

美国钢铁厂用
耐火材料与燃料
——八十年代新技术



冶金部情报标准研究总所

美国钢铁厂用耐火材料与燃料 一八十年代新技术

W·T·兰克福特等著
储岩 李世杰 等编译

冶金部情报标准研究所

译 者 的 话

本书是根据美国钢铁工程师协会出版的中有关书籍編译而成的。全书分两大篇，第一篇钢铁厂用耐火材料，包括耐火材料分类、生产、性能与使用条件、高温反应、试验方法、以及在各种冶金炉上的应用等六章；第二篇钢铁厂用燃料，包括燃料、燃烧和热流，固体燃料及其应用，液体燃料及其应用，气体燃料及其应用，以及节能的有效措施等五章。总结了八十年代美国各钢铁公司实际使用耐火材料和燃料的经验、高技术和专利在耐火材料和燃烧方面的应用以及钢铁厂节省能源的有效措施和效果，是一本反映八十年代美国钢铁厂新技术水平的好书。内容充实，技术实用，对我国钢铁厂如何使用耐火材料、提高窑炉使用寿命以及如何节能、解决能源短缺问题，耐火材料厂如何改进耐火材料生产工艺、提高质量和经济效益以及为大用户钢铁工业做好现场服务，以及煤炭和石油化工部门如何降低生产成本、创造经济效益，都具有较大参考价值。同时可供钢铁工业、耐火材料工业、煤炭工业、石油工业、化学工业以及大专院校的工程技术人员、科研设计人员和技术工人参阅。

本书原版是美国冶金专家E. L. 许雷尔（美国钢铁公司冶金工程师）、G. E. 謝尔貝（美国阿姆科钢铁公司材料研究管理经理）和H. M. 科博惠贈的。能出版与广大读者见面首先得感谢山东第二耐火材料厂的大力支持。参加本书译校工作的有儲岩黃梅瑛、李世杰、陈金宝和院允翔等。

译 者

一九八九年五月

目 录

第一篇	钢铁厂用耐火材料	1
第一章	耐火材料的分类	1
第一节	镁质或镁钙质类	2
第二节	镁铬质类	3
第三节	硅质类	4
第四节	粘土质类	4
第五节	高铝质类	5
第六节	碳质类	6
第二章	耐火材料的生产	7
第一节	原料	9
第二节	生产工艺	9
第三节	成品	13
第三章	耐火材料的性能与使用条件	14
第一节	化学成分	15
第二节	耐火度	21
第三节	耐热震性	28
第四节	强度	30
第五节	耐磨性	39
第六节	热膨胀性	40
第七节	热传导性	43
第四章	高温反应	50
第五章	试验方法	67
第一节	物理试验	67
第二节	模拟使用条件的试验	68
第三节	使用的研究	75
第六章	耐火材料的应用	79

第一节	高炉用耐火材料·····	79
第二节	碱性氧气转炉用耐火材料·····	91
第三节	碱性电炉用耐火材料·····	103
第四节	钢水处理用耐火材料·····	109
第五节	中间包用耐火材料·····	115
第六节	均热炉和加热炉用耐火材料·····	125
第二篇	钢铁厂用燃烧·····	134
第一章	燃料、燃烧和热流·····	134
第一节	燃料分类·····	134
第二节	燃烧原理·····	138
第三节	热流·····	161
第二章	固体燃料及其应用·····	166
第一节	煤的开采·····	176
第二节	选煤·····	182
第三节	煤的碳化·····	186
第四节	固体燃料的燃烧·····	186
第三章	液体燃料及其应用·····	191
第一节	石油的成因、成份和分布·····	192
第二节	燃油的分类·····	196
第三节	液体燃料的性质和技术条件·····	197
第四节	液体燃料的燃烧·····	203
第五节	液体燃料烧咀·····	204
第四章	气体燃料及其应用·····	205
第一节	天然气·····	207
第二节	人造燃气·····	209
第三节	副产气体燃料·····	212
第四节	气体燃料在钢铁工业中的应用·····	215

