检测分析

CR 炉用镁铬质耐火材料的侵蚀机理分析

高永亮，李东波

（中国恩菲工程技术有限公司，北京 100038）

［摘 要］ 由于 CR 炉相较于传统火法冶炼炉有较大的工艺区别，关于其镁铬砖侵蚀机理的研究文献较少。本文以扩大实验用 CR 炉耐火砖残砖为研究对象，采用化学分析、物理性质检验、电子探针等手段进行侵蚀过程分析研究，探究炉渣对镁铬耐火砖的侵蚀机理，得到如下结论：炉壁砖的损坏程度高于炉底砖；炉壁砖以渣的侵蚀渗透为主，MgO 首先溶解到渣中，而侵入耐火材料的渣在耐火材料中形成硅酸盐化合物、镁铁橄榄石、铁酸镁和硅酸镁等，渗透进入的铜锍不与耐火材料反应；炉底砖以铜锍以及金属单质 Cu、Fe、Pb 的渗透为主。

［关键词］ CR 炉；镁铬耐火材料；侵蚀机理；渗透；炉壁砖；炉底砖

［中图分类号］ TF806；TF065.1+1 ［文献标志码］ A ［文章编号］ 1672-6103(2021)05-0078-07

DOI:10.19612/j.cnki.cn11-5066/tf.2021.05.016

近年来，随着铜矿供应越来越紧张，原料成分日益复杂，其中锌、铅、锑等有价金属含量升高，这些金属在熔炼条件下大部分进入炉渣和烟尘。进入烟尘的锌、铅、锑等金属可回收利用，而进入铜渣中的有价金属进入渣尾矿，无法回收，如某企业每年产出的熔炼铜渣中含锌 15 770 t，铅 2 650 t，经济损失高达 3.5 亿元。此外渣选矿工艺存在投资大、流程长、占地面积大、工艺流程长以及二次污染隐患等问题。因此，中国恩菲工程技术有限公司（以下简称“中国恩菲”）研发了一种新的铜渣处理工艺：熔炼炉产出的铜渣直接进入 CR 炉（Comprehensive Recovery-综合回收炉）内，经过高温还原和沉降过程，产出铜锍、以及含锌、铅、锑等有价金属氧化物烟尘，实现渣中铜和有价金属的综合回收[1]。目前 CR 炉实验已经在基础理论、扩大试验方面实现了突破，准备进行半工业试验。CR 炉工艺处理后得到的尾渣中铜含量和渣选矿一致，锌和铅含量很低。

目前，有色冶炼行业用耐火材料主要为镁铬砖，因其具有良好的抗不同碱度渣侵蚀性能，可用于熔炼、吹炼和精炼等工段[2-6]。关于铜渣及其他有色渣对镁铬砖的侵蚀，不同学者从不同角度进行了分析。Barther[7] 详细地介绍了铜熔炼工艺对镁铬耐火材料性能的要求；Rigby[8] 研究了铜熔炼炉和精炼炉用镁铬砖的磨损机理及影响寿命的操作因素；于仁红[9] 采用静态坩埚侵蚀法分析了炼锡炉炉渣对镁铬砖的侵蚀机理，发现镁铬砖的侵蚀以渗透为主，镁铬中的铬不与炉渣反应，抗渣性能较好。由于 CR 技术采用的喷吹气体和供热方式相较于传统有色金属火法冶炼工艺有较大区别，因此炉内气氛、压力、温度及搅动状态均不同。关于该工艺条件下炉渣对镁铬砖的侵蚀机理研究较少，本文以扩大实验用 CR 炉耐火砖残砖为研究

［收稿日期］2021-05-16 ［修订日期］2021-06-24

［录用日期］2021-06-25 ［出版日期］2021-10-28

［作者简介］高永亮(1985—)，河北藁城人，博士，工程师，从事铁基矿物冶炼新工艺及耐火材料相关的研发工作。

［引用格式］高永亮，李东波. CR 炉用镁铬质耐火材料的侵蚀机理分析[J]. 中国有色冶金，2021，50(5)：78－84.

