

耐火材料 科技进展

李庭寿
孙险峰 编
张用宾

冶金工业出版社

WALING

CAILIAO

KEJI

JINZHAN



76 175

耐火材料科技进展

李庭寿 孙险峰 张用宾 编

北 京

冶金工业出版社

1 9 9 7

耐火材料科技進展

翁宇慶

九六年九月十八日

编者的话

在国家计委支持下，耐火材料首次作为一个独立项目被列入了国家“八五”重点科技攻关计划，项目名称定为“优质耐火材料生产技术研究”。为调动全行业力量，打破部门框框，项目由冶金工业部牵头，国家建材局、中国轻工总会参加共同组织实施，并成立以中国科学院院士钟香崇教授为顾问、耐火材料专家严行健、王泽田教授为组长的攻关专家组，负责从立项论证到攻关任务实施过程中的检查协调和最后的鉴定验收等。经过全行业科技人员五年来的攻关和成果的转化推广，比较圆满地完成了“八五”攻关任务，项目于1995年底顺利通过了国家验收。

五年来，以解决国民经济急需的耐火材料品种质量为目标，围绕着耐火材料工业落后的两个主要薄弱环节，即原料不精和工艺装备落后，展开了系统化攻关。在优质耐火原料的开发利用与合成技术研究，耐火材料工业用先进设备的研制与国产化，冶金用耐火材料品种配套及应用技术研究，建材、轻工、电子等窑炉用耐火材料品种配套及应用技术研究等方面进行了不懈努力。现在已使原料不精和工艺装备落后这两个薄弱环节得到很大改观，建成了各种天然原料精料和合成原料生产线15条，研制出先进设备样机11（台）套，推广了90多（台）套。国民经济所急需的一些关键品种实现了国产化，部分产品达到了国际上90年代的先进水平。通过技改、基建和五年来的科技攻关，使我国耐火材料工业的整体水平与国际上的差距大大缩短，达到国际80年代水平。

“八五”耐火材料科技攻关，硕果累累。为了进一步推动攻关成果向现实生产力的转化，继续做好国家“九五”重点科技攻关项目“特种耐火材料制品开发”的研究工作，因此特将“八五”耐火材料科技攻关的主要成果汇编成书，同时选入部分综合性论文，并请冶金工业部副部长翁宇庆教授题词。攻关专家组的王泽田、何

志均、张宗泰、陈作夫、王乃荣、张文杰、周景顺等为本书的编辑出版做了大量工作。

本书分为综合、原料、装备、制品篇，计有论文 60 篇，基本反映了耐火材料国家“八五”重点科技攻关及相关技术所取得的成绩。

李庭寿（冶金工业部科技司）

孙险峰（冶金工业部建筑研究总院）

张用宾（中国建筑材料科学院）

目 录

第一篇 综 合

中国耐火材料工业现状与发展	1
“八五”国家重点科技攻关项目“优质耐火材料生产技术研究”执行情况	13
高铝耐火原料生产新技术及钢铁冶炼新技术用耐火材料	23
连铸用耐火材料的技术发展	43
“八五”攻关推动建材工业耐火材料的技术进步	54
“八五”耐材攻关是实现日用玻璃工业窑炉技术进步的关键	62
我国玻璃工业用耐火材料的进展与问题	65
“八五”期间陶瓷窑用耐火材料的新进展	72

第二篇 原 料

耐火材料用铝矾土的选矿提纯	83
铝矾土原料模拟预均化工艺研究	90
环缝磨的微粉碎研究	107
优质 α - Al_2O_3 微粉制备技术的研究	114
用高铝矾土直接电熔制取 $\text{Al}_2\text{O}_3 \geq 98.5\%$ 刚玉的研究	117
优质镁钙砂的研究	123
锆刚玉莫来石熟料合成技术	136
锆英石脱硅精化技术	141
钛酸铝合成技术的研究	150
电熔法板状刚玉的组成和结构特点及其合理使用	153
红柱石矿选矿研究	159