第五节	气体燃料的燃烧.....	812
第五章	节能的有效措施.....	221

第一篇 钢铁厂用耐火材料

第一章 耐火材料的分类

耐火材料是钢铁工业使用的主要材料。它主要用于炼铁高炉和炼钢炉的内衬、装运熔融金属和渣的容器、钢材轧制用加热的窑炉、热气管道或烟囱。因此，冒险地简单讲，耐火材料可以被认为是承受 260°C 至 1760°C 的建筑材料。

耐火材料价格昂贵，但是又确不可少，任何损坏都会导致停产检修设备，有时甚至影响产品质量。使用什么类型的耐火材料也会影响能耗和产品质量。因此，如何获得最适宜于每种用途的耐火材料是非常重要的问题。考虑这个问题时，首先得考虑经济效益，因此对于某种用途来说，最适宜的耐火材料不一定是使用寿命最长的，而是在开始安装成本和使用性能之间能达到最佳平衡的那种耐火材料。这种平衡从来不是固定不变的，而总是随着耐火材料新工艺或者新品种的出现而变动的。历史证明，耐火材料的发展主要是由于持久探索先进冶金工艺的压力的推动，反过来，迅速解决不断反复出现的耐火材料问题，又是加速钢铁工业进步的一大因素。本章的目的就在于讨论包括这个问题在内的一些因素，并提供帮助解决的办法。

耐火材料的分类方法很多，但是没有一种方法能完全满意。从化学观点看，耐火材料通常分为三类，即酸性、碱性和中性。理论上，酸性耐火材料不应用在直接接触碱性渣、气体或烟气的地方，而碱性耐火材料最好用在碱性化学环境中。实际上，由于种种原因，这些规律不断地被打破。因此，历史悠久的化学分类法基本上是学究式的，对实际应用没有一点指导价值。另外，是否有真正中性耐火材料存在

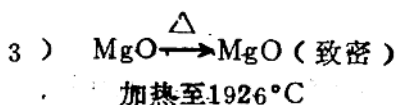
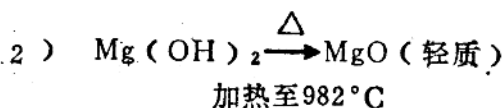
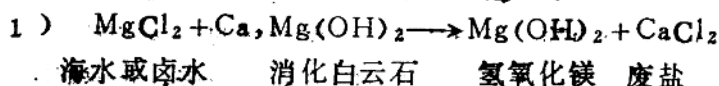
是值得怀疑的。按用途分类，例如高炉用耐火材料和氧气炼钢炉用耐火材料，一般涉及范围过宽，而且总是不断地修改。

就目前我们实际应用而言，耐火材料应按照其所用原料和制造后在使用中起主导作用的矿物组成来分类。可以认为，这种分类方法能很清楚地了解钢铁厂用耐火材料的起源和性质。

第一节 镁质或镁钙质类

本类包括用天然或合成镁砂、水镁石和白云石制造的所有耐火材料，它们构成了碱性炼钢法用最重要的耐火材料体系。所有这些材料都用作氧化镁（ MgO ）的来源。

合成镁砂——由海水或卤水人工提取而成的镁砂（方镁石），是现代炼钢炉中使用的唯一最重要的耐火原料。现将生产致密合成镁砂的几个必要工序简要叙述如下：



制得的致密镁砂的纯度取决于具体生产工艺和最终使用要求，一般为95~99% MgO 。如上所述，镁砂（ MgO ）是从海水和消化白云石中回收过来的。镁砂密度之所以很高是由于将具有高表面积轻烧料先机压成球，然后用特种竖窑高温燃烧的结果。很显然，采用预烧工艺的意义是很大的，

它使耐火原料的所有永久收缩或膨胀基本上都预先去除掉，否则，耐火材料在使用中具有过量的收缩或膨胀，要指望它盛熔融金属或渣是不可能的。世界上开办了不少大型合成镁砂（方镁石）工厂，在美国，密执安有利用盐井卤水的制砂厂，佛罗里达、得克萨斯、加利福尼亚和马里兰等州的海边都有海水镁砂厂。

