

高振昕 李红霞 石 干
朱仁良 姜 华 著

高炉衬蚀损 显微剖析



 冶金工业出版社
Metallurgical Industry Press

高炉衬蚀损显微剖析

高振昕 李红霞 石 干 著
朱仁良 姜 华

北 京

冶金工业出版社

2009

内 容 提 要

本书以显微结构剖析为研究手段,解析高炉、热风炉和焦炉用后耐火材料的显微结构变化,借其探讨高炉内炉料反应行为及其与耐火材料的相互作用;热风炉各部位砌体蚀变现象和延长使用周期的可能性以及焦炉炭化室硅砖相变、反应产物、还原性气体的裂解反应、碳沉积和石墨化行为。对锌和钾在高炉内的循环行为及其与耐火材料侵蚀反应的相互关系,炉底炭砖和陶瓷杯碎裂带(brittle zone)形成机制,提出了新见解。在综述国际历年耐火材料用后的显微结构变化的重点研究成果的基础上,论述了理论与实践的相关性和多元性。

显微结构剖析以图像表征为主,它起到数据的作用。书中附有大量显微照片用以表征组分的反应过程,许多图像不仅反映丰富的科学信息,还有相当的艺术欣赏价值,可谓科学与艺术的融合。

本书可供冶金工业、耐火材料专业工程技术、科学研究人员阅读,也可供相关专业的师生参考。

图书在版编目(CIP)数据

高炉衬蚀损显微剖析 / 高振昕等著. —北京: 冶金工业出版社, 2009.11
ISBN 978-7-5024-5097-7

I. 高… II. 高… III. 高炉—炉衬—耐火材料—研究
IV. TF065.1

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2009)第 195064 号

出 版 人 曹胜利

地 址 北京北河沿大街嵩祝院北巷 39 号, 邮编 100009

电 话 (010)64027926 电子信箱 postmaster@cnmip.com.cn

责任编辑 章秀珍 王 楠 美术编辑 张媛媛 版式设计 孙跃红

责任校对 石 静 责任印制 牛晓波

ISBN 978-7-5024-5097-7

北京盛通印刷股份有限公司印刷; 冶金工业出版社发行; 各地新华书店经销

2009 年 11 月第 1 版, 2009 年 11 月第 1 次印刷

787mm×1092mm 1/16; 22.25 印张; 537 千字; 342 页; 1-2000 册

99.00 元

冶金工业出版社发行部 电话:(010)64044283 传真:(010)64027893

冶金书店 地址: 北京东四西大街 46 号(100711) 电话:(010)65289081

(本书如有印装质量问题, 本社发行部负责退换)

前 言

国外诸多文献曾报道过许多高炉解剖的研究结果，主要是研究炉料反应行为；本书内容则是探讨炉料反应产物对耐火材料的蚀损机制，两者相辅相成。

高炉炼铁理论与实践的充实与提高，是与以现代科学研究手段所进行的实验室模拟试验和高炉解剖研究工作密不可分的，其中高炉解剖研究被公认是提高炼铁工艺以及理论水平的最直接、最有效的研究方法。

炼铁工艺学家所谓的高炉解剖是将正常作业的炉体停风、淋水（或通氮气）冷却，然后纵向切割开来（The quenched and dissected blast furnace），认为这样可以保存冶炼状态下的炉料（矿石、烧结矿、球团矿和添加剂）、石灰和焦炭之间的分布状态。通过观察料层的形态和对采样做化学分析、显微结构分析，建立高炉反应理论模型。进行高炉解剖的研究手段，如拆炉方法和分析仪器的功能决定了掌握信息的准确性和深度。

近百年来，国外不乏对试验和生产高炉进行解剖的实践：据资料报道，自1916年始便开展了高炉解剖研究，可查到的文献如1948年、1957年，美国对试验高炉的解剖；1964年，苏联对一座426m³生产高炉实施解剖；1968~1978年间，日本对11座生产高炉进行解剖；1984年，德国解剖过生产高炉。直至21世纪的这几年（2003年，2004年，2005年，2007年），仍有一些研究者做拆炉和钻孔取样进行炉料反应和炉衬损毁的剖析。所有这些都表明了炼铁界学者对高炉解剖工作的重视。高炉解剖不仅要投入大量的人力和物力，还体现了科研部门和企业的求实精神。既往的研究工作都为推进现代炼铁工艺的发展起了重大作用，极大地丰富了高炉反应理论的内涵。

