

玻璃熔窑的 耐火材料

H. B. 索洛明教授 著

胡 謨 徐曾祚 譯

重工業出版社

玻璃熔窑用的耐火材料

(生產及使用)

技術科学博士 H.B.索洛明教授 著

胡 誠 徐曾祚 合譯

重工業出版社

本書簡明地敘述了玻璃熔窯用各種耐火材料的生產原理及使用原則，包括耐久性極高的新品種耐火材料在內。

本書的讀者對象是從事玻璃工業耐火材料生產和玻璃熔製車間的工程師及技術員。

Н. В. Соколин
ОГНЕУПОРЫ ДЛЯ СТЕКЛОВАРЕННЫХ ПЕЧЕЙ
(производство и применение)
Прометгиздат (Москва 1955)

玻璃熔窯用的耐火材料

胡 鑑 徐曾群 合譯

重工業出版社（北京市灯市口甲 45 号）出版

北京市書刊出版業營業許可證出字第〇一五號

重工業出版社印刷廠印

一九五六年六月第一版

一九五六年六月北京第一次印刷（1—2,540）

850×1168·1/32·142,000字· 5.30 印裝· 定價（10）1.10元

書号 0459

發行者 新華書店

目 錄

前言.....	(6)
第一章 玻璃熔窯用耐火材料概論.....	(7)
1. 玻璃熔窯用耐火材料的若干特點.....	(7)
2. 玻璃工業中所採用的耐火材料.....	(8)
第二章 粘土質耐火原料.....	(15)
1. 粘土質原料的主要性質.....	(15)
2. 粘土質原料的分類.....	(28)
3. 高嶺土和耐火粘土的礦床及特性.....	(29)
第三章 主要工藝过程.....	(39)
1. 粉碎.....	(39)
2. 顆粒的分級.....	(44)
3. 磁力去鉄.....	(47)
4. 配合料和坯料的配製.....	(48)
5. 製品的成型.....	(53)
6. 乾燥.....	(59)
7. 煨燒.....	(63)
8. 原料、半成品及成品的運輸和貯存.....	(76)
9. 製品的機械加工.....	(78)
10. 安全技術.....	(78)
第四章 粘土耐火材料的生產.....	(83)
1. 生產上的若干特點.....	(83)
2. 熟料的製備.....	(85)
3. 結合粘土的準備.....	(86)
4. 玻璃熔窯用耐火磚的製造.....	(87)
5. 熔化玻璃用坩堝及其它空心製品的製造.....	(90)
6. 平板玻璃垂直引上机用矽子磚的製造.....	(94)
7. 粘土耐火材料的成分、結構和性質.....	(95)

第五章 矽磚的生產	(97)
1. 矽磚生產的特點.....	(97)
2. 原料的主要種類.....	(99)
3. 矽磚的生產工藝.....	(100)
4. 玻璃熔窖用矽磚的成分、結構和性質.....	(103)
第六章 半酸性的、熟料-高嶺土的、高鋁的 和其它特殊用途的燒成耐火材料的生產	(105)
1. 半酸性耐火材料.....	(105)
2. 熟料-高嶺土耐火材料.....	(106)
3. 高鋁耐火材料.....	(109)
4. 其他特种燒成耐火材料.....	(114)
第七章 熔融耐火材料的生產	(117)
1. 電熔高鋁耐火材料.....	(117)
2. 鋁熱剛玉.....	(123)
3. 熔融石英.....	(124)
4. 熔融耐火材料的成分、結構和性質.....	(126)
第八章 在玻璃熔窖中耐火材料的使用	(129)
1. 耐火材料的使用條件.....	(129)
2. 耐火材料在玻璃熔窖中的使用性質與性狀.....	(131)
3. 耐火材料在玻璃熔窖中的使用期限 及其主要使用規程.....	(142)
第九章 對玻璃熔窖用耐火製品的技術要求	(145)
1. 粘土大磚.....	(145)
2. 熔化玻璃用的坩堝.....	(146)
3. 玻璃熔窖用矽磚.....	(147)
4. 高嶺土大磚.....	(148)
5. 高鋁大磚.....	(149)
6. 電熔錯質膜來石.....	(149)
7. 鋁熱剛玉.....	(150)
第十章 技術檢查	(151)

1. 耐火原料質量的檢驗方法.....	(151)
2. 工藝过程的檢查方法.....	(162)
3. 耐火製品質量的檢驗方法.....	(169)
4. 技術檢查的佈置.....	(175)
参考文献	(185)