天然菱镁矿——有的镁砂来自天然矿，例如希腊和内华达州的水镁石 $[\text{Mg}(\text{OH})_2]$ 矿。这些矿源数量有限，而且常常要求选矿，去除有害的杂质，象硅石 (SiO_2) 。其他纯度较差的天然碳酸镁 (MgCO_3) 矿也可用来生产低品位的耐火材料用镁砂。生产这两种镁砂时都要求采用高温燃烧工艺，以便制得耐火原料具有合适的密度。

白云石——在美国伊利诺斯、俄亥俄和宾夕法尼亚等州有相当丰富的天然双碳酸盐 $(\text{CaCO}_3, \text{MgCO}_3)$ 白云石矿，这种矿用迴转窑或竖窑高温煅烧后可以转变成有用的耐火原料。为了生产致密白云石可以采用选择开采、选矿、轻烧、压球等工艺，所制得的致密白云石含碱性氧化物 $(\text{CaO} + \text{MgO})$ 88~99%，杂质（主要为 Fe_2O_3 、 Al_2O_3 和 SiO_2 ）很少。白云石总是容易受到大气某种程度的破坏作用，使石灰水化。为此，在使用白云石时，必须采用特殊的制造方法、包装运输和贮藏。这一点在后面将较详细叙述。

第二节 镁铬质类

天然铬矿主要是耐火尖晶石 $(\text{RO} \cdot \text{R}_2\text{O}_3)$ ，含少量耐火硅酸盐。耐火尖晶石由 MgO 、 FeO 、 Al_2O_3 、 Cr_2O_3 和 Fe_2O_3 组成，它们之间的比例是可变的。适用于耐火材料的是铬矿，其成分变化较大，最适用的耐火级铬矿来自菲律宾和南非。某些铬矿在使用前必须经过选矿以减少矸石（主要是

硅石)含量。铬矿在耐火材料中主要与镁砂结合使用,使耐火材料兼有二者的最佳特性。而且,使用前铬矿不要求预煅烧。

第三节 硅质类

石英岩——石英岩是最通用的最纯的硅质原料。在宾夕法尼亚、威斯康星、亚拉巴马、犹他和加利福尼亚州发现的均匀结构的岩石含 SiO_2 超过98%,长期来用于制造硅砖,焦炉用硅砖基本上仍然用石英岩制造。采用淘洗石英砾石和砾岩的工艺可以制得高纯度二氧化硅。

砂岩——砂岩或燧石是由主要由结合砂粒组成的一种沉积岩,通常含0~93% SiO_2 、3~5% Al_2O_3 和少许氧化铁及氧化钙。质地较软,常常成条纹状,因此易于切割成块,呈原始状态使用。

熔融石英——高纯石英可以电熔制造成非晶或隐晶的熔融石英,用作低温耐火材料的骨料。

锆英石和氧化锆——锆英石($\text{Zr}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$)耐火材料是澳大利亚或佛罗里达州产的特种锆英石砂经浮选和磁选后而制成的。将同样的锆英石砂电熔并去除二氧化硅和其他杂质后可以制成稳定的氧化锆(ZrO_2)。

第四节 粘土质类

从化学上讲,粘土都是氧化铝的水合硅酸盐,广泛分布在地壳表面。当粘土处于湿分散状态(粉碎、加水并混练而得)时,具有塑性;当烘干后,具有脊性;当加热到足够高的温度后,则呈玻璃态。粘土是由长石岩天然分解或风化而成的残丘或沉积岩。普通粘土由于含有高比例的结合水和杂质,因此不适宜用来制造高温耐火材料。这种杂质包括碱金属氧化物,二氧化钛、铁、钙和镁的化合物以及有机物质。

碱金属氧化物和铁、钙及镁的化合物即使含量很少，也是很重要的助熔剂，对粘土的耐火性能的影响很大。用作耐火材料的粘土称之为耐火粘土。耐火粘土是沉积而成，通常伴随煤矿床，含助熔剂杂质的比例有限。耐火粘土有如下几种：

