

镁碳砖及其结合剂的研制和生产

周 惠 兴

冶金部鞍山热能研究所

一九八九年七月

目 录

一、任务来源

二、项目内容

1. 结合剂的研制和生产

2. 镁碳砖的研制和生产

3. 镁碳砖生产的经济效益和社会效益

三、镁碳砖在国内外发展概况

四、镁碳砖生产的前景

五、今后工作意见

镁碳砖及其结合剂的研制和生产

镁碳砖是七十年代国际上发展起来的一种新型碱性耐火材料,这种砖兼有镁砖和碳砖的优点,具有很好的耐火性、抗渣性、耐剥落性、抗高温蠕变性和抗氧化性等特点,广泛地应用于转炉、电炉、平炉和炉外精炼炉上。镁碳砖制造工艺简单,使用效果显著,可以大幅度地提高炉令,增加钢的产量,降低耐火材料单耗,不需要高温烧成,是一种节能高效的新型耐火材料,具有显著的经济效益和社会效益。现将我国镁碳砖的研制和生产情况介绍如下:

一、任务来源

氧气转炉顶底复合吹炼新技术是近几年来炼钢工艺的重大发展,已成为转炉炼钢的重要发展方向。它具有投资少、见效快、消耗低、经济效益显著、易于推广等特点。目前联邦德国、日本等已进入完善、提高的阶段。转炉复吹工艺配合铁水预处理及钢水炉外精炼等技术,能冶炼重要用途的优质碳素钢、低合金钢、不锈钢及其它高合金钢等 300 多个品种。复吹经济效益一般是每吨钢一美元以上,个别达到 5 美元。

我国于1980年开始研究复吹工艺,1983年用于工业试生产,在掌握和运用国外已采用的复吹方法和底部透气元件等方面已取得初步成果,目前有 17 个企业 31 座转炉改造成复吹工艺。但是由于我国转炉总的技术水平和装备水平落后,复吹工艺刚刚起步,冶炼的品种只有140个,质量、消耗、自动控制及工艺配套等方面与国外相比有较大的差距,所以除了需要进行复吹过程自动检测及控制系统开发、铁水预处理技术研究、转炉复吹技术研究和炉外精炼技术研究等以外,对复吹用耐火材料技术的开发至关重要,目前工业发达国家的耐火材料品种齐全、质量高、使用效果优异。如日本采用镁碳砖综合砌炉,平均炉令水平已达1200—2300次,新日铁君津钢铁厂二号转炉(300吨顶底复吹转炉)在1985年元月23日创转炉炉令4444次的世界记录。美国1983年镁碳砖用于转炉耳轴部位,炉令曾达1686次,并已确认镁碳砖是转炉炉衬的最佳耐火材料。此外,日、苏、联邦德国在转炉炉体、出钢口、精炼设备上采用新型优质耐火材料,并使用高效的火焰喷补法等维护新技术,取得了显著成效。

与国外相比,我国在这方面差距不小,表现在多数转炉寿命还相对较低,耐火材料消耗较高,若干重点部位如装料侧、耳轴和出钢口等仍系薄弱环节。转炉前后处理工序用的耐火材料问题还远没有解决,一些新材质、新砖种如镁碳砖、镁钙碳砖和镁白云石碳砖等,有的只能批量生产中、低档制品,有的还处于试制试用阶段,没有形成生产能力,有的尚属空白,耐火材料生产技术和装备水平还较落后等等。因此冶金部和国家科委组织了转炉、电炉、平炉和炉外精炼炉上用的耐火材料攻关活动,由国家科委于1988年给冶金部鞍山热能研究所下达了国科工字第 018 号“优质耐火材料及其结合剂的技术开发”项目任务,根据该项目任务的内容,由冶金部鞍山热能研究所,大连市建材科研所,济南市镁碳砖厂,庄河特种耐火材料厂、鞍海镁碳砖厂、鞍钢耐火材料公司,济南钢铁厂和鞍钢第三炼钢厂等单位共同组织研制和生产鞍钢三炼钢厂 150 吨和 180 吨大型转炉上所需的HGM 和 CLP 优质镁碳砖,并将该产品与日本黑崎窑业公司生产的镁碳砖在 180 吨大型转炉炉衬耳轴部位进行了对比试验。经鞍钢三炼钢厂 150 吨和 180 吨大型转炉的使用证明,优质镁碳砖可创年平均炉令1100.3次,最高炉令为

1639次。并于1988年进行了优质镁碳砖与宝钢引进的日本镁碳砖在鞍钢180吨大型转炉上进行了对比试验,将这两种砖同砌在转炉易损部位耳轴上,经过83天的连续吹炼,炉令均达到1461次(计划停炉),平均炉产183吨,日产炉数17.6炉,衬砖单耗2.5kg/t。中、日镁碳砖平均蚀损速度各为0.665 mm/炉和0.66 mm/炉,对比试验表明,我国优质镁碳砖的蚀损性能和使用效果基本接进日本镁碳砖的水平。

济南市镁碳砖厂和庄河特种耐火材料厂生产的优质镁碳砖已由冶金部组织专家于1988年8月通过技术鉴定,鉴定认为该砖的理化性能、外形尺寸,达到了国内先进水平,经过鞍钢、济南钢铁厂、上海第一钢铁厂、上海第五钢铁厂和大连钢厂等单位,分别在转炉、电炉渣线、平炉、转炉出钢口、炉外精炼炉渣线、底部供气元件套砖等部位使用,效果较好,使用寿命居国内先进水平。

二、项目内容

在优质镁碳砖的开发研究中,结合剂的开发研究尤为重要,因为镁碳砖的生产必须配入一定量的结合剂,它是决定镁碳砖质量好坏的关键原料,所以本项目包括结合剂和镁碳砖两个方面的内容。

1、结合剂的研制与生产

由于碳素材料的化学惰性,它很难与氧化镁形成一种高强度的复合砖。镁碳砖的高温强度靠碳素材料的重新分布,使砖在高温碳化后形成一种碳素结构而获得的,因此加入一定量的结合剂是保证镁碳砖质量好坏的关键所在。

