

白云石耐火材料

崔之开 編著

冶金工業出版社

白云石耐火材料

崔之开编著

冶金工业出版社

內容簡介

本書較系統地從基本理論上介紹了白云石原料的性能，各種白云石材料和制品的生產工藝、性能和使用效果。其中“穩定性白云石制品”一章中，除介紹了一些國外生產的情況之外，還闡述了目前我國的一些試制情況。本書還在有關的章節中介紹了煅燒白云石燒塊和制品的設備，其中包括土窯在內。對“土法”和“洋法”的製造工藝也都作了闡述。因此，本書是耐火材料廠、冶金工廠耐火材料車間工程技術人員以及科學研究人員的一本實用參考書。

白云石耐火材料

崔之開 編著

冶金工業出版社出版(北京市燈市口甲45號)

北京市書刊出版業營業許可証出字第093號

人民大學印刷廠印 新華書店發行

—— * ——
1960年1月第一版

1960年1月北京第一次印刷

印數2,520冊

開本 850×1168·1/32·105,000字印張4²⁶/₃₂

—— * ——
統一書號15062·1963 定價0.63元

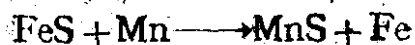
目 录

序 言	1
第一章 白云石耐火材料的分类	3
第二章 白云石原料	5
§1. CaO在各系统中的平衡相图	5
二元系	5
三元系	10
§2. 白云石的化学组成	19
§3. 白云石的矿物性质	20
§4. 白云石和石灰石的鉴别方法	22
第三章 白云石在煅烧过程中的热效应及物理化学变化	24
第四章 冶金白云石烧块	35
§1. 影响冶金白云石质量因素的讨论	35
§2. 冶金白云石的生产工艺	43
§3. 白云石烧块的煅烧设备	45
1. 竖窑	47
2. 迴轉窑	61
3. 土窑	62
§4. 冶金白云石的应用	67
第五章 含游离氧化钙的白云石制品	68
§1. 原料	68
冶金白云石烧块	68
鎂砂	70
§2. 結合剂	74
1. 各种无水有机結合剂的性能	75
2. 焦油和瀝青的作用	78
§3. 制品泥料的配制	80

1. 結合剂的處理及加入量	80
2. 泥料粒度的配比	82
3. 旧爐襯的回收	84
§4. 泥料的混合	86
§5. 制品的压制	88
1. 搗打法	88
2. 磚砌法	89
3. 混合法	94
§6. 制品的烘烤	94
§7. 制品的性能及用途	99
第六章 稳定性白云石制品	101
§1. 稳定性白云石燒塊	102
1. 穩定原理	102
2. 燒塊煅燒时的化学及矿物性質的討論	103
3. 稳定性白云石燒塊的配料計算	107
4. 燒塊原料的組合种类及煅燒工艺	111
§2. 稳定性白云石制品	130
1. 燒塊的檢选及破碎	130
2. 泥料的混合及晒置	131
3. 成型及干燥	131
4. 燒成	132
5. 白云石制品的性質及使用	140
第七章 白云石質复合制品	143
§1. 白云石—鎂砂制品	143
§2. 鉻矿——白云石制品	146
参考文献	149

序 言

黑色冶金工业所消耗的耐火材料約占耐火材料总产量的60%以上，其中主要的消耗者是冶金工厂的煉鋼車間。而鹼性耐火材料几乎90%都用于煉鋼生产。不論是在电爐、轉爐或平爐中，要想將高磷、硫的生鉄冶煉成合乎工业要求，具有最低磷、硫含量的優質鋼，都必須采用高質量的鹼性耐火材料作为爐子的內襯。这是因为：在高磷硫生鉄的冶煉中，为了完成磷、硫的氧化和脫除，通常需加入相当于金屬量10—15%的石灰造鹼性渣，使已被氧化的 P_2O_5 和FeS与爐渣中CaO作用生成 $(CaO)_4P_2O_5$ 和CaS：



所以，只有采用与爐渣具有相同性質（强鹼性）的耐火材料作为爐襯，才能使爐体对强鹼性爐渣在高温下具有优良的抗浸蝕的性能。可担起这种任务的鹼性耐火材料有鎂磚、冶金鎂砂、鎂鎂磚，鎂橄欖石磚、蛇紋石制品及白云石磚等。在上述各种制品中，除白云石制品外，大都受到矿藏資源不足或工艺操作困难及其它一些因素的限制，不能大量生产。

