

108 105-111

熔融还原型熔体对炉衬侵蚀的研究*

Erosion of Smelting Reduction Melt on Refractory Lining

刘清才
Liu Qingcai

张丙怀
Zhang Binhuai

张涛
Zhang Tao

邹德余
Zhou Deyu

余茂华
Yu Mauhua

TF 065.11

(重庆大学冶金及材料工程系, 重庆, 630044)

摘要 研究了熔融还原熔体对耐火内衬的侵蚀速度、侵蚀程度和引起内衬的微观结构变化。结果表明,内衬侵蚀的主要因素是熔体与内衬中氧化物间的化学反应,侵蚀最严重的部位是渣铁界面处及渣表面处。铁氧化物浓度越高,侵蚀速度就越高,温度越高,内衬的侵蚀速度也越快。

关键词 熔体; 侵蚀; 耐火材料 / 熔融还原
中国图书资料分类法分类号 TF065.11

炉衬

ABSTRACT The melt of smelting reduction with iron bath possessed high oxidizability and low basicity. This paper studied the erosion rate and extent of molten slag and iron on different kinds refractories and the micro-structure changing. It was shown that the main factor of corrosion lining was the reaction between melt and oxide existing in lining. The serious zone was the interface between slag and iron bath and slag surface. The greater the concentration of iron oxide, the higher the erosion rate is. So is the temperature.

KEYWORDS smelting; erosion; refractory; smelting reduction

0 引 言

本世纪七十年代以来,人们广泛注意到传统高炉炼铁法存在的严重缺点:生产灵活性差,投资巨大;冶炼过程在单一反应器内进行,无法对过程进行干预和控制;物料下降的路径规律性差,尤其是软熔带难以控制并容易产生故障。另一方面,世界性冶金焦严重缺乏,限制了钢铁生产的发展。为了解决这些问题,人们进行熔融还原技术的大力开发,其中铁浴式熔融还原是世界各国研究最多的一种工艺方法,它是利用氧气使炉内产生的还原气体进行二次燃烧提供还原反应需要的热,使渣中熔融氧化铁还原^[1]。由于这种熔渣的组成和性能与高炉及转炉熔渣的组成和性能存在很大的差异,熔融还原型熔体是高氧化铁,低碱度,加上炉

* 收文日期 1992-12-09
本文系国家自然科学基金资助项目

内气氛变化复杂,故熔融还原型熔体对内衬的侵蚀作用过去还未作过研究。本文描述了在实验室内对不同组成的熔融还原型渣系在不同还原条件及浸渍方式的情况下,熔体对砖衬的侵蚀作用规律及砖衬的结构变化特点,并分析了熔体对不同材质砖衬的侵蚀特点和机制。

1 实验方法与条件

实验在SiC管电阻炉内进行,坩埚为石墨质,炉内气氛为 $p_{N_2}=0.06\text{ MPa}$, $p_{CO}=0.04\text{ MPa}$ 。熔渣用化学纯试剂配制而成,各试样渣的原始组成见表1。铁浴由生铁创制的铁屑在坩埚内熔化而成,其成分为($W_i\%$):C 4.16, Si 0.83, Mn 0.82, P 0.250, S 0.043。砖样取自重庆特钢厂生产用耐火砖,经切磨成方柱形(11 mm×11 mm×110 mm),各砖样的组成及性能如表2。

表 1 渣样原始化学组成 (%)

渣 号	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]	6 [#]
FeO	30.0	20.0	15.0	5.0	0
Al ₂ O ₃	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
MgO	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0
CaO	26.0	31.0	33.5	38.5	41.0
SiO ₂	26.0	31.0	33.5	38.5	41.0

表 2 耐火砖的组成及性能

耐 火 砖 样	镁碳砖(MC-3)	高铝砖	粘土砖(F5)
显气孔率 (%)	3.2	≤19	16.5
(0.2 MPa)荷重软化温度(℃)	≥1770	≥1550	≥1575
耐火度 (℃)		1790	1770
体积密度(g/cm ³)	2.91		2.16
常温耐压强度 (MPa)	41.0	78.5	35.2
化学成分 (%)	MgO≥76.54 C=14.76	Al ₂ O ₃ =80.33-82 SiO ₂ =12.00	SiO ₂ =52.1 Al ₂ O ₃ =42.30