作为镁碳砖的结合剂应具备以下条件:

①作为液体结合剂在室温下具有一定的粘度和流动性,对镁砂和碳素材料都能好的很浸润,而且无时效硬化现象。

②结合剂在热处理过程中要能进一步聚合,使制品具有较高的强度。

③在热处理过程中制品不应产生过大的体积膨胀或收缩,以免产生裂纹。

④制品在升温焦化过程中应有较高的残碳量,同时焦化以后的碳素聚合体有良好的高温强度。

⑤作为固体结合剂在室温下容易粉碎,以便均匀配入泥料中,同时粘结性能要好。

在日本生产镁碳砖所采用的结合剂是多种多样的。九洲耐火材料公司是采用石油系特殊碳素树脂为结合剂,其产品代号为P·M·T;大阪窑业公司是采用六元醇为结合剂,其产品代号是N·S·A;川崎炉材公司是采用沥青改性酚醛树脂为结合剂,其产品代号是M·G·S和L·M·C;黑崎窑业公司改进以后的产品,其代号是C·R·D—M·R。苏联采用热固性烧基间苯二酚呋喃树脂为结合剂。荷兰采用石油加工副产物为原料制成的树脂为结合剂。由于结合剂不同,镁碳砖的生产工艺亦有所不同。

以特殊石油系碳素树脂为结合剂的P·M·T,在生产过程中除需采用热风处理外,还需要事先将石油热解的焦油状物质在400—500℃热处理一小时,以制得特殊碳素树脂。这种特殊碳素树脂低温时变成硬碎性物质,粉碎后以细粉状加入配料中,为了便于成型,该工艺还要求将液体结合剂(煤沥青、葱油)在90℃加热,使其成为液体,并在50—110℃的温度下混炼15分钟,成型时也要求热成型,这种所谓粉末加热混炼法的工艺,成型温度为40—100℃,

热处理温度为 400℃ 左右。

六元醇是一种无害的有机表面活性物质，是以羟基置换出碳氢化合物分子中 2 个以上氢原子的产物，分子式为： $\text{HOCH}_2(\text{CHOH})_4\text{CH}_2\text{OH}$ ，分子量为 182.18，它具有 10 种同素异构体、根据其异构形式的不同可以分为：D—甘露糖醇，B—山梨糖醇，L—艾杜糖醇。它们都是以植物为原料而制得的，其主要特性是能吸附在固体—液体的表面，显著改变界面的性质，有很好的润湿性，同时能制成象石墨那样的粉料，显著提高镁砂的塞充效果，以这样结合剂制成的不烧砖气孔率很低（1.5—6%）。混炼时山梨糖醇以 70% 的溶液加入。

沥青改性酚醛树脂结合剂是把沥青加入改性酚醛树脂中，这种结合剂的特点是可以常温下混炼、成型，泥料没有时效硬化现象，3 小时内成型，制品性能没有变化，残碳量高，氧化镁和碳形成复杂的碳素结合，高温强度显著提高。日本川崎窑业公司使用的沥青改性酚醛树脂是把 0—80% 的甲阶酚醛树脂（含 30% 沥青）和 100—20% 的酚醛清漆树脂混合使用。

荷兰生产镁碳砖使用了石油加工副产物制得的特殊树脂结合剂，只在混料时加温 70—80℃，成型后镁碳砖就不需要经过 300℃ 左右的烘烤而直接使用，从而可以节约烘烤的燃料煤和省去烘烤工序，使制砖工艺简化。

综上所述，考虑到 P·M·T 结合剂和 N·S·A 结合剂的原料来源有限，成本较高，以及我国常温下混炼、成型的制砖工艺，我们目前采用沥青改性酚醛树脂结合剂比较合适，因为这种结合剂的原料来自煤焦油加工的产物。我国煤焦油资源丰富，年产 175 万吨，占世界焦油资源的 10%，且价格便宜，是焦油加工产物利用的一种新途径，可以提高焦油加工的经济效益。但是从长远考虑，如果镁碳砖生产规模进一步扩大，势必造成原料紧张，为此我们认为荷兰胡格文斯钢铁公司生产镁碳砖所用的石油加工副产物生产结合剂的技术是应考虑的，一是其结合剂原料来源广，可以缓和工业酚和粗酚供应紧张的矛盾，二是该制砖工艺简化，可省去烘烤工序，每吨镁碳砖可节省燃料 15—20 kg 标准煤，从而降低成本约 100—150 元/吨产品，以目前年产 6 万吨镁碳砖计，可年节约一万吨标准煤以上。

在国内冶金部鞍山热能研究所首先以工业酚和甲醛为原料制得 841 结合剂作为生产镁碳砖的液体结合剂，这种结合剂具有性能稳定、固含量高、结合力强、粘度适宜和生产工艺简单等优点，于 1984 年由冶金部组织专家通过部级鉴定，获得冶金部和辽宁省科技成果三等奖。

841 结合剂的主要性能指标：

固体含量	75—81%；
粘度	30—60%PaS (25℃)；
残碳量	60%以上；
游离酚	6—7.5%；
分子量	380—420；
内含水	8%（无浮水）。

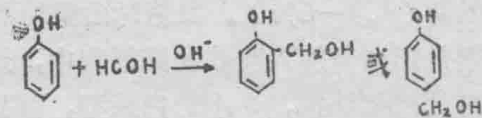
841 结合剂系改性酚醛树脂，按照合成时工业酚和甲醛的配比和不同催化剂的作用，可以得到不同化学结构和物理性能的甲阶酚醛树脂和线性酚醛树脂。

所谓甲阶酚醛树脂就是工业酚和甲醛在碱催化下制得的一种热固性树脂。所谓线性酚醛

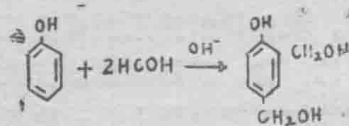
树脂就是工业酚和甲醛在酸催化下制得的一种热塑性树脂。这两种树脂合成反应的机理如下：

