在一起。噴塗混合料用在水和空氣的壓力下，通過一個噴嘴噴出。

(五)塑性耐火材料和搗打混合料：塑性耐火材料是耐火材料磨料與塑性黏土或增塑劑及水的混合物。搗打混合料可含有或不含黏土，它通常用於成型。這些產品的用水量不同，但應保持最低量。

我國耐火磚主要分成三大類(註 2)，Al_2O_3-SiO_2 系列耐火磚(如：高鋁磚、黏土質耐火磚、矽磚)，鹼性耐火磚(如：鎂質磚、鎂鉻磚、鉻鎂磚)及特殊耐火磚(如：高鋁電鑄磚、鋯磚、鋁鎂磚)。常見耐火磚大多為 Al_2O_3-SiO_2 系列。因組成礦料不同，燒結成高鋁質耐火磚(矽線石、水鋁石、模萊石、藍晶石等)、黏土質耐火磚(高嶺土、葉腊石、水鋁石等)及矽磚(石英岩、石英砂)，致其 Al_2O_3-SiO_2 組成比例亦不同。而耐火磚之鍛燒溫度至少需高於 1485 ℃，其已歷經石英、鱗矽石、方矽石之轉換點溫度。由文獻顯示，我國耐火磚工廠所使用之礦石原料皆含有不等量之石英，而其產品亦有不等量之石英、鱗矽石與方矽石。

定型耐火磚包括結合磚及鑄造磚，鑄造磚係為特殊耐火磚，經高溫熔融鑄造。一般常見之耐火磚為結合磚，包括燒成磚及非燒成磚；所謂燒成磚係指成型後經高溫鍛燒黏結而成，含 Al_2O_3-SiO_2 系列耐火磚(如：高鋁磚、黏土質耐火磚、矽磚)及鹼性燒成磚(如：鎂鉻磚)；另非燒成磚係指添加黏結樹脂經高壓成型及脫氣而成，如：鎂碳磚並未經高溫鍛燒程序。Al_2O_3-SiO_2 系列耐火磚中含 Al_2O_3 45%以上者稱為高鋁磚，通常依所使用主要原料之礦物名稱而命名，如：模萊石磚、剛玉磚等；而其耐火度隨著氧化鋁含量之增加而增高。

黏土質耐火磚係以高嶺石、黏土、熟料等為主要原料，含 Al_2O_3 15%～

45%之間，其鍛燒溫度與耐火度皆較低於高鋁磚，價格亦較低廉。至於矽磚主要以石英砂為原料，SiO_2含量 90%以上，製造時易產生大量游離二氧化矽粉塵危害健康，目前國內各大耐火磚廠於 70 年代因台幣與美元匯率大幅升值後皆停止矽磚生產。至於鹼性燒成磚，如：鎂鉻磚，其鍛燒溫度需高達 1860℃以上，不管耐火度、成型時所需壓力、價格等皆遠高於 Al_2O_3-SiO_2 系列耐火磚。至於不定型耐火材料，其不需成型及鍛燒等步驟；可鑄性、噴漿材、耐火泥僅需將配料混合攪拌、乾式裝袋；可塑性、搗固材則將配料混合加水攪拌、擠壓濕式裝袋。

另耐火磚亦可區分為酸性、中性及鹼性磚，酸性磚主要為矽磚(或稱矽石磚)，其 SiO_2含量常居 95～98%之間，大多使用於玻璃製造廠，因其危害性較高，且不合經濟成本，故皆進口自其他落後國家。中性磚則包含黏土質磚及高鋁磚等，一般黏土質磚 Al_2O_3含量在 20～50%之間，高鋁磚 Al_2O_3含量則＞50%。至於腊石磚則屬半酸性，其 SiO_2含量在 70%左右。鹼性磚則包含鋁—鎂尖晶石磚、鎂鉻磚、鎂碳磚等。