对象，采用化学分析、物理性质检验、电子探针等手段进行侵蚀过程分析研究，探究炉渣对镁铬耐火砖的侵蚀机理，以便为提高炉衬寿命提供理论依据。

1　试验用砖及铜渣的成分

试验用残砖选取位置分别为试验炉炉壁和炉底。原砖为电熔半再结合镁铬砖，其理化性能如表 1 所示。

表 1　试验用镁铬砖的理化性能

指标	MgO/%	Cr_2O_3/%	SiO_2/%	体积密度/($g\cdot cm^{-3}$)	显气孔率/%	荷重软化温度/℃
数值	≥60	≥20	≤1.5	≥3.23	≤15	≥1 750

所用炉渣为某企业底吹熔炼炉所产铜渣，铜渣化学成分如表 2 所示。

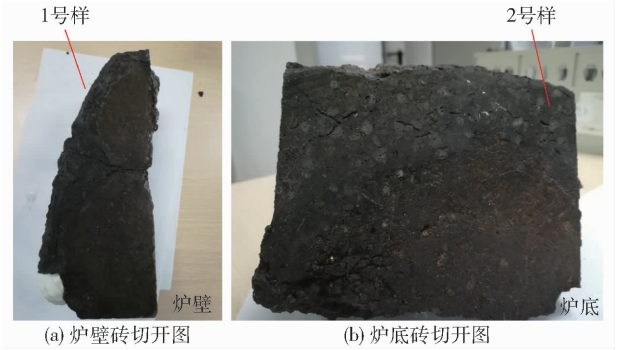
表 2　试验用铜渣的化学成分　　%

成分	Cu	Fe	Pb	Zn	Sb	C	S	As	Al_2O_3	CaO	MgO	SiO_2
含量	4.55	42.11	0.89	3.44	0.95	0.046	2.55	0.44	3.18	1.96	2.09	22.66

2　结果与分析

2.1　宏观照片分析

图 1 为炉壁和炉底砖切开后的宏观图，从图 1(a)可知，炉壁砖变得不平整，发生了明显的倾斜，说明炉内铜渣对耐火砖的侵蚀不均匀，上部腐蚀较快。从图中还可发现试验砖中存在明显的横向裂纹，而且裂纹附近均有明显的炉渣渗透现象。造成这种现象的主要原因是热震导致了裂纹的产生，加速了铜渣的渗透。从图 1(b)可知，炉底砖也有明显的渗透现象，而且渗透很深，并且出现很多横向的裂纹。



(a) 炉壁砖切开图　　(b) 炉底砖切开图

图 1　切割后炉壁以及炉底砖腐蚀情况

从宏观看，炉壁砖是由于炉渣的侵蚀渗透造成的，渣线附近渣侵蚀最厉害。由于试验过程是非连续的，热震产生裂纹，加速了炉渣和铜锍的渗透。炉底砖主要是由于铜锍的渗透造成的。

2.2　残砖的理化性能研究

材料的气孔率表征耐火材料的致密程度，是所有耐火原料和耐火制品质量标准中的基本技术指标之一，它几乎影响耐火材料的所有性能。本次研究主要是通过对显气孔率的分析，判断炉渣和铜锍的侵蚀渗透现象。所取试样说明：1 号样为炉壁砖侵蚀较重区域；2 号样为炉底砖。每个样品取 2 个区域进行检测，第一个区域为热端面工作区，第二个区域为相隔 10 mm 取样的过渡区域。

图 2 为试验样品的显气孔率分析，两种样品过渡区的显气孔率均大于工作区，且均小于原始耐火砖的显气孔率(16%)，说明工作面和过渡区发生了明显的侵蚀渗透现象，工作区渗透更严重。1 号样的显气孔率分别为 5.9% 和 12.2%；2 号样的显气孔率分别为 8.8% 和 15.8%，2 号样的渗透程度小于 1 号样，是由于炉底主要发生渗透，炉渣侵蚀较小，导致显气孔率变小的程度较小。