第三篇 装 备

10000kN 抽真空摩擦压砖机研制与应用	171
7500kN 油压摩擦复合式压砖机的研制	179
高速混合机(容积 600L)的研制	183
SJH-28- I 型混练机的研制	187
气流磨的研制	191
立式真空油浸设备的研制	197
HL-200 混练机的研制	204
2.8m ² 流动干燥床的研制	209
熔铸耐火制品退火设备的研制	215
熔铸耐火材料精加工设备的研制	221
CBJ-600L 履带式全液压拆包机的研制	228
三相交流铁磁分离器	232

第四篇 制 品

大板坯连铸机用浸入式水口攻关	237
国产浸入式水口和长水口的使用和提高	247
大型连铸盛钢桶用富铝尖晶石碳砖的研制与应用	258
大型连铸盛钢桶用优质铝镁碳砖的研制	267
连铸盛钢桶综合筑衬技术的研究和应用	279
中间罐净化钢液用陶瓷过滤器	283
超高功率电炉用耐火材料关键品种的研究开发	288
宝钢复吹转炉用供气元件的研究	292
适用于 CO ₂ 气源供气元件的研究	308
炉外精炼用刚玉-尖晶石浇注料的研制与应用	314
RH 插入管用优质镁铬砖的开发	327
盛钢桶用轻重质复合保温砖的研究与开发	336
RH-OB 炉用喷补料的开发	345
盛钢桶精炼炉用轻烧油浸镁钙碳砖的开发	352

建材窑炉用耐火材料“八五”攻关成果斐然·····	365
熔铸 α - β - Al_2O_3 流槽砖制造工艺的研究 ·····	374
耐火隔热碱性复合砖的研制与开发·····	385
水泥窑用低铬优质镁铬砖的研制·····	394
优质镁橄榄石砖的研制·····	408
玻璃窑池底用系列不定形耐火材料的研制·····	421
优质莫来石—钛酸铝窑具的研制·····	433
水泥窑用烧结白云石砖的研制·····	443
玻璃熔窑新型节能蜂窝状高级硅砖的研究与应用·····	454
玻璃熔窑池底铺面烧结 AZS 砖的研究及开发 ·····	464
含氧化锆 65% 机压锆英石砖的研制 ·····	472
超轻型硅酸钙保温材料的研究·····	476
高性能堇青石—莫来石棚板的研制·····	487
大型日用玻璃窑炉耐火材料关键品种研究·····	502
节能型耐火材料在日用陶瓷窑的应用开发研究·····	511

第一篇 综 合

中国耐火材料工业现状与发展

钟香崇

(洛阳耐火材料研究院)

王泽田 李庭寿

(冶金工业部科技司)

1 40 余年的发展历程

(1) 耐火材料是为高温技术服务的重要基础材料，与钢铁工业的关系尤为密切。有时它的质量品种对高温技术发展起着关键作用。建国以来 40 余年耐火材料工业的发展历程就是质量品种的发展历程。

建国初期，高温工业恢复生产，都有耐火材料问题。当时钢铁冶炼的几个主要矛盾，如平炉短命，高炉烧穿，塞棒漏钢等都与耐火材料低劣有关，急需解决平炉硅砖、高炉粘土砖和塞头水口砖的质量问题。当时耐火材料工业很落后，寥寥无几的耐火材料厂（车间）大都是作坊式生产，除了少量破粉碎设备外，几乎全是手工作业——手工成型、干燥坑和倒焰窑。在这种落后条件下，选用当地原料，改进工艺，强化操作，使这些关键产品的质量基本达到当时苏联标准，保证了冶炼需要。例如鞍钢大型平炉炉顶硅砖的传用寿命从 1950 年的 40 余炉提高到 1954 年的 183 炉；中小型平炉硅砖炉顶寿命亦从原来的 100 余炉提高到 250~300 炉。高炉烧穿和塞棒漏钢问题亦相应地得到解决。通过系统总结技术经验，制订技术标准（草案）和技术操作规程，为这些高质量产品的生产打下稳固基础，同时还带动了整个粘土砖和硅砖

质量及技术水平的提高。值得注意的是在鞍钢耐火厂采用江密峰脉石英(SiO_2 99%以上)制成质量很好的硅砖。这在技术上有创造性的;它冲破了过去文献认为脉石英由于结晶大、不宜制造硅砖的观点。

