

[苏] M. A. 雷斯 著

机械工业出版社

冶金电刚玉的生产



本书介绍了冶金电刚玉的生产特点。冶金电刚玉是制备人造渣的半成品。用人造渣可加工由大功率矿石还原炉流放到盛钢桶中的钢水。书中阐明了电炉结构，详述了苏联契良宾斯克电冶联合企业（ЧЭМК）的生产经验，并列举了用高岭土、烟煤灰等新品种原料生产冶金电刚玉的数据。

本书可供铁合金和磨料行业的工程技术人员和高级技工阅读，也可作为大学冶金专业的教学用书。

本书第三章是由杨渠同志校订的。

ПРОИЗВОДСТВО МЕТАЛЛУРГИЧЕСКОГО ЭЛЕКТРОКОРУНДА

М. А. РЫСС

ИЗДАТЕЛЬСТВО «МЕТАЛЛУРГИЯ»

МОСКВА 1971

*

*

*

冶金电刚玉的生产

[苏]М. А. 雷斯 著

杨嗣中 译

侍慕超 刘留溶 校

*

机械工业出版社出版（北京阜成门外百万庄南街一号）

（北京市书刊出版业营业许可出字第117号）

重庆印制一厂印刷

新华书店北京发行所发行·新华书店经售

*

开本 787×1092 1/32 ·印张 4⁵/₈ ·字数 100 千字

1983年1月重庆第一版·1983年1月重庆第一次印刷

印数 0,001—1,200 ·定价 0.50 元

*

统一书号：15033·5494

目 录

概论	1
第一章 对电刚玉的技术要求	3
第二章 电刚玉制造过程概述	8
第三章 生产电刚玉的冶炼炉	13
“熔块法”生产电刚玉用的电炉	13
“流放法”生产电刚玉用的电炉	15
炉缸及其使用特点	16
电炉的机械设备	21
电极	37
第四章 原材料及其在冶炼前的准备	54
含铝原料	54
含铝原料的新品种	60
含铝原料的加工处理	63
冶炼前炉料的准备	65
第五章 冶金电刚玉生产的物理化学原理	76
还原过程的热力学条件	78
用固体碳从一氧化碳熔液中还原金属的热力学	91
第六章 冶金电刚玉的生产工艺	94
工艺过程的特点	94
冶炼的操作	103
电刚玉和硅铁的流放与分离	106
停炉修理和重新开炉的某些特点	107

生产检查.....	108
第七章 产品的鉴定.....	110
第八章 用新炉料冶炼电刚玉.....	124
用高岭土冶炼冶金电刚玉.....	124
用烟煤灰、矿石混合料和 矾土型粘土冶炼冶金电刚玉.....	132
第九章 冶金电刚玉的生产成本.....	136

概 论

刚玉是 α -氧化铝的结晶形态。刚玉晶体具有高的硬度、足够的韧性和良好的耐火性能，其线膨胀系数小，耐酸，耐碱，而且电绝缘性能也好。

天然刚玉的储藏量很有限，因此在工业中广泛应用人造材料——电刚玉。它是由含铝原材料在电弧炉中熔炼，并从所得的熔液中结晶而成的。

И. 薇林恩于一八九三年取得了电熔刚玉的第一份专利^①。后来他又对该专利作了补充，提出采用铝矾土作为原料的适用性[2]。

现在人造电刚玉的世界产量已达几十万吨。

根据氧化铝含量和冶炼工艺的特点，电刚玉分为两个基本品种：

- 1) 原材料（主要是矾土）还原冶炼时制得的 Al_2O_3 达88~97%的普通电刚玉；
- 2) 通过化学分解方法将原料预先制成铝氧粉，而后用纯净的铝氧粉冶炼白刚玉。

电刚玉是最重要的磨料，占磨料总生产量的80%左右。用电刚玉可制造耐热性和抗渣性都好的专用耐火制品，也可用作耐热混凝土和感应电弧炉坩埚填料的填充剂，还可制成各种不同的绝缘体和电子管的陶瓷零件等。

