

[苏] И.Д.齐格拉依 等著

刘景林 汪培初 译

ZHUANLU  
LIANGANG  
YONG  
NAIHUO  
CAILIAO

转炉炼钢用  
耐火材料

冶金工业出版社

81155  
197  
62

# 转炉炼钢用耐火材料

〔苏〕 И.Д.齐格拉依 等著

刘景林 汪培初 译

冶金工业出版社

## 内 容 简 介

本书综述了苏联及其他国家转炉耐火材料的生产、使用经验，以及研究成果；叙述了转炉的生产准备、炉衬型式、烘炉及炉体维护；研究了炉衬各部位的损毁特征和损毁机理；介绍了转炉用不烧耐火材料的生产检验、炉衬砌筑、烘炉制度及炉衬损毁的工艺检查等方面的资料。

本书可供炼钢厂和耐火材料厂的工程技术人员参考。

## 转炉炼钢用耐火材料

(苏) И.Д.齐格拉依 等著

刘景林 汪培初 译

\*

冶金工业出版社出版

(北京北河沿大街嵩祝院北巷 39 号)

新华书店北京发行所发行

冶金工业出版社印刷厂印刷

\*

850×1168 1/32 印张 5 5/8 字数 147 千字

1986年5月第一版 1986年5月第一次印刷

印数00,001~2,500册

统一书号：15062·4297 定价1.55元

## 前　　言

目前，氧气顶吹转炉炼钢法已被各国广泛采用，此种炼钢方法的特点是，产量高、经济效益好。

苏联钢铁工业的进一步发展，将基于建设新的炼钢设备，其中也包括氧气转炉。为此，苏联许多钢铁厂将建设大型转炉。

提高转炉炉衬寿命，对于进一步发展转炉炼钢生产，具有很大的意义，而炉衬寿命的提高，又将减少修炉次数，延长转炉操作时间，从而可增加产钢量，降低成本。

耐火材料工业已能生产性能优良的耐火材料，但由于受耐火材料质量、砌衬方法、炉子断面形状、冶炼工艺水平和操作方法等因素的影响，炉衬的损毁速度仍然很快。

现今转炉炼钢生产发展的特征是，强化冶炼操作、增大炉子容积。这就对炉衬耐火材料提出了更高的要求，要求改善耐火材料的生产工艺和产品质量，制订合理的砌衬方法和烘炉制度，完善转炉的冶炼工艺和热修方法。

标志现今氧气转炉炼钢水平的耐火材料内衬的寿命正日益提高。氧气转炉的操作经验表明，缩短炉衬同高温活性炉渣的接触时间、改变渣中氧化镁的含量（以控制耐火材料的损毁程度）、操作期间进行修理等，可以进一步延长转炉的使用寿命。

本书旨在综合与介绍苏联及其他国家氧气转炉炉衬耐火材料的使用经验。作者着重阐述了提高炉衬寿命、炉衬维护和修复的问题。

# 目 录

|                                 |     |
|---------------------------------|-----|
| <b>前言</b> .....                 | III |
| <b>第一章 焦油或沥青结合的不烧耐火材料</b> ..... | 1   |
| 一、生产不烧耐火材料的原料 .....             | 1   |
| 二、原料的接收和贮存 .....                | 19  |
| 三、不烧耐火材料配料的颗粒组成 .....           | 21  |
| 四、不烧制品中结合剂的数量和质量对其性能的影响 .....   | 25  |
| 五、焦油或沥青结合的不烧制品的生产 .....         | 29  |
| 六、焦油结合的不烧转炉耐火材料的质量 .....        | 33  |
| 七、提高焦油结合不烧转炉砖质量的途径 .....        | 38  |
| <b>第二章 氧气转炉炉衬</b> .....         | 45  |
| 一、炉衬的准备 .....                   | 47  |
| 二、转炉炉衬所用材料 .....                | 48  |
| 三、耐火胶泥和粉料 .....                 | 49  |
| 四、转炉的炉衬型式 .....                 | 51  |
| 五、转炉炉衬的质量 .....                 | 52  |
| 六、转炉炉衬的改进 .....                 | 54  |
| <b>第三章 氧气转炉的烘炉</b> .....        | 59  |
| 一、烘炉参数对转炉炉衬中形成炭素结合的影响 .....     | 61  |
| 二、氧气转炉炉衬的烘炉制度 .....             | 62  |
| 三、转炉炉衬烘炉参数的检查 .....             | 64  |
| <b>第四章 氧气转炉炉衬的使用</b> .....      | 72  |
| 一、转炉炉衬的损毁特征 .....               | 72  |
| 二、铁氧化物对转炉炉衬损毁的影响 .....          | 92  |
| 三、碳素对转炉炉衬耐火材料损毁的影响 .....        | 95  |
| <b>第五章 氧气转炉炉衬的寿命</b> .....      | 98  |
| 一、铁水化学成分对转炉炉衬寿命的影响 .....        | 98  |
| 二、造渣制度对转炉炉衬寿命的影响 .....          | 100 |
| 三、供氧制度对转炉炉衬寿命的影响 .....          | 102 |