前 言

革命前的俄國，在玻璃生產中使用進口的耐火材料。

蘇維埃社會主義工業掌握了必要數量的玻璃熔窯用耐火製品的生產。因此不用再進口了。

最近幾年來，更研究出了極耐久的新耐火材料。

大量生產特种高級耐火材料和善於將它們使用在玻璃熔窯中是進一步大大提高玻璃工廠盈利和改善工廠產品質量的重要條件。本書的任務就在於給實現這些條件以幫助。

著者感謝在起稿到付印的過程中能利用到技術科學博士Г. Б. 庫柯列夫教授、許多玻璃工業工作者和全蘇耐火材料及耐酸材料研究所的許多科學工作者所給予的寶貴建議和意見。

第三章 玻璃熔窖用耐火材料概論

玻璃熔窖用耐火材料的若干特點

玻璃熔窖用耐火材料的生產和其他類型窯爐設備用耐火材料的生產有根本的區別，其區別在於前者有二個特點：1) 其主要類型產品的尺寸很大，使生產技術大大複雜化；2) 必需滿足玻璃工業對耐火材料質量特別嚴格的特殊要求。

熔融玻璃液能侵蝕砌窖池的耐火材料，小塊耐火材料離開窖池牆，掉入玻璃液並溶解在其中而形成了“線道”——不均一的玻璃，或者來不及完全溶解，那時在製品中就不僅有線道，而且有了結石，即更加嚴重的缺陷。在很多場合，在耐火材料被侵蝕的同時，窖池牆附近的玻璃液中有氣泡析出。小塊耐火材料及氣泡均能殘留在玻璃液中。這是由於：1) 熔融物的粘度很高：在熔化溫度下，玻璃液的粘度比水的粘度約高到一萬倍，比熔融金屬的粘度高到五千倍，而在成型溫度下，要高到幾萬甚至幾十萬倍。2) 玻璃液的密度與耐火材料的密度差別很小。這也是小塊耐火材料在玻璃液中溶解得慢的一個條件（玻璃液和耐火材料之間密度差別愈小，則小塊耐火材料與熔融物相對運動得愈慢）。

玻璃熔窖火焰空間範圍內的耐火材料由於受到高溫、溫度波動和飛料的作用，遭受很大的破壞，結果也使玻璃液弄髒。

熔化玻璃的坩堝在使用中，特別是在熔化特种玻璃時受到強烈的磨損。

大家都知道，提高玻璃熔窖用耐火材料的耐久性及減少由耐火材料造成的玻璃廢品，會對玻璃工廠生產提供很大的節約效果。甚至在耐火材料的成本因而顯著提高的情況下，也是如此。

由上述可見，保證在玻璃生產上在可能範圍內有質量最高的耐火材料是何等重要。

玻璃熔窖用各種耐火材料應滿足的共同的的基本要求如下：

- 1) 耐火材料有足够的机械强度。
- 2) 耐火材料在操作温度下，对长期机械负荷有优良的抵抗性，或按作者建議的術語說——有高度的耐燒性。
- 3) 耐火材料对熔融配合料諸組分和玻璃的侵蝕作用有高度的抵抗力。耐火材料所造成的玻璃缺陷——結石、線道、气泡及着色——应是最低限度的。在玻璃工業条件下後两个要求——使气泡和着色缺陷達到最少——在大多数场合是最重要的。
- 4) 耐火材料有長期經受温度以相当大的速度升高、降低和波動而不破坏的能力。这种性能称作耐急冷急熱性。
- 5) 耐火材料在操作温度下容積固定，即它的殘餘收縮或殘餘膨脹數值很小。
- 6) 式样正確，尺寸準確，外形符合技術条件。