实验是在静态下进行的,其条件为:熔体分纯渣熔体,纯铁浴熔体,渣铁共存熔体三种。还原浸渍温度T为1573 K, 1623 K, 1723 K, 1773 K。浸渍时间为20分钟,40分钟一次浸渍和多次反复浸渍。

当炉温达到设计温度后,将盛有熔体试样的坩埚放入炉内,测定熔体高度,然后将砖衬试样用石墨质夹持件装好放入炉内坩埚中,开始计时,到达指定时间后,取出试样,测定砖样在熔体内不同部位的侵蚀情况,分析其微观结构。

2 实验结果及分析

2.1 砖衬熔蚀速度分析

熔体对耐火炉衬的侵蚀,无论是化学的还是物理的侵蚀损坏,实质都取决于耐火炉衬的某一组分或某些组分在熔体内的扩散及溶解。耐火炉衬在熔体中的溶解速度就表示了它的蚀损速度。当熔体侧界面的扩散起主要作用时,熔蚀速度可表示为:

$$R_m = D_i \cdot S_i (n_s - n_\infty) / \delta \quad (\text{mm/min}) \quad (1)$$

式中： S_i 为试样砖衬侵入熔体的表面积， mm^2 ；

D_i 为某组分的扩散系数；

δ 为熔体侧界面层厚度， mm ；

n_s 为饱和耐火炉衬组分的浓度， mol ；

n_∞ 为熔体内离砖衬表面无限元处某组分的浓度(体系浓度)， mol ；

t 为反应的某一时刻， min 。

如果熔体体积为 U ，熔蚀过程中熔体体积看作不变，则可用熔蚀组分的量(m) 来代替浓度，(1) 式便可写为：

$$R_m = \frac{S_i D_i}{\delta \cdot U} (m_s - m_\infty) \quad (\text{mm/min}) \quad (2)$$

实验过程中，表面积 S 是变化的，必须进行推算，设试样原始密度为 ρ ，重量为 W_0 ，则有

$$S_i = 5 \left(\frac{W_0 - W}{\rho} \cdot H \right)^{1/2} \quad \text{mm}^2 \quad (3)$$

整理上列式子可得：

$$R_m = \frac{5 D_i}{\delta \cdot U} \left(\frac{W_0 - W}{\rho} \cdot H \right)^{1/2} (m_s - m_\infty) \quad (4)$$

式中 H 为耐火材料试样浸入熔体内的深度。

根据(4) 式可求得不同时刻耐火砖的理论熔蚀速度，式中 D_i/δ 可采用实测 R_m 值与 m_s 作图获得，某些材料组分在一些熔体中的 D_i/δ 值已有人作过^[2]。由此可以看，对耐火内衬的熔蚀速度主要取决于熔体的性质与组成和耐火砖试样的熔蚀组分在熔体内的性质，改变熔体的组成及性质可以控制着熔蚀速度。

另外，由于 $D_i = D_0 \exp(-E_D/RT)$ (5)