|  |            |
|--|------------|
| 四、氧气转炉炼钢温度制度对炉衬损毁的影响 .....                     | 107        |
| 五、耐火材料质量对转炉炉衬寿命的影响 .....                       | 113        |
| 六、转炉炉衬寿命的检查与分析 .....                           | 116        |
| 七、提高转炉炉衬寿命的基本方向 .....                          | 119        |
| <b>第六章 在操作过程中氧气转炉炉衬的维护与修复.....</b>             | <b>127</b> |
| 一、转炉炉衬的湿法喷补 .....                              | 127        |
| 二、转炉炉衬的火焰喷补 .....                              | 136        |
| 三、在转炉操作过程中炉衬的维护 .....                          | 141        |
| 四、出钢口衬砖的热修 .....                               | 142        |
| 五、转炉炉衬热修的效果 .....                              | 145        |
| <b>第七章 焦油或沥青结合的不烧耐火材料的生产检查和<br/>质量检查 .....</b> | <b>151</b> |
| 一、原料检查 .....                                   | 151        |
| 二、不烧耐火材料生产工艺的检查 .....                          | 155        |
| 三、原料砂的筛分析 .....                                | 156        |
| 四、泥料中结合剂含量的测定 .....                            | 157        |
| 五、焦油中水含量的测定 .....                              | 159        |
| 六、焦油密度的测定 .....                                | 159        |
| 七、焦油残碳率的测定 .....                               | 159        |
| 八、焦油馏分的测定 .....                                | 160        |
| 九、不烧制品耐压强度的测定 .....                            | 161        |
| 十、不烧耐火材料体积密度和开口气孔率的测定 .....                    | 164        |
| 十一、焦油或沥青结合的不烧制品的碳化处理 .....                     | 164        |
| 十二、不烧制品外形及组织结构的检查 .....                        | 166        |
| 十三、不烧制品的说明书 .....                              | 167        |
| 十四、转炉炉衬说明书的准备 .....                            | 168        |
| <b>参考文献 .....</b>                              | <b>169</b> |

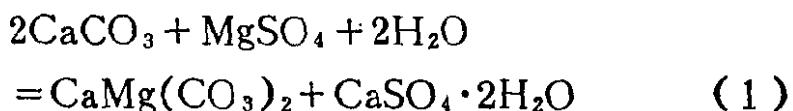
# 第一章 焦油或沥青结合的 不烧耐火材料

## 一、生产不烧耐火材料的原料

### 1. 白云石

白云石是一种碳酸盐矿物，它几乎完全由白云石矿物，即碳酸钙和碳酸镁 $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$ 的复盐组成。它的理论化学成分是：CaO30.4%，MgO21.7%，CO<sub>2</sub>47.9%。CaO/MgO的重量比为1.39。属三方晶系，菱面体解理完全，莫氏硬度为3.5~4，密度为2.8~2.9克/厘米<sup>3</sup>。

白云石由溶解于海水中的镁盐和石灰沉淀产物发生作用而成，其反应式如下：



由于石灰石中的CaCO<sub>3</sub>被MgCO<sub>3</sub>置换，或者由含MgCO<sub>3</sub>少的石灰石中浸出CaCO<sub>3</sub>而使碳酸盐中镁含量增多，亦可形成白云石。

当岩石中CaO/MgO的比值等于1.4~1.7时，这种岩石称为白云石；而当这一比值由1.7增至3.0时，则这种岩石就称为石灰石质白云石；比值增至3~10时，称为白云石化石灰石；比值为0.1~1.4时，则称作白云石化镁石。

根据显微结构，白云石分为三类：细结晶（晶体尺寸<0.1毫米）、中结晶（0.1~0.25毫米）和粗结晶（>0.25毫米）。

白云石中的杂质有：SiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>，很少含有碱。白云石的颜色不一，由浅灰到黑色，但都具有浅色阴影（浅绿、浅灰、浅红、浅黄等）。