^① 法国专利，№233996，1893年。

近年来,黑色冶金工业已成为电刚玉的一个最大的用户。电刚玉可作为加工钢水(存在盛钢桶中)用的造渣剂,这就有可能在吹氧转炉和平炉中炼出廉价的优质钢,并降低钢的成本[3-11]。

广泛推广这一方法,要求使用大量的冶金电刚玉,其消耗量为每百万吨钢消耗2~2.5万吨。

于大功率炉中用“流放法”生产冶金电刚玉,这在世界上是由契良宾斯克电冶联合企业首先应用的。本书正是系统整理这一经验的第一次尝试[12-19, 18, 71页]。

第一章 对电刚玉的技术要求

α -氧化铝（物理刚玉）是电刚玉的主要成分。刚玉系六方晶系，一般呈菱形和块状晶体。纯净的刚玉是无色的。但当含有不同氧化物杂质时，则呈蓝色（蓝宝石）、红色（红宝石）、棕色和其他颜色。

刚玉的晶格具有化学键的离子特性：这里仅有铝(Al^{3+})的和氧(O^{2-})的离子。无水氧化铝的另一种多晶形变种—— $\gamma-Al_2O_3$ 属立方晶系。

纯净的氧化铝熔液在冷却时结晶成刚玉， $\gamma-Al_2O_3$ 和氧化铝的所有形式的含水化合物在加热到 $1200^{\circ}C$ 时同样可变为刚玉。在大气压力下，氧化铝的熔点为 $2050^{\circ}C$ ，而沸点为 $2980^{\circ}C$ 。工业上用的电刚玉（93~95%的 Al_2O_3 ）的熔点为 $1970\sim 2000^{\circ}C$ [21]，密度 $3.25\sim 4.01$ 克/厘米³。根据摩擦法测定，电刚玉硬度的相对数值为9.03 [22]（金刚石的硬度为10）。

电刚玉的机械强度如表1所示。

表1 电刚玉的机械强度

结 构	负载方向	强 度 (公斤/毫米 ²)		
		抗 压		抗 弯
		出现最初裂纹	破 裂	
单晶体	平行于光轴	202.5	304.2	—
单晶体	垂直于光轴	147.0	223.6	36.8
聚晶体	—	—	75.7	8.7

表 2 电刚玉的化学成分

电 刚 玉	冶 炼 工 艺	含 量 (%)				
		Al ₂ O ₃	SiO ₂	TiO ₂	CaO	Fe ₂ O ₃
熔 块 法	用生矾土	93.31	1.28	4.09	0.58	0.29
		93.83	0.77	2.01	0.25	0.90
		92.84	1.04	3.59	0.38	1.12
熔 块 法	用烧结矾土	93.42	0.58	3.42	0.62	1.31
		94.95	0.81	2.71	0.45	0.57
		95.74	0.45	2.99	0.49	1.02
		94.77	0.65	3.37	0.42	0.41
流 放 法	用烧结矾土	95.11	0.82	2.62	0.69	0.76
		95.53	0.55	1.90	0.45	0.65
		96.40	0.46	2.05	0.32	0.58

表 3 冶金电刚玉的化学成分

冶炼工艺	含 量 (%)								
	Al ₂ O ₃	SiO ₂	TiO ₂	CaO	MgO	Fe ₂ O ₃	P	S	硅铁
用烧结矾土	98.02	0.50	1.32	0.43	0.30	0.43	0.001	0.12	2.60
	98.66	0.46	1.65	0.42	0.20	0.38	0.001	未测	1.78
	98.23	0.64	0.90	0.53	0.30	0.60	0.0004	0.012	1.62
	95.63	0.74	1.81	0.56	0.36	0.73	0.0004	0.027	2.04
	95.58	0.78	1.68	0.47	0.21	1.05	0.0003	0.038	1.37
	97.54	0.39	0.65	0.56	0.26	0.30	0.0008	0.075	1.58
	97.14	0.36	0.92	0.71	0.27	0.26	0.0007	0.039	1.93
用压团的波洛什高岭土	95.81	0.83	1.02	0.70	0.02	0.60	未测	未测	未测
	96.34	0.24	1.63	0.60	0.10	0.42	未测	未测	未测
	95.60	1.51	1.18	0.31	0.01	0.43	未测	未测	未测
	94.52	1.42	0.73	0.92	0.12	0.53	未测	未测	未测