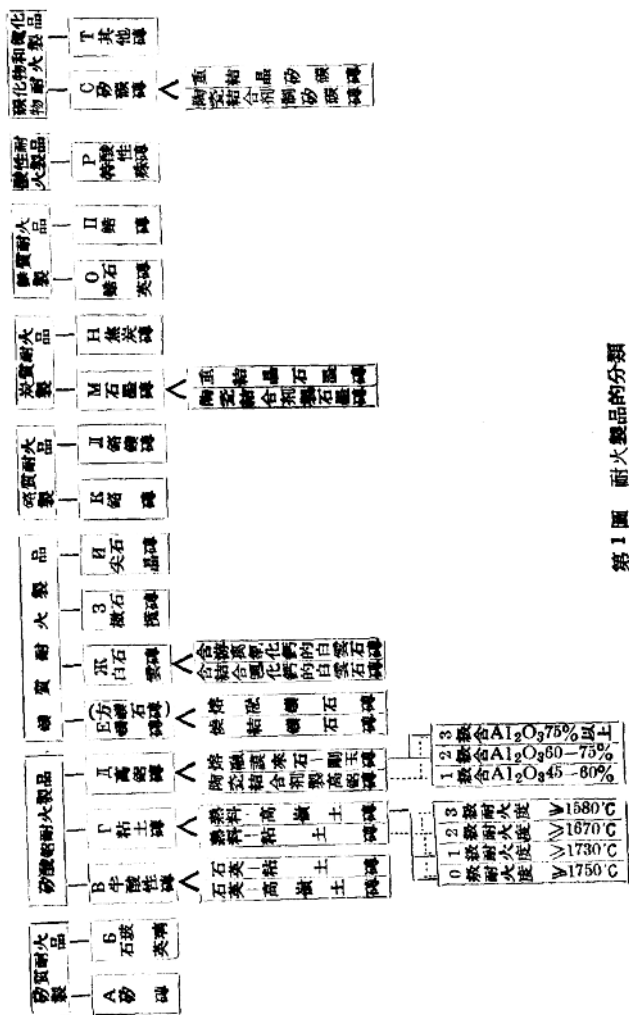
2. 玻璃工業中所採用的耐火材料

根据苏联現行國定標準 4385—48, 各种耐火材料按不同特徵加以分類。首先根据耐火度分为：耐火的，凡耐火度在 1580° — 1770° 的製品屬於此類；高耐火的，耐火度为 1770° — 2000° ；特高耐火製品，耐火度在 2000° 以上。這裡应当注意到，用標準方法測定的耐火度往往还不能說明耐火材料的耐燒性，這一點將在下面加以說明。

第 1 圖是耐火材料按成分（根据國定標準 4385—48）分類的簡圖。

下列各种耐火材料可以用於玻璃熔窯：

矽酸鋁耐火材料 用陶瓷方法成型，隨後燒成而製得的耐火材料：粘土的和熟料—高嶺土的製品，由普通耐火粘土和高嶺土製成；半酸性耐火材料，由粘土和其他含过剩石英的材料製成；屬於高鋁材料組的耐火材料：矽線石的、藍晶石的、紅柱石的、水鋁石的、阿里特的和鉄礬土的耐火材料，由与各該名称相应的，經选礦後的天然原料製成的；合成高鋁耐火材料。用熔鑄方法製成的耐火材料：电鑄耐火材料——鎮來石的、含鎂鎮來石的及剛



玉的耐火材料；鋁熱剛玉*。

這些耐火材料，除半酸性耐火材料外都沒有顯著的酸性或鹼性。

矽質耐火材料 砂磚，熔融石英（不透明的石英玻璃）——酸性耐火材料。

鎂質耐火材料 鹼性耐火材料。

鎂質耐火材料 陶瓷質的和熔製的耐火材料，由含鎂原料製成，通常摻加其他原料。它是酸性或中性的耐火材料。

碳質耐火材料 例如砂碳耐火材料。

下面簡要地說明一下各種耐火材料的特點，並在第1表中列舉了它們的某些性質。

粘土耐火材料 在大多數情況下含有 30—38% 氧化鋁；這種耐火材料是由很小的蒙來石結晶 ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$)（常常用普通顯微鏡幾乎是看不見的），某些數量的二氧化矽變態結晶和一定量的、在操作溫度下為極粘液體的玻璃相組成的。

粘土耐火材料是目前玻璃工業中用處最大的耐火材料。每一個玻璃工廠都製造粘土耐火材料。它們可用來砌池窖窖池、通路、喂料器、蓄熱室和坩堝窖各個部分。粘土坯料同樣也用來製造熔製玻璃的坩堝和各種異形的特殊構件。

熟料—高嶺土耐火材料 與粘土耐火材料比較，它的特點是氧化鋁的含量較高並且通常熔劑和着色氧化物 (MgO , CaO , Na_2O , K_2O , Fe_2O_3 及 TiO_2) 的含量較低。同時抗玻璃侵蝕性較高（氣孔率相同時），耐燒性較高。此類耐火材料用以砌池牆。