苏联白云石矿遍及许多省和加盟共和国，而属冶金级白云石

表 1 苏联各矿山白云石的质量指标

| 产地           | 化学成分 (%)         |                                |                                |           |             | 灼减        | 体积密度<br>(克/厘米 <sup>3</sup> ) | 文献来源 |
|--------------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|-----------|-------------|-----------|------------------------------|------|
|              | SiO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | CaO       | MgO         |           |                              |      |
| 阿列克谢耶夫斯克     | 0.45             | (1.05)                         | 30.17                          | 22.72     | 45.61       | 2.80      | [2]                          |      |
| 阿列克谢耶夫斯克白色矿石 | 0.1~0.2          | 0.1~0.5                        | 0.6~0.8                        | 30.5~30.6 | 20.9~22.2   | 46.0~46.5 | [3]                          |      |
| 阿列克谢耶夫斯克灰色矿石 | 痕迹~0.4           | 痕迹~0.4                         | 0.4~0.9                        | 28.7~32.1 | 19.9~22.0   | 45.3~46.0 | [3]                          |      |
| 波斯宁斯克        | 0.32~0.79        | (0.45~1.51)                    | 31.71~32.79                    | 20.0      | 45.99~46.44 | [4]       |                              |      |
| 比利姆拜         | 2.7              | (1.4)                          | 30.5                           | 21.2      | 44.2        | [2]       |                              |      |
| 沃尔奇耶戈尔斯克     | 1.3~1.7          | (0.65~1)                       | 30.75                          | 22.7      | 44.6~45.8   | 2.74~2.8  | [2]                          |      |
| 戈洛戈尔斯克       | 2.32             | (0.65)                         | 29.22                          | 23.88     | 43.93       | 2.79      | [2]                          |      |
| 叶连诺夫斯克       | 0.77             | (0.84)                         | 34.4                           | 17.6      | —           | [5]       |                              |      |
| 0.47         | 0.39             | 0.38                           | 37.38                          | 15.13     | 45.75       | [6]       |                              |      |
| 外喀尔巴阡        | 0.02~0.87        | (0.2~1.5)                      | 30.9~32.7                      | 20.8~22.0 | 46.0~47.2   | [7]       |                              |      |
| 克拉斯诺乌拉兹姆斯克   | 0.68             | 0.22                           | 0.27                           | 30.56     | 21.60       | 46.67     | [8]                          |      |
| 尼基托夫卡        | 1.48~4.69        | 0.84~1.02                      | 1.33~1.43                      | 29.0~30.1 | 18.9~19.7   | 44.4~45.9 | [5]                          |      |
| 诺沃特罗伊茨克      | 0.40~2.40        | (0.46~2.27)                    | 30.6~33.4                      | 18.7~20.9 | 45.1~47.2   | [5]       |                              |      |
| 2.88         | 1.27             | 0.52                           | 30.90                          | 19.46     | 44.82       | [6]       |                              |      |
| 0.20~0.37    | (0.4~1.95)       | 30.8~31.0                      | 19.9~21.2                      | 46.5~47.1 | [5]         |           |                              |      |
| 斯迪尔斯克        | 0.41~4.28        | —                              | 29.6~33.4                      | 18.5~21.9 | 44.0~47.4   | [5]       |                              |      |
| 绍尔科夫斯克       | 1.57~2.58        | 0.76~1.4                       | 0.4~0.54                       | 29.6~30.6 | 19.8~20.2   | 44.7~46.0 | [5]                          |      |

注：括号中数字表示Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>总量。

贮量的矿产地则有顿巴斯、西北部和中部、乌拉尔、西西伯利亚等地。

白云石的工业价值决定于其化学成分和矿物组成、结构特征以及杂质分布。表1列出了某些白云石原矿的化学成分。

在矿山开采的生白云石中，含有以下四种杂质：1) 非坚硬岩石（粘土、砂质粘土岩石、泥灰岩）；2) 坚硬岩石，呈块状存在于白云石及其连生体中（有方解石、辉绿岩、致密页岩、石英等）；3) 坚硬岩石，呈薄矿染体存在（颗粒最小粒度为0.04~0.07毫米）；4) 坚硬岩石，呈极薄矿染体存在于白云石中。

白云石煅烧前需经手选和机械选矿。选矿方法如下：1) 破碎、洗涤并筛去小颗粒；2) 选择性破碎，按块度分级；3) 细粉碎后浮选等。最好是几种选矿方法联合使用。

白云石用回转窑煅烧，回转窑有长65、75、90米，直径3及3.6米几种。煅烧前白云石经过破碎和分级。用于生产焦油结合砖的白云石，以5~15毫米或5~25毫米的块度煅烧，小于5毫米者一般筛出，以免在炉衬上形成结瘤，有利于改善烧结白云石的化学成分，保证产品的均一性<sup>[2, 5, 9]</sup>。