表 2 所示为用不同方法制造的普通电刚玉的化学成分；表 3 为冶金电刚玉的化学成分。冶金电刚玉中的 Al_2O_3 含量较高，杂质较少。

由于电刚玉中含有一系列的矿物杂质，如六铝酸钙—— $\text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$ (91.6% Al_2O_3 ; 8.4% CaO)，莫来石—— $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ (71.8% Al_2O_3 ; 28.2% SiO_2)，钙斜长石—— $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ (36.7% Al_2O_3 ; 20.1% CaO ; 43.2% SiO_2)，镁尖晶石—— $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ (71.7% Al_2O_3 ; 28.3% MgO)，铁尖晶石—— $\text{FeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ (58.7% Al_2O_3 ; 41.3% FeO)，以及钛的化合物和各种可变成分的铁合金，所以电刚玉具有复杂的矿物结构。根据菲洛年科[23]的著作，含钛矿物是三氧化二钛 Ti_2O_3 、 $\text{Ti}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{TiO}_2$ 的钛矿物和钛的氮化物。

从长远的使用的观点看，氧化铬、氧化硅、氧化钛、氧化铁和铁合金等，是冶金电刚玉所不希望有的杂质。

二氧化硅提高了人造渣的粘度[24-26]，降低了渣中 CaO 的浓度，从而大大降低了渣的脱硫能力。

氧化铬(图1)对含石灰质的氧化铝熔液的粘度起不好的影响。在钢水的处理温度下，盛钢桶内含 3% Cr_2O_3 的渣变为多相状态，同时由于液相线温度的大大提高而急剧提高其粘度。显而易见，渣中氧化铬杂质不应超过 1~2%。

人造渣中存在少量的二氧化钛，在 1500℃ 时会引起粘度的少量下降。但当 TiO_2 含量 $\geq 9\%$ 时(图2)，渣的粘度就猛增。因此，从影响粘度的观点来看，渣中含百分之几的二氧化钛是完全许可的。然而，渣中氧化钛的存在，会使金属中生成氮化钛。因此，冶金电刚玉中不希望含有二氧化钛，应予严格控制。

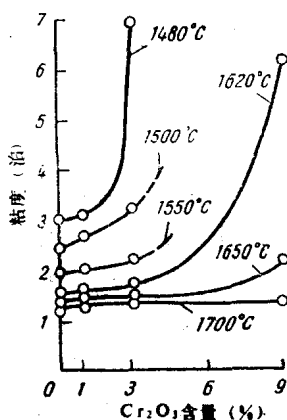


图1 $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ 系渣的粘度等温线

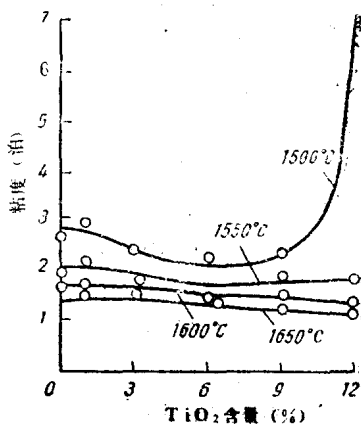


图2 $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ 系渣的粘度等温线

冶金电刚玉中 FeO 的数量应是最小的，因为冶炼冶金电刚玉的电弧炉内有碳素炉底和石墨电极。较高含量的 FeO 会加速碳素炉衬的侵蚀和电极的消耗，而同时氧化铁还原成硅铁积聚在固定冶炼炉的炉底上。此外，减少 FeO 的数量会提高 CaO 的活力，减少钢中的硫化物和氧化物数量。