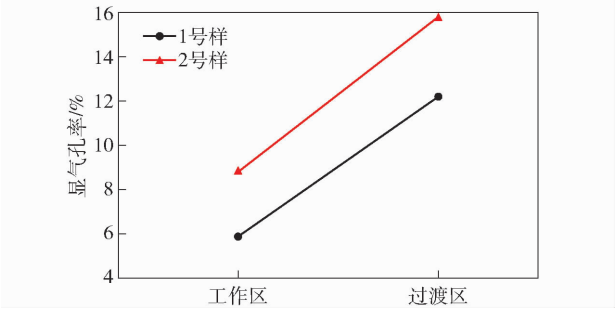


图 2　试样的显气孔率

2.3　化学成分分析

伴随化学反应以及熔体对耐火材料的渗透，耐火材料内部各元素的含量会发生变化，而且随着距离热端面越远，熔体对耐火材料的作用逐渐

由化学溶蚀过度为渗透。为了研究从热端面开始各个工作带与熔体之间的相互作用,需对各个元素进行分析。

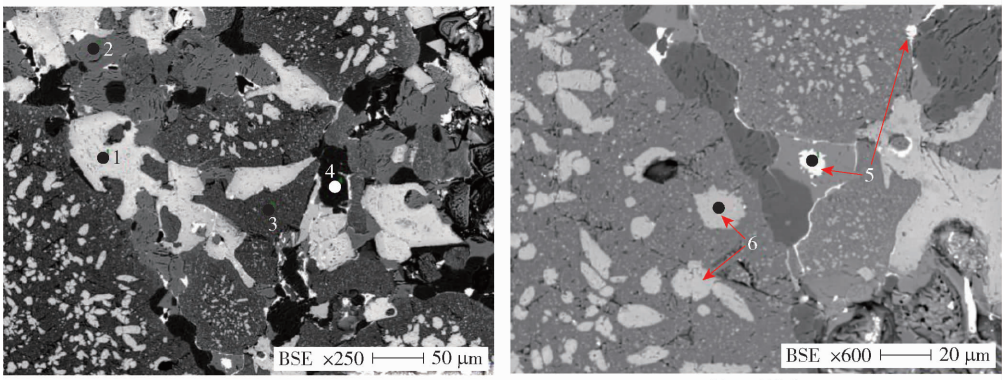
样品的取样位置与图 2 类似,每个样取 3 个位置,分别为工作区、过渡区和未变区,分析结果见表 3。由表 3 可知,随着热断面向未变区深入,Al、Ca、Cu、Fe 含量越来越少,Cr 和 Mg 含量越来越高。Ca 元素在 1 号样热端面比 2 号部位含量高,主要是因为铜渣对炉壁的侵蚀造成的,而炉底试样主要接触相为铜锍及其他金属单质,炉渣的侵蚀影响小。Cu 元素在 1 号样中含量较小,说明炉壁砖中铜锍渗透较小。2 号样最高铜含量是 1 号样的 10 倍之多,说明炉底砖发生了明显的铜锍或者金属铜渗透现象。Fe 主要是铜渣及耐材原材料带来的,在工作面的含量较高,符合炉渣侵蚀现象。而 2-3 号样工作面中的铁含量最高,而炉底渣量又少,说明发生了单质铁的渗透,在 CR 炉沉降过程中,会有单质铁生成,需要通过微观观察进一步证实。Mg 和 Cr 元素越来越多,说明在工作区发生了溶解或者脱落,多数研究认为,MgO 会溶解于渣中,而 Cr_2O_3 大部分会脱落,造成耐火材料剥落,发生侵蚀。

表 3 样品的化学成分分析 %

样品	Al	Ca	Cr	Cu	Fe	Mg
1-1	1.88	5.25	7.99	0.27	10.66	28.32
1-2	1.46	4.24	6.38	0.36	9.25	29.68
1-3	1.54	3.71	6.82	0.26	8.60	29.66
2-1	1.67	4.82	5.86	2.50	13.00	27.24
2-2	1.61	3.39	6.67	3.42	9.40	30.61
2-3	1.79	3.36	7.92	0.070	5.84	35.47

2.4 显微结构分析

图 3 为炉壁砖的 EPMA 照片,结合能谱分析的结果可知,图中 1 号点为以原料中铬铁矿为基础反应形成二次尖晶石,富含 Cr 及 Fe,并含有扩散的 Mg,有资料表明其化学式为(Mg,Fe)$(Cr,Al,Fe)_2O_4$;图中 2 号点主要为铜渣渗透进入砖体内部,与 MgO 生成 $CaMg(SiO_4)$;3 号点主要为铁酸镁;4 号点主要是 MgO 与 SiO_2 的反应物,硅酸镁;5 号点呈白亮色,主要为铜锍,成分主要为 Cu、S、Pb,同时存在少量的 Sb、Zn 以及 Fe;6 号点所指的白色斑点为方镁石内脱溶析出的二次尖晶石。二次尖晶石形成是由于镁铬质耐火材料在烧成的过程中存在溶