白云石的煅烧温度，取决于其烧结性，而且晶体越大，倍半氧化物的含量越低，煅烧温度越高。烧结能力还决定于游离氧化钙和氧化镁的含量。最易于烧结的是游离氧化钙和氧化镁含量低的细晶白云石，而倍半氧化物含量低的粗晶白云石则难以烧结。例如，前者可在1500℃烧结，而后的烧结温度则≥1700℃<sup>[10]</sup>。天然白云石的煅烧温度介于1600~1800℃之间。

煅烧时，氧化镁转化成方镁石，而氧化钙则从低密度的γ-CaO（3.08克/厘米<sup>3</sup>）转化成致密的α-CaO（3.4克/厘米<sup>3</sup>）<sup>[5]</sup>。在煅烧过程中，白云石的杂质（SiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>等）同氧化钙发生反应，生成硅酸钙、铝酸钙和铁酸钙，虽然它们会降低烧结白云石的耐火度，但同时也起着稳定剂的有益作用，可防止白云石水化、疏松和机械强度损失。如果杂质量（SiO<sub>2</sub>+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>）过高，氧化钙不足以使全部二氧化硅形成硅酸

三钙 ( $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ )，则材料中有明显的硅酸二钙 ( $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ ) 聚集，煅烧以后，由于  $\beta\text{-}2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$  转化成  $\gamma\text{-}2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ ，白云石可能碎裂。转化的同时，白云石体积约增大10%，致使硅酸盐粉化。倍半氧化物同氧化钙发生反应，生成易熔化合物——铁酸铝，它会大大降低作为耐火材料的煅烧白云石的质量。由于硅酸二钙含量降低，氧化钙含量增大，可提高煅烧白云石的熔融温度，改善白云石耐火材料的使用性能，因而用于生产转炉不烧砖的白云石中，杂质含量应予以限制。原料中二氧化硅、倍半氧化物的含量亦应限制，以保证其中含有足够数量的氧化钙和氧化镁。有些研究者认为，必须限制白云石中氧化铁的含量，因为  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  在同结合剂中的碳接触时还原成  $\text{FeO}$ ，甚至还原成金属铁，所以转炉耐火材料中铁不可能呈  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  形式存在。过量的  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ，会使耐火材料中的碳素结合剂迅速氧化，从而加快了炉衬的损毁速度。含  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  量最低的白云石料，其抗高温和炉渣作用的性能是最好的<sup>[11, 13]</sup>。

许多研究工作者曾试图确定白云石中  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  含量增加对其熔融温度的影响。从研究工作<sup>[11]</sup>得知，随着  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  含量的增大，白云石的熔融温度（塞格锥）明显降低，而白云石中氧化镁的含量增加时会提高其熔融温度。

但是， $\text{FeO}$  可改进白云石及镁石的烧结，生成铁酸钙及铁酸镁。煅烧焦油结合转炉砖用白云石时，为了强化烧结，以便提高其密度和贮存时的抗水化性，有时往白云石中加入1%的  $\text{CaF}_2$ <sup>[16]</sup>。应当指出，煅烧高纯度难烧结白云石时，亦可加入2~3.5%的氧化铁皮或铁矿石。例如，用天然气和煤粉按一般工艺煅烧波斯宁斯克白云石时，所得材料的密度平均为2.82克/厘米<sup>3</sup><sup>[4]</sup>，而加入2%氧化皮后，白云石的密度平均提高到3.13克/厘米<sup>3</sup>。

加入可促进白云石烧结的加入剂，往往会恶化白云石的化学成分。因此，近来各国在生产转炉炉衬用耐火材料时，大都采用高纯度的白云石砂（表2）<sup>[17]</sup>，并采用细粉碎、预烧、压球和使用氧气高温煅烧等方法，来提高白云石的烧结程度。

多数作者推荐将白云石煅烧到完全烧结，但某些人<sup>[11]</sup>则认为白云石宜于在较低的温度下煅烧（不使其完全烧结），以便白云石颗粒能吸收焦油中的油类，使部分焦炭充填气孔，进而使颗粒结构在煅烧中发生变化。他们还认为，白云石的煅烧温度应再低一些，以保证它在使用时烧结，防止颗粒被金属液冲掉<sup>[11]</sup>。未达到完全烧结的白云石，用于生产托马斯转炉衬砖，这是人所共知的。

