

对于使用隔热砖的专业人员来说,更重要的结果是碱对隔热砖使用特性的影响。本研究表明在低于额定的使用温度大约 250℃ 时,加入少量的碱就可以使隔热砖产生较快的收缩。此外,在钾盐作用下,膨胀粘土隔热砖的收缩比高岭土-石膏质隔热砖明显大。这就意味着在烧木屑的隧道窑的煨烧带中发现的那样:暴露在钾蒸汽中的高岭土-石膏质隔热砖在高温下的使用寿命要比膨胀粘土质隔热砖的使用寿命长。

4. 结论

对加入少量钠盐或钾盐的硅酸铝质隔热粘土砖的研究结果如下:

- 1) 以高岭土、石膏和部分其它煨烧过的

原料制成的隔热砖在加热到 600~750℃ 时产生残余膨胀。这很可能是由于在隔热砖中加入钙长石结合剂后生成了碱基相固溶体所致。这种残余膨胀在使用时存在碱的情况下,可以抵消耐火材料产生收缩的趋势,因而可能是一个优点;

- 2) 高岭土-石膏质隔热砖和膨胀粘土质隔热砖加入少量碱都会产生很大收缩,而且在接近允许使用温度时收缩率迅速增加;

- 3) 膨胀粘土质烧成隔热砖尤其易受到在使用温度下明显产生多余的低粘度玻璃相的钾盐的影响,从而加速其收缩。

(高磊译自《UNITECR'93 CONGRESS》, 931~938; 任振学校)

30-33

铬矿, 选矿废料, 耐火原料, 铬质耐火材料

使用铬矿选矿废料作耐火原料

TQ 175.715

张佩

由于镁质原料价格昂贵,迫使寻找它的新来源,其中包括寻找工艺特性。金彼尔铬矿选矿废料就属于这种新来源。用化学分析、岩相分析、x-射线照相分析、重量变化分析研究了煨烧前后的废料,并按现有方法测定了某些性能指标。

不烧废料的化学组成列于表 1。MgO 与 SiO<sub>2</sub> 的比波动于 1.03~1.37 之间。值得注意的是灼减很大 (13.47%~16.77%), 这要求无论是在生产补炉粉料时还是在生产耐火材料时,必须进行预先煨烧。

优质硅酸镁岩特有的高耐火度, (1730~1780℃), 说明废料在耐火材料生产中使用是有前途的。

从烧成前的废料试样外观上看为浅绿、淡灰色,均质、密实。

在显微镜下研究表明,试样具有蛇纹岩或蛇纹岩化的纯橄榄岩所特有的网状结构,由形成密网的 3MgO·2SiO<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O 蛇纹石浅绿色鳞片状纤维物质 (主要是纤维变体——纤维蛇纹石) 组成。在网的结点上不均匀地分布有尺寸为 0.06~0.24mm 的 2(MgO, FeO)SiO<sub>2</sub> 橄榄

铬矿选矿废料的化学组成 \* 表 1

灼 减	重 量 百 分 数, %						MgO/SiO <sub>2</sub>
	SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
13.47	30.46	10.80	3.08	33.00	0.93	8.24	1.08
14.46	30.46	8.07	1.12	31.41	1.98	12.7	1.03
16.77	28.20	7.96	3.03	39.90	1.49	1.34	1.37
16.12	31.28	6.79	0.56	41.60	1.23	1.14	1.34
15.53	30.00	7.58	0.28	33.43	5.48	2.38	1.28
15.54	33.27	7.45	0.28	40.00	1.00	未测	1.20
16.20	33.47	7.50	1.12	41.20	0.95	1.30	1.27
14.90	32.40	7.86	0.84	38.60	3.63	2.05	1.19
14.36	32.04	未 测	1.12	38.30	1.05	未测	1.19

\* 按尼基托夫斯克白云石厂数据

石无色有棱角非均质颗粒。橄榄石折射指标: Ng=1.680~1.690, Np=1.640~1.650。在橄榄石颗粒周围,常看到细分散氢氧化铁(针铁矿型)不透明薄膜。不透明的磁铁矿与透明的褐色含铬尖晶石 (Mg, Fe<sup>2+</sup>)O(Cr, Fe<sup>3+</sup>, Al)<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 相遇时,呈少有的较粗颗粒的八面体