硅质耐火粘土——所谓硅质耐火粘土，确切地讲是指二氧化硅含量范围相当宽的粘土，此处是指二氧化硅含量等于或大于75%的粘土。这种粘土用于制造半硅质砖，其特点是碱金属氧化物、碱土金属氧化物和氧化铁的杂质含量很低。

塑性耐火粘土——具有足够的天然塑性，能结合非塑性材料的耐火粘土。

燧石耐火粘土——以非层状均匀构造的岩石出现的坚硬或燧石似的耐火粘土，实际上没有天然塑性，而有贝壳状裂痕。

球粘土——还称之为贝莱或贝莱燧石粘土，其岩石含铝质或铁质结核，或者两种结核皆有，并由耐火粘土结合在一起。

高岭土——不是耐火粘土，某些高岭土具有很高的耐火性能，现在正在渐渐用来制造耐火砖。高岭土有沉积岩和残丘两种，很纯，一般很接近粘土的理论成分，代表的分子式为 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 。

粘土质耐火材料通常是由煅烧粘土和生的粘土配料而制成的，这一点以后再叙述。

第五节 高铝质类

这类耐火材料是指含氧化铝量大于耐火粘土能提供的最大量，即约大于44%的材料。根据 Al_2O_3 含量的不同，现列出以下几种原料矿。

铝质高岭土——佐治亚和亚拉巴马州的某些高岭土矿通

过选择开采和选矿可以生产出 Al_2O_3 含量为50~70%的原料,这些原料有害杂质(碱金属氧化物和氧化铁)含量很低,广泛用于耐火材料。近几年来,提供了一些现代化设备用来煅烧铝质高岭土,使之煅烧成致密而稳定的材料。

铝矾土——阿肯色、亚拉巴马和佐治亚州发现的铝矾土主要组分为水铝石($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)和水铝氧($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$),但是大多数耐火材料所用的煅烧铝矾土来自南美,最近正在使用中国的新矿源。这些材料以煅烧后的熟料形式应用,含86~90%的 Al_2O_3 。

硅线石、红柱石和兰晶石——这些矿物的化学分子式均为 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$,理论上含62.9%的 Al_2O_3 和37.1%的 SiO_2 。加热时,均形成莫来石($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$)和硅质玻璃相,但是分解反应的难易程度不同,兰晶石最易转变,分解温度约为 1325°C ,而硅线石最难分解,分解温度约为 1530°C 。近几年来,弗克尼亚和北卡罗来纳州的兰晶石无论以生料状态还是以熟料状态在国内耐火材料领域已经得到了广泛应用。

高纯氧化铝——用拜耳法从铝矾土矿中获得硝酸铝,然后制得煅烧氧化铝,接着通过烧结或熔融可以生产出基本上纯净而致密的氧化铝(Al_2O_3)。虽然纯净的氧化铝很昂贵,但是当单独制造耐火原料时,或者与上面所述的粘土、铝矾土或其他耐火原料配制耐火材料时,它将赋予耐火材料以特殊性能。另外,氧化铝可以与纯二氧化硅进行预反应生产莫来石膏料或在制砖过程中与二氧化硅生成莫来石。