必须指出，人造渣中 MgO 的含量在 8~10% 以下不会降低其脱硫能力 [3]，也不会提高处于加工温度下盛钢桶中钢水的粘度。

不希望在冶金电刚玉中存在碳、硅、钛含量较高的伴生金属(以下称硅铁)，因为硅铁使熔渣炉的操作复杂化，并成为金属中夹杂各种碳化物和氮化钛的根源。

根据 $\frac{\text{CTY-62}}{01}$ 210-64 现行技术条件，对冶金电刚玉要求

如下：

项 目	指标 %
$\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{CaO}$	> 85
SiO_2	< 2.0
FeO	< 1
TiO_2	< 2.0
MgO	< 2.0
S	< 0.15
P	< 0.02
硅铁	< 5.0
Al_2O_3	> 65

氧化铁、氧化镁、硫和磷的含量是可变的，但必须在合格证中注明。冶金电刚玉当作人造渣用时的半成品尺寸不应大于80毫米，100毫米的块允许有10%。

将苏联技术条件 (CTY) 和表 3 所列冶金电刚玉工业冶炼产品的实际分析资料进行对比研究，并且考虑到好的石灰含有 CaO 93~96%、 CO_2 3~5.5%、 Fe_2O_3 0.05%、 SiO_2 0.1% 以内、 MgO 0.4~0.8%、 Al_2O_3 0.01%、P 0.03% 以内，因此，必须重新修订对冶金电刚玉的技术条件。

对冶金电刚玉化学成分的要求应符合下列指标： Al_2O_3 > 94%、 SiO_2 < 1.0%、 TiO_2 < 2.0%、 Fe_2O_3 < 1.0%、 Cr_2O_3 < 2.0%、 MgO < 3.0%、P < 0.01%、S < 0.1%。硅铁的含量必须限制在 2% 以内。当用高岭土冶炼电刚玉时， SiO_2 的含量应当不超过 2%。当熔渣炉采用机械化加料时，电刚玉块的尺寸应不大于 50 毫米。

第二章 电刚玉制造过程概述

冶炼冶金电刚玉时必须实现下列过程:

- 1) 炉料的熔炼和从熔液中还原氧化铁、氧化硅和氧化钛;
- 2) 分离电刚玉和硅铁熔液。

电刚玉熔炼还原特点之一是,作为原材料的矾土的熔点($1600\sim 1700^{\circ}\text{C}$)大大低于电刚玉的熔点($\sim 2000^{\circ}\text{C}$)。因此,随着炉料的熔化和杂质的还原,熔液中的氧化铝富集,结晶成刚玉,即形成熔块,并在炉缸的下部生成炉瘤。熔炼还原的另一个特点是,根据炉料的熔化程度,电极升起离开炉底,以降低炉子下部的温度,从而加速了电刚玉的结晶。

这些特点决定了电刚玉的生产方法是“熔块法”。到目前为止,它是国外生产刚玉的主要方法[22,28]。

在功率为4500千伏安、工作电压128~178伏的现代化电炉中用“熔块法”冶炼电刚玉时,共分三个阶段。

第一阶段中在焦炭和铁屑上起弧。当达到满负荷时,开始加炉料于电极和炉皮之间。

第二阶段进行熔块的熔炼。整个炉口上都加炉料,首先要加在反应激烈的地方。

配入炉料的有烧结矾土(用生矾土的较少)、还原剂——无烟煤(数量约为烧结矾土重量的10%)、铸铁屑(按所得硅铁中的Si不超过10%计算)和回收材料:炉渣、旧炉料和加工电刚玉块时得到的废料。