例如我国就目前已发现的鉻鉄矿資源尚不能滿足生产需要，以致限制了鉻鎂磚的生产。

而白云石資源极其丰富，蘊藏在全国各地，并且質量优良。从制得的产品性質来看，白云石制品和鎂質制品极为相近。毫无疑问，白云石耐火材料將有广泛的发展前途。目前，几乎100%的鹼性轉爐都已采用焦油白云石材料或焦油白云石—鎂砂的。

混合材料作为爐襯。穩定性白云石磚的試制（在国外早在1930年就已开始研究生产，并获得良好的效果）工作在我国已

开始进行，并也获得初步成效。

本書較系統地介紹了白云石原料的性能，各种白云石材料和制品的生产工艺、性能和使用效果。

其中“稳定性白云石制品”一章中，除介紹了一些国外生产的情况之外，还闡述了北京鋼鐵学院和北京耐火厂目前的一些試制情况。参加試制工作的有北京鋼鐵学院陈鴻复，崔之开同志，北京耐火厂的王敏君同志。由于試制的时间还是較短的，对很多現象观察得还是不够仔細和全面的，收集的数据和資料也是不够充分的，所以在闡述中可能会有錯誤，請讀者指正。

其次，本書在有关的章节中还介紹了白云石燒塊及制品煨燒所用設備的構造。其中，在采用土窯煨燒冶金白云石及稳定性白云石燒塊获得成功这一点，虽不是今后的方向，但在目前是有其现实意义的。首先，它可不因暂时缺少或来不及新建一套完整的机械化煨燒窯（迴轉爐，机械化豎爐）而停止該种制品的生产，其次，使研究成果能尽快地、不受任何条件（特别是設備条件）的限制，而被推广采用，以解决目前鎂質制品供应緊張的問題。所以，在本書中，不論在制造工艺及煨燒設備上对“土法”及“洋法”都同样作了仔細介紹，以供讀者参考。

編者 1959年

第一章 白云石耐火材料的分类

高級耐火白云石制品是用煅燒白云石燒塊或鎂石—白云石、鎂矿—白云石混合燒塊制成的。制品內有的不加加入物，有的加入鎂砂、鎂矿或其它成份的加入物。

通常，在白云石耐火材料中， CaO 含量不少于 40%， MgO 不少于 35%，雜質的含量为 15—25%。白云石耐火材料的耐火度通常为 1780—1800°C 或更高；抗压强度波动范围很大，其值为 150—1000 公斤/厘米²；气孔率为 15—25%；荷重軟化开始点为 1500—1600°C，40% 压缩点为 1550—1750°C；制品的热稳定性变化很小，一般令人滿意。白云石耐火材料的最大优点是对鹼性渣的浸蝕的稳定性。

按照白云石制品的特点，分类如下。

1. 按 CaO 存在的状态，白云石制品可分为：

1) CaO 以結合状态存在的白云石制品 —— 这类制品不論是煅燒的或不燒的，都是由白云石加入稳定剂 (SiO_2 、氧化鉄、蛇紋石、骨灰及其他) 和各种矿物或有机物結合剂混合制成的。由于沒有游离 CaO 存在，这种制品存放在空气內不会破坏。同时，由于骨灰的加入，使 $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 处于稳定状态，不致在冷却中由于 $\beta 2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 轉化为 $\gamma - 2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 而使制品产生松散現象；

2) CaO 以游离状态 (不結合) 存在的白云石制品 —— 这类制品一般是由含有游离 CaO 的燒塊加入有机結合剂 (焦油，瀝青) 制成的。將它保存在空气中，由于和水汽接触，它將发生水化松散現象。

2. 按化学組成，白云石制品可分为：

1) 白云石質制品 —— 以白云石为原料，加入各种稳定剂及結合剂混合制成；

2) 白云石—鎂石制品 —— 在稳定白云石料內加入 20—30%

冶金鎂砂，并以一定有机物作結合剂混合制成。这种制品在耐火度及热稳定性等性質上比稳定性白云石制品要好一些，其它性質基本相似。

3) 白云石—鎂矿制品——苏联П. П. 布德尼柯夫早在1939年已进行这种制品的工艺实验，其組成为白云石74%，^鉄鉄矿20%，硅石6%。这种制品具有較好的热稳定性和較高的荷重軟化点；

