

硅 砖 的 制 造

培 訓 教 材

鋼 鐵 研 究 院 等 編

冶金工业出版社

硅砖的制造

培训教材

北京钢铁研究院

鞍山焦化耐火材料设计院

合编

太原钢铁公司耐火材料厂

长沙矿山设计研究院

冶金工业出版社

硅 砖 的 制 造

鋼鐵研究院等 編

冶金工业出版社出版 (地址: 北京市灯市口甲 45 号)

北京市书刊出版业营业許可証出字第 093 号

冶金工业出版社印刷厂印 新华書店发行

1960 年 1 月第一版

1960 年 1 月北京第一次印刷

印数 5,020 册

开本 850×1168 • 1/32 • 50,000 字 • 印张 2 $\frac{4}{32}$ •

统一書号 15062 · 2145 定价 0.25 元

本书是北京鋼鐵研究院、鞍山焦化耐火材料設計院、太原鋼鐵公司耐火材料厂和長沙矿山設計研究院合編的硅磚生產培訓班的教材。共有两个部分。第一部分講述了硅磚的制造，共有八章；第二部分講述了硅磚車間的防尘，共有四章。

本书文字通俗，淺顯易懂，具有初中以上文化程度者均能看懂。

目 录

第一部分 硅砖的制造	5
第一章 緒論	5
第二章 硅石原料	6
第三章 矿化剂及粘結剂	15
第四章 硅砖泥料的制备	18
第五章 硅砖砖坯的成型	28
第六章 硅砖砖坯的干燥	31
第七章 硅砖的烧成	35
第八章 硅砖的理化性質及外形、断面組織	44
第二部分 硅砖车间的防尘	52
第一章 緒論	52
第二章 硅砖车间的生产特点及 防止硅尘的主要措施	54
第三章 防尘措施的技术测定	63
第四章 組織措施与个人防护	65

第一部分 硅砖的制造

第一章 緒論

二氧化硅含量在 93% 以上的耐火砖称为硅砖。它是由硅岩粉碎后加入石灰、铁鳞、亚硫酸纸浆废液等材料而制成的。硅砖主要有下列三大优点：

1. 高温荷重软化点高，并且很接近它的熔点，一般多在 1620°C 以上，有的可达 1650°C 以上。这是一般粘土砖和镁砖等所达不到的。
2. 在 600°C 以上时，体积变化非常微小，亦即在 600°C 以上时的耐急冷急热性好。
3. 能容纳相当数量的石灰与氧化铁的侵蚀，而不致降低耐火度太多。

由于硅砖有上述的一些优点，多年来硅砖一直广泛地应用于平爐、电爐、酸性轉爐，加热爐、炼焦爐等，在工业上保持着很重要的地位。但是，硅砖也有其缺点：它的耐火度比較低：1690 ~ 1730°C；100 ~ 600°C 温度范围内的耐急冷急热性差。而炼钢溫度往往是接近甚至超过硅砖的耐火度。因此，硅砖在平爐、电爐上的使用寿命比較低，影响炼钢工业的发展。現在在我国已經在平爐上用镁铝砖，电爐上用高铝砖来代替硅砖。而硅砖主要是大量用于砌筑炼焦爐，另外硅砖也用于玻璃熔爐和烧成耐火砖的倒焰窑等。

1908 年以前炼焦爐是用粘土砖或半硅砖砌筑的。1908 年以后，世界各国即开始用硅砖砌筑炼焦爐。在炼焦爐上采用硅砖、粘土砖及半硅砖作比較，可看出下列各优点：

1. 在用硅砖砌成的炭化室中，煤的結焦时间几乎縮短三分

之二，因而可以提高結焦溫度，而炭化室砌砖体不致有迅速損坏的危险。

2. 在高溫下硅砖对于煤和洗煤水內經常含有各种盐类的侵蝕性抵抗性較大。

3. 硅砖在高溫下所发生的一些体积膨胀，使炭化室紧密起来，形成不透气的炭化室（粘土砖則相反，由于收縮往往使炭化室縫隙增大，造成炭化室壁的損坏和煤气的烧損）。

4. 炭化室壁和垂直火道，由于采用硅砖砌筑，消除了因过热而造成的扭曲变形現象。

根据使用条件的要求，焦爐硅砖应具有准确的尺寸（要符合图紙要求），良好的导热性，高的机械强度，低的气孔率，足够高的高温荷重軟化点和尽可能小的残存膨胀。虽然焦爐硅砖的理化指标不像平爐，电爐用硅砖所要求的那样高，但是制造上却比較困难。焦爐硅砖的特征是砖型多，尺寸大，形状复杂，外形要生严格，在技术操作上較难掌握，容易发生废品。因此必須根据焦爐硅砖的特征制訂出正确的生产技术操作規程，严格貫彻执行；并加强每一个工序的技术监督，保証生产出优質的焦爐硅砖。