(2) 从 1953 年到 1966 年这十几年期间,我国耐火材料工业从原来残缺不全的落后状态,逐步改变并发展成为一个具有一定规模和技术水平的专业部门。

在这期间,有重点、有步骤地组织旧厂改造和新厂建设。除了扩大生产能力、合理布局之外,更主要是改善劳动条件(防尘、安全和机械化),提高装备水平——增添了一批先进装备(如高压压砖机、隧道窑、回转窑等)。质量有较大的提高;制订、颁布了整套耐火材料技术标准并认真贯彻执行。品种有较快的增长;先后研究开发了高铝砖、镁铝砖、焦炉硅砖、碳砖、碳化硅砖、电熔莫来石砖、耐火混凝土和不烧砖等,在高温窑炉使用,取得很好效果。

这个期间最突出的科技成就是根据我国资源特点,有创造性地研究开发了有自己特色的镁铝砖和高铝砖系列产品,并较快地转化为生产力,推广使用,取得卓著的使用效果,有的达到、超过当时国际水平。例如根据我国有丰富的菱镁矿和高铝矾土,但缺少铬铁矿的情况,研究开发了镁铝砖代替国外传统使用的镁铬砖,用于平炉炉顶,其使用寿命进入当时世界先进行列(大型平炉:500 炉以上,中小型平炉:1000 炉以上)。到 60 年代初,全国平炉炉顶都采用镁铝砖,为平炉强化冶炼提供极有利的条件,对当时提高钢的生产水平起了关键作用。又如利用我国丰富的高铝矾土研究开发了各级高铝砖的产品系列,在电炉炉顶、平炉水套、高炉炉衬、钢包内衬、塞头水口、水泥回转窑、高温隧道窑逐步推广使用,都取得较好的效果。特别是电炉炉顶使用 I 等高铝砖,使用寿命达到并超过当时世界先进水平,在国际上居领先地位,炉顶寿命最高纪录为 855 炉。到 50 年代末,全国电炉炉顶都采用 I 等高铝砖。上述成果不仅为强化高温技术提供有力保证,而且为

发展我国高级耐火材料开拓了新途径。

(3)十年动乱拉大了原来已缩短的与国外技术水平的差距。70年代末进入改革开放新时期,耐火材料工业又面对质量、品种、工艺、装备落后的严峻现实;尤其是在引进国外先进的冶金、建材、石化等行业的先进技术和装备之后,这个矛盾更加突出尖锐。国家采取了两项有力措施:1)引进了若干条重要产品的生产线(如高纯镁砂、高强度镁碳砖、铝碳滑板、铝碳/锆碳浸入式水口等),还引进了一些关键技术装备;2)有重点地组织了三个五年计划的耐火材料科技攻关,尤其是“八五攻关”,耐火材料作为一个重点项目,由冶金、建材和轻工三个部门联合攻关,以原料和装备为重点,相应解决急需的关键制品。

2 改革开放以来的显著成就

改革开放15年以来,我国钢铁工业持续健康、快速地发展着。粗钢年产量从1980年的3700万t增长到1994年的9153万t,跃居世界第二。与此同时,积极采用冶炼新技术如大型高炉,复吹氧气转炉,超高功率电炉,铁水预处理,炉外精炼和连续铸锭等,连铸钢的比例上升也较快,已由1980年的6.7%上升到1994年的40%。

有色金属、水泥和玻璃工业等有相似的趋势,它们是耐火材料的重要消耗部门。1994年10种有色金属的产量为375.2万t,比前一年增长7.5%;水泥产量为4.05亿t,比前一年增长10.1%。

在这种形势推动下,近15年来我国耐火材料工业有了显著发展,尤其在质量、品种方面。耐火材料年生产能力近千万吨,现在大型现代化钢铁厂和水泥厂所用的耐火材料已有95%以上采用国内产品。存在的主要问题是产品质量不够稳定、可靠,优质高效新产品不足,以致使用寿命低、消耗高。因此,我国耐火材料技术发展的基本方向应当是:立足于我国原料资源特点,全面提高质量,重点开发优质高效新产品,以提高使用效果,降低使