第六节 碳质类

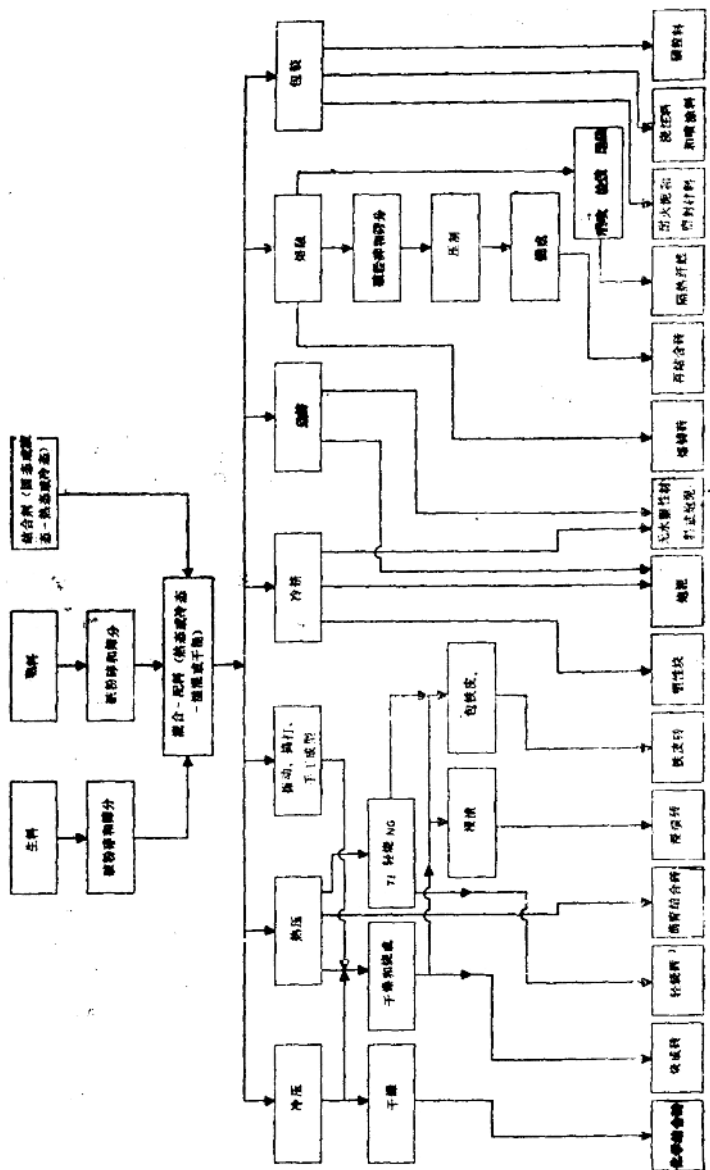
本类包括天然的和人造石墨以及各种类型的煤、焦炭、碳化硅和氮化硅。石墨矿在国内外广泛分布。由于它通

常与石灰岩或硅质岩共生，因此提纯代价很高。西龙和马达加斯加的片状石墨适合与生产坩锅和塞头，即用片状石墨与高比例的粘土配制成。无论是无定形的还是片状的石墨，当与其它耐火原料配料后，可以制造许多种抗渣性很强的耐火材料。

碳砖和碳块广泛地用作耐火材料，它们可以用铸造焦、石油焦或煅烧无烟煤制造，其结合剂可以为沥青。碳化硅是用石油焦和硅砂于高温电炉中熔融而制成的。碳化硅可以单独使用，也可以加到其它耐火材料（例如粘土质、高铝质或碳质耐火材料）中去，赋予这些耐火材料特殊性能。

第二章 耐火材料的生产

前面所述的每一种耐火材料都可以以多种形态使用，例如致密砖或大块、颗粒状整体料或可塑状态，每种形态都有自己的制造方法。图 1—1 就是表明耐火材料各种制造方法和最终成品的简化流程图，该图将用于泛泛叙述耐火材料的生产。



图—11 耐火材料生产简化流程图

第一节 原料

耐火原料在上—节中已经叙述。图 1—1 将原料分为煅烧料、未煅烧料（生料）和结合剂。原料通过煅烧后去除了水分和挥发份，并致密化，尽量消除以后使用中的收缩和反应。煅烧温度应为 $1093^{\circ}\sim 1925^{\circ}\text{C}$ 。生料或未煅烧的原料比煅烧的原料使用起来便宜，而且常常赋予某些耐火材料所要求的特性，例如塑性或体积膨胀（鼓胀）。结合剂通常使耐火材料在制造或使用期间具有一定的强度。结合剂种类有：