(a) 1~4号点 (b) 5~6号点

图 3 1 号样工作区的显微结构

解-脱溶的过程,即在烧成的时候,随着温度的升高,Al_2O_3、Cr_2O_3、Fe_2O_3 等三元氧化物在 MgO 中固溶度增大,三元氧化物逐渐向方镁石中固溶,并在烧成温度达到最大固溶量。烧成带以后,随着温度的持续降低,三元氧化物 Cr_2O_3、Al_2O_3、Fe_2O_3 在方镁石中的固溶度降低,逐渐从方镁石中脱溶出来,在方镁石表面形成尖晶石保护层。

由图 4 铜锍的线扫结果可知,其浓度梯度均出现明显阶跃,此现象表明铜锍与其他颗粒直接接触处没有发生以浓度扩散为标志的传质现象,两者之间没有明显的化学反应,铜锍只是单纯渗透到耐火材料中。

图 5 为炉壁砖试样的面扫描图,从面扫的结果来看,各元素分布具有以下特征:Cu 与 S 两种元素

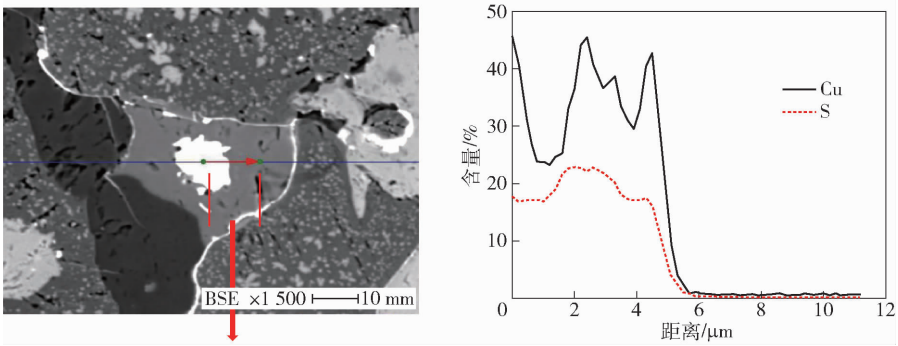


图 4　1 号样铜锍线扫描

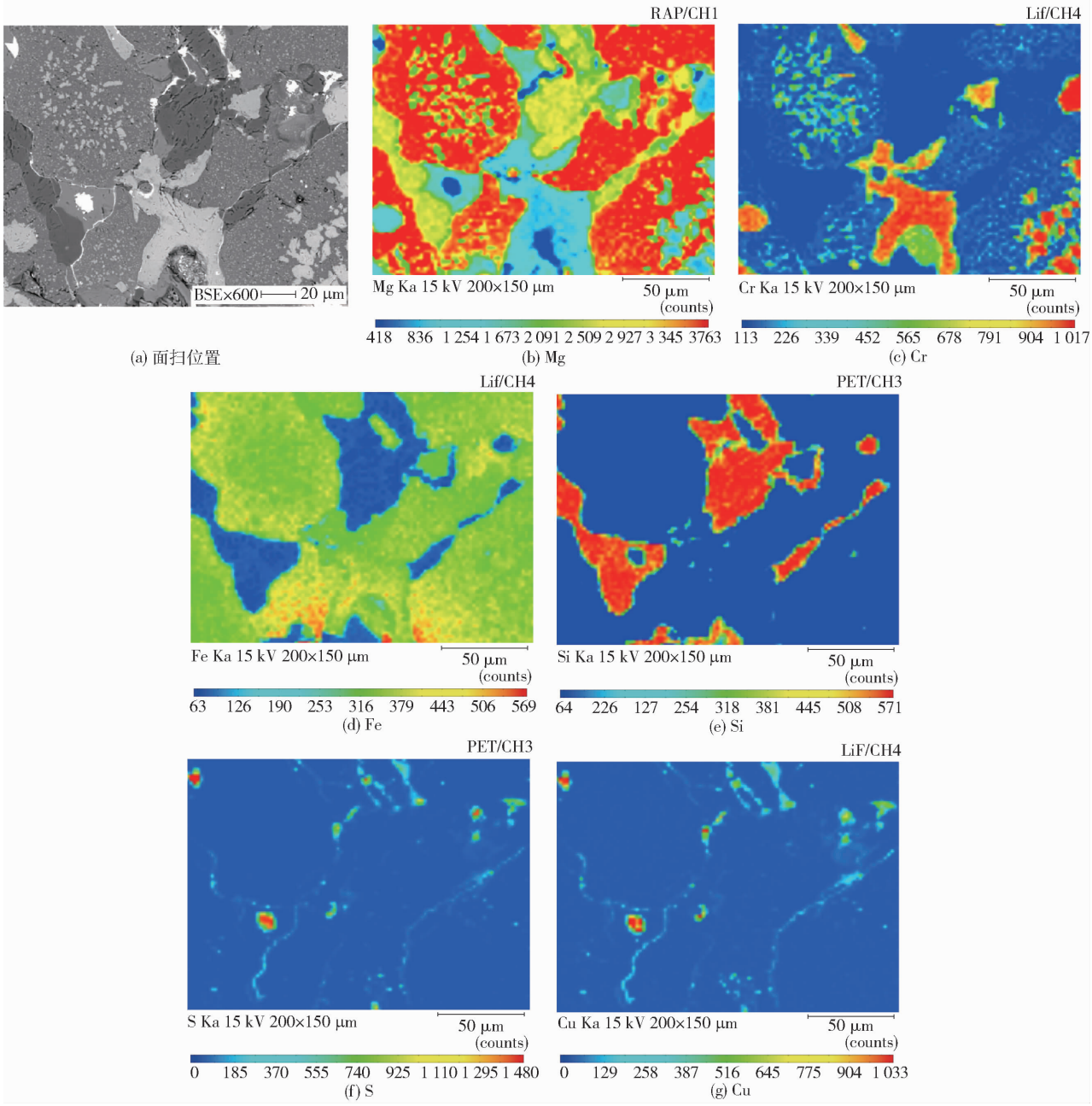


图 5　1 号样的面扫分析