采取闷炉冶炼以减少热量的损失，并可用废气加热炉料。根据 M·C·马克西明柯的资料[29]，电能消耗可降低 45~50%。炉料层厚度保持在 1.2~1.5 米，工艺过程的制定以“沾棍”为基础，即从冶炼的开始到结束，不断提高熔液中的氧化铝含量。

“熔块法”冶炼时，熔液的质量以沾棍试样（即用一根铁棍插入熔液中所沾取的试样）确定。电能消耗达 25000 千瓦小时后取第一个沾棍，达 65000 千瓦小时后取第二个沾棍。 Al_2O_3 的含量应符合 83~88% 和 86~91% 的范围。

第三阶段中，当电能消耗达 80000 千瓦小时时，停止加料，再对炉料和炉口上结块进行熔炼，同时用添加烧碱或还原剂和铁屑的方法将熔液精炼到规定的成分。当达到规定成分（~96% Al_2O_3 ）时，在 20 分钟过程中逐步降低功率并停炉。

重量约 35 吨的熔块在炉皮（炉壳）内冷却 5~6 小时，然后卸掉炉皮，再冷却 5~6 小时。随后将熔块从炉车上取下，水冷 8 小时，并在空气中自然冷却 20 小时，然后再水冷 12 小时和自然冷却 5~8 小时。

熔块从炉车上取下后，炉车倾斜，以便将硅铁倒入接包（盛硅铁熔液的容器）中。

已冷却的熔块用撬碎锤撬碎。撬碎后按外观进行电刚玉块的分级和剔出废品。

“熔块法”冶炼过程虽已得到广泛推广，但它具有一系列实质性的、不可克服的缺点：

- 1) 所采用的电炉功率受限制；
- 2) 硅铁和电刚玉难以分离，在相当大程度上恶化了后者的质量；

3) 不能保证获得商品硅铁;

4) 产生大量的回收料;

5) 使电极的操作复杂化, 熔炼时电极承受断裂力和弯曲力, 打碎结块时电极易损坏, 两次冶炼之间的一段时间里电极还承受热冲击。根据 М.И. 加西柯等人的资料[30], 在这种情况下, 电极的冷却速度为80~100度/小时;

6) 熔块的播碎和分级耗用大量的手工劳动;

7) 操作人员的劳动条件差, 尤其是播碎工 分 级 熔 块 时;

8) 同一熔块范围内电刚玉和硅铁成分的稳定性得不到保证。

这一生产过程的上述缺点, 终于导致了采用连续方法生产电刚玉的必要性。

1934年, 契良宾斯克砂轮厂首先采用“流放法”冶炼电刚玉, 因在炉底形成底结块而没有成功[4-5, 31-33]。由于这个原因, 就形成一种概念, 把刚玉生产看成只能是一种熔块过程。

1950年[34]曾提出了这样的意见, 认为以“流放法”冶炼电刚玉是不可能的, 理由是: 熔化的电刚玉的流动性差, 电刚玉的凝固时间短, 以及由于矾土的熔点低, 熔液的再加热有困难等。

文中提出了关于通过选择合理的电规范和还原剂改变熔液中能量浓度的想法。

对于“流放法”冶炼电刚玉, 曾提出过两个方向: 其一是提高矾土的熔化温度, 例如初步还原氧化铁成金属[22]; 其二是降低电刚玉的熔化温度, 即从电炉中流放出低氧化铝的溶液, 然后在小功率炉中精炼成“熔块”。