**表 2 生产转炉耐火材料用煅烧白云石的性能**

| 国别及白云石种类 | 含 量 (%)          |                                |                                |      |      | 体积密度<br>(克/厘米 <sup>3</sup> ) |
|----------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|------|------|------------------------------|
|          | SiO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | CaO  | MgO  |                              |
| 英国       |                  |                                |                                |      |      |                              |
| 块料       | 1.0              | 0.45                           | 2.0                            | 55.8 | 40.8 | 3.05~3.10                    |
| 球料       | 0.8              | 0.4                            | 1.2                            | 56.7 | 40.9 | 3.20~3.25                    |
| 比利时      | 0.9              | 0.5                            | 0.5                            | 57.5 | 40.6 | 3.10                         |
| 法国       | 0.9              | 1.1                            | 0.9                            | 56.5 | 39.6 | 3.20                         |
| 西德       | 0.7              | 0.8                            | 0.7                            | 59.0 | 39.3 | 3.15                         |
| 意大利      | 1.0              | 0.3                            | 0.9                            | 56.1 | 41.7 | 3.20                         |
| 西班牙(球料)  | 1.1              | 0.6                            | 1.0                            | 58.7 | 38.6 | 3.20                         |
|          | 0.5              | 0.4                            | 0.2                            | 55.3 | 43.6 | 3.10                         |
| 美国(球料)   | 0.5              | 0.2                            | 0.1                            | 58.0 | 41.2 | 3.30                         |
| 日本       | 0.6              | 0.6                            | 3.0                            | 62.5 | 33.3 | 3.05                         |

烧结良好的白云石优越于轻烧白云石，这是由于前者的抗水化性较好，从而可延长制品的贮存时间，同时炉衬质量及其使用寿命都比易水化的制品高得多。

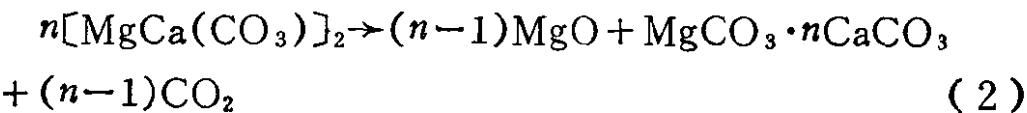
适当选择泥料的颗粒组成、加热制度和成型压力，由烧结良好的白云石可制得组织致密的制品；而组织致密对于氧气转炉不烧焦油结合砖的使用来说尤为重要。实践证明，氧气转炉使用体积密度不低于3克/厘米<sup>3</sup>的白云石生产的耐火材料，其损毁较小。此种耐火材料的抗水化性好，强度高，收缩率小，抗渣性强<sup>[18~20]</sup>。有一种意见认为，密度≥2.9克/厘米<sup>3</sup>的白云石，也可应用于生产焦油结合白云石镁砖，因为氧化镁，特别是细粉碎的氧化镁，

在温度 $>1400^{\circ}\text{C}$ 下，其收缩率不取决于是否有碳存在<sup>[20]</sup>。

白云石的烧结程度，同它在使用中引起炉衬剥落的残余收缩有关。密度为2.4克/厘米<sup>3</sup>的白云石，其体积收缩率达25%，线收缩率为8%；而密度为2.9克/厘米<sup>3</sup>的白云石，其收缩率则分别降到9%和3%。随着炉衬中的碳脱尽，收缩才能达到极限值<sup>[20]</sup>。

煅烧块状和粒状白云石时，烧结过程借助于热震而强化。此种方法的实质在于，白云石在竖式预热器中加热到 $800\sim1000^{\circ}\text{C}$ 而达到预先活化，然后进入高温区<sup>[5]</sup>；生白云石在受热过程中，发生物理化学变化，从而形成烧结白云石。

烧结白云石的形成，正是白云石矿分解和氧化钙同主要杂质—— $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 发生反应的结果，而氧化镁则在尚有游离氧化钙之前仍未参与反应，这正是烧结白云石的特征。白云石在较低的温度下开始固相反应，而后生成易熔物；在 $450\sim1100^{\circ}\text{C}$ 下，白云石发生分解，分解按两个阶段进行<sup>[22]</sup>：