且 δ 也与 T 有关，因此，温度仍是控制砖衬的熔蚀程度的一个非常重要的因素，在相同条件下，提高温度会加速砖衬试样的熔蚀速度。

2.2 还原温度与熔体对砖衬侵蚀的关系

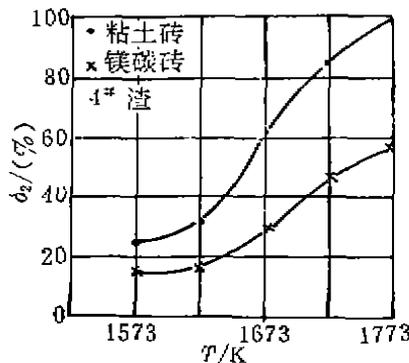


图1 侵蚀程度与温度的关系

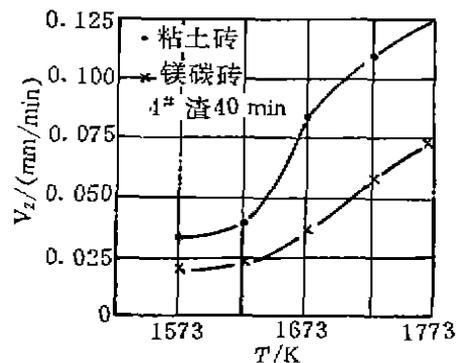


图2 侵蚀速度与温度的关系

图1和图2是在渣铁共存熔体内砖衬样侵蚀实验结果。由图可知，当温度在1573~1773K内变化时，随着熔态还原温度提高，其熔体对砖衬的侵蚀程度和侵蚀速度均提高，且呈指数变化，这一实验结果与公式(5)的计算结果相一致。由于温度提高， D_i 值将提高，而组分浓度梯度减小，边界层厚度 δ 随之减小，同时，耐火砖衬组分在熔体中的溶解及反应速度

加快,因而使砖衬的侵蚀速度($R_{e,t}$)提高。

2.3 熔体中 FeO 对砖衬侵蚀的影响

表3和图3给出了熔渣中 FeO 浓度对砖衬侵蚀的影响实验结果。由实验结果可知,随渣中 FeO 浓度的提高,耐火砖衬受渣铁熔体的侵蚀速度大大提高,这种提高的速率以粘土砖为最明显。在熔体中不同部位的耐火砖衬的侵蚀速度和侵蚀程度也各不相同,由于在渣铁渣界面处存在剧烈的铁氧化物还原反应,这里熔体运动及组分扩散激烈,因而在这一部位砖衬的侵蚀程度最大,侵蚀速度最高。图6表示出了砖衬试样在熔体内不同部位的侵蚀状况,显示出了上述的侵蚀特点。

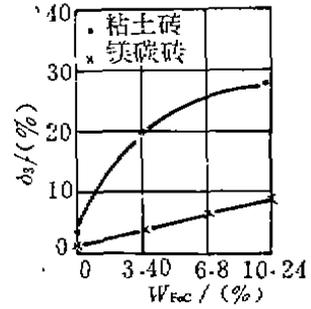


图3 (FeO)浓度与侵蚀的关系

表3 渣中(FeO)含量对砖侵蚀的影响

侵蚀体系 (粘土砖)	6#渣—铁	5#渣—铁	4#渣—铁
渣金界面侵蚀程度 δ_3 / (%)	3.06	20.00	28.57
渣金界面平均侵蚀速度 V_3 / (mm/min)	0.0038	0.0256	0.0350
侵蚀体系 (镁碳砖)	5#渣 (1350℃)	4#渣 (1350℃)	3#渣
渣主体侵蚀程度 δ_2 / (%)	2.73	9.84	4.07
渣主体平均侵蚀速度 V_2 / (mm/min)	0.0038	0.0150	0.0056
侵蚀体系 (高铝砖)	5#渣—铁	4#渣—铁	
渣主体侵蚀程度 δ_2 / (%)	30.70	14.80	
渣主体平均侵蚀速度 V_2 / (mm/min)	0.0438	0.0231	

2.4 浸渍时间与砖衬侵蚀的关系

图4和图5给出了不同浸渍时刻砖衬样的侵蚀测试结果。为了方便起见,用下式计算的平均侵蚀程度和侵蚀速度。

$$\bar{V}_i = \frac{1}{t_i - t_{i-1}} [V_i \cdot t_i - V_{i-1}(t_i - t_{i-1})] \quad \text{mm/min} \quad (6)$$