(1) 甲阶酚醛树脂的合成

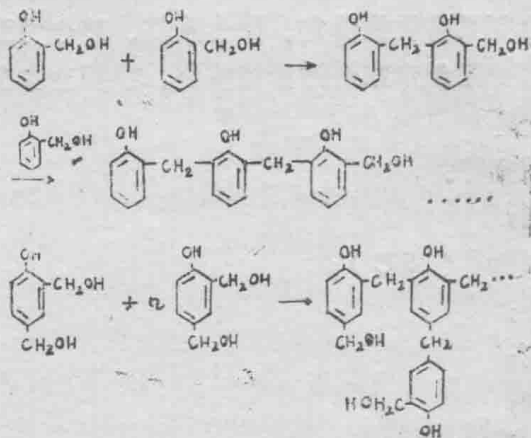
在氢氧化铵（或碱）作用下，工业酚中的苯酚和甲醛按下式聚合；



当甲醛过量时生成多元羟甲基苯酚；



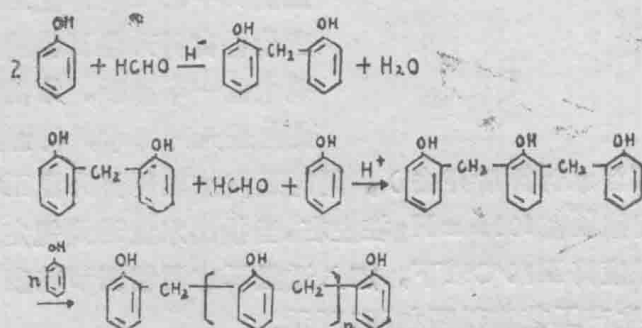
这种低聚合程度的羟甲基苯酚和多元羟甲基苯酚在加热或长期放置过程中进一步聚合而得到乙阶、丙阶酚醛树脂；



进一步聚合则可以成为网状结构的高分子化合物，其粘度逐渐增加，最后变成固体，用于生产镁碳砖的甲阶酚醛树脂为粘度较小的液体。

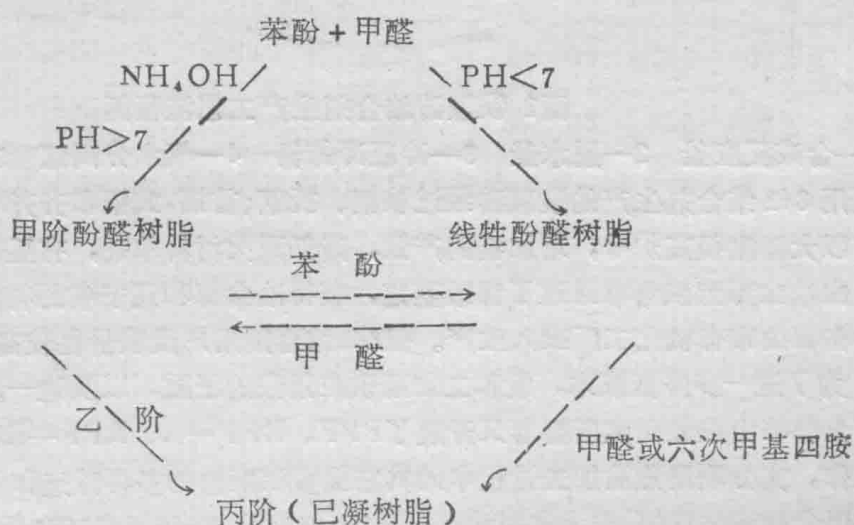
(2) 线性酚醛树脂的合成

在盐酸的催化剂作用下，工业酚中的苯酚和甲醛可以合成得到一种热塑性的酚醛树脂，其反应式为：



镁碳砖中使用的结合剂系液体线性酚醛树脂，可采取降低甲醛的克分子比和控制反应终点的办法来得到。

上述两种热固性酚醛树脂和热塑性酚醛树脂在一定条件下可以相互转变，其变化的条件如下：



目前多数镁碳砖厂使用的结合剂是热塑性酚醛树脂，因为这种结合剂便于长期储存，而且残碳量较高，但是这种结合剂必须加入适当的固化剂，才能由线状结构变为链状结构，最后形成强度较高的产品。

841结合剂生产工艺过程：

用真空泵将已称量的原料工业酚和甲醛吸入反应釜，开动搅拌机，搅拌均匀后加入占总量一半的盐酸，并于夹套内通蒸汽加热，当升温到60—70℃时停止通汽，并停止搅拌，让反应物料自行升温至沸腾，沸腾后40分钟加入剩余的一半盐酸，维持90分钟沸腾。然后于夹套内通入冷却水，待沸腾停止后将反应釜下部

物料导入脱水釜（上部浮水计算后弃去），同时通汽加热物料升温至95℃左右，开动真空泵进行真空脱水，真空度控制在400mmHg柱左右，当抽出水量达到规定值时，于脱水釜夹套内通入冷却水，待物料温度降至70℃以下，加入适量工业酒精调节粘度即得成品。