矽酸鋁耐火材料屬於半酸性耐火材料，它與粘土耐火材料的區別是二氧化矽含量高而氧化鋁含量低（小於30%）。由半酸性物質可以製造池窖的大磚，磚子磚、熔製玻璃的坩堝和某些其他製品。

粘土砂岩製的（半酸性的）不燒磚，從前曾被廣泛用來砌池窖窖池，甚至用來砌小形窖窖砌，但是砌窖砌的不燒磚很快就變

* 目前也在製造幾乎完全是或者部分是由 β -氧化鋁組成的耐火材料

形了。

膜來石相在半酸性耐火材料中擴展很微弱。

矽磚是矽質耐火材料的典型代表。它是由石英岩並加入少量無機的（但不是粘土）及有機的結合劑製成的。通常含有 93% 以上的 SiO_2 。矽磚製品可以比粘土磚在更高的溫度下使用（約高 200° ）。但是它对熔融玻璃及玻璃狀配合料的侵蝕作用的耐久力較小。矽磚顯微組織的特點是它以鱗石英為主，存在少量方石英，未轉化的殘餘石英、少量玻璃以及石灰和鉄的矽酸鹽。

矽磚用來砌玻璃熔窯的窯碶、火焰空間的窯牆及小爐。

由熔融石英製成的耐火材料（不透明的石英玻璃）含有 99% 以上、幾乎全為玻璃態的 SiO_2 。這種耐火材料與所有其他耐火材料比較有顯著的區別。區別在於它的膨脹係數非常低。膨脹係數當耐火材料在使用當中轉化時增大。目前由熔融石英製成的大磚主要用來砌熔製較少的難熔玻璃的窯池和窯的流液洞。

鋯質耐火材料由鋯石 ZrSiO_4 製成，鋯石是以含有這種礦物的岩石用選礦方法製得的。保證鋯質耐火材料的高質量，要遵守兩個基本條件：原料中助熔雜質含量低和煅燒製品的溫度高——約 1700° 。因此，同時也由於鋯質耐火材料的價值高，實際上目前它在玻璃工業中還沒有被採用。

矽線石的、藍晶石的、紅柱石的、水鋁石的和阿里特的耐火材料由相應的、選洗過的天然原料加上耐火粘土製的結合劑製成。其中氧化鋁的含量在 50—60% 的範圍內波動；膜來石是其主要結晶相。膜來石在上述耐火材料中的含量比在粘土和高嶺土耐火材料中要大。當原料質量適當時這些耐火材料的耐火度比粘土和高嶺土耐火材料的耐火度要高。

在蘇聯由於鉄礬土中鉄的含量很大，沒有直接由這種原料用陶瓷方法製造耐火材料。

陶瓷質高鋁耐火材料中的合成耐火材料，例如以人造氧化鋁（ Al_2O_3 ）為基礎製成的合成耐火材料，具有重要的意義。這種耐火材料中氧化鋁的含量在 50—99% 的範圍內波動。

玻璃工業用耐火材

耐 火 材 料	主 要 成 分 %	最 高 使 用 溫 度 度	容 重 克/立方公分
粘土耐火材料.....	Al ₂ O ₃ 30—43 SiO ₂ 51—66	1350—1500	1.7—2.4
高嶺土耐火材料.....	Al ₂ O ₃ 40—45 SiO ₂ 52—57	1450—1550	1.7—2.5
半酸性耐火材料.....	Al ₂ O ₃ 15—30 SiO ₂ 82—66	1300—1400	1.6—2.3
砂磚.....	SiO ₂ 94—98	1600—1650	1.8—2.0
熔融石英.....	SiO ₂ >99	1650—1680	2
鎂質耐火材料.....	ZrSiO ₄ 80—95	1450—1600	3.5
砂線石的, 藍晶石的, 水鋁石的, 及阿里特的耐火材料...	Al ₂ O ₃ 50—60 SiO ₂ 36—47	1450—1550	2.3—2.6
合成高鋁耐火材料(燒結)...	Al ₂ O ₃ 50—85 SiO ₂ 21—53	1500—1700	2.3—3.0
合成剛玉耐火材料(燒結)...	Al ₂ O ₃ 85—99	1700—1900	2.6—3.7
鎂鎂質耐火材料.....	MgO 42—70 Cr ₂ O ₃ 15—20	1500—1750	2.8—3.1
電鍍膜來石和電鍍鎂質膜來石耐火材料.....	3Al ₂ O ₃ ·2SiO ₂ 88—98	1550—1800	2.7—3.2
電鍍剛玉和鋁熱剛玉耐火材	Al ₂ O ₃ 80—95	1650—1850	2.8—3.4
料電鍍鎂鋁耐火材料.....	Al ₂ O ₃ 50—80 ZrO ₂ 10—35	1600—1850	3.1—3.9
砂碳耐火材料.....	SiC 65—90	—	2.1—2.6