$$V_i = \frac{\Delta l}{2 \cdot t_i} = (l_0 - l_i) / 2 \cdot t_i \quad (7)$$

其中 $i = 0, 1, 2, \dots$

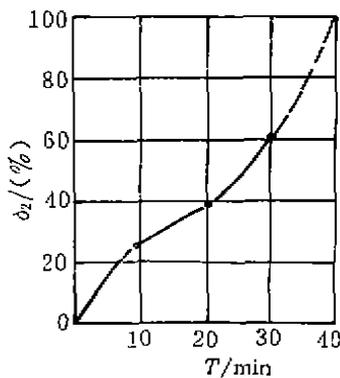


图4 浸渍时间与 δ 的关系

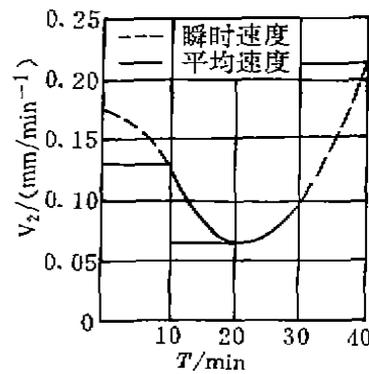


图5 浸渍时间与侵蚀速度的关系

由结果可以看出,随浸渍时间 t 延长,侵蚀程度 δ_2 呈直线上升,可用以下回归式近似表示:

$$\text{侵蚀程度 } \delta_2 = 2.154 - 1.5 \quad (\%)$$

而侵蚀速度是呈抛物线变化,在初期及后期的速度较大,直到最后试样侵蚀熔断。

2.5 熔体对不同材质试样的侵蚀情况

表4是不同材质的耐火材料试样在渣铁共存熔体中的侵蚀试验结果。结合图9我们可以看出,三种材质的耐火材料中的镁碳砖抗侵蚀性能最好,其次是高铝砖,粘土砖的侵蚀最为严重。这主要是不同组成的耐火材料组分受熔体侵蚀的机制不同所产生的结果。

表4 各种耐火砖各部位的侵蚀情况 (150°C 40 min)

耐火砖(体系)	渣表面部位		渣主体部位		渣金界面部位	
	1(%)	V_1 (mm/min)	2(%)	V_2 (mm/min)	3(%)	V_3 (mm/min)
粘土砖(4#渣铁)	26.53	0.0325	31.64	0.0388	36.73	0.0450
镁碳砖(4#渣铁)	5.78	0.0081	5.78	0.0081	3.11	0.0044
高铝砖(5#渣铁)	29.82	0.0425	30.70	0.0438	36.84	0.0525

3 侵蚀与试样微观结构变化的关系

3.1 粘土质砖样的结构变化特点

图6为三种材质砖样侵蚀后宏观变化情况。

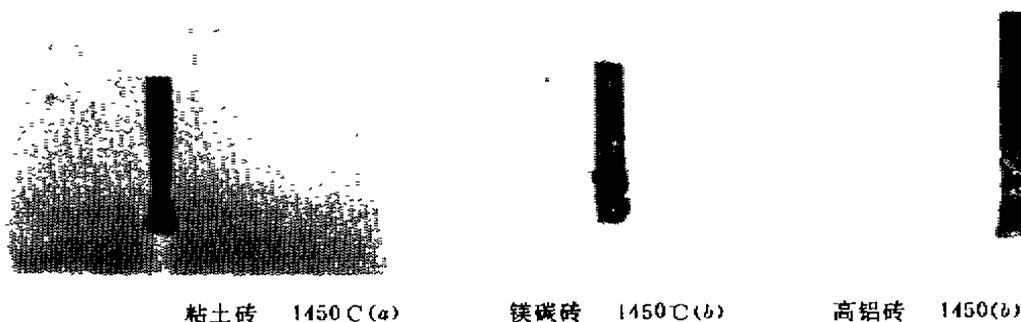


图6 各种砖样在渣-铁体系中侵蚀后情况



图7 粘土砖侵蚀后显微结构 ×250

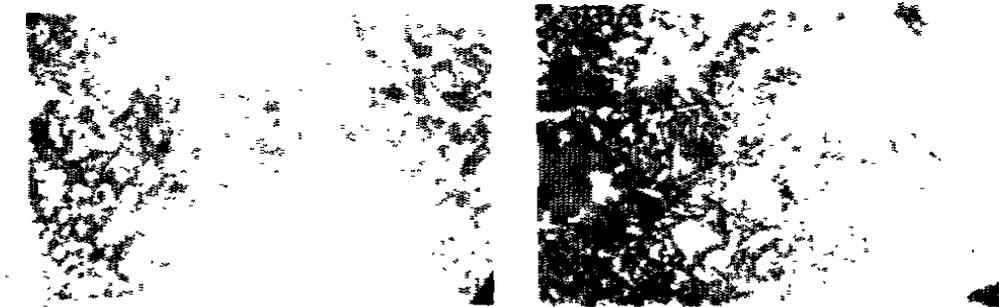
图7是粘土砖试样在4#渣铁熔体中侵蚀后的微观结构变化。原始砖样结构的晶粒粗大,分布均匀,侵蚀后的结构变化很大,图中细碎粒状灰白点为未被熔蚀的 Al_2O_3 残留体,暗