841镁碳砖结合剂生产工艺流程图如图1所示。

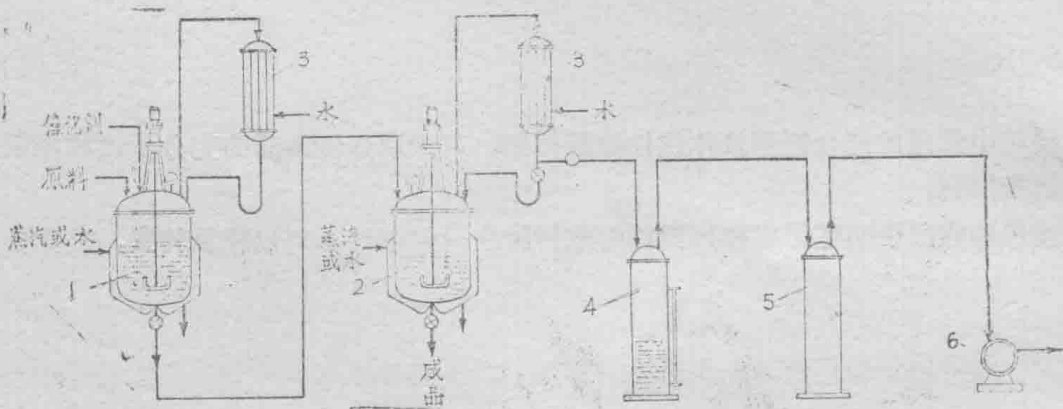


图1 镁碳砖结合剂生产工艺流程图

1—合成反应釜 2—脱水釜 3—冷凝冷却器 4—气水分离罐 5—缓冲罐 6—真空泵

利用 841 结合剂生产的镁碳砖经过鞍钢、抚钢、首钢、武钢和齐齐哈尔钢厂等单位使用证明，可以大幅度提高炉令，增加钢的产量，降低耐火材料单耗，有显著的经济效益，于1984年10月由冶金部组织专家通过了部级鉴定，获得冶金部和辽宁省的科技成果三等奖，并于1985年在鞍山市有机化工厂投入生产。但841结合剂用户反映价格较高，且其原料工业酚供应紧张，为了进一步降低成本，缓和工业酚供应紧张的矛盾，以及进一步改善841结合剂的质量，冶金部鞍山热能研究所接着又开展了PPF、RPF—A、RPF—B和RPF—C型结合剂的研制工作，充分利用焦油加工过程中的其它量多和廉价的多环芳烃和粗酚等为原料生产结合剂，并用含碳芳烃DAO作为溶剂油，分别于1985年、1986年和1987年对 PPF、RPF—A、RPF—B和RPF—C 型等结合剂由冶金部组织专家通过了部级鉴定，并已大多投入生产。用户可以根据需要选用，无论在质量和产量上在全国名列前茅，产品远销全国十几个省市几十家工厂，以质量优良赢得了用户的信誉，被市区评为明星企业和重合同守信用单位。

镁碳砖结合剂的科技成果转化成为生产力获得了国家科委和中国工商银行在经费上的大力

支持，他们给鞍山市有机化工厂40万元的低息贷款作为建厂用，另外鞍山市有机化工厂自筹部分基金，于1985年正式建成该厂。目前该厂占地6700多平方米，厂区建筑面积2400平方米，具有整套生产结合剂的装置，拥有100多名职工，具有年产2000吨结合剂的规模，其固定资产已达140万元，可生产六种型号的结合剂，其逐年经济效益如下表所示：

年 份	产量 (t)	产值 (万元)	利税 (万元)
1985	500	200	60
1986	600	260	60
1987	1200	520	150
1988	1500	1050	250

液体结合剂的质量标准如下表所示：

类别	质量指标 型号	固含量 %	游离酚 %	内含水 %	粘度 (25℃)	平均分子量	外 观
热 结 塑 合 性 剂	841	>75	<8	<12	30—60	350—450	棕红色
	RPF—C	>70	<15	<12	10—40	350—450	棕黑色
	PPF	>70	<10	<12	10—40	380—480	“
热 结 固 性 合 剂	RPF—A	>70	<20	<15	10—30	250—400	“
	RPF—B	>70	<15	<14	10—30	300—450	棕色

目前国内镁碳砖生产用的固体结合剂都用焦化厂生产的硬沥青或改质沥青，其性能如下表所示：

指标	厂家 方法	鞍 钢	水 钢	石家庄焦化厂	宣 钢
		闪 蒸 法	热聚合法	热聚合法	热聚合法
TI%		27—31.2	35—37	37.1	34.5—39.5
QI%		5.5—6.5	9—12	13.9	8.2—12.5
β%		20.9—25.7	23—25	23.2—25.3	23.8—28.9
tp℃		112—118	103±3	110	110—116
C总%		58.4—59.9	55—57	58.1	59—64

上述固体沥青结合剂的性能不理想，主要是 β 树脂含量较低、残碳率较低和软化点较低，因而影响镁碳砖的质量。为此，冶金部鞍山热能研究所与鞍山钢铁学院共同开展了研制镁碳砖用的MCS固体沥青结合剂的工作，选用的工艺方法是空气氧化法，氧化温度 $350-380^{\circ}\text{C}$ ，氧化时间4-6小时，氧化剂流量 $30-50\text{ m}^3/\text{h}$ 、吨沥青，其工艺流程如图2所示。