炼铁界学者的高炉解剖通常不涉及炉衬蚀损机制的研究，而耐火材料工作者专门对拆除炉衬做系统剖析的也不多，因为此项工作同样艰巨且机会难得，没有炼铁厂的支持和协助是无法实施的。

炉料反应和炉渣的生成常在高炉衬砖中留下痕迹，甚至彼此间还会发生物理化学反应。赋存于耐火砖的表面和内部各类新生相的性质和状态，表征着耐火砖侵蚀的不同作用。耐火衬里的蚀损状态会在很大程度上决定着高炉冶炼作业和炉体寿命，是炼铁学家所要关心的问题。同理，耐火材料工作者也应了解炉料反应机制及其对耐火砖侵蚀反应的影响。研究高炉炉料反应不应忽略其对耐火砖的侵蚀作用。如此看来，完整地理解“高炉解剖”，当

包括炉料间的反应和气相、炉渣和铁水与耐火材料之间的反应两方面的内容。简言之，就是既要揭示炉料的还原反应过程，又要揭示耐火材料的蚀损行为。这是笔者所理解的广义的高炉解剖任务。

笔者从事显微学研究五十余年来，做过多种窑炉衬砖蚀损机制的剖析，也积累了一些有关柳钢、攀钢、宝钢、鞍钢等高炉的个别残砖蚀损行为的研究结果，部分地记述在《耐火材料显微结构》一书中；亦更冀望于对完整的高炉进行剖析研究。

本研究的 4000m^3 高炉虽然没有按经典的高炉解剖方式处理炉体，但还是按设计方案来分段拆取炉身、炉缸、炉底耐火材料残砖和炉料、黏结物样品以资研究显微结构变化。而且，还刻意在混杂的炉料中寻找具有中止反应迹象的矿石或烧结矿（球团矿）残骸，观察到了由赤铁矿还原成一滴铁珠的真实过程。近二三十年来，人们以多种现代、多功能仪器模拟试验来研究 $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-C}$ 系的直接还原或间接还原过程，所得结果丰富，但亦众说纷纭。这也是理论与实践的相关性、多元性和复杂性的体现，以避囿于一家之言的思维中。炼铁界十分关注高炉衬里不同部位形成“渣皮”的情况，它在一定程度上影响冶炼作业。本研究发现所谓的“渣皮”与炉渣并无联系，它实际上是 ZnO 和碳沉积相和焦炭、炉料反应产物的复杂黏结物。

在各类教材、专著和发表的文章中不乏对高炉衬各部位损毁的论述，绝大部分内容是宏观调查和化学分析结果。当在某些损毁部位发现有某种外来组分时，便将其视为侵蚀介质和致毁原因。其实，更重要的是观察外来元素的赋存状态及其反应行为，从显微结构上来分析损毁原因。即使是具有普遍意义的锌、钾循环、还原-氧化反应也会在不同区域或同一区域表现为不同的行为方式。本研究发现了许多尚不曾在以往的文献中记述过的现象，对更全面和深入解释高炉反应和耐火材料蚀损作用当有所裨益。

现代高炉炼铁包括高炉、热风炉、焦炉和烧结机四个主体装备，称之为高炉系统。其中，前三者的主体均须用具备特殊性能的耐火材料构筑，要求寿命高，技术难度大。本书包含了同期对热风炉各种砖型和焦炉炭化室硅砖蚀损机制的研究结果，故将本书划分为高炉篇、热风炉篇和焦炉篇。

拆取的高炉样品经淋水切割不宜于大气中滞留存放，应尽快地进行显微结构分析，避免因拖延时间发生水化和氧化导致结构变质。故采用了三台电镜、两台显微镜和两台衍射仪同时进行，如此始能确保鉴定结果的完整与可信。中钢集团洛阳耐火材料研究院黄振武、任刚伟、张伟、卫晓辉、常亮、吴吉光参加了课题研究，还有业内同行周宁生、贺中央、孙洪巍、刘振均、郑小平、付秋华、洪建国和杨爱萍等参与了取样、检验和修稿工作，中钢集团洛阳耐火材料研究院，都做出了重要贡献，堪称学界团结合作之典范。作