的出现位置基本重合，表明渗入耐火材料的熔体类型主要是铜锍；Mg 元素分布较广，分别与 Fe 和 Si 相重合，表明 Mg 与其结合发生反应；而 Fe 与 Si 几乎没有重合的部位，Cr 与 Fe 重合部位为铬铁矿为基质的原材料。

图 6 为炉底砖的微观图片，1 号点的主要元素是 Mg 和 Si，是 MgO 与 SiO_2 反应生成的硅酸镁，还有少量的 Ca 和 Fe。3 号点为以原料中铬铁矿为基础反应形成二次尖晶石，富含 Cr 及 Fe，并含有扩散的 Mg。2 号点和 4 号点均为铁酸镁，其成分主要是 Mg 和 Fe 元素，其中 2 号点中的 Mg 含量高于 Fe，而 4 号点的 Fe 含量高于 Mg，因此其颜色有所差异。2 号样内物相成分与 1 号样相似，但由于炉底接触炉渣的时间较少，因此侵蚀程度较轻。

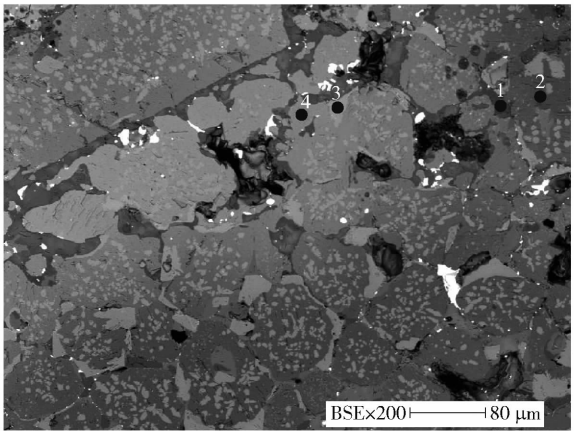


图 6 2 号样显微结构

图 7 为炉底砖试样裂缝中渗透的物质打点分析图，结果显示，1 号点处为单质 Fe 和少量的单质 Cu。2 号点处大部分为单质 Cu 和 Sb，以及少量的 Fe 和 Pb。3 号点处主要为 Pb。根据 2 号样的面扫分析，如图 8 所示，样品存在明显的裂缝，有明显的渗透现象，裂缝中主要元素是 Cu 和少量的 S 元素，部分重合部位为铜锍，其余为 Cu 单质。