第二章 硅石原料

一、二氧化硅的結晶形态

在自然界里所有的硅石原料及制成的硅砖，其主要成份均为二氧化硅。二氧化硅有八种形态，其中七种为結晶形的（有一定結晶形状），一种为非晶形的（不生成結晶）。

結晶形的： β （貝他）-石英， α （阿尔法）-石英；

γ (干瑪) - 鳞石英, β (貝他) - 鳞石英, α (阿尔法) - 鳞石英;

β (貝他) - 方石英, α (阿尔法) - 方石英。

非晶形的: 石英玻璃。

以上各种結晶形态的化学成份均是二氧化硅 (SiO_2), 但是物理性質各有不同, 而且在一定条件下可以相互轉化。其性質和相互轉化的关系是制造和使用硅砖的理論基础, 頗为重要。因此必須充分了解它和掌握它。

1. 二氧化硅各种結晶形态的性質:

β -石英: 在 $573^{\circ}C$ 以下存在, 真比重为2.65。天然的石英, 硅石, 水晶等即为 β -石英。

α -石英: 在 $573^{\circ}C$ 以上存在, 其安定存在的溫度范围为 $573 \sim 870^{\circ}C$, 真比重为2.53。-

γ -鳞石英: 在 $117^{\circ}C$ 以下存在, 真比重为2.26~2.28。

β -鳞石英: 在 $117 \sim 163^{\circ}C$ 溫度范围内存在, 真比重为2.24。

α -鳞石英: 在 $163 \sim 1470^{\circ}C$ 溫度范围内存在, 真比重为2.23。

β -方石英: 在 $180 \sim 270^{\circ}C$ 以下时存在, 真比重为2.31~2.32。

α -方石英: 在 $180 \sim 270^{\circ}C$ 以上时存在, 真比重为2.23。

石英玻璃: 在 1710° 以上存在, 但是在很快冷却的情况下常溫时也能存在, 真比重为2.20。

2. 二氧化硅結晶形态的轉化:

二氧化硅結晶形态的相互轉化是很复杂的。可以分为迟鈍型轉化和高低型轉化, 可用下面的示意图(图1)表示, 并作說明如下。

迟鈍型轉化:

在图1中水平方向的轉化为迟鈍型轉化。这种轉化是从結晶的邊緣开始, 极其緩慢地进展到結晶核心。特別是在 $870^{\circ}C$ 时,

只有在有强矿化剂（钨酸钠 Na_2WO_4 ）存在时以及 α -石英被粉碎得足够细的情况下， α -石英才转化为 α -鳞石英。

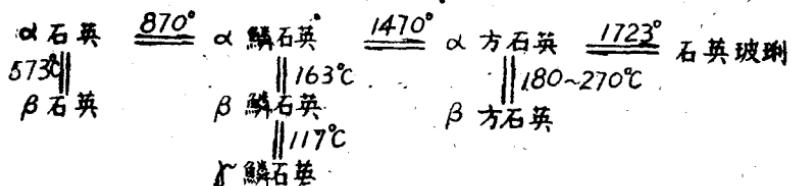


图 1

上述迟钝型转化的温度界限只是在加热时间很长，原料粉碎得很细、有强矿化剂存在的条件下才是正确的。在实际上所看到的转化作用是和上述示意图有很大出入的，而是按下列示意图（图 2）进行的。