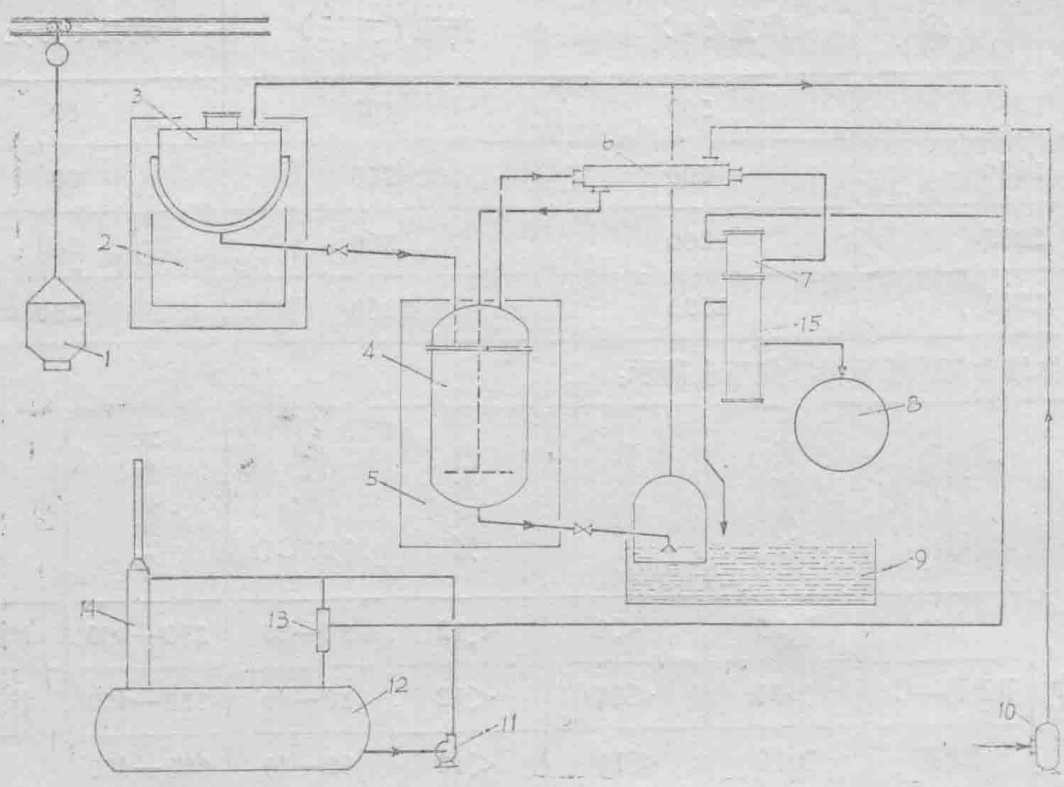


图2MCS结合剂生产工艺流程图

- 1—料斗 2—加热炉 3—加热釜 4—氧化釜 5—氧化釜加热炉 6—换热器
 7—气液分离器 8—贮油槽 9—产品冷却池 10—风机 11—循环油泵
 12—循环油槽 13—喷嘴 14—洗气塔 15—油水分分离器

生产工艺过程大致如下：

原料沥青经人工装入料槽（1），提升后装入加热釜（3），加热釜内的沥青经加热炉（2）加热至规定温度（加热用燃料煤），然后放入已升温至规定温度的氧化釜（4）内。空气经风机（10）先送至套管换热器（6），然后进入氧化釜底部气体分配器，氧化釜依靠釜外的电热丝加热，保持其恒定的氧化温度，氧化釜生成的气态产物及剩余空气经换热器（6）与空气换热后进入气液分离器（7），分离出的液态产物流入下部的油水分离器（15），在此油与水分离，油流入储槽（8），水则排入产品冷却池（9）。从气液分离器排出的气体引至洗气装置（12）、（13）、（14），最后从洗气塔的顶部排入大气。装入氧化釜内的沥青经一定时间氧化后从釜底放料管道放出，自流至沥青冷却池（9）。为了消除生产过程中的环境污染，加热釜排放的气体 and 放料时排放的有害气体均经管道引至气体净化装置，同氧化釜排出的气体一起净化后排入大气中。

由该工艺生产的MCS沥青固体结合剂具有β树脂含量高、残碳率高和软化点高的优点，各项指标均优于国内目前生产的各种改质沥青和硬沥青，具体性能指标如下：

TI 34~57.8%；QI 3.27—18.7%；
β树脂含量 30—39.5%；tp>130℃；
G_总60—70%。

利用MCS沥青固体结合剂生产的镁碳砖，其性能和使用效果都比目前改质沥青或硬沥青结合剂生产的镁碳砖好，其性能及使用效果的对比见下表所示。

改质沥青与MCS沥青制砖质量和使用效果对比表

砖种	指标	砖的物理性能			砖的使用效果				
		耐压强度	体积密度	显气孔率	VHD精炼炉炉令(滚珠钢)	高热点熔损速率	凹陷处熔损速率	其它处熔损速率	残砖处最小厚度
		kg/ Cm ²	g/ Cm ³	%		mm/h	mm/h	mm/h	mm
MCS沥青制的镁碳砖		442	2.9	3	9以上	7.2	3.9	2.6	>40
改质沥青制的镁碳砖		374	2.8	3	5—7	15.9	6.0	3.0	10—20

此外冶金部鞍山热能研究所除了进一步稳定和提高现有841、RPF—A、RPF—B、RPF—C和PPF型结合剂的质量外，正在进一步开发采用其它1—3环芳烃和杂环化合物的焦油加工产物或其它化工原料经催化缩聚或熔化后加添加物和调粘等手段，制取多品种的液体结合剂，同时为了适应镁碳砖和镁白云石碳砖的开发需要，正在开发用其它溶剂代替目前含水的酒精溶剂，以制取无水结合剂。

2、镁碳砖的研制和生产

镁碳砖是以镁砂和碳素材料为原料，用适当碳素结合剂制造的不烧制品。制品的性能及使用效果与原料的状况有很紧密的关系，而制品的成本构成与原料的状况亦有不可分割的联系。因此采用何种原料才能获得既有良好性能而又价格低廉的产品是生产镁碳砖必须解决的重大课题。近年来围绕这一问题，国内外已经发表了许多文献，其主要结论大致如下：

高纯、具有粗大方镁石结晶和高体密、低气孔的电熔镁砂，以及高碳鳞片状石墨是制造高致密优质镁碳砖的最好原料。在同样的纯度下，方镁石结晶愈大，体密愈高、气孔率愈低，对砖的非结构敏感性能愈好；石墨的纯度对砖的高温强度和抗氧化性能影响极大，石墨和碳素材料纯度愈高，制品的高温强度及抗氧化性能愈好。由于高纯电熔镁砂和高纯石墨价格较高，可以同时部分使用烧结镁砂，但其用量不宜超过50%，为降低镁碳砖成本，采用较低档的镁砂和较高档的碳素材料配合是比较合理的途径，采用低档镁砂和低档的碳素材料，产品的性能不够理想，经济上亦不一定合算。

(1) 镁碳砖生产所用原料的选择原则介绍如下：

a、镁砂的选择

镁碳砖在使用过程中，MgO颗粒的损毁途径有两个，即MgO与石墨反应还原蒸发及

MgO颗粒被熔渣熔损，所以原料选择应该考虑下面两点：

- ①镁砂与石墨在高温共存时的稳定性；
- ②镁砂颗粒抗熔渣浸蚀的性能。

镁砂的高MgO含量能保证方镁石晶体的高直接结合程度，并决定了结晶中的杂质数量及硅酸盐含量相对较少，可以降低方镁石晶体被硅酸盐分割的程度，从而减少了熔渣对晶界渗透的浸蚀速度。同时镁砂在高温下的稳定性与MgO的纯度也有一定关系，在镁碳砖使用中随着温度的升高所生成的低熔点层增厚与1600℃以上时集聚的杂质开始向砖外挥发，使砖组织结构劣化，MgO含量越高，这种效应越少。