在 $1000^{\circ}\text{C}$ 时反应开始，生成铝酸钙、铁酸钙、铁铝酸钙及硅酸钙，反应进行很快，在 $1300\sim1400^{\circ}\text{C}$ （即有易熔物存在）反应结束，生成 $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ 或 $2\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ ， $4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ 和 $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ 。温度 $>1400^{\circ}\text{C}$ ， $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ 转化成 $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ 。温度 $>1600^{\circ}\text{C}$ 时， $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ 与 $\text{CaO}$ 之间的反应速度很快，有易熔物存在，反应过程更迅速。

难烧结的白云石需经预先活化处理，为此，天然白云石先经 $1200\sim1400^{\circ}\text{C}$ 轻烧，使其变成轻烧料（灼减10%），然后将其粉碎，粒度 $<0.075$ 毫米者约占70%，粉料压制成为球并在 $1700^{\circ}\text{C}$ 下于回转窑中煅烧。此种白云石的体积密度为3.1~3.2克/厘米<sup>3</sup><sup>[22]</sup>。

在煅烧 $\text{SiO}_2 0.9\%$ 和 $\text{R}_2\text{O}_3 1.5\%$ 的奥夫夏斯克难烧结白云石

时，曾采用细粉碎和压球的方法<sup>[23]</sup>。此种白云石为致密结晶的矿石，其体积密度为2.7~2.77克/厘米<sup>3</sup>，真密度为2.85克/厘米<sup>3</sup>，显气孔率为2~5%。块度为20~30毫米的块料，即使是在1800℃下煅烧，所得熟料的体积密度也不过是2.8克/厘米<sup>3</sup>。生白云石（≤0.088毫米的粒度≥90%）和轻烧白云石（<0.088毫米的粒度≥30%），细粉碎后经200~300兆帕的压力成球，可大大降低其烧结温度，即便是在1500℃下煅烧，由此种难烧结的白云石也能制得体积密度>3克/厘米<sup>3</sup>的熟料。

原料轻烧、压球、高温煅烧生产高纯高密度白云石砂的工艺，具有很大的意义。使用此种压球煅烧的熟料，来生产焦油结合转炉用耐火材料，可提高其使用寿命10~15%，而且制品的允许贮存时间也将延长0.3倍。此种白云石熟料，含有粗大结晶的方镁石和氧化钙。熟料中的气孔主要是细小的封闭气孔，气孔率不超过3~5%。

美国和英国为制得高纯度的焦油结合白云石制品，首先将白云石置于不太高的温度下轻烧，然后将所制得的活化白云石砂压球，再用高温（1900~2000℃）煅烧。此种白云石熟料的体积密度为3.3克/厘米<sup>3</sup>。二步煅烧白云石的性能如下：CaO58%，MgO41%，Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>0.1%，Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>0.2%，SiO<sub>2</sub>0.5%（美国）；CaO59%，MgO39%，Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>1.2%，Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>0.3%，SiO<sub>2</sub>0.5%（英国）；体积密度3.3克/厘米<sup>3</sup>；料球粒度12.5~25.0毫米。

回转窑采用富氧煅烧，可以制得体积密度>3克/厘米<sup>3</sup>的白云石<sup>[26]</sup>。煅烧绍尔科夫斯克和丹科夫斯克白云石时，往火焰中送入氧气（空气中富氧量为23.5~24.9%），煅烧温度由1700~1800℃提高到1900~1980℃。在此种情况下，煅烧白云石的体积密度由2.54~2.81克/厘米<sup>3</sup>提高到3.0~3.05克/厘米<sup>3</sup>。

应当指出，由高纯白云石制取高密度白云石砂很复杂。白云石破碎后于回转窑中煅烧，不可能制得高密度的白云石砂，而采用氧气将烧结带的温度提高到1900~2000℃，又会导致窑衬中的杂质污染白云石，并缩短窑衬的使用寿命。

在比较低的温度下轻烧并粉碎、压球，随后用回转窑煅烧，是用难烧结白云石制取高密度白云石砂的有效方法<sup>[22,23]</sup>。

苏联各厂对生产转炉不烧砖用的烧结白云石的技术要求是，化学成分（按烧后物质计）： $MgO > 35\%$ ， $SiO_2 < 2\%$ ， $(Al_2O_3 + Fe_2O_3 + Mn_3O_4) \leq 4\%$ ，灼减 $\leq 1\%$ ；体积密度 $\geq 3$ 克/厘米<sup>3</sup>；开口气孔率 $3 \sim 7.8\%$ ，依杂质 $Al_2O_3$ 和 $Fe_2O_3$ 含量而定，后者生成铁铝酸四钙和硅酸二钙的固溶体，导致气孔率降低，同时像氧化硅杂质一样，它会降低白云石砂的密度<sup>[5]</sup>。