4) 鎂石—白云石制品——用70—80%的鎂砂和20—30%的白云石燒結塊混合制成。这种制品气孔率低；荷重軟化点高；热稳定性好；在抗渣性能上仅次于鎂磚。

3. 按热加工的方法，白云石制品可分为：

1) 不燒制品——用稳定性白云石燒塊加入結合剂混合压成后直接使用，不进行煅燒；

2) 煅燒制品——制成磚坯，放入窖內經高温煅燒而成。

第二章 白云石原料

§1. CaO在各系统中的平衡相图

制造白云石耐火材料的原料为白云石，它是由钙镁碳酸盐 $[\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2]$ 所组成的混合物。

当白云石材料本身 $\frac{\text{CaO}}{\text{MgO}}$ 的比近于1.39时，原料组成和白云石的理论组成相符。MgO的含量大于理论含量和CaO/MgO的比值小于1.39的白云石，称为镁质白云石；MgO含量过高的这类矿物，叫做白云石质镁石，这是镁石和白云石的混合物。相反，如与过量方解石或石灰石结合，则称为白云石质石灰石。

一般，生白云石在煅烧时，其中的二氧化碳逸去，得到的产物为氧化钙和氧化镁的混合物。在这混合物中，氧化钙要比氧化镁活泼得多。冶金白云石在使用中的“分解”现象，一般是由冶金白云石中的氧化钙首先水化而引起的。CaO虽然在性质上基本与MgO相似，但前者具有更大的活泼性。

CaO与MgO一样，属于正方晶系，其比重从3.08到3.30。纯CaO比重为3.32，折射率为1.83。单位晶格的菱边长度为 $4.799\text{\AA}$ 。

为了进一步研究白云石料在煅烧中各组成间的变化及其矿物组成，有必要对CaO所在各系统内的相图作一全面的了解。

二 元 系

CaO—MgO

CaO—MgO系统的相图，如图1所示。

从图1可以看出, 这两种氧化物 (CaO , MgO) 的混合物, 其熔点没有一个低于 2300°C 。因之, 在沒有渣化的燒結白云石的耐火度总是很高的。通常, 完全純淨的白云石 (在自然界中不可能有) 的熔点为 $2500\text{—}2800^\circ\text{C}$ 。最易熔融的純淨氧化鈣和氧化鎂的混合物的熔点为 2300°C , 其中 MgO 占 35%、 CaO 占 65%。

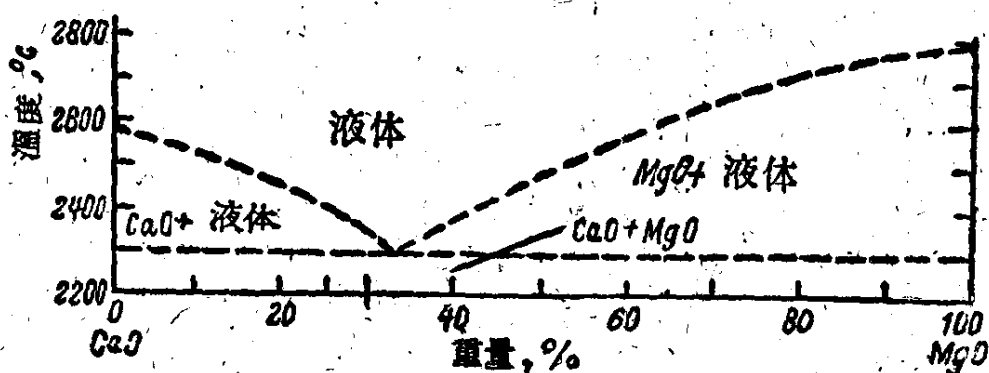


图1. CaO — MgO 系統

CaO — SiO_2

CaO — SiO_2 系統, 的相图, 如图2所示。图3是苏联学者 Я. И. 奥尔尙斯基根据 CaO — SiO_2 系統在高温下的熔析作用的最新資料的分析作出。