灰色物为渗入的渣相和玻璃相,针状物为冷却结晶形成的铁橄榄石,黑色为孔洞,白色亮点是铁珠。

由此可见,在砖样的边沿仅有少量 Al_2O_3 残留体,砖已被严重侵蚀溶于渣相,渣中 FeO 及铁液浸入砖内。在残砖边沿与中心之间部分,随着向砖中心部位深入, Al_2O_3 逐渐被渣相所包围,是孤岛状的 Al_2O_3 已溶入渣中。在残砖的中心,虽无渣相侵入,但在高温作用下,已使砖样的晶粒变小,孔隙增多且互相连通,为渣相侵入蚀损创造了条件。

从表3可以看出,在 FeO 浓度为零的6#渣中粘土砖的侵蚀程度仅为4#,5#渣的10~15%,左右,各渣样的其它成分、实验条件及砖样组成和性能都是完全相同,这就说明,在这种体系中,渣的组成,即 FeO 浓度是影响侵蚀程度的主要控制因素。在含 FeO 渣系中, $FeO-Al_2O_3-SiO_2$ 等相互反应形成各种低熔点物而溶入渣中,导致砖样的侵蚀,说明渣中氧化铁与砖衬的氧化物反应形成低熔点物造成侵蚀熔损是砖衬侵蚀的重要途径和机制。同时,在纯铁浴中,砖的侵蚀程度很小,这也证实了这一侵蚀机制。

3.2 高铝质砖样微观结构变化特点



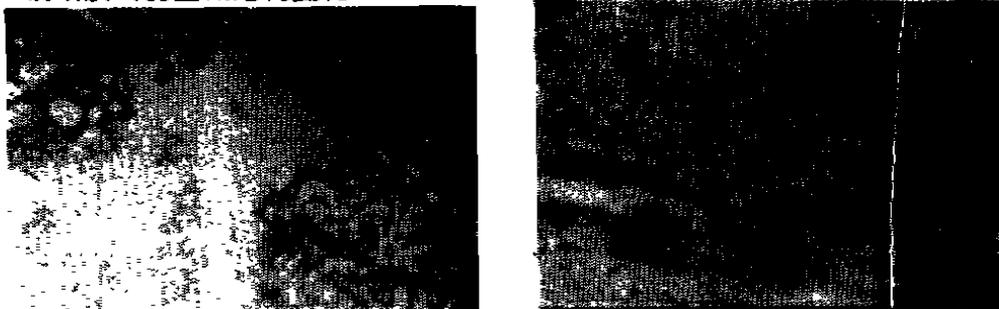
(a) 渣砖界面边沿部位

(b) 中心部位

图8 高 Al_2O_3 砖微观结构, $\times 250$

图8是高 Al_2O_3 砖侵蚀后残砖样的显微结构照片。原始高铝砖为细粒状刚玉及莫来石经烧结后联结,孔隙分布均匀,晶粒细小分布均匀。而侵蚀后的砖样晶粒明显粗大,结构疏松,在渣砖边沿部位出现了类似 Al_2O_3 基质的又不同于原始砖基质的混合层,砖的中心部位出现板条状刚玉晶体和孔隙变大,但结构仍较均匀。由 Al_2O_3-FeO 相图可以看到,在中性渣系中,由于 FeO 浓度高(15%~30%), $FeO-Al_2O_3$ 反应形成熔点较低的化合物溶于渣中,造成砖的熔损。