常見耐火磚工廠大多伴隨生產不定型耐火泥；不定型耐火材料之製程為礦料粉碎→振動篩分→儲料斗→下料、稱重配料→混和攪拌(可塑性、搗固材則需加水擠壓)→裝袋。大部份粉塵污染源自於下料、稱重配料以及混和攪拌過程，尤以下料及稱重配料為甚。

由王執明之調查顯示，我國耐火磚工廠所使用之礦石原料皆含有不等量之石英，故其產品亦有可能含有石英、鱗矽石、方矽石。下圖 15.2 為以我國某家耐火磚製造廠為例，列述各流程所需設備與品管檢查項目。

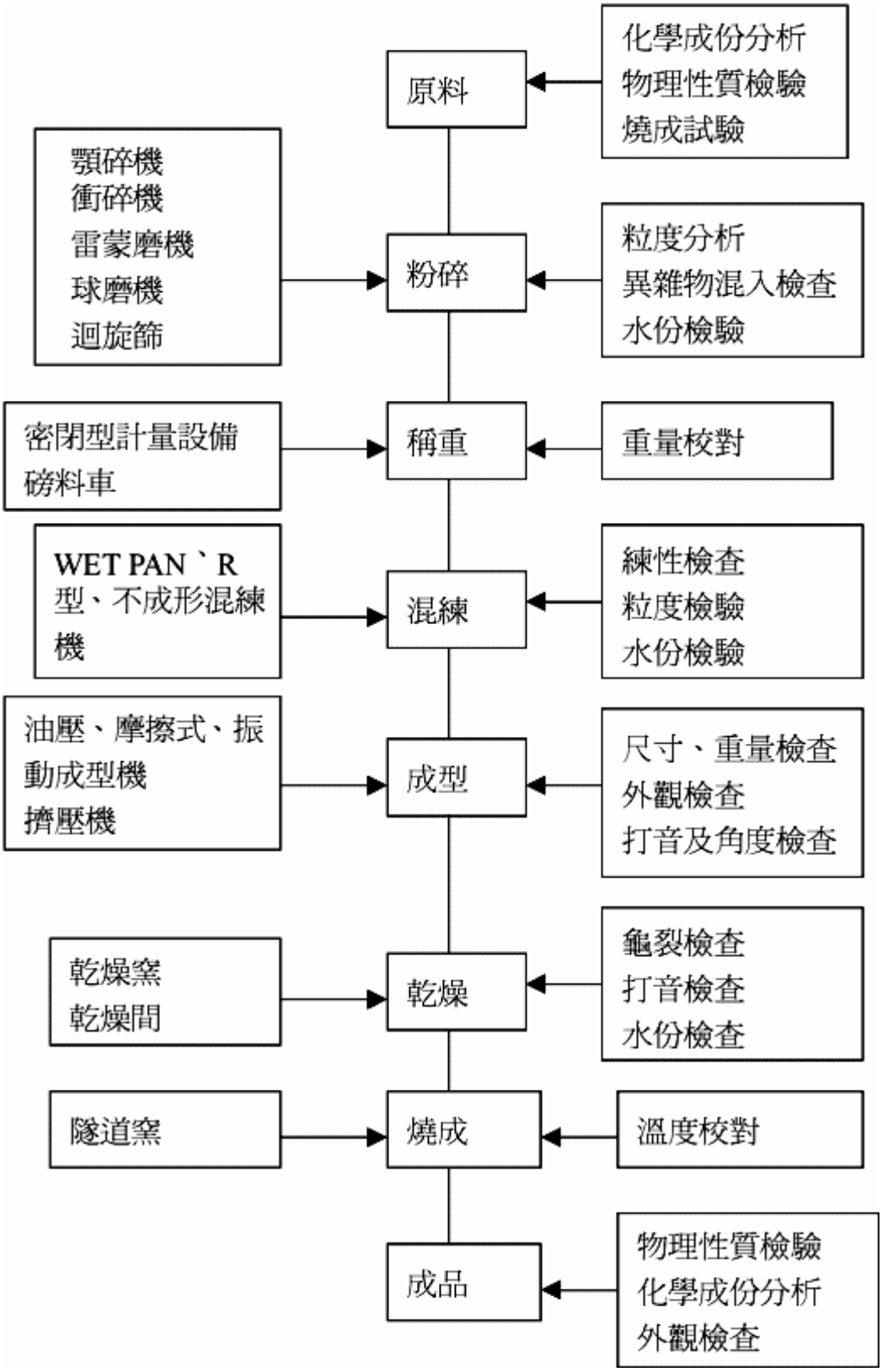

圖 15.2　耐火磚製程中所需設備與品管檢查項目

圖 15.7　進料及稱重

圖 15.9　成型機將混練後之半成品壓成型

圖 15.10　將壓成型耐火磚入窯燒成

圖 15.6　耐火磚成品

第二節　潛在危害分析及預防對策

耐火材料業常見的危害包括：物體倒塌、物體崩塌、墜落、跌倒、被撞、粉塵、噪音等危害，上述危害分析彙整如下表：

耐火材料業主要危害分析表		
作業別	危害來源	危害種類
原料	1.起重機、堆高機 2.原料	1.機械撞擊 2.物體倒塌、物體崩塌
粉碎	1.粉碎機 2.原料	1.噪音危害 2.粉塵危害
秤重、混練	1.磅料機、混練機 2.原料	1.粉塵危害 2.切割、夾捲、感電危害
成型	1.成型機、擠壓機 2.原料	1.切割、夾捲 2.噪音危害
乾燥	1.乾燥機、起重機、堆高機 2.半成品	1.機械撞擊
燒成	1.隧道窯 2.半成品	1.火災、爆炸危害 2.跌倒
成品	1.堆高機、起重機、包裝機 2.成品	1.機械撞擊 2.物體倒塌、物體崩塌

一、人體工學壓力和生物力學危害

(一)危害源：人工搬運材料時間過長、用力過大、不良的姿勢、高頻率持續工作，包括舉起，推或拉。