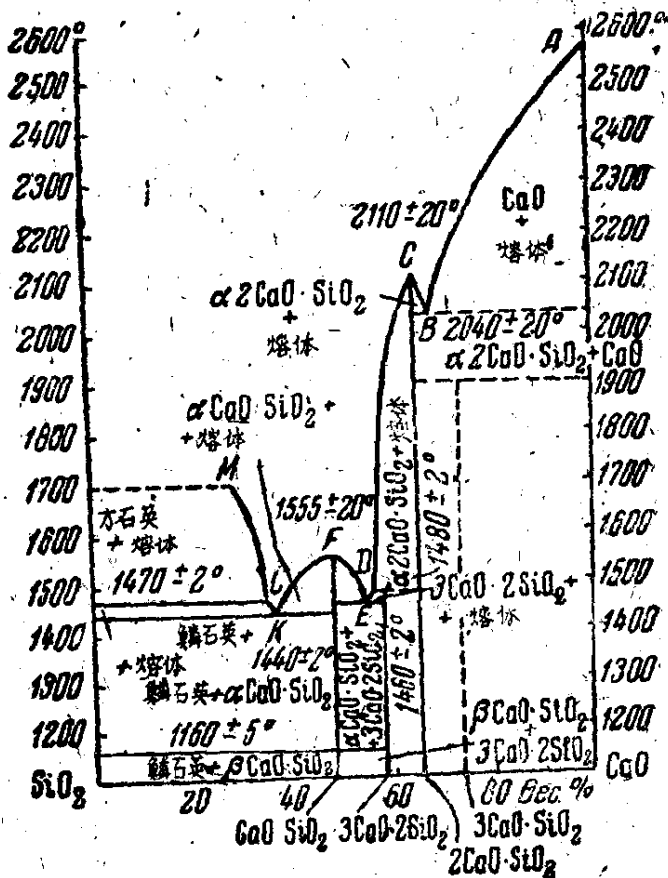


图2. CaO — SiO_2 系統組成图

在 $\text{CaO}-\text{SiO}_2$ 系統中，具有下列化学組成的硅酸鹽化合物：

1. $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 这种化合物有两种变体——硅灰石（單斜晶柱）和假硅灰石（假六面体）。按另一种方式表示，前一种变体又称为 β 硅灰石，后一种变化又称为 α 硅灰石。在高温下硅灰石