3.3 镁碳质砖的显微结构变化



(a) 原始砖结构

(b) 渣砖界面边沿部位

图9 镁碳砖微观结构

图9是镁碳砖的侵蚀残样显微结构。

原始砖样中镁砂与石墨相互镶嵌,孔隙很少,结构致密且均匀,而侵蚀后的砖样中有渣侵入 MgO 颗粒间使石墨碳氧化而形成渣相和孔隙,把镁砂包围起,呈孤岛状, MgO 颗粒变浑圆。

由此可推断 MgO-C 砖的微观侵蚀主要是氧化脱 C 和 MgO 在渣中的溶解。据[3],在低碱度渣中 MgO 的溶解能力很小,因此,由于氧化脱 C 及砖和渣中氧化物间的反应形成低熔点物产生熔损是 MgO-C 砖侵蚀的主要形式。由图可知,在 MgO 晶粒间有 FeO 及渣的侵入,使得发生反应: $(FeO) + C_S = Fe + CO \uparrow$ 。同时,高温下仍有少量 MgO 与 C 反应,造成脱 C,形成孔洞,使结构疏松,熔损进入渣中,根据[3]的结果,提高碱度,这种脱 C 及熔蚀能力降低,砖的抗蚀能力提高。由图10

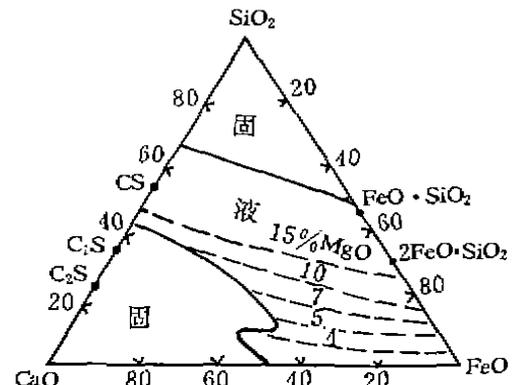


图10 CaO-SiO₂-FeO系中
MgO的溶解度

可以看出, MgO 在 CaO-SiO₂-FeO 系中溶解度随碱度提高而降低, 而随 FeO 浓度提高而增加。另一方面, MgO 与 FeO、SiO₂、CaO 等会反应形成熔点较高的化合物, 在砖渣界面形成较粘滞的界面层, 阻碍反应的继续进行, MgO 在这一界面内溶解后, 由于粘滞性大, 扩散速度降低, 因而镁碳砖的侵蚀速度随时间延长而提高。

镁碳砖气孔少, 结构致密。它的侵蚀程度与 (FeO) 浓度关系极大, (FeO) 越高, 砖样侵蚀越严重。

4 结 语

1) 在含 FeO 的熔融还原渣系中, 镁碳砖的抗侵蚀能力优于高铝砖及粘土砖, 粘土砖的抗渣侵蚀能力最低。不同材质的砖样侵蚀机理主要是渣与砖的氧化物接触后形成低熔点物溶入渣中而造成蚀损。而侵蚀最严重的部位是渣-铁界面处。

2) 熔体组成及温度对砖的侵蚀有重要影响, 在渣铁共存熔体中, 随 (FeO) 浓度提高侵蚀程度及侵蚀速度均大大提高。在 (FeO) 浓度为零和纯铁液中, 砖的侵蚀都很小, 仅为 1% 渣铁体系的 10% 及 15% 左右。当温度提高时, 侵蚀程度和侵蚀速度都大大提高。

3) 由侵蚀试样的显微结构分析, 粘土质砖的侵蚀主要是熔体沿砖表面及孔隙侵入而反应形成低熔点含铁化合物, 熔蚀 Al₂O₃ 和 SiO₂; 高铝砖主要是 Al₂O₃ 基质的反应熔蚀; 而镁碳砖主要是由于脱碳使结构疏松, 熔体大量侵入使其某些氧化物反应熔蚀。

参 考 文 献

- 1 秦民生. 非高炉炼铁. 冶金工业出版社, 1988, 158
- 2 Krabel B, Brchner R. 不同对流作用对各种玻璃熔液中耐火材料蚀损速率的影响, 国外耐火材料, 1992, (9), 64
- 3 松井久仁雄等. スゲホシアてステゲの反 (第1報), 耐火物, 1991, (9), 442