白云石及其同炉渣作用产物的耐火度，与  $CaO/(2CaO \cdot Fe_2O_3 + 4CaO \cdot Al_2O_3 + Fe_2O_3)$  的比值呈线性关系，在 $1590 \sim 1900^{\circ}C$ ，与易熔铁酸铝的含量成比例地降低。

炉渣与白云石耐火材料作用时，首先与游离氧化钙发生反应。渣中的氧化硅开始化合成 $3CaO \cdot SiO_2$ ，然后为 $2CaO \cdot SiO_2$ ，此时三价氧化物生成铁铝酸四钙 $(4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3)$ 和铝酸三钙 $(3CaO \cdot Al_2O_3)$ ，或铁酸二钙 $(2CaO \cdot Fe_2O_3)$ 。继续反应，白云石中的方镁石同炉渣作用，生成易熔化合物：钙镁橄榄石 $(CaO \cdot MgO \cdot 2SiO_2)$ ，熔点为 $1498^{\circ}C$ ；镁蔷薇辉石 $(3CaO \cdot MgO \cdot 2SiO_2)$ ，熔点为 $1575^{\circ}C$ ；镁方柱石 $(2CaO \cdot MgO \cdot 2SiO_2)$ ，熔点为 $1458^{\circ}C$ ；至此，白云石炉衬开始迅速损毁。白云石中游离氧化钙的含量越高，白云石溶解于渣中的时间越晚，其质量越好，按照文献<sup>[5]</sup>的数据，杂质含量从 $2.5\%$ 增到 $4.5\%$ ，或者白云石的气孔率由 $10\%$ 提高到 $22\%$ ，都会使炉衬寿命降低 100 炉次（降低 $20\%$ ）。

克里沃罗格钢铁厂曾试验了各矿山的白云石（表 3）。诺沃特罗伊茨克白云石的质量很均一，其化学成分如下： $SiO_2 2.01 \sim 2.48\%$ ， $(Al_2O_3 + Fe_2O_3) 1.8 \sim 2.7\%$ ， $MgO 34 \sim 35\%$ ；此种白云石的烧结度高（气孔率 $4 \sim 6\%$ ，体积密度 $2.9 \sim 3.1$ 克/厘米<sup>3</sup>）。

鲁萨德卓尔斯克白云石的性能接近于诺沃特罗伊茨克白云石。麦列霍夫-费多托夫斯克白云石的特点是，煅烧质量不均，

气孔率高(5.8~42%),  $\text{SiO}_2$ 含量(达6%)和倍半氧化物含量(达3.6%)高, 而 $\text{MgO}$ 含量则不高(~33%)。

外喀尔巴阡白云石中 $\text{SiO}_2$ 的平均含量为0.78%,  $\text{R}_2\text{O}_3$ 为1.78%。此种白云石的体积密度为3~3.2克/厘米<sup>3</sup>, 其颗粒呈尖角状, 大颗粒较少, 中颗粒很多, 不同于其他白云石, 制砖时勿须预先破碎, 只经过筛分后即可使用。

波斯宁斯克煅烧白云石中氧化硅的含量较高(2.87~3.94%), 这是由于煅烧试验料时带入了燃料煤灰所致, 而该矿的生白云石则是较纯的材料( $\text{SiO}_2$ 0.12~0.39%)。

阿列克谢耶夫斯克白云石的体积密度最高(3.14~3.22克/厘米<sup>3</sup>),  $\text{R}_2\text{O}_3$ 的分布均匀,  $\text{SiO}_2$ 的含量也不高(1.22%)。

由上述白云石生产的焦油结合白云石镁砖, 在50吨转炉炉衬中使用时损毁状况的比较数据列于表4。50吨转炉炉衬的试验炉役, 同由诺沃特罗伊茨克白云石生产的普通焦油结合白云石镁砖作了比较, 以该砖为基准, 损毁量按100%(相对值)计。

焦油结合白云石镁砖的相对损毁速度, 在很大程度上决定于白云石中杂质和氧化钙的含量, 以及白云石的密度和气孔率。萨特卡和麦列霍夫-费多托夫斯克白云石中氧化硅的含量最高, 分别为4.80%和4.63%。麦列霍夫-费多托夫斯克白云石砂的气孔率高(平均20.5%)。萨特卡白云石的氧化钙含量最低(平均47.2%)。由于此种原因, 使用这两种白云石生产的砖, 其抗损毁的能力很低。而阿列克谢耶夫斯克白云石由于气孔率低(平均4.2%), 氧化硅含量也不高(平均1.22%), 故其抗损毁的能力最好。