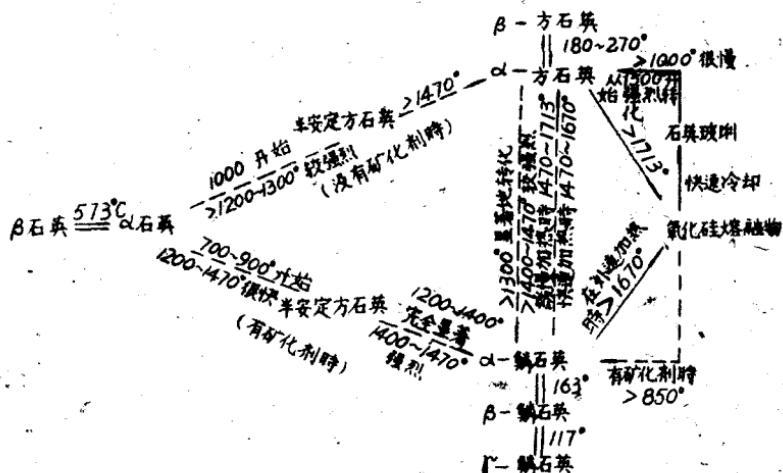


图 2

迟钝型转化的速度和程度，取决于温度的高低，温度作用的时间，颗粒的大小，显微组织（结晶的大小），矿化剂的种类和

数量。溫度高，高溫作用時間長，顆粒小，結晶小，矿化剂既強量又多，則轉化就快；反之則慢。

高低型轉化：

在圖 1 中，垂直方向的轉化為高低型轉化。這種轉化到了固定溫度就會驟然發生的，而且不是從結晶核心或邊緣開始和緩慢地進展，而是整個結晶同時驟然轉變。

無論是遲鈍型轉化或高低型轉化都伴隨着體積的變化。體積的變化直接影響到硅磚的生產和使用過程。茲將二氧化矽各結晶形態轉化時發生的體積變化值列於表 1。

表 1

	體積變化 (%)
β -石英 \rightarrow α -石英	+0.82
γ -鱗石英 \rightarrow β -鱗石英	+0.20
β -鱗石英 \rightarrow α -鱗石英	+0.20
β -方石英 \rightarrow α -方石英	+2.80
α -石英 \rightarrow α -鱗石英	+16.0
α -石英 \rightarrow α -方石英	+15.4
α -石英 \rightarrow 石英玻璃	+15.5
石英玻璃 \rightarrow α -方石英	-0.9

二、硅石的種類

製造硅磚的硅石原料主要可以分成三種：結晶性硅石、膠結性硅石和脈石英。

結晶性硅石是由石英顆粒彼此緊密接觸而組成的，石英顆粒之間幾乎沒有或只含有極少量的膠結物質。化學成份比較純，二氧化矽含量高，外觀顏色有白色，淡灰色，灰色，黑色，斷面致密，有時呈貝殼狀。石英結晶較大，肉眼可看見石英顆粒，有明顯的粒狀組織，煅燒時轉化比較緩慢。在自然界中蘊藏量很豐富，是製造硅磚的主要原料。我國遼寧省的南芬硅石，鞍山硅石，河南省的鐵門硅石均屬結晶性硅石。

膠結性硅石是由石英顆粒被大量的膠結物質（是由微小的无

定形二氧化硅以及硅酸鐵、石灰和氧化鋁所組成) 胶結而成的。胶結物質約含30~75%。化学成份沒有結晶性硅石那样純。外觀顏色有白色，淡灰色、灰色、黑色。断面致密，呈貝壳狀，沒有明显的粒狀組織，煅燒時轉化很迅速。山西五台山硅石就屬於胶結性硅石。

脉石英是火成岩，結晶很大，化学成份很純，二氧化硅含量可达99%以上，外觀顏色呈乳白色，坚硬，断面致密，呈腊状。煅燒時轉化很緩慢，膨胀性大，用以制造硅砖時比較困难，吉林省的江密峰硅石即为脉石英。

三、硅石的物理化学性質

硅石原料質量的优劣，是制造硅砖的先决条件，它关系到制造硅砖時所采用的工艺过程。硅石原料的質量應該根据它的一系列物理化学性質来决定，不能仅仅根据某一項性質來評定。例如：如果单用化学成份和耐火度来决定原料的优劣，而忽視了显微組織、煅燒性質等物理性質，并且沒有采用相应的工艺过程，在生产上将会造成很大的損失。往往有許多硅石原料，化学成份很純，耐火度也很高，如脉石英，但是并不一定是制造硅砖的理想原料，因为結晶大，膨胀性高，制成的砖坯在烧成过程中难轉化，并且容易破裂。