根据试验可知，镁砂的体积密度和方镁石晶粒大小对镁砂的耐浸蚀性有十分重要的影响。晶粒越大、体密越高，镁碳砖在高温下失重率越小，有助于提高 MgO 颗粒在高温下与石墨共存的稳定性。而电熔镁砂确具有方镁石晶粒大和体密高的优点，故镁碳砖的主体原料镁砂一般都选用电熔镁砂。一、二级电熔镁砂和部分电熔皮砂混用作为制砖原料，其化学成分一般如下表所示（以济南市镁碳砖厂为例）：

镁砂的化学成分表

化学 成分 种类	MgO %	烧 IL %	SiO ₂ %	Al ₂ O ₃ %	Fe ₂ O ₃ %	CaO %	真比重
一级电熔镁砂	97.22	0.12	0.74	0.24	0.38	1.60	3.55
二级电熔镁砂	96.12	0.36	0.91	0.30	0.54	1.83	3.54
电熔皮砂	93.59	0.27	2.96	0.34	0.61	2.23	3.51

电熔镁砂的物理性能：

体积密度3.45g/cm³；显气孔率0.95%；吸水率0.27%。

镁砂的颗粒组成对镁砖的质量有影响，目前各个镁碳砖厂选用的临界粒度也不一样，一般认为5mm或6mm比较合适，过大的临界粒度在成型过程中会产生颗粒的再破碎，形成断面白结，白结面上无石墨包裹，使用过程中会加速镁石颗粒的熔损。各个镁碳砖厂的镁砂颗粒组成也不一样。

镁砂骨料和细粉的颗粒组成如下表所示（以济南市镁碳砖厂为例）：

镁砂颗粒组成表

含 量 % 种类	5—0.5 mm	0.5—0.3 mm	0.3—0.1 mm	≤0.1 mm	<0.088 mm
骨 料	67.5	13.5	10.5	8.5	
细 粉				8	92

b、碳素材料的选择

作为镁碳砖的碳素材料主要是石墨，有些镁碳砖厂还附带采用电极屑、铸造焦、碳砖和沥青焦等。大多数镁碳砖厂使用石墨为主的碳素材料，石墨的种类和纯度对砖的性能影响十分敏感，一般认为结晶发育比较完整、高温性能良好、纯度较高的天然鳞片状石墨是生产优质镁碳砖的最好原料，石墨纯度愈高，砖的高温强度愈高，抗氧化性愈好。石墨的作用是能够有效的抑制炉渣浸入耐火砖组织内部，其机理是：①增加了耐火砖工作面及炉渣之间的润湿角；②耐火砖内产生CO气体，该气体具有一定压力作用；③MgO被碳还原，Mg扩散挥发后在耐火砖工作面上受到氧化形成了致密的抗渗透MgO层；④使用过程中砖内形成较强的还原气氛，能还原炉渣中的铁氧化物，提高粘性，减少炉渣渗透。

石墨的加入量是随炉子的种类，使用部位和操作条件不同而异，从镁碳砖的性能和使用效果考虑，一般认为镁碳中碳含量在15—20%为宜。

有些镁碳砖厂还附带加入其它一些碳素材料如电极粉和土状石墨。电极粉是电炉用的石墨化电极经粉碎而得到的，固定碳含量高，添加少量时，可以制得较高致密的制品，但其本身多裂隙和微气孔，如不过细粉碎，砖的气孔率较高。土状石墨亦具有较好的填充性，但土状石墨系隐晶石墨，晶粒小，晶形不明显，杂质含量较高，一般只能用来制造低档镁碳砖，而且添加量不宜超过15%。

目前国内大多数镁碳砖厂采用黑龙江柳毛石墨和山东南墅石墨，有些厂还加一点电极粉石墨和电极粉，其性能如下表所示：

石墨和电极粉性能表

种类	成组 含量	残碳量 %	灰 份 %	灰份中主要成分			粒 度
				SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	
柳毛石墨		95.60	4.40	2.08	0.60	0.70	—100目 —200目
南墅石墨		95.40	4.60				—100目 —200目
电 极 粉		97.22	2.28	0.61	0.43	0.22	—200目

C、金属添加物的选择

近年来的研究表明，氧化脱碳是镁碳砖损毁的主要因素，因此提高砖的抗氧化性能是一步改进镁碳砖质量的关键所在。同时镁碳砖使用条件十分苛刻，它不仅要受到高温的熔化和炉渣的浸蚀，而且还要经受得住炉渣和钢铁的强烈冲刷，因此对镁碳砖的高温强度亦有严格要求。

为了提高砖的抗氧化性能和高温抗折强度，除了从镁砂和碳素材料的纯度和结晶状态严格控制之外，另一个途径是向砖中添加抗氧化剂。关于这方面的报告已屡见不鲜，作为镁碳砖抗氧化剂的主要成分一般有金属硅、金属铝和碳化硅等等。

研究指出，向砖中添加金属之所以能提高砖的抗氧化性及高温抗折强度，主要由于：①金属和氧具有较强结合力，能优先于碳而被氧化；②金属氧化后形成金属氧化物，产生体积膨胀而降低了砖的气孔率，阻止了炉渣的浸入；③金属和碳能在较低的温度下反应生成强度

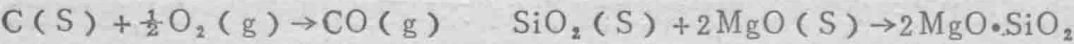
较高的金属碳化物；④当Al和Si同时加入时，在高温下其相应的氧化物相互结合，形成硅铝尖晶石，使砖获得部分陶瓷结合。当金属添加剂适量时，砖的高温抗折强度可以提高两倍以上。研究还指出，向镁碳砖中同时加入Al、Si时，能显著提高砖的高温强度，Si/Al=1的比例添加时效果最佳。