第1表

料的成分和性質

比 重 (密度) 克/立方公分	顯气孔率 (開孔) %	20—1000° 溫度間隔內 的平均線膨 脹係數 $\alpha \cdot 10^7$	20—1500° 溫度間隔內 的平均線膨 脹係數 $\alpha \cdot 10^7$	使用中長度 非可逆的殘 餘變化 %	200—1000° 溫度間隔內 的熱傳導度 千卡/公 尺時度
2.5—2.7	2—28	43—85	—	收縮0—3	0.8—1.4
2.6—2.7	2—25	43	46	收縮0—4	0.9—1.6
2.4—2.7	4—30	40—80	—	收縮或 增長0—2	0.8—1.4
2.31—2.42	18—30	135	85	增長0.5—2	1.2—1.7
2.2	0	5—6	—	收縮0—1	1.8
4.6	18—26	—	42	收縮0—3	1—1.5
3	16—25	48	51	收縮0—3	1.4—1.7
2.7—3.2	1—25	48—75	51—78	收縮0—3	1.5—3.0
3.2—3.9	1—25	70—85	—	收縮0—4	2—3.5
3.6—3.9	18—24	105	—	收縮1—3	1.5—1.9
3—3.3	1—10	60—70	—	0	2—2.5
3.4—3.9	5—30	80—85	—	增長0—3	3—3.5
3.8—4.0	1—10	70—90	67—80	0	3—3.5
2.8—3.1	18—25	45	—	收縮(或在 氧化時增長)	8—12

此類高鋁耐火材料當具有 71.8% 以上的 Al_2O_3 時，含有主要結晶相 α -氧化鋁（剛玉），部分 β -氧化鋁*（或者二者同時具有）以及若干謨來石。這些耐火材料具有很高的耐火度和抗玻璃侵蝕性（在氣孔率低的條件下），雖然他們對溫度急劇變化的抵抗力略低並且價值高，它們對玻璃生產仍有極大好处。

上面所列举的一切高鋁耐火材料用來砌玻璃熔窖窖池熔化部、流液洞、火焰空間的窖牆及小爐，特別是小爐噴火口。

鉻鎂磚可用作蓄熱室的格子磚。

電鑄的耐火材料中應用最廣泛的是謨來石磚和鎇質謨來石磚，後者是我國工業的成果。這兩類耐火材料的特點是其中幾乎沒有貫串的開孔。大孔和溝集中在一起，主要在磚中心，離非工作的外表面較近。這些耐火材料擁有的結晶相大部分是謨來石（ $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ）和 α -氧化鋁或剛玉（ Al_2O_3 ）。

電鑄謨來石磚和鎇質謨來石磚用來砌玻璃熔窖熔化部的窖池（特別是窖池上面幾層）、小爐噴火口、流液洞及加料口。對於後兩個易於磨損的地段不久以前開始採用電鑄鋁耐火材料和含二氧化鎇達 35% 的電鑄鎇鋁耐火材料。電鑄鋁耐火材料的一種，即所謂“單一成分”耐火材料，主要由剛玉（ α -氧化鋁）和 β -氧化鋁或幾乎全部由 β -氧化鋁組成。電鑄鎇鋁耐火材料主要由剛玉和氧化鎇（ ZrO_2 ）組成。

鋁熱鑄製的耐火材料“鋁熱剛玉”，是按 P. Л. 彼夫茨涅爾、A. T. 惹克、A. H. 米索多夫和 A. Г. 洛馬金的方法利用金屬鋁和氧化鐵之間的鋁熱反應製成的。這種耐火材料的主要結晶相是剛玉。

碳質耐火材料中常採用矽碳磚，這種耐火材料由碳化矽（SiC）製成，並由於它的導熱性高，在玻璃退火窖中用作馬弗爐的耐火材料，在超過 $1200^\circ\text{—}1300^\circ$ 溫度下，它與空氣中的氧反應，就會顯明地分解。