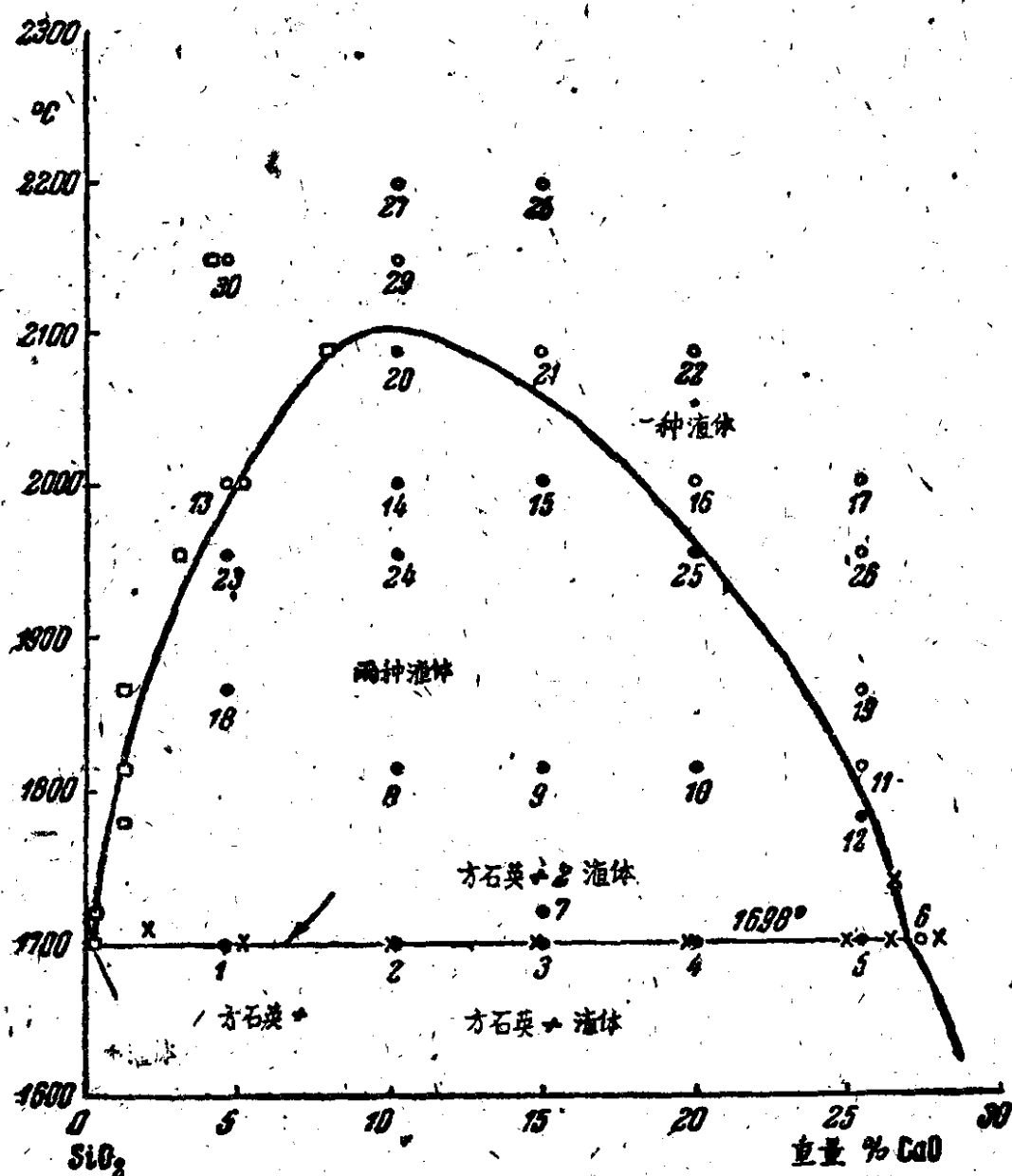


图3. $\text{CaO}-\text{SiO}_2$ 系統熔析变化的部分曲綫

(按Я. И. 奥尔尙斯基的最新資料作出)

• 一种液体；• 两种液体；□ 玻璃体的組成，按折射系数用內推法求得；x 按格列克的一种液；x○ 按格列克的两种液体

的稳定性不及假硅灰石，假硅灰石的熔点为 1540°C 。

2. $3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2$ 这种化合物的晶粒属于斜方晶系。在 1475°C 时开始分解成熔融体和 $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 晶体。

3. $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 具有三种变体—— α 、 β 和 γ ；其中 α 和 β 两种变体相互在密度和光折射性质上都非常近似，但前者属于假六面体，后者属于斜方晶系。 $\gamma-2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 和 $\beta-$ ， $\alpha-2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 的最主要区别是 $\gamma-2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 的比重比 $\alpha-$ 和 $\beta-2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 要小10%。

在 675°C 时发生 $\gamma \rightleftharpoons \beta$ 型的可逆转化； 1420°C 时发生 $\beta \rightleftharpoons \alpha$ 型的可逆转化。 $\alpha-2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 的熔点为 2130°C 。

$\beta-2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 结晶体存在于硅酸盐水泥熟料内以及 CaO 含量大的高炉渣内。由于冷却作用，在 $\beta-2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 转变为 $\gamma-2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 的过程中，伴随着体积膨胀，并出现机械应力，从而熟料分裂成粉状细粒。

4. $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 的晶粒具有微弱的双折射性。在二元系中仅出现于固相内，到 1900°C 时便分解成 $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 和 CaO 。

$\text{CaO}-\text{SiO}_2$ 系统各结晶阶段的详细的特性列于表1中。

$\text{CaO}-\text{SiO}_2$ 系

矿物名称	晶型	显微形态	解理	比重
$\alpha-\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 假硅灰石	假六边形	板状	沿(001)	2.812
$\beta-\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	单斜形	条形木纹状	沿条形	2.915
$3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2$	斜方形，菱形	晶粒状	—	—
$\alpha-2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	假六边形	棱晶状	沿棱晶	3.27
$\beta-2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	斜方形，菱形	棱晶状，聚片双晶	沿棱晶	3.280
$\gamma-2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	斜方形，菱形	棱晶状	—	2.970
$3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	六边形	晶粒状，片状双晶	—	—
CaO	立方形	圆形晶粒	沿立方体	3.316