和尺寸为 0.08~0.32mm 的有棱角的颗粒形式存在。

废料的大致矿物组成(体积比): 蛇纹石 80%~85%, 橄榄石 10%~15%, 夹有氢氧化铁的磁铁矿 3%~5%, 含铬尖晶石 2%~3%。

原废料总试样的 x-射线相分析也表明, 主要物质是蛇纹石(纤维蛇纹石, 少量叶蛇纹石), 有不多量的橄榄石, 还发现有微量的含铬尖晶石和针铁矿。

废料的热重量分析(图 1)表明, 有 3 个蛇纹石特有的基本热效应。70℃ 时的吸热效应与吸附水排出有关; 620℃ 时, 矿物结构受到破坏, 同时 OH<sup>-</sup>基排除, 由分解产物形成 x-射线非晶形的镁橄榄石和顽辉石。770℃ 时的放热效应是由新形成的矿物相结晶作用引起的。

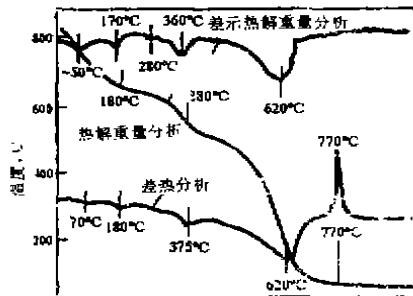


图 1 铬矿选矿废料的热谱图

180℃ 和 375℃ 时的吸热效应与细分散针铁矿的存在有关。在 180℃ 时, 处于吸附水与结构水之间的中间位置的水被排出。在 375℃ 时, 针铁矿( $\alpha$ -FeOH)发生脱水和其转变为 $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>。 $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>向 $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的多晶转变的

第二次吸热效应与 770℃ 时的蛇纹岩吸热效应同时发生。

在热解重量分析曲线上有 4 个最大失重阶段: 20~150℃ 时为 3.5%, 180~380℃ 时为 3%, 380~770℃ 时为 11.75%, 770~1000℃ 时为 0.25%。

废料的某些性能指标的变化数据列于表 2 和表 3。表中的数据表明, 灼减是随烧成温度的提高而减少。

在废料试样加热过程中, 像普通的蛇纹岩一样, 在 200~300℃ 时开始脱水, 900℃ 时结束。这些过程促使材料松散, 而且在 700~900℃ 时气孔率达到最大值, 当温度更高时因蛇纹岩密实而使气孔率降低, 在 1300~1400℃ 时气孔率达到最小值。当温度在 1500℃ 左右时, 蛇纹岩可能会因密度增加而发生膨胀。

x-射线相分析表明, 在 700℃ 下烧成后, 试样非晶形化强烈。在衍射图上有镁橄榄石线, 这证实了热谱图的数据。反射较弱, 图象模糊, 结构不完整。正方晶格的参数:  $a=0.4760\text{nm}$ ,  $b=1.0201\text{nm}$ ,  $c=0.5992\text{nm}$ 。还有微量富氏体、叶蛇纹石、 $\beta$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、H<sub>2</sub>O、含铬尖晶石和其它相。在 1400℃ 下烧成后的试样为浅红、淡灰色有棱角的烧结的多孔碎块。在显微镜下发现, 这些碎块主要由无色有棱角等轴颗粒和尺寸为 0.04~0.3mm 的镁橄榄石片状晶体组成。这些晶体大部分不用玻璃胶结膜、互相贴合(表 4), 即直接结合。镁橄榄石折射指标是标准的。

在细晶粒镁橄榄石物料中很不均匀地分布着被浅绿-浅褐色玻璃薄膜粘结的尺寸为 0.004~0.02mm 的 $\alpha$ -Mg SiO<sub>3</sub>斜顽辉石小颗粒