(二)潛在效應：背部、上肢及下肢骨骼肌肉的拉傷、扭傷和損傷，身體和精神過度疲勞導致二次事故的錯誤。

(三)預防措施和控制對策：

1.評估工作任務對身體的需求。

2.調整工作的設計/組織。

3.使用材料搬運設備，包括：降助推器、電動車。

4.採行自動化或半自動化的製程。

5.進行適當的技術訓練和教育。

二、噪音

(一)危害源：氣動振動器、壓縮機、閥門傳動裝置、混料器驅動馬達、成型機、機械化過程和包裝設備等。

(二)潛在效應：造成職業性聽力下降、溝通困難並產生壓力。

(三)預防措施和控制對策：

1.隔音、封閉、消音、反射或使用吸音材料。

2.改良機器防護裝置的設計以降低噪音。

3.使用低噪音馬達或設備（如消音振動器）。

4.在氣壓排氣口安裝消音器。

5.使用聽力防護具，制訂聽力保護計畫。

三、輻射熱和高溫工作環境

(一)危害源：在維修或隧道窯加熱過程。

(二)潛在效應：生理性緊張、熱壓力或熱燒傷。

(三)預防措施和控制對策：

1.使用防護屏、屏蔽物、隔板、反射面以隔熱。

2.水冷却設備夾套。

3.採取空調控制或封閉。

4.穿戴防熱衣、手套或水冷工作服。

5.適應熱的工作環境、補充水份或電解質飲料、控制工作－休息時間、以及採行其他可應付熱壓力的管理規程。

四、吸入原料產生的懸浮粒狀物，包括：晶狀矽石、黏土、石灰、氧化鐵、有害粉塵。

(一)危害源：

1.在生產過程中搬運原料。

2.在日常維修、拆除操作中，以及施工或改建過程中。

3.無通風設備或輸送站、卸料管、輸送機、升降機、研磨或破碎機、儲料室、閥門、管路、乾燥或固化箱中，以及在成型操作中發生泄

漏或密封不好導致接觸，在生產過程中原料迴度磨碎引起儲運系統部件發生故障，袋濾器、洗滌器或集塵器損壞以及使用壓縮空氣清掃增加了過量接觸的風險，加熱過程中導致與最具危害形態的矽石（方晶石或鱗石英）接觸。