通过以上分析，可知铜渣对镁铬砖侵蚀过程，如图 9 所示，渣对镁铬耐火砖的侵蚀首先发生在热端面工作区，炉渣首先溶解耐火材料中的 MgO 以及 SiO_2、CaO 等，形成硅酸盐化合物、镁铁橄榄石、铁酸镁和硅酸镁等，造成 Cr_2O_3 的孤立，从而被炉渣冲刷掉，使得耐火材料厚度减薄。同时，炉渣和铜锍会渗透进入耐火材料的过渡区，造成体积膨胀，使耐火砖形成裂纹，加速炉渣及铜锍的继续渗透。少量 SO_3 进入耐火材料的未反应区形成 $MgSO_4$，造成体积膨胀产生裂纹[10-12]。实验过程中热震影响增加了铜渣和铜锍的侵蚀渗透，加快了耐火砖的损坏。

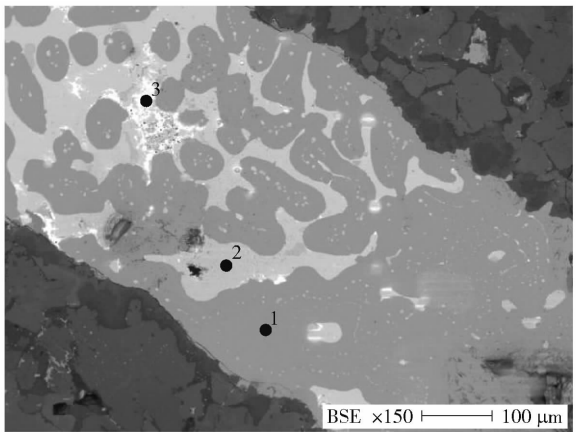


图 7 2 号试样打点分析

3 结论

本文以冶炼铜渣的综合回收炉（CR 炉）的耐火砖残砖为研究对象，采用化学分析、物理性质检验、电子探针等手段进行了侵蚀过程分析研究，得出以下结论。

1）炉壁砖的损毁主要发生在热端面，以渣的侵蚀渗透为主，MgO 首先溶解到渣中，而侵入耐火材料的渣在耐火材料中形成硅酸盐化合物、镁铁橄榄石、铁酸镁和硅酸镁等，造成 Cr_2O_3 的孤立，从而被炉渣冲刷掉，使得耐火材料厚度减薄。