铬矿选矿废料的某些性能

表 2

材 料 粒 度, mm	烧 成 温 度, ℃	重 量 百 分 数, %								耐 火 度, ℃	密 度, g/cm <sup>3</sup>
		灼 减	SiC <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	FeO		
3~0	不烧	17.2	34.2	4.71	1.31	0.63	0.50	40.9	未测	1730	未测
<0.06	不烧	19.2	32.7	4.16	1.58	2.13	0.87	39.7		未测	
3~0	1400	0.36	41.0	6.22	1.05	2.08	0.36	48.0	1.91	1750	3.265
3~0	1500	0.12	41.7	4.05	0.66	0.83	0.55	49.4	3.32	1780	3.289

铬矿选矿废料性能与热处理温度的关系

表 3

指 标	热 处 理 温 度, °C								
	不 烧	650	700	900	1200	1400	1500	1580	1650
活性 MgO 的重量百分数, %	—	14.3	13.4	15.1	7.78	未 测			
开口气孔率, %	3.8	26.0	26.1	26.8; 31.9	18.8	15.6; 18.4	17.7; 20.4; 23.9	14.9	14.8
体积密度, g/cm <sup>3</sup>	2.95	2.10	2.09	2.11; 2.04	2.50	2.63; 2.48	2.58; 2.54; 2.36	2.64	2.64
灼 减, %	17.2	2.5	2.66	1.46	0.66	0.36	0.12	0.10	0.10

煅烧后废料试样的相组成 表 4

烧 成 温度, °C	体 积 比, %					
	镁橄榄石	斜顽辉石	镁铁矿	镁磁铁矿	含铬尖晶石	玻璃
1400	75~80	10~15	5~10	—	1~3	1~2
1500	75~80	3~5	5~10	3~5	1~3	1

晶体和八面体晶体;很少见到尺寸小于 3~15mm 的 MgFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 镁铁矿圆形等轴颗粒。

在试样中很不均匀地分布着不多数量的尺寸为 0.02~0.12mm 的含铬尖晶石稍透明的角状颗粒。气孔大多数是不规则的等轴形状,尺寸为 0.02~0.3mm, 偶而是宽度为 0.02~0.05mm 的弯曲纵裂纹状。

1500°C 下烧成后的试样,与 1400°C 下烧成的试样不同,为较黑的颜色,气孔率大。从显微镜上看,它们很象 1400°C 下烧成后的试样,但不同之处是镁橄榄石折射指标稍高 (N<sub>g</sub>=1.695, N<sub>p</sub>=1.660±0.003), 这证明有同晶形 FeO 杂质存在。在普通圆形等轴的镁橄榄石晶体中常常观察有很小的闭气孔(按直径计 3μm 以下)。此外,不同之处是镁铁矿晶体稍大(25μm 以下),在镁橄榄石颗粒表面有不透明的镁磁铁矿 (Mg, Fe)Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 树枝状晶体和为数不多的斜顽辉石及玻璃。

在匈牙利 Пауглик 和 Эрден 式重量变化分析仪上,在加热速度为 10°C/min 时得到的 1400°C 和 1500°C 时烧成的试样热分析曲线(图

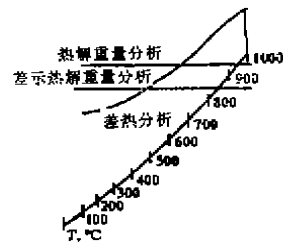


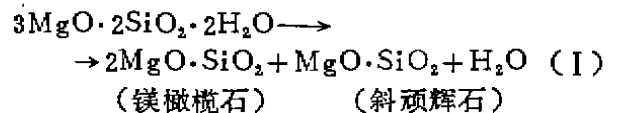
图 2 1400°C 时烧成后的废料热谱图

2) 很相似,表明这些试样是热惰性的。

1500°C 时烧成后的废料的 x-射线相分析也表明镁橄榄石晶体是主要成份。这个相的曲线表现得强烈、尖锐、清晰。晶格参数: a=0.477nm; b=1.020nm, c=0.5992nm。除上述相外,在试样中尚有为数不多的紫苏辉石 (Mg, Fe)<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>6</sub> 和磁铁矿,还有微量的硅酸二钙。

研究结果和文献数据引用可知铬矿选矿废料煅烧时的性能如下:

正如前面提及,蛇纹石是未烧废料的主要矿物相。在蛇纹岩煅烧时,主要产生下列反应:



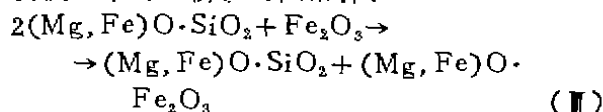
770°C 和大于 770°C 时蛇纹岩的热谱图上的放热效应是其晶格改组而生成镁橄榄石的结果。正象上面提到,镁橄榄石曲线首先是在

700℃时观察到的，在温度1150℃和更高时生成大量的镁橄榄石（根据文献资料），这证实了岩相研究。

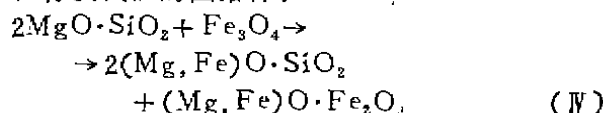
随着温度的提高，蛇纹石和橄榄石中所含的氧化铁(Ⅱ)氧化（约在800℃时），此时橄榄石分解，部分生成偏硅酸盐（辉石），可能也析出为数不多的硅石（玻璃）。

在1200℃以上温度时生成的氧化铁(Ⅲ)部分地转变成磁铁矿，继而与析出来的镁橄榄石反应而生成顽辉石和镁铁矿： $2\text{MgO}\cdot\text{SiO}_2 + \text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{MgO}\cdot\text{SiO}_2 + \text{MgO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{I})$

橄榄石与氧化铁(Ⅲ)反应，生成顽辉石和镁铁矿中的二价铁的固溶体：



镁橄榄石也与磁铁矿反应，并析出橄榄石和有镁铁矿的固溶体：



原有的含铬尖晶石与废料的硅酸镁组份反应生成固溶体。

蛇纹石脱水，氧化铁(Ⅱ)氧化，固溶体生成，使选矿废料个别变体的性能不同，而且视

蛇纹石化的程度和氧化铁含量而有不同的性能。

煅烧时看到的废料性能的变化涉及到，除加热时废料密实外，橄榄石颗粒中氧化铁发生再结晶，在蛇纹石区段生成微粒硅酸盐晶体（镁橄榄石），当它们互相作用时（在1450℃时）生成的镁铁矿分解出硅酸盐颗粒，这使气孔率略有增加。硅酸盐强烈再结晶（1450~1500℃），对制品烧结有不良影响。

铬矿选矿废料的最佳烧成温度应当是1400~1450℃。在此温度下，氧化铁已大大氧化和再结晶，而硅酸盐再结晶程度不大。

所进行的研究表明，金彼尔铬矿选矿废料的主要性能与优质的硅酸镁岩相似，这就决定了可能的使用范围，尤其是可用于生产补炉混合料、镁橄榄石质的耐火材料。

### 结论

对金彼尔铬矿选矿废料及其烧成时的性能进行了综合研究。研究表明，废料的矿物组成是蛇纹石和含量不大的含铬尖晶石。

烧成时废料的性能与蛇纹岩观察到的性能相同。根据性能指标，金彼尔铬矿选矿废料可以作为硅酸镁原料用于耐火材料工业。

（新民译自《Огнеупоры》，1994№2，21~23；李连洲校）

35—36

钢包用低水泥浇注料，耐火浇注料，甲种。

## 低水泥浇注料钢包安全里衬的开发

### 摘 要

本文证实了低水泥浇注料用作钢包整体安全里衬获得的经济上和作业上的优势。

张明华 1995. 12

### 引 言

实际操作是在阿根廷 ACINDAR 集团第二电炉钢厂进行的。作业条件：2台110吨68MVA电炉，2台6流钢坯连铸机和1座28MVA钢包炉。该厂生产能力约1000000吨/年，生产的方坯和扁坯钢种有：低碳钢（60%）、中碳钢（30%），高碳钢和合金钢

（10%）。

钢包平均作业条件：

FL装炉量	95%
LF加热时间	14'
总吹炼时间	50'
钢水停留时间	170'
熔炼温度	1650℃

由于技术原因，本次试验越过了钢包墙和