研究硅石原料时一般应根据下列各項物理化学性質：

1. 外觀及断面；
2. 显微組織；
3. 夹杂物；
4. 化学成份；
5. 耐火度；
6. 吸水率；
7. 煅燒性質。
1. 外觀及断面；

从硅石原料的外觀及斷面來識別其質量很為重要，因為在礦上採礦及工廠驗收原料時首先是根據硅石的外觀和斷面來鑑別的，同時也可以初步鑑定硅石是屬於結晶性的，還是膠結性的或是脈石英，以及夾雜物的種類及夾雜程度。優良的硅石原料應該是致密的，有時有貝殼狀或鱗狀的斷面，沒有明顯的層狀結構，在層與層之間沒有夾雜物，並且不帶有石灰石的外殼。硅石的外觀顏色取決於一些雜質的存在。例如，鐵質化合物賦予硅石紅褐色，而含機質的硅石則帶有灰色，黑色，淡紅色等。

將礦上運來的硅石原料，按其外觀及斷面的不同，取出典型的樣品，並分別作物理化學性質的試驗。根據試驗結果可以將取出的典型樣品作為選料時的標準樣品。

2. 夾雜物：

硅石的雜質有機械雜質和化合雜質二種。機械雜質（夾雜物）可用機械方法在某種程度上能夠除淨。例如黃土、粘土可用水沖洗掉。石灰石外殼可以用鐵錘敲掉。根據技術條件，硅石原料的機械夾雜物不得超過2~3%。化合雜質是不能用機械方法除掉的，因此化合雜質超過4%的硅石就不能使用（當然還要看耐火度）。

由矿山運來的硅石應將黃土、粘土、石灰石等夾雜物去掉。特別是帶有很厚石灰石外殼的硅石不適合製造硅磚，因為隨硅石混合硅磚的石灰石細粒，在燒成過程中變成未消化的石灰。含有未消化的石灰的硅磚，在倉庫保管時，一旦與潮濕空氣相接觸，石灰即開始消化，引起體積的劇烈膨脹，以致使硅磚毀壞。硅石上的石灰石外殼，如厚度在0.5毫米以下還可以使用，超過0.5毫米就不宜使用。硅石上夾有的石灰石外殼，常常用肉眼即可看出，但有時石灰石外殼的顏色與硅石相似，很難測定。在這種情況下，為了識別石灰石可用下列簡單方法：首先在可疑的地方洒些水，然後滴上鹽酸。鹽酸對硅石不起作用，而對石灰石則發生作用並發出嘶嘶聲音，有碳酸氣(CO_2)逸出。用此法即可識別

石灰石。

3. 显微組織：

研究硅石的显微組織（內部組織）对評定硅石的質量很重要。显微組織是要用偏光显微鏡来觀察的，它可以正确地識別硅石是胶結性的，还是結晶性的，含有那些杂质，杂质的分布情况和大致数量，石英顆粒大小和形状，轉化难易等。根据显微組織的觀察，在某种程度上可以判断硅石的煅燒性質。例如，在觀察結晶硅石的显微組織时，若发现硅石内部的石英顆粒比較小，并以鋸齒状互相間結合得很致密，顆粒大小不一，这說明这种硅石在煅燒时比較容易轉化，膨胀性小，并具有不易松散的趋向，用它可以制造出致密的，烧成时不易出裂紋的硅砖。結晶硅石含石英顆粒較大，顆粒的大小差別不大，且均为圓形。这种硅石烧成时膨胀性大，轉化慢，易松散，用它制成的硅砖气孔率高，强度差，并且容易出現烧成裂紋。所以，最好不单独使用这种硅石制砖而采用轉化較慢的硅石与其配合制砖，从而減少烧成裂紋的废品。

4. 化学成份：

硅石的化学成份一般是由下列各氧化物組成的：二氧化硅(SiO_2)、三氧化二鋁(Al_2O_3)、三氧化二鐵(Fe_2O_3)、氧化鈣(CaO)、氧化鎂(MgO)、氧化鉀(K_2O)、氧化鈉(Na_2O)、灼燒減量等。硅石的化学成份愈純，二氧化硅含量就愈高，耐火度也愈高。除二氧化硅以外的氧化物均为杂质。其中最有害的杂质是氧化鈉、氧化鉀、三氧化二鋁。