者谨向他们表示衷心感谢！试想，如果取不到具有重要价值的样品，没有各单位检验人员的协作，是得不到好结果、写不出真实内容来的。有些看似简单的工作却作用非凡，若论作者当属全员。笔者从业耐火材料显微结构分析工作 56 年，何致逾古稀之年始得此幸剖析完整的高炉系统衬砖，概属机缘难得。本书并非文笔之功，而是众人劳动之结晶；余只不过受委依写作规范统揽全书而已。

捉笔至今，已逾三寒四暑。书稿经过无数次修改，以冀珠圆玉润；但限于个人学识水平，远非主观努力所能及，论点偏颇甚至错误之处，在所难免，恳望有识之士指正。

全书尽属显微结构研究专著，不涉及高炉系统的工艺问题；但凡提到个别的有关各厂高炉生产的数字、信息均引自公开发表的文献。拆炉现场的调查数据和照片以及用后残砖的常规理化性能测试报告，属原始资料与本书主题无甚关系，均未引用。

高振昕

2009 年秋终稿于京郊香花畦

目 录

第 1 篇 高 炉

1 高炉理论与实践文献综述	3
1.1 高炉现代化	3
1.2 高炉解剖	5
1.2.1 小型试验高炉解剖	6
1.2.2 小型生产高炉解剖	7
1.2.3 大型高炉解剖	9
1.3 炉料反应的模拟试验	12
1.3.1 简单的荷软仪、蠕变仪和高温力学试验法	13
1.3.2 复合式的荷重反应器	14
1.3.3 X 射线辐射直接观察宏观变形	15
1.3.4 高温反应的显微结构研究	17
1.4 高炉内的钾、锌循环	19
1.4.1 钾循环	19
1.4.2 锌的气-固循环	20
1.5 高炉衬里蚀损的预示性	22
1.5.1 König 平衡理论	23
1.5.2 有关理论计算模型的讨论	25
1.5.3 耐火材料衬里的侵蚀	27
附件 Boudouard 平衡	31
参考文献	31
2 国外高炉耐火材料	37
2.1 碳化硅砖	38
2.2 炭砖和石墨砖	40
2.2.1 炉底	42
2.2.2 炉腹	42
2.2.3 炉缸的损毁	43
2.3 陶瓷杯	45
2.3.1 Fourier 热传输公式气体自动补偿因子	45

2.3.2 陶瓷杯的功能与蚀损机制	46
2.3.3 陶瓷杯的组合材料	48
参考文献	51
3 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系衬砖显微结构剖析	54
3.1 莫来石结合刚玉砖	54
3.1.1 不接触炉渣的砖	55
3.1.2 接触炉渣的砖	63
3.2 红柱石-黏土砖	69
3.2.1 试样 CP-32 填充料	69
3.2.2 试样 CP-41	71
3.2.3 试样 CP-42	74
3.2.4 试样 CP-45	81
3.2.5 试样 CP-46	83
3.3 蚀损机制	90
3.3.1 锌蒸气氧化沉积	91
3.3.2 钾蒸气侵蚀	92
3.3.3 CO 侵蚀	92
3.3.4 与炉渣的反应	92
3.3.5 剥片	92
3.3.6 磨蚀	92
3.3.7 红柱石黏土砖残砖化学侵蚀反应	93
参考文献	94
第 1 章引用文献	94
4 风口和出铁口区的反应产物	95
4.1 风口区 SiC 砖黏附物	95
4.1.1 SiC 砖断裂面的结构	95
4.1.2 黏结物的结构	98
4.2 出铁口部位试样	104
4.2.1 残砖结构	104
4.2.2 铁口黏结物	105
参考文献	111
5 炭砖蚀损机制	112
5.1 炉缸侧壁炭砖	112
5.1.1 炭砖表面的 ZnO 黏附及表层反应	112
5.1.2 炉渣侵入	119
5.1.3 炭砖中的液相析晶	121