用消耗，适应高温技术发展的多层次需要。

2.1 近年来开发优质高效制品的主要成就例举

2.1.1 镁碳砖

充分利用有丰富菱镁矿和鳞片状石墨的资源优势，在镁碳砖的科研、生产和应用上有了空前蓬勃的发展。全国镁碳砖生产能力基本能满足国内需要，且开始有少量出口。研制和生产的不同品位和性能的系列产品，已在全国氧气转炉炉衬和电炉炉墙全面推广使用；还用于一些精炼炉和钢包的渣线部位。表1示以高强度镁碳砖的理化性能。

表1 镁碳砖的理化性能

性 能		MgO-C 砖					MgO-C MHP	
		A	B	C	D	E	F	G
化学组成/%	MgO	72~78	78~79	84~85	>75	74~76	≥74	79.95
	C	17~20	13~17	11~12	14~18	14~16	≥17	16.10
体积密度/g·cm ⁻³		2.87~ 3.04	2.88~ 2.95	3.03~ 3.05	>2.90	2.9	2.95	2.95~ 3.05
显气孔率/%		1.9~ 3.7	1~2	2	1~3	3~4	0.2	2~3
常温强度/MPa		28~45	34~44	53~54	>26	40~45	51.4	35.6~ 41.0
高温抗折强度 (1400℃)/MPa			12.5~ 14.5	15.6~ 16.5	>13	11~14	13.2	11.5~ 14.6

优质镁碳砖在宝钢、鞍钢和武钢的氧化转炉使用（转炉公称容量分别为300t，180t和80t）平均寿命在2500炉以上，最高炉龄在宝钢为4018炉，在武钢为3598炉，在鞍钢为3327炉。这种镁碳砖用于复吹氧气转炉的炉底多孔供气元件，在宝钢300t转炉的平均使用寿命在2000炉以上，最高达3247炉；在鞍钢180t转炉（底吹CO₂气），使用寿命在1500炉以上，这种镁碳砖用于50

~150t 超高功率电炉炉墙（配合水冷却），平均寿命超过 200 炉。在抚钢的 50tUHP 电炉平均寿命达 299 炉，最高 573 炉。

2.1.2 铝碳质和铝锆碳质功能材料

近年来，我国滑板材质已从高铝质和刚玉质演变到铝碳质和铝锆碳质，浸入式水口材质从熔融石英演变到铝碳质和铝碳/锆碳复合。这项成就为加速连铸发展做出了重要贡献。现在我国连铸钢包已普遍采用铝碳滑板，有的重点厂还在钢包和中间包使用铝锆碳滑板，效果很好。如铝锆碳质滑板，在宝钢大型钢包的使用次数为 3~5 炉次；在中间包的使用次数可达 5~10 炉次。表 2 为铝碳和铝锆碳滑板的理化指标。

表 2 铝碳质和铝锆碳质滑板的理化指标

性 能		Al ₂ O ₃ -CB	Al ₂ O ₃ -Zr ₂ O ₂ -C
化学成分/%	Al ₂ O ₃	70~75	70~75
	ZrO ₂		7~10
	C	12~15	5~10
体积密度/g·cm ⁻³		2.8~3.0	3.06~3.18
显气孔率/%		7.5~9.0	6~9
常温强度/MPa		130~200	150~230
高温抗折强度（1400℃）/MPa		11~14	13~16

表 3 为铝碳长水口（保护套管）和铝碳/锆碳复合浸入式水口的理化指标。表中所示的铝碳长水口具有优良的抗热震性，不需预烘烤即可直接使用；曾在某特钢厂连续使用 6 炉次（5h 以上）。表中 A 号浸入式水口，主体为铝碳材质，渣线部位为复合的锆碳材质，并带有吹氩狭缝通道，在宝钢使用，可连浇 8 炉，侵蚀速率约 0.045mm/min。