2）炉壁砖和炉底砖均存在较多的裂纹，炉渣和铜锍会渗透进入耐火材料的过渡区，造成体积膨胀，使耐火砖形成裂纹，加速炉渣及铜锍的继续渗透。

3）炉壁砖的损坏程度高于炉底砖。

4）渗透入炉底砖体内部的有铜锍、铜、铅和铁等，且未与耐火材料发生反应。

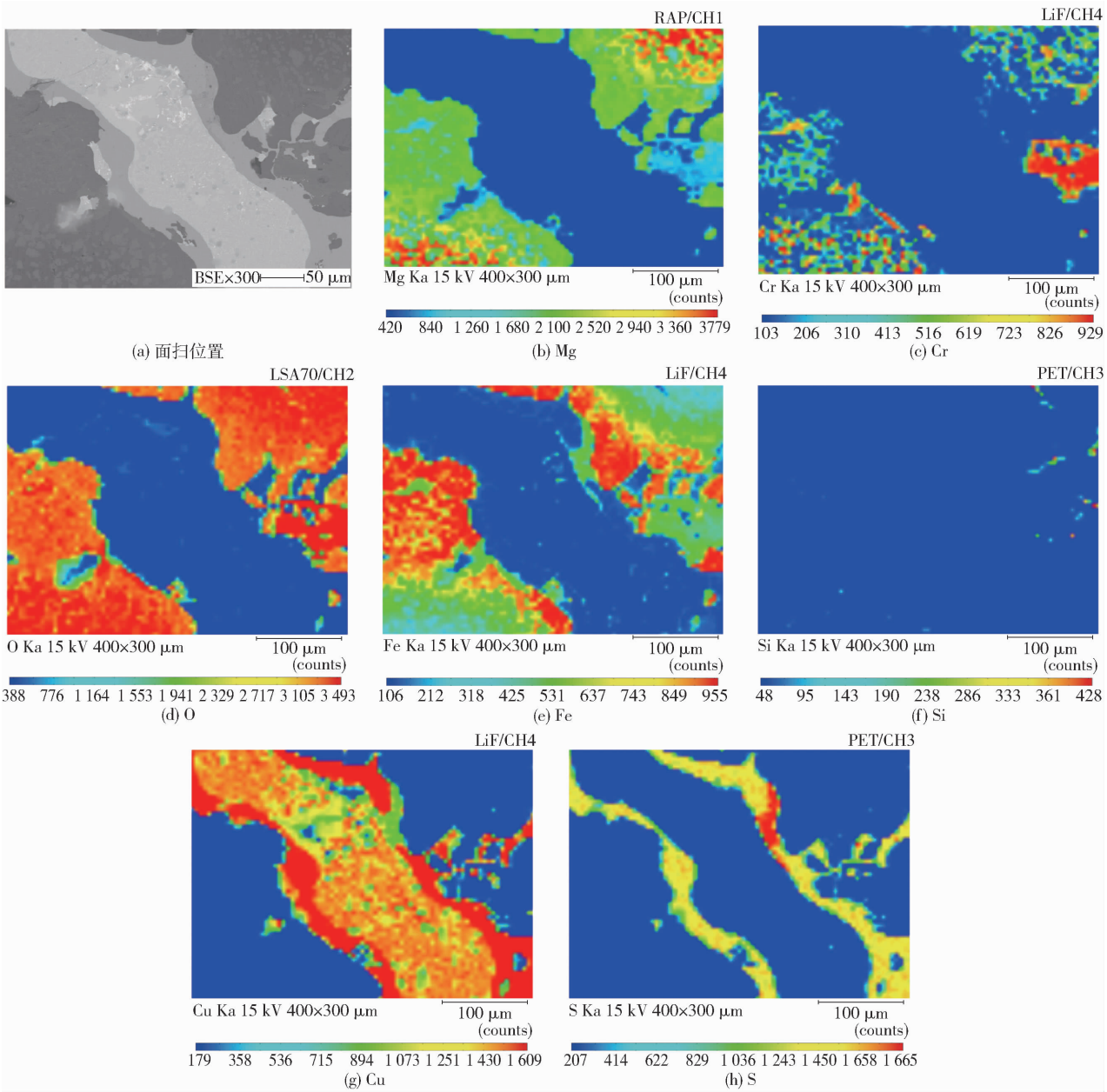


图 8　2 号样的面扫分析

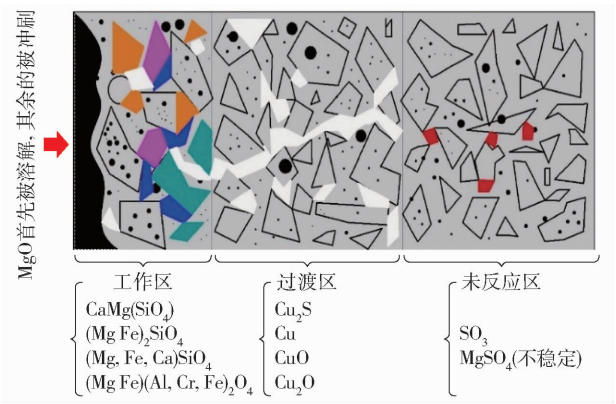


图 9　侵蚀机理示意图

［参考文献］

［1］ 李东波，梁帅表，郭亚光. 高效环保短流程炼铜新技术“一担挑”炼铜法［J］. 有色金属（冶炼部分），2018（3）：1－5.

［2］ 赵惠忠，李红，魏建修. Fe_2O_3 对镁铬质耐火材料烧结及力学性能的影响［J］. 耐火材料，2003，37（5）：256－258.

［3］ 戴淑平，严新林，于景坤，等. Al_2O_3 对镁铬耐火材料致密化的影响［J］. 材料与冶金学报，2003，2（4）：262－265.

［4］ 杨卫波，袁林，胡建辉，等. 加入脱硅 ZrO_2 微粉对 $MgO－Cr_2O_3$ 材料性能的影响［J］. 耐火材料，2013，47（4）：281－283.

［5］ 王纯. $MgO－ZrO_2$ 质耐火材料的制备及抗渣侵蚀机理研究［D］. 沈阳：东北大学，2013.

［6］ 尹洪基. TiO_2 和 ZrO_2 对 $MgO－Cr_2O_3$ 合成耐火材料性能和显微结构的影响［J］. 耐火材料，35（1）：53－59.