(二)潛在效應：局部發炎（有害顆粒）、產生化學傷害（燒過的石灰或其他碱性原料）甚至導致長期的影響，(如：肺功能降低、肺病、肺塵病、矽肺病、肺結核)。

(三)預防措施和控制對策：

1. 使用附有袋濾器、洗滌器或其他集塵器的局部排氣裝置。
2. 改良材料搬運、生產過程、運輸和卸料的設計和維護。
3. 適宜的物料搬運及操作規範，以減少廢物及排放。
4. 隔離控制台的操作人員，實行運輸自動化以儘量減少在粉塵區域的停留時間。
5. 使用呼吸防護具、防護衣、手套和其他個人防護用具。
6. 對設備（包括：集塵器、閥門）主動進行泄漏檢測與維護。
7. 使用適當的真空系統和混潤方法，進行日常車間管理。
8. 禁止使用壓縮空氣清掃。
9. 定期進行健康檢查與監控，根據暴露情況儘早採取適當措施。

[註 1]：依勞工安全衛生研究所資料，生產定型材耐火磚及不定型材耐火材料係為粉塵作業，依勞工健康保護規則每年應實施特殊健康檢查，並依據勞工作業環境測定實施辦法每半年應實施作業環境測定。

五、重金屬粒狀物或煙霧（鉛、鎘、鉻、砷、銅、鎳、鈷、錳和錫）

(一)危害源：原料或釉料中的染質、產品配方、顏料、著色劑、膜或塗層維護和施工作業，包括：低溫焊接、切割焊接和施塗/去除防護層研磨、切割、焊接、鉆孔或組裝加工的金屬部件、結構元件或機器（如耐火磚或高溫合金)。

(二)潛在效應：重金屬中毒。

(三)預防措施和控制對策：

1. 採取工程控制，包括：局部排氣以及機器和設備加罩。

2.使用具有 HEPA 過濾之可攜式電動工具。

3.在有通風的工作室內進行噴塗或施塗。

4.使用安全工作規程,(包括：濕法）以減少懸浮微粒。

5.完善的車間管理規程，如：HEPA 真空、濕法清洗、噴水。

6.注意個人衛生，單獨處理受污染的工作服。

7.使用呼吸防護具或防護衣。

8.進行醫療照護和生物採檢分析。

七、環氧樹脂、丙烯酸酯和異氰酸酯（可能含有二甲苯、甲苯等溶劑）

(一)危害源：生產過程中適用的樹脂、膠料、黏合劑和塗料中的組分

(二)潛在效應：

1.對皮膚或呼吸道可能是一種致敏劑。

2.某些環氧樹脂含有未反應的環氧氯丙烷，為一種疑似的致癌物。

3.某些異氰酸酯中含有未反應的甲苯二異氰酸脂,為一種疑似致癌物。

4.用於某些系統的胺固化劑有刺激或腐蝕作用。

5.易燃危險。

(三)預防措施和控制對策：

1.建立安全搬運規程。

2.避免噴塗（滾壓/刷塗)。

3.保持通風。

4.透過健康檢查，避免具過敏體質的工人有接觸的機會。

5.使用個人防護具，如：防滲手套、長袖套。

6.使用防護霜。

7.適當儲存化學品。

圖 15.11　混合原料之投入口設局部排氣裝置

圖 15.8　混料機將礦石及黏土研磨混練設氣罩

圖 15.12　集塵裝置

參考文獻：

註 1：IOSH 勞工安全衛生研究所資料。

註 2：IOSH 勞工安全衛生研究所研究報告。