氧化鈉和氧化鉀能够显著的降低硅石的耐火度。所以，一般規定制造硅砖的硅石原料其氧化鈉氧化鉀的总量不应超过0.2~0.4%，另一方面，氧化鈉和氧化鉀促进石英的轉化作用是很强的。

三氧化二鋁不但能显著的降低硅石的耐火度，而且会显著地降低成品的高温荷重軟化点。若以氧化鈣(CaO)及三氧化二鐵(Fe_2O_3)的含量固定，其三氧化二鋁(Al_2O_3)含量为2%，則荷重軟化点要降低 125°C ；若为6%，則要降低 275°C 。

氧化鈣 (CaO) 、氧化鎂 (MgO) 、三氧化二鐵 (Fe_2O_3) 等杂质对硅石質量的影响不像 Na_2O , K_2O , Al_2O_3 那样大，只要分布均匀，含量不很高，在某种意义上來說对制造硅砖是有利的，因为对硅石的耐火度影响較小，另外能促进石英結晶的轉化，況且我們在制造硅砖时还需要加 CaO 及 Fe_2O_3 。

5. 耐火度：

能够用来制造硅砖的硅石原料，其耐火度不得低于 1710°C 。特等优質的硅石耐火度可高达 1750°C 以上。例如；河南省鐵門硅石的耐火度高达 $1750\sim 1770^{\circ}\text{C}$ 。硅石的耐火度超过其熔融溫度是由于硅石熔成液体，其粘度很高的緣故。

6. 吸水率：

硅石吸水率的大小，可表示它的致密程度。吸水率是評定硅石質量的重要指标。硅石的吸水率愈高，则其質量愈差。硅石吸水率高对制造硅砖的不利影响，主要有三个方面：

(1) 硅砖配料中一般只能加入 $2\sim 2.5\%$ 石灰。加入石灰的目的是使其包围在硅石顆粒的表面，使各硅石顆粒結合成一整体，促进石英的轉化和砖坯的烧結。假如是吸水率很高的硅石，即孔隙很多，会吸收大量的石灰。这样，为了把硅石顆粒結合的 $2\sim 2.5\%$ 石灰就会不足，然而又不能再多加石灰，因为过多的加入石灰会降低硅砖的耐火度。

(2) 吸水率高的硅石比較疏松，在粉碎及混炼时会产生过多的細粉，不能保証泥料有正确的顆粒組成，严重的影响硅砖質量。

(3) 用吸水率高的硅石制成的硅砖，其气孔率一定高，不能用它制造質量高的硅砖。

优良的硅石，其吸水率在 1.5% 以下。吸水率超过 4% 的硅石不宜使用。

7. 煅燒性質：

了解硅石的煅燒性質是評定硅石質量的重要方法之一。优良的硅石經高溫(1450°C 以上)煅燒后不致发生碎裂，离散和严重

的龟裂現象（允許有个别的大裂紋），其吸水率不超过3~4%，并且沒有熔洞。硅石經煅烧后，顏色会变浅，甚至变为白色。这种顏色的变化沒有什么意义，因为硅石的顏色主要是含有的有机物所賦于的，煅烧后有机物被烧掉，即失去顏色。

硅石經過煅烧后，真比重会降低。这表明石英結晶的轉化。真比重降低的多少即表明石英結晶轉化的程度。按照苏联 T.B. 庫柯列夫教授的意見，把硅石煅烧至測溫錐 146 号弯倒，并保溫一小时，然后測定其真比重，根据真比重的大小，把硅石分成四类，如表 2 所示。

表 2

硅石名称	煅烧至測溫錐 146 号弯倒，并保証 1 小时的真比重
I 快速轉化硅石	2.40 以下
II 中速轉化硅石	2.40~2.45
III 慢速轉化硅石	2.45~2.50
IV 特慢轉化硅石	2.50 以上

第 I、III、IV 类硅石，如其它条件符合要求，可以制出質量优良的硅砖。第 I 类硅石由于煅烧时轉化太快，用这种硅石制砖时，烧成过程中易产生裂紋。一般不单独使用它，除非在烧成过程中虽轉化快，但并不松散的硅石方可单独使用，例如山西五台山硅石。