CaO—Al₂O₃

CaO—Al₂O₃ 二元系的相图如图4所示。系统内各结晶阶段的特性列于表2。在各成份中，CaO·Al₂O₃具有重要的实际意义。它(斜方晶系，呈柱状晶骸状)是构成矾土水泥熟料的主要组成部分。

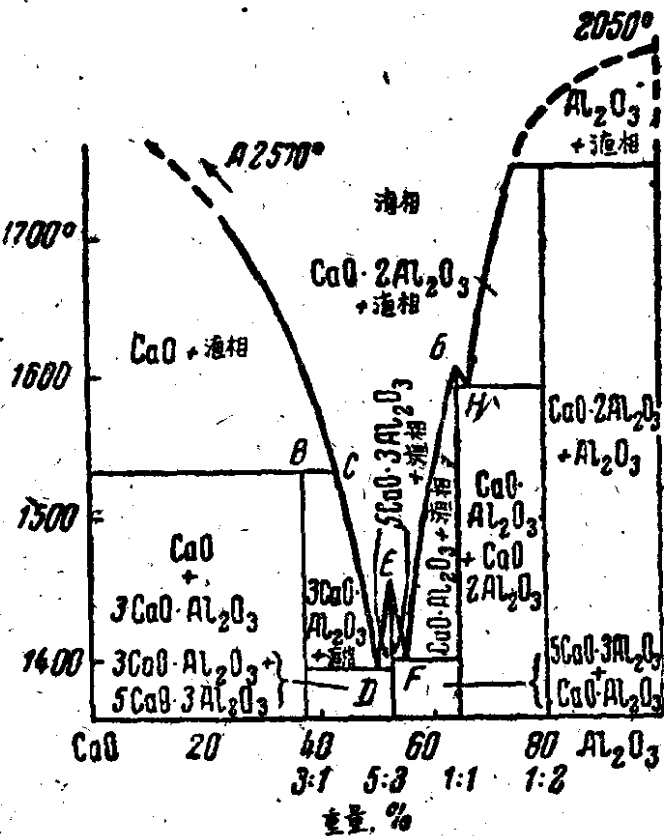


图4. CaO—Al₂O₃系统图

統的矿物特性

表I

Ng	Nm	Np	2v	消 光
1.654	Nm=Np=1.610		0—70°	差不多是直的(3°以下)
1.631	1.629	1.615	(-)39°	斜的
1.650	1.645	1.641	(+)很大	—
1.737	1.720	1.715	(+)90°	—
1.795		1.717	(+)很大	—
1.654	1.645	1.642	(-)60°	—
—	1.715	—	(-)0°	Ng—Np約0.005
—	1.837	—	—	—

CaO—Al₂O₃系

矿物名称	晶型	显微形态	解理	比重
3CaO · Al ₂ O ₃	立方形	晶粒状	沿(100)和(110)松弛处	3.038
5CaO · 3Al ₂ O ₃	—	黄色晶粒状	—	2.820
CaO · Al ₂ O ₃	斜方形 菱形	棱晶, 晶骸	沿松软处	2.981
CaO · 2Al ₂ O ₃	单斜形	棱, 针状	—	—
CaO · 6Al ₂ O ₃	六边形	板状	—	3.31

3CaO · Al₂O₃ (立方晶体) 是硅酸盐水泥熟料的不变组成份之一。

三元系

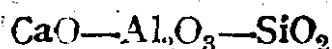


图5表示的CaO—Al₂O₃—SiO₂三元系的相图是极其复杂的, 但将其与相应的二元系相比较, 可以发现有两种新的三组分物质:

1. CaO · Al₂O₃ · 2SiO₂ 钙长石;
2. 2CaO · Al₂O₃ · SiO₂ 弹性地蜡。

这两种物质的主要矿物特性列于表3。

CaO—SiO₂—Al₂O₃系

矿物名称	晶型	显微形态	解理	比重
CaO · Al ₂ O ₃ · 2SiO ₂ 钙长石	Триклинная	条形, 板状, 聚片双晶	沿(001)和(010) <88°	2.765
2CaO · Al ₂ O ₃ · SiO ₂ 弹性地蜡	方形	板状, 晶粒状	沿(001)	3.038