## 2. 镁石

制取镁砂时, 使用天然矿床的镁石( $\text{MgCO}_3$ ), 也利用海水经化学和热处理制备的氧化镁。苏联使用天然镁石作为生产镁砂的主要原料。美国、英国、日本及其他一些国家, 由于没有大型菱镁矿床, 广泛利用海水生产氧化镁。

镁石(原矿)由结晶矿物——菱镁矿 $\text{MgCO}_3$ 组成。纯净的

表 3 烧结白云石的化学成分和性能

| 产地                                  | 化学成分 (%)         |                                |                                |       |       | 体积密度<br>(克/厘米 <sup>3</sup> ) | 气孔率<br>(%) |
|-------------------------------------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|-------|-------|------------------------------|------------|
|                                     | SiO <sub>2</sub> | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | MgO   | CaO   |                              |            |
| 伊什捷瓦斯克<br>(Ижевск)                  | 2.94             | 1.42                           | 0.99                           | 33.69 | 58.59 | 2.37                         | 2.84       |
| (鲁萨德卓尔斯克)<br>(Лусадзорск)           | 4.80             | 1.90                           | 1.80                           | 37.50 | 47.20 | 6.80                         | 2.99       |
| 萨特卡<br>(сатка)                      | 4.63             | 1.97                           | 1.24                           | 32.30 | 54.30 | 5.56                         | 2.51       |
| 麦列霍沃-费多托夫斯克<br>(Мелехово-Федотовск) | 2.38             | 无数据<br>(2.69)①                 | 34.30                          | 58.50 | 2.13  | 2.92                         | 5.3        |
| 斯迪尔斯克<br>(Стильск)                  | 3.46             | 1.14                           | 1.70                           | 32.50 | 58.50 | 3.70                         | 3.03       |
| 波斯尼克斯<br>(Боснинск)                 | 0.78             | 1.78                           |                                | 38.90 | 58.50 | 0.15                         | 3.12       |
| 外喀尔巴阡<br>(Закарпатье)               | 1.22             | 2.74                           | 1.39                           | 34.70 | 57.84 | 2.11                         | 3.16       |
| 阿列克谢耶夫斯克<br>(Алексеевск)            | 2.30             | 1.04                           | 1.14                           | 34.23 | 59.41 | 1.88                         | 3.00       |
| 诺沃特罗伊茨克<br>(Новотроицк)             |                  |                                |                                |       |       |                              | 5.00       |

① Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>总量。

表 4 50吨转炉用焦油结合白云石镁砖的损毁状况

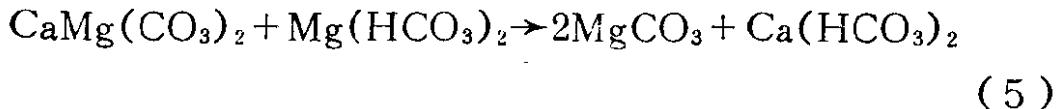
| 白    云    石         | 损    毁    率 |        |
|---------------------|-------------|--------|
|                     | 毫米/炉次       | % (相对) |
| 伊什捷瓦斯克<br>(鲁萨德卓尔斯克) | 3.8/4.29    | 88.3   |
| 萨特卡                 | 3.55/3.06   | 116.0  |
| 麦列霍夫-费多托夫斯克         | 5.42/3.36   | 161.0  |
| 斯迪尔斯克               | 2.70/2.70   | 100.0  |
| 波斯宁斯克               | 4.00/3.66   | 109.0  |
| 外喀尔巴阡               | 3.55/3.80   | 90.2   |
| 阿列克谢耶夫斯克            | 1.79/2.11   | 80.4   |

注：分子——试验炉役，分母——普通炉役。

镁石含MgO47.6%，CO<sub>2</sub>52.4%，密度为2.9~3.1克/厘米<sup>3</sup>，莫氏硬度4~4.5，呈玻璃光泽，白色，带有灰白色或浅黄色暗影，也有雪白者。依形成条件不同，天然镁石由各种亚微观的晶粒组成。

因此，镁石分为两类：一类为结晶型，其晶体发育良好；另一类为隐晶型（无定型）。后者的晶体结构有时只有借助于X射线的方法，将其晶体经过高分散后才能看到。

结晶型镁石系由二碳酸镁溶液作用于石灰石（反应式4）或白云石（反应式5）而形成的产物：



隐晶型镁石系由水和碳酸气作用于含水硅酸镁，例如蛇纹石（反应式6）或镁橄榄石（反应式7）而形成的反应产物：