表 3 铝碳长水口和铝碳/锆碳浸入式水口理化指标

性 能		Al ₂ O ₃ -C 长水口	Al ₂ O ₃ -C/ZrO ₂ -C 浸入式水口			
			A · Al ₂ O ₃ -C A · ZrO ₂ -C		B · Al ₂ O ₃ -C B · ZrO ₂ -C	
化学组成/%	Al ₂ O ₃	44	65.82		60~70	
	ZrO ₂			71.3		60~70
	C	30				
	C+SiC		28.92	16.62		
体积密度/g · cm ⁻³		2.6			2.54	3.25
显气孔率/%		11	11.2	12.90	14	17
常温强度/MPa		24	24.3	31.9	28.4	30.6
高温抗折强度/MPa		6.4	8.02	7.37	6.8	6.47
热膨胀度 (0~1000℃) /%			0.32	0.44	0.38	0.40
抗热震性 (1100℃, 水冷) /次			>4		>5	>5

2.1.3 Al₂O₃-MgO-C 和 Al₂O₃-尖晶石-C 盛钢桶砖

在解决连铸盛钢桶用的优质耐火材料问题, 我们立足于我国丰富的高铝矾土、菱镁矿和鳞片状石墨, 研究开发铝镁碳砖和高铝-尖晶石碳砖; 它们具有较高的抗渣蚀性能和抗热震性能并保持良好的结构稳定性。理化性能示于表 4。这里的尖晶石是由优质矾土和轻烧镁砂合成的矾土基尖晶石。

表 4 Al₂O₃-MgO-C 砖和 Al₂O₃-尖晶石-碳砖的理化性能

性 能		Al ₂ O ₃ -MgO-C 砖			Al ₂ O ₃ -尖晶石-C 砖		
		A	B	C	D	E	F
化学组成/%	Al ₂ O ₃	61.28~ 62.28	74	65.2	59.97	74	59.1
	MgO	13.22~ 13.34	8~10	10.72	16.59	8~10	19.3
	C	9.78	5~8	9.93	6.67	5~9	

续表 4

性 能	Al ₂ O ₃ -MgO-C 砖			Al ₂ O ₃ -尖晶石-C 砖		
	A	B	C	D	E	F
体积密度/g·cm ⁻³	2.81~ 2.84	3.14	2.90	2.69	3.09	2.69
显气孔率/%	6.7~ 8.7	4	6~10	1.2	3	8.1
常温强度/MPa	48~65	94	66.4~ 114.1	46.8	92.2	74
荷重软化温度 (0.2MPa) /℃	1620	>1700	>1700		>1700	1510
高温抗折强度 (1400℃×1h)/MPa		7.1			7.8	
加热线变化 (1600℃×3h) /%		+2.1		+0.71	+1.5	+0.17

Al₂O₃-MgO-C 砖在宝钢 300t 盛钢桶使用 (渣线砌以 MgO-C 砖), 盛钢桶寿命在 80 炉以上, 最高 128 炉; 在鞍钢 180t 转炉盛钢桶使用 (渣线亦砌 MgO-C 砖), 平均盛钢桶寿命为 64 炉, 最高 75 炉。Al₂O₃-尖晶石-C 砖的使用试验结果显示着它的发展前景; 在首钢 90t 盛钢桶试用 (渣线砌 MgO-C 砖), 比原用铝镁不烧砖盛钢桶寿命提高近一倍, 达到 40~50 炉; 在鞍钢 200t 盛钢桶试用, (渣线亦砌 MgO-C 砖), 平均盛钢桶寿命为 73 炉, 最高 82 炉, 比使用 Al₂O₃-MgO-C 砖时有所提高。它的性能特征是抗炉渣渗透性能较强, 且有较好的抗热震性和适当少量的重烧膨胀; 在使用过程中, 基本上没出现结构剥落式掉片现象。

2.1.4 低蠕变高铝砖和抗热震铝锆砖

低蠕变高铝砖和抗热震铝锆砖是以我国原料特点为基础, 研究开发出来的有自己特色的产品, 现已推广使用。

表 5 为低蠕变高铝砖系列产品的理化性能。图 1 为 B (1500) 试样和 C (1450) 试样的典型蠕变曲线; 表明在稳定蠕变时期, 20~50h 之间, 蠕变量小于 0.2%。