統的矿物特性

表2

Ng	Nm	Np	2V	消光
—	1.710	—	反常的双折射	—
—	1.608	—	—	—
1.663	1.655	1.643	(-)36°	—
1.652	Nm=Np=1.617		(+)很小	斜,角度大
(No)	—	(Ne)	—	—
1.66—1.68	—	1.63—1.65	(-)0°	—

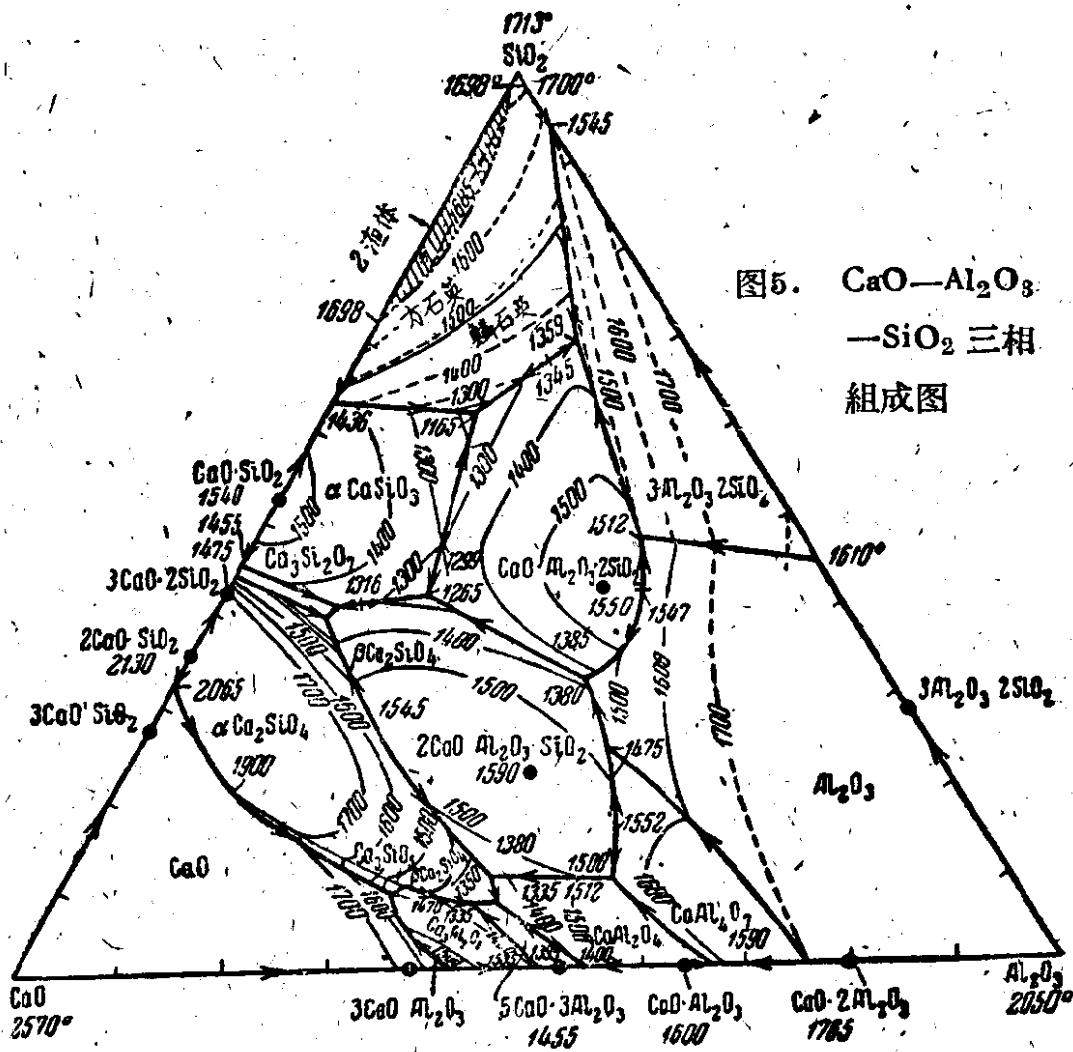


图5. CaO—Al₂O₃—SiO₂ 三相组成图

統的矿物特性

表3

Ng	Nm	Np	2V	消光
1.589	1.583	1.576	(+)77°	45°以下
(No)	—	(Ne)	(-)0°	—
1.669	—	1.658	—	—