1) 暂时结合剂，例如亚硫酸纸浆废液、糖和某些粘土，用于增强制造期间坯体处理强度。

2) 化学结合剂，用于增强制造期间安装强度。这种结合剂有水玻璃、磷酸、磷酸盐玻璃、铬酸、硼酸和硫酸镁。

3) 水泥结合剂，当与水混合后产生水化凝固。用于耐火材料的这类结合剂主要是铝酸钙水泥，它能迅速凝固，并能保持结合强度到中温。

4) 有机结合剂，例如焦油、沥青和树脂，用于还原气氛。在这种气氛中残存碳赋予耐火材料结合强度，或起抑制变形的作用。

耐火材料生产之前的原料加工对成品的成分和性能有很大影响。虽然某些原料用前只需开采和破碎，但是现代耐火材料要求在原料上多下功夫，须要进行选译开采、选矿和各种预热处理等基本工序，以提高纯度和密度。

第二节 生产工艺

了解耐火材料生产工艺的各个工序对于了解钢铁厂用耐火材料的使用性能是非常重要的。如图 1—1 所示，所有耐火材料的生产的第一道工序都是破碎、粒度分级、配料或混

合。这道工序在于保证物料具有适当的颗粒度，这种颗粒度是使成品具有符合要求的密度和强度必不可少的条件。例如，对制造致密砖物料进行粒度配料时，是将原料破碎并筛分到具有某些要求的颗粒粒度范围，如表1—1所示。

制造致密砖的物料粒度级配

表1—1

筛 分 粒 度		物料重量, %
mm	泰勒筛, 目	
4.6~1.65	4~10	20
1.65~1.17	10~14	30
1.17~0.83	14~20	5
0.83~0.30	20~48	5
0.30~0.15	48~100	5
0.15~0.07	100~200	5
0.07~0.04	200~325	10
<0.04	<325	20

所用的破粉碎和筛分技术越来越复杂，现在采用了振动筛分装置和空气分级技术。

配料混练工序范围较宽，从向粘土中加水的简单工序开始一直到用沥青或其它无水结合剂与预热的骨料进行热混练的复杂工序都可以包括在内。为了混练均匀和等量分布添加剂，可以利用专门的配料工序，控制混练时间，并采用高能混练装置。

图1—1示出的配料混练后的成型方法只是一部分，不是全部。最广泛使用的成型方法是用颗粒级配料制造致密耐火砖的冷压成型法。当成型含水量为2~5%的湿料时，可以采用液压或摩擦压机干压成型，其压力为34.5~403.4百万帕斯卡。在这种压力范围内压成的砖坯的密实程度取决于
~10~

型料的成可塑性和颗粒级配，但是多数高质量的砖在成型时要一直压制到再进一步加压砖坯就会产生分层或内部裂纹的程度才为止。为了增加砖坯密度和防止由截留空气造成分层，压模可以抽真空或排气。干法成型适用于多种材料，并能赋予耐火材料许多性能。某些材料可以采用热压成型，并通常和用液态沥青增加可塑性。

另外，异型砖可以采用其他成型方法，例如振动成型、气锤捣打成型、手工成型和等静压成型。许多粘土砖和特异型粘土砖也可以通过挤压成型，然后低压压制（硬泥再压法）。根据这种方法，含10~15%水的可塑成型料被强制通过挤泥机的模子，然后切成荒坯，再压制成型。注意在挤压期间通常需要排气。

沥青或其他无水结合材料也可以采用热挤成型方法，但是这种方法主要用于不定形耐火材料。

少数情况下，原料用高温电炉熔融，通过石墨模浇注成较大的锭，然后切成要求的形状，或者被粉碎成耐火原料，供通常制砖用，或作不定形耐火材料的骨料。还有另一种方法将熔融耐火材料喷吹、拉拔或甩丝制成耐火纤维，然后成型成毯、毡或板等制品。

许多耐火材料可以散状应用。一定级配的颗粒耐火材料运到现场以干状或者加水混合后，采用浇注或喷涂方法施工；湿的挤压泥料以免干燥可以包装起来运到现场，直接捣打成大型整体结构材料；耐火泥浆密封在容器中直接交货使用。

按图1—1所示，许多制品烧成后交货。烧成的目的是使制品尺寸稳定并具有一定性能。现代耐火材料厂采用连续式窑或隧道窑进行烧成。

砖坯在进入隧道窑之前，通常先进行隧道干燥，干燥后