向砖中加入碳化硅可以提高砖的抗氧化能力，但对提高砖的高温强度没有明显效果。

碳化硅抑制氧化的机理是：

O₂ (g) 外部

↓



↓

↑



也就是说1molSiC和2molCO及2molMgO反应生成1mol2MgO·SiO₂ (M₂S)和3molC，从而被氧化的C又重新析出。此外按密度计算此过程前后，相体积变化为：SiCd=3.21g/cm³·MgOd=3.58，M₂sd=3.22，C作为无定形碳d=2.1，由于这个过程，体积增大原来的1.7倍，可以使组织细化，也起着抑制C氧化的作用。根据有关热力学计算，SiC作为抗氧化剂，在镁碳砖中有效作用温度可达1627℃。SiC的粒度对抑制氧明显影响，以高细度添加为好。

根据大多数镁碳砖厂生产实践的经验，添加物的加入量一般以2—6%为宜。各种添加物（抗氧化剂）的性能如下表所示：

抗氧化剂性能表

组成 含量 种类	Al %	Si %	SiC %	粒 度 mm
金 属 铝	>95			<0.088
金 属 硅		>94		<0.088
碳 化 硅			>94	<0.088

(2) 工艺路线的制定

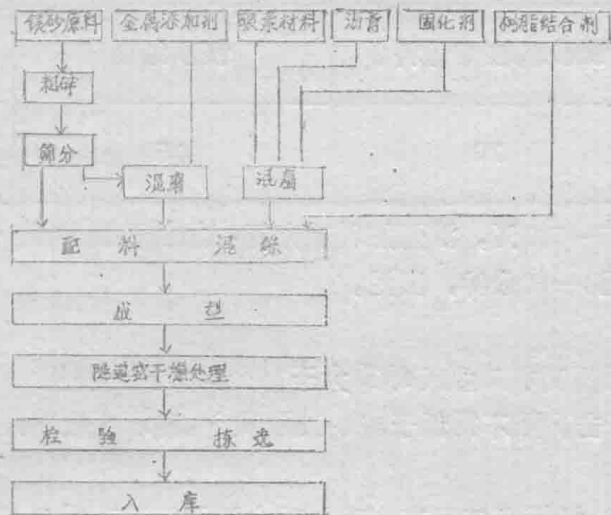
综合国内生产镁碳砖的经验及国外近期资料，为使产品向日本近期生产的第二代镁碳砖—抗氧化高强度镁碳砖的水平迈进，一些镁碳砖骨干生产厂普遍采用如下特点的生产工艺：

- a、用改性热塑性酚醛树脂—841和RPF 型作为液体结合剂，用改质沥青或硬沥青作为固体结合剂，并配入适量固化剂—乌洛托品。液体结合剂在15—40℃条件下具有较好的流动性，泥料易于混炼成型，可以在较低的热处理温度下获得较高强度的制品。
- b、用电溶镁砂和高纯鳞片状石墨为原料，低档砖可用电溶皮砂或烧结镁砂和高纯石墨为原料。在合理的颗粒配比条件下，可以得到致密度高，气孔率低和高温性能好的产品。
- C、为提高砖的抗氧化性及高温强度，加入了一定量的金属硅、金属铝和碳化硅。

d、颗粒料在混炼前经过干燥及预热处理,用具有各自特点的混炼装置及混炼工艺,使泥料混合均匀,颗粒不受破坏,混炼效率高,泥料易于成型,生产效率高。

(3) 生产工艺流程及操作要点

a、工艺流程



b、操作要点

i)原料的技术条件

项 目 次	镁 砂			碳化硅	碳素材料		沥 青		酚醛树脂	
	MgO	SiO ₂	体积密度	SiC	残碳量	灰份	软化点	β树脂	含固量	粘 度
	%	%	g/Cm ²	%	%	%	℃	%	%	PaS (25℃)
高 档	≥96	≤2	≥3.4	>96	≥95	<5	>125	≥23	≥75	20—60
低 档	≥92	≤4	≥3.3	>96	≥90	<10	>105	>20	>72	20—60

ii)镁砂骨料的制备

块料经卧式破碎机粗碎,然后由对辊机破碎,经提升机至振动筛筛分,至干燥炕预热。颗粒分布应符合如下要求:

粒 度 mm	5—0.9	0.9—0.1	<0.1
含 量 %	60—70	30—20	15—10

iii)镁砂—抗氧化剂细粉的制备

将颗粒料与抗氧化剂按比例混合后,经球磨机粉碎,细粉要求<0.088mm的颗粒占90%以上。

iv)碳素材料—固体结合剂—固化剂混合细粉的制备

将碳素材料沥青和固化剂乌洛托品按比例混合后，经球磨机粉碎及混合均匀后，分袋包装备用。

V)混炼，

泥料用混砂机混炼，配料按下述比例：

物 料	镁砂颗粒（骨料）	镁砂细粉	碳素细粉
比例%	70	15	15

液体结合剂加入量4.5—5.5%，混炼加料次序是：加镁砂颗粒混1分钟，加结合剂混2分钟，加碳素细粉镁砂细粉混8—10分钟，出泥。

Vi)成型

用400吨或1000吨磨擦压砖机成型（单重大于15公斤的砖一律用1000吨压砖机成型），必须遵守先轻后重的原则，打击次数不得低于8次（或4次），砖坯密度不应低于2.9—3.0g/Cm³