第二个工艺过程是德国的Φ·弗雷采尔[⊙]于1924年取得专利的。然而此法实际上并未应用。

战后全苏磨料磨具磨削科学研究所恢复了对“流放法”的研究，1959年查伯洛什砂轮厂的功率为4500千伏安的试验炉投入了使用。

初步试验即已表明[36, 37]，“流放法”冶炼电刚玉不仅是可能的，而且经济上是合理的。然而，当时查伯洛什砂轮厂没有使生产上的技术经济指标获得实质性的改善。

契良宾斯克电冶联合企业成功地完成了这一任务，该企业设计并修建了功率为9000千伏安的电刚玉冶炼炉，制定并掌握了分离流放电刚玉和硅铁的冶炼工艺[12]。

执行新工艺的第一年（1964年）就取得了下列成就：

1) 改善了磨粒的质量，生产Θ5牌号的磨粒达84.2%和Θ3牌号的磨粒8.9%；而用“熔块法”生产时，没有获得Θ5磨粒，Θ3的产量也只有45.4%；

2) 提高了熔液中 Al_2O_3 的含量，达95%（“熔块法”冶炼时，氧化铝含量达93.4%）；

3) 电刚玉中磁性物含量降低到1%以下（“熔块法”冶炼时为8%）；

4) 可得到含硅量不高的商品硅铁；

5) 电刚玉的生产费用降低16.5%；

6) 烧结矾土的消耗降低9.5%，耗电下降9.7%。

从提高用于制造人造渣的电刚玉质量的观点看，与“熔块法”相比，新工艺过程的最大优点是：杂质还原程度好（见表2、3），电刚玉和硅铁的成分相当均匀。对用“熔块

[⊙]德国专利，№429440，1924年。

法”生产的好的电刚玉，可按其外观和化学成分分为六个部位：帽部、帽下部、疏松的中心部、紧密的中心部、边部和底部[38]。

而在流放熔炼时，用同一功率的炉子（4500千伏安）和同样的烧结矾土，可炼制成均匀得多的刚玉锭；刚玉锭可分出帽部、疏松和紧密部位。

当采用“熔块法”时，即使是由同一熔块的不同部位挑选出来的硅铁，其成分也相差很大。根据资料[39]，同一熔块的硅铁中的硅含量为 6.56~17.94%，钛 0.33~4.03%，铝 0.93~5.98%。而采用“流放法”冶炼时，产生的硅铁则是很均匀的。

根据用新方法生产电刚玉所积累的经验，契良宾斯克电冶联合企业于1964~1965年按同一工艺用 10500 千伏安电炉掌握了冶金电刚玉的生产，取得了满意的技术经济指标[13]。

接着，契良宾斯克电冶联合企业生产的这种刚玉又成功地用作加工钢水（存在盛钢桶中）用的造渣剂。

后来的研究工作又表明，用这种方法还可以由高岭土、煤灰和其他一些非稀缺原料制造冶金电刚玉[16；17；18，63页]。

从上述情况可以看出，由契良宾斯克电冶联合企业制定的普通和冶金电刚玉的分别流放熔液的冶炼方法，在目前苏联的条件下，在技术上是最完善的，经济上是最合理的。

第三章 生产电刚玉的冶炼炉

“熔块法”生产电刚玉用的电炉

“熔块法”电刚玉冶炼炉采用固定或活动炉车的炉缸。这种电炉的功率虽已有5500千伏安的四电极炉，但一般为1000~4500千伏安[40—42]。

冶炼电刚玉的最初的电炉是固定炉缸式的，而且曾经产生过这样的看法，认为功率大于1000千伏安的其他结构的电炉是不合理的[43]。

炉缸外壳可以卸脱，是这些电炉的显著特点。一层未反应的炉料用作炉子的炉衬，炉壳呈上下敞通的截头圆锥体，由厚约20毫米的铁板做成。炉壳外部用水冷却，由安设在冶炼炉壳上边周围的带孔的水管进行喷洒。炉底一般由碳素捣实体和碳砖砌成，它们铺在耐火衬垫上面。

装有活动炉缸的电炉（图3）安装在专用的炉车上。装好炉后，炉车推入到电极下面的炉位内。带有活动炉缸的电刚玉炉，其炉壳的几何尺寸见H. И. 采马赫和И. А. 克良斯托恩的著作[44]。

用于“熔块法”冶炼的4500千伏安活动炉车式现代化电炉的规格如下：

炉缸直径（毫米）

上口.....3900

下口.....4200

炉缸深度（毫米）.....2700