* H. A. 托羅波夫指出， β -氧化鋁是 Al_2O_3 和少量鹼性或鹼土氫化物的化合物。

第二章 粘土質耐火原料

本章內敘述生產大多數類型矽酸鋁耐火材料所用的原料——高嶺土和耐火粘土。關於用途有限的其他類型耐火材料將在敘述生產其他各種特种耐火材料的各章內說明。

由於蘇維埃學者 П. П. 布得尼科夫, Г. Ю. 茹柯夫斯基, Л. А. 捷勉特岑斯基, Н. Н. 卡察洛夫, Б. С. 呂星及其他學者的工作使我國粘土質原料順利地被掌握了。

1. 粘土質原料的主要性質

含有多量含水矽酸鋁（例如高嶺石 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ）的細分散天然岩石稱為高嶺土和粘土。高嶺土和粘土能夠與水作成具有某種程度可塑性的膏體。這種膏體經乾燥和適當的煨燒後就具有很大的機械強度。

除含水矽酸鋁外，高嶺土和耐火粘土尚含有少量雜質——各種礦物，其中大多數是熔劑。在這些礦物的成分中包括：二氧化矽及鹼金屬、鹼土金屬、鐵、鈦等的氧化物。未經選礦的原生高嶺土含有大量石英。在雜質中也能遇到硫化物，例如，黃鐵礦。粘土還含有有機雜質，而有時也含有礆。

高嶺土和粘土之間的區別是它們的顆粒大小不同：耐火粘土絕大部分顆粒的直徑小於一微米，而高嶺土顆粒的平均直徑要比它大好幾倍。高嶺土中的雜質通常比粘土中少得多（含石英的原生高嶺土除外）。高嶺土差不多是無色的，而粘土在大多數情況下或多或少帶有顯明的顏色。高嶺土和耐火粘土在製造性能方面也有很大的區別。

現在提一下對耐火材料生產有意義的粘土質材料的主要性質和特點*。

攪水率 即在粘土物料和水時形成“標準”或“操作”膏體

* 試驗粘土原料的方法將在第四章說明。

所需的最大數量的水分。不粘手適於塑型的膏体称作標準的或操作的膏体。高嶺土和耐火粘土的抱水率在 15—32% 的範圍內，其顆粒尺寸愈小則抱水率愈高。

分散程度 是根据顆粒大小分配的整个曲線或是顆粒小於——0.001 公厘及小於 0.01 公厘的物質的百分含量來判斷的。分散最細的耐火粘土含有直徑小於 0.001 公厘顆粒達 70% 或直徑小於 0.01 公厘顆粒達 98%。如上所述，高嶺土是分散較粗的物料。特別是大粒的原生高嶺土，如果未經洗滌，即排除大粒石英，則更是粗分散的物料。

可塑性 是使膏体容易塑型並能保持所賦予形狀的性能。通常可塑性直接取決於粘土內所含尺寸小於一微米的極細顆粒的礦物組成及數量，在很大程度上也取決粘土—水系統性質（屬於膠体化学範圍），也取決於物料內是否有气泡存在。

細分散的耐火粘土可塑性是很大的。大部分高嶺土的可塑性都很小。然而粘土與高嶺土混合物的可塑性，當混合物內含有不多於 30—40% 洗滌過的高嶺土時，雖然比粘土的可塑性仍要小，但是與高嶺土比較却是很接近粘土的可塑性。

“可塑性數”測定法是評定可塑性的方法之一。

結合性能 加入粘土物料中的標準磨化物料的最大數量。此時形成的膏体還能用可塑成形法成型。

通常結合性能直接取決於可塑性。

空氣收縮率 由標準可塑膏体製成並乾燥至恒重的試樣，與原尺寸比較的長度收縮量，它用百分數表示。高嶺土和耐火粘土的空氣收縮率在很大範圍內波動—2—12%。空氣收縮率最高的是可塑性最大的“肥”粘土，空氣收縮率最小的是可塑性最小的，“瘠的”“含砂的”粘土和高嶺土。空氣收縮率愈大則乾燥製品要無裂紋和不變形就愈困難。

為了製訂由粘土結合劑製成的各種耐火製品的合理乾燥制度，必須知道粘土乾燥時的情況。

在乾燥初期失去水分，粘土膏体隨之收縮，因為隨着水分的