Vii)干燥固化处理

砖坯置于干燥窑车上，坯板必须平直，砖与砖之间的间距不得低于10mm。窑车推入干燥隧道窑进行固化处理，隧道窑温度为100—150℃，固化处理不少于8小时。

Viii)成品砖按厂企业标准要求的外观尺寸严格拣选，成品应放置于干燥处堆放。

区)检验

每批产品按厂企业标准进行理化指标检验，合格后方准出厂。

3、镁碳砖生产的经济效益和社会效益

承担本项目镁碳砖的研制与生产的厂家是鞍海镁碳砖厂，济南市镁碳砖厂和庄河特种耐火材料厂，他们是目前国内的骨干生产厂家。鞍海镁碳砖厂是鞍钢耐火材料公司和海城市甘泉镇联办厂，于1985年建成投产，设计能力为一万吨镁碳砖，是鞍钢第三炼钢厂150吨和180吨大型转炉用镁碳砖的定点厂。全厂占地面积一万平方米，建筑面积1200平方米，固定资产300多万元，职工200多人。济南市镁碳砖厂于1987年建成投产，设计能力为年产一万吨镁碳砖，是济钢、安阳钢铁厂和莱钢转炉用镁碳砖的定点厂，全厂占地面积1万7千多平方米、建筑面积4520平方米，固定资产217万元，全厂职工100多人，庄河特种耐火材料厂于1985年建成投产，设计能力为年产6000吨镁碳砖，全厂占地面积8800平方米，建筑面积2700平方米，固定资产100万元，全厂职工60多人。上述三个厂分别投产以来，都已创造了良好的经济效益，三个厂截至89年4月共生产镁碳砖2万3千1百多吨，共创产值6千3百多万元，共获利税1千4百多万元，其中鞍海镁碳砖厂和庄河特种耐火材料厂已收回全部投资，济南市镁碳砖厂投产较晚，预计明年上半年可收回全部投资。

更为重要的是镁碳砖在钢厂推广使用后带来的社会效益显著，比如鞍钢三炼钢厂1986年下半年全面推广使用镁碳砖后，三台转炉的生产利用率由原来的三吹三点四提高到三吹二点五四，半年内多产钢4.7万吨，吨钢耐火材料单耗由5.59公斤下降到3.56公斤，仅以多产钢和节约耐火材料两项计算就比上半年多获利502.8万元，现已全面推广应用。鞍钢第二炼钢

厂平炉出钢口砖与奥地利进口砖进行了对比试验,证明我国生产的镁碳砖优于奥地利进口砖,较原来钢管下眼,镁砖填充烧结的出钢口提高寿命10倍多,而且减少了喷溅,若二炼钢平炉出钢口全部采用镁碳砖,每年可多炼钢3万吨,节约镁砂1000吨,降低重油消耗1750吨,节约钢管10.5吨,上述总计每年可增效益100万元以上,抚顺钢厂30吨炉外精炼炉钢包渣线使用镁碳砖后包令大大提高,在冶炼滚珠轴承钢时平均寿命达25次,最高达52次,比先用的直接结合镁铬砖寿命提高三倍多,每年增加效益在50万元以上。其它各个钢厂使用镁碳砖后也都分别取得了较好的经济效益,这里不一一列举了。

三、镁碳砖在国内外发展概况

镁碳砖是国际上七十年代发展起来的一种新型耐火材料,最初是日本九州耐火公司渡边明等研究高温烧成直接结合工艺中偶然发现的,他们采用低温处理的办法研制成功具有碳素聚合物结合的镁质材料即PMT(Polymer magnesia texture)这种砖最初使用于电炉热点部位,逐渐推广到盛桶渣线、电炉炉顶。并成为超高功率电炉的最佳耐火材料。以后又发展到顶吹转炉的渣线耳轴部位,随着镁碳砖使用比率的不断增加,使转炉的炉令大幅度提高,这样镁碳砖又成为转炉炼钢的最佳炉衬材料。近年来,镁碳砖又在炉外精炼炉钢包渣线部位获得了理想的效果,不但成为优质的炉衬材料,而且成为某些具有一定“功能”的新谓优质“功能”耐火材料,如镁碳砖滑动水口和镁碳质透气砖等等。总之,炼钢工艺的重大突破几乎都与含碳质耐火材料紧密相关。

电炉炼钢方面,日本和美国首先使用镁碳砖。1978年日本在电炉热点部位使用镁碳砖的比率已超过60%。美国也在八十年代初就确认为镁碳砖是超高功率电炉的最佳炉衬材料。镁碳砖用于电炉热点部位优于电熔铬镁砖,其蚀损速率比为50~80%,日本八幡钢铁厂60吨电炉(高温钢种64%)在水冷箱下部渣线部位使用镁碳砖,(寿命比直接结合镁铬砖高约2.5倍,单耗降低一半,而且不用担心钢液增碳现象。日本大窑板业公司在电炉炉顶蚀损严重的高温热点部位试验了多种镁碳砖,试验结果表明,镁碳砖在圆周方向和轴向作用力的大炉顶热点部位蚀损速率仅为0.79~0.85mm/炉次,可以用作大型电炉炉顶热点材质来均衡整个炉顶的蚀损,大幅度提高炉顶寿命,确保300炉以上。

转炉炼钢由于镁碳砖的大面积推广而使炼钢技术达到了一个新的阶段。七十年代末期由于转炉从顶吹LD转炉逐渐向顶底复吹转炉过渡,冶炼条件愈来愈苛刻,随着冶炼高级钢种增多,废钢比增加,以及炉外精炼,连铸技术的推广应用等,转炉冶炼过程强化,出钢温度升高,在这种条件下,原来认为是最佳转炉炉衬材料的高温烧成直接结合镁白云石砖,其使用寿命急剧下降,如日本川崎钢铁公司千叶钢铁厂85吨K—BOP复吹转炉(止吹温度 $>1670-1700^{\circ}\text{C}$),炉令仅400—500炉次,八十年代初,由于使用镁碳砖,炉令大幅度提高,从而加速了转炉复吹技术发展的进程。目前,日本转炉镁碳砖使用比率已达到70~100%,镁碳砖的寿命比镁白云石砖高1.3~1.6倍。日本新日铁八幡钢铁厂第三炼钢车间的350吨顶底复吹转炉,由于其炉衬98%使用了不同碳含量的长尺寸大型镁碳砖及其它方面的改进,1985年3月炉令创3010次最高记录,一炉役产钢量达102.6万吨,耐火材料单耗为0.85Kg/t钢,而该转炉投产初期,炉令仅为600多次,耐火材料单耗在3Kg/t钢以上。日本新日铁君津钢铁二号转炉(300吨顶底复吹转炉),在1985年元月23日创转炉炉令4444次的世界记录。