四、硅石的技术条件

表 3

等級	化 學 成 份, %			耐火度 °C	吸水率 %
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO		
特 等	>98	<0.5	<0.5	>1750	<3.0
I 等	>97	<1.3	<1.0	>1730	<4.0
II 等	>96	<2.0	<1.2	>1710	<4.0

注：硅石块度不大于 300 毫米，其中<25 毫米的硅石块不得大于 5 %，

第三章 矿化剂及粘结剂

一、矿化剂的作用及选择

能够加速石英结晶在煅烧过程中的转化作用的物质称为矿化剂。制造硅砖时，在配料中加入矿化剂的作用就是使石英结晶更快地转化为鳞石英和方石英，从而可以降低烧成温度或缩短烧成时间。另外，由于矿化剂在烧成过程中与二氧化硅起作用，生成一定数量的液体。此液体一方面能减轻由于石英转变的体积膨胀所发生的应力，起着弹性作用，减轻了砖坯开裂的趋向；另一方面充填于裂纹中以及颗粒间的间隙内，使砖成为整体，起结合作用，增加了砖的强度。

矿化剂对于硅砖的制造起着有益的作用，几乎是制造硅砖所不可缺少的。但也有其缺点：即加入矿化剂能够降低硅砖的耐火度。因此，矿化剂的选择具有很重要的意义。理想的矿化剂应该是既能促进石英结晶的转化和砖坯的烧结，又对硅砖耐火度的影响较小，而且比较经济，容易取得。

兹将各种矿化剂对石英转化的影响列于表 4。

表 4

矿化剂	在1300°C下加热1小时 石英真比重的变化	石英转化 %
不加矿化剂	2.625	—
CaO (氧化钙)	2.585	12
BaO (氧化钡)	2.605	6
Cr ₂ O ₃ (氧化铬)	2.605	6
Fe ₂ O ₃ (三氧化二铁)	2.550	23
FeO (氧化亚铁)	2.530	29
Al ₂ O ₃ (三氧化二铝)	2.615	3
Na ₂ SiO ₃ (硅酸钠)	2.390	72
Na ₂ CO ₃ (碳酸钠)	2.350	85
K ₂ CO ₃ (碳酸钾)	2.325	92

从表4可以看出，促进石英轉化最强烈的矿化剂是 Na_2SiO_3 ， Na_2CO_3 ， K_2CO_3 。但是，实际上不采用这些矿化剂，因为它們对硅石耐火度影响最大，少量的加入即能显著的降低硅砖的耐火度。另外，这三种物質均能溶解于水，在成型及干燥过程中，由于毛細管的作用，会从砖坯中心部份向表面扩散，密集于砖坯表面部份。这样中心部份矿化剂較少，轉化較慢；表面部份矿化剂較多，轉化較快，由此会产生应力，引起砖坯組織的破坏和开裂。另外，从經濟觀点上来講，采用硅酸鈉(Na_2SiO_3)，碳酸鈉(Na_2CO_3)，碳酸鉀(K_2CO_3)作矿化剂也是不經濟的。因此，虽然能够强烈的促进石英結晶的轉化，在实际生产上是不采用的。最好和最經濟的矿化剂是 FeO （氧化亚鐵）和 Fe_2O_3 （三氧化二鐵），其次是 CaO （氧化鈣），最坏的是三氧化二鋁。所以，生产上广泛采用氧化鐵和石灰作矿化剂。

氧化鈣和氧化鐵除能較好地促进石英結晶的轉化和最經濟外，尙有很多优点，現分別叙述如下：

- 氧化鈣： 1. 不溶于水（遇水后生成的氢氧化鈣 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ，是不溶于水的）。
2. 氧化鈣的加入往往是調成石灰乳加入的。石灰乳有粘性，能够使松散的硅砖配料粘結在一起，产生一定的塑性，以利砖坯的成型和增加砖坯的强度。
3. 对硅砖耐火度的影响較小。
4. 減少砖坯在烧成过程中的膨胀及开裂倾向，促进砖坯的烧結。

- 氧化鐵： 1. 不溶于水。
2. 对硅砖耐火度的影响較小。
3. 減少砖坯的烧成膨胀及烧成开裂。
4. 有利于鳞石英的生成，促进砖坯的烧結。
5. 降低成品的气孔率与提高耐压强度。