表 5 低蠕变高铝砖的理化性能

试样	化学组成 /%		体积 密度 /g·cm ⁻³	显气 孔率 /%	常温 强度 /MPa	荷重软 化温度 (0.2MPa) /℃	蠕变指标 (0.2MPa, 50h)	
	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃					试验温度 /℃	变形量 /%
A(1550)	82.20	0.82	2.90	16	105	>1700	1550	-0.065
B(1500)	81.80	0.45	2.92	15	137	>1700	1500	-0.243
C(1450)	78.58	1.22	2.78	17	124	>1700	1450	-0.515
D(1400)	74.24	1.10	2.72	21	118	1640	1400	-0.463
E(1350)	74.34	1.76	2.82	19	77	1620	1350	-0.562
F(1250)	57.72	1.05	2.48	20	79	1590	1250	-0.434

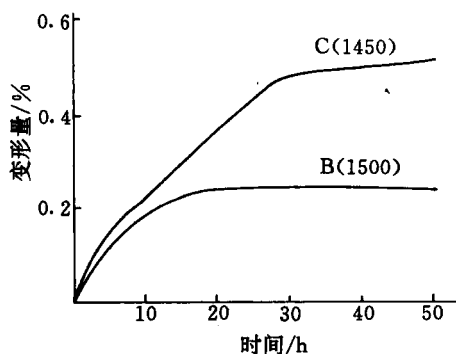


图 1 矾土基低蠕变高铝砖的蠕变曲线

这些砖是以优质高铝矾土熟料为基料，加入适量硅线石系矿物或石英与 Al₂O₃ 粉。引入硅线石系矿物或石英会导致形成更多的莫来石以及更好的交错网络结构，同时还会降低玻璃相含量，提高玻璃粘度；从而有效地改善材料的抗蠕变性能。这种砖已在炼铁厂的热风炉推广使用。

在优质高铝矾土熟料里，引入适量的锆英石，研究开发了抗

热震性铝锆砖，已在水泥回转窑推广使用，这种砖经 10 次以上抗热震试验（快速加热到 1100℃，水冷）后，除了有一些轻微的表面裂纹外，砖体仍保持良好；而一般高铝砖热震试验 3 次循环后，即观察到大裂纹，5~8 次后即破裂成为几块。

2.1.5 高效不定形（耐火）材料

近年来我国不定形耐火材料有较快的发展，到 1994 年约占它总产量的 16%。发展特点为：（1）应用范围从中、低温部位为主演变到以高温领域为主，而且不少是在复杂、严峻条件下使用；（2）在品种方面主要发展优质浇注料（低水泥、超低水泥和无水泥浇注料以及自流料等），其次是喷补料和涂料；（3）集料和颗粒料主要采用优质天然原料以及以它为基础的精选料和合成料。例如：

1) 在大中型高炉出铁沟推广使用 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC-C}$ 浇注料，一次通铁量可达 5~10 万 t；做为集料，采用各种电熔刚玉（白刚玉、致密刚玉、矾土基刚玉、棕刚玉等）。宝钢 4063m³ 大高炉的铁沟料主要选用致密刚玉（ $\text{Al}_2\text{O}_3 > 98\%$ ，气孔率低于 4%）为集料，一次通铁量为 5~7 万 t。首钢 2536m³ 高炉的铁沟料主要用矾土基刚玉（ TiO_2 和 Fe_2O_3 含量略高），一次通铁量达 9~10 万 t。

2) 最近研究开发的矾土基高铝-尖晶石浇注料是以优质高铝矾土熟料为粗颗粒，以矾土基尖晶石为中、细颗粒组成的（性能见表 6）。它在 30~70t 连铸钢包试用，取得包龄成倍提高的显著效果。例如在合肥的 30t 连铸钢包（出钢温度约 1710℃），包龄增加 1.6 倍，平均达 114 炉，最高 132 次。

表 6 高铝-尖晶石浇注料理化性能

性 能	化学组成/%		体积密度 /g · cm ⁻³	抗折强度 /MPa	耐压强度 /MPa	加热线变 化/%
	Al_2O_3	MgO				
110℃×16h	73.2	11.3	2.95	10.5	60.3	-0.08
1550℃×3h			2.28	15.2	82.7	+0.95

3) 研究开发了高炉内衬热态维修用的热态喷补料和硬质压入