[7] BARTHEL H. Wear of chrome magnestie bricks in copper smelting furnaces[J]. Interceram, 1981, 30:250 – 255.
[8] RIGBY A J. Wear mechanisms of refractory linings of converters and anode furnaces[C]//Proceedings of the EPD Congress 1993-converting, Fire Refining and Casting. 1993: 155 – 168.
[9] 于仁红,王宝玉,黄兴远. Ausmelt 炼锡炉炉渣对镁铬耐火材料的侵蚀[J]. 有色金属(冶炼部分),2008(4):8 – 11.
[10] 陈浩,王玺堂,夏涛. 不同类型高温窑炉用镁铬砖损毁机理分析[J]. 武汉科技大学学报,2009,32(5):514 – 517.
[11] 王继宝,梁永和,李勇,等. 炼铜诺兰达炉用镁铬砖损毁机理的探讨[J]. 耐火材料,2007,41(1):74 – 79.
[12] 张原,马娟,付琪琪,等. 铜转炉吹炼过程中 S 对镁铬耐火材料的影响[C]//2013 年耐火材料综合学术会议(第十二届全国不定形耐火材料学术会议和 2013 年耐火原料学术交流会)论文集. 2013: 4.

Analysis of corrosion mechanism of magnesia-chromite refractory material used in CR furnace

GAO Yong-liang, LI Dong-bo

Abstract: Since Cr furnace differs greatly from traditional pyrometallurgical furnaces in process, few research literature can be found about the corrosion mechanism of magnesia-chromite bricks. This paper studies residual refractory bricks of Cr furnace used in the scale-up test, and adopts such methods as chemical analysis, physical property test and electron microprobe to analyze the corrosion process and probe into the corrosion mechanism of magnesia-chromite refractory bricks by slag. The following conclusions are drawn. Furnace wall bricks suffer more damage than furnace bottom bricks. Damage to furnace wall bricks is mainly caused by corrosion and penetration of slag. MgO first dissolves in slag and slag reacts to generate silicate, hortonolite, magnesium ferrite and magnesium silicate in refractory materials. Copper matte does not react with refractory materials. By contrast, damage to furnace bottom bricks is mainly caused by penetration of copper matte and metal elements such as Cu, Fe and Pb.

Key words: CR furnace; magnesia-chromite refractory material; corrosion mechanism; penetration; furnace wall brick; furnace bottom brick

西部矿业积极融入世界级盐湖产业基地建设

目前,西部矿业拥有茶卡盐湖、柯柯盐湖、团结湖、东台吉乃尔湖四座盐湖,盐湖资源储量达到 12 亿 t。

据了解,青海盐湖区是我国盐湖资源最为丰富的湖区,盐湖类型以硫酸盐为主,在一些盐湖卤水中锂、硼等元素高度富集,已成为全国最大的钾肥和纯碱生产基地。

从全球范围来看,盐湖镁资源非常丰富。以色列死海氯化镁储量达 220 亿 t,美国大盐湖氯化镁储量约 6 亿 t。我国柴达木盆地已探明的镁盐储量达 60 亿 t,占全国已查明镁盐储量的 99%。

为促进盐湖资源综合利用,2006 年,西部矿业组建了青海西部镁业有限公司,并与中南大学合作,探索盐湖镁资源综合利用新途径,经过多年技术攻关和产业链延伸,以水氯镁石为原材料生产出了高纯氢氧化镁、氧化镁、电熔镁砂等 5 种系列产品,填补了我国高端镁产品产业空白,生产产品广泛应用于化工、冶金、航天航空等各个领域。

目前,西部镁业生产规模达到年产 15 万 t 高纯氢氧化镁、13 万 t 高纯氧化镁、2 万 t 高纯超细氢氧化镁、3 万 t 高纯电熔镁砂和 3 万吨烧结镁砂,并拥有约 25 km^2 的富镁卤水矿,总储量为 6 000 多万 t。

下一步,西部矿业力争在“十四五”期间氢氧化镁生产规模达到年产 55 万 t,将西部镁业打造成国内行业知名的盐湖镁资源开发利用的科技创新型企业,成为国际知名的盐湖镁资源开发利用和新型高端镁质非金属材料的制造中心。

(资料来源:中国有色金属报)