5.2 炉底炭砖	125
5.2.1 炭砖显微结构	125
5.2.2 渗铁炭砖	126
5.2.3 炉底炭砖碎裂带	129
5.2.4 炉底炭砖侵入物	132
5.3 蚀损机制分析	133
5.3.1 文献简摘	133
5.3.2 多元蚀损机制	137
参考文献	138
6 陶瓷杯蚀损机制	139
6.1 原砖结构试探	141
6.2 残砖样品的宏观结构	145
6.3 侵蚀反应	147
6.3.1 铁的渗透行为	148
6.3.2 锌蒸气的侵蚀行为	152
6.4 讨论	162
6.4.1 关于 MS4R 牌号陶瓷垫的原料组成问题	162
6.4.2 陶瓷杯的碎裂现象	164
6.4.3 化学侵蚀机制与相平衡	164
参考文献	166
7 炉料微区反应和成渣	168
7.1 原料的显微结构	168
7.1.1 赤铁矿	168
7.1.2 烧结矿的显微结构	171
7.1.3 球团矿的显微结构	175
7.2 炉料的还原反应	179
7.2.1 赤铁矿的还原反应	179
7.2.2 烧结矿和球团矿的还原反应	183
7.2.3 碳的氧化行为	185
7.3 成渣过程	186
7.3.1 附着渣层	187
7.3.2 焦炭与炉渣界面	188
7.3.3 Fe-C 界面	190
7.3.4 Fe-FeO-C 共存区	191
7.3.5 Fe-Fe ₃ C 共生结构	194
7.4 炉渣的组成和显微结构	200
7.4.1 近终渣	200

7.4.2 空气冷却渣	205
7.4.3 淬水渣	211
7.5 黏附物	212
参考文献	220
8 总结	221
8.1 相的性质鉴定	221
8.2 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系衬砖蚀损机制	224
8.2.1 莫来石结合刚玉砖	224
8.2.2 黏土砖	225
8.3 SiC 系衬砖蚀损机制	225
8.4 炭砖蚀损机制	225
8.5 陶瓷杯	226
 第 2 篇 热风炉耐火材料蚀变机制 	
9 概论	230
9.1 热风炉作业概况	230
9.2 炉衬蚀变的宏观结构	233
9.2.1 球顶	233
9.2.2 上部炉墙	233
9.2.3 蚀变硅砖的性能	234
参考文献	235
10 硅砖的显微结构剖析	236
10.1 原砖显微结构特征	237
10.2 用后七孔硅砖	240
10.2.1 低倍结构	240
10.2.2 显微结构	242
10.3 用后上部墙砖	259
10.4 关于 SiO_2 相变	263
10.4.1 经典理论辨析	263
10.4.2 鳞石英-方石英相界	264
10.4.3 固溶度问题	265
10.5 结论	266
参考文献	268
11 陶瓷燃烧器	269

11.1 褐色薄膜	270
11.2 纵切面结构	273
11.3 残砖结构	275
11.4 结论	276
参考文献	276
12 低蠕变高铝砖 (H-21)	277
12.1 蠕变的定义	277
12.2 显微结构分析	279
12.3 关于温度和侵蚀作用	284
参考文献	284
13 熔渣结晶作用	286
13.1 熔渣的化学组成	286
13.2 结晶作用	287
参考文献	292
14 结论	293
14.1 侵蚀介质	293
14.2 环境对 SiO_2 相变的影响	294
14.3 抗蠕变高铝砖	294
14.4 陶瓷燃烧器质量欠佳	294

第 3 篇 焦炉硅砖显微结构演变

15 焦炉硅砖的性质与显微结构	299
15.1 原料类型	299
15.2 焦炉硅砖的显微结构	302
16 化学-相组成和气孔结构变化	306
16.1 分带化学-相组成	306
16.2 气孔形态的变化	308
17 表面附生的反应产物	313
17.1 炭化侧	313
17.2 燃烧侧	321
18 硅酸盐组成的不均态特征	325

18.1	72 孔样品	325
18.1.1	燃烧侧	325
18.1.2	炭化侧	328
18.2	2 孔样品	333
18.2.1	燃烧侧	333
18.2.2	炭化侧	337
19	结 论	341
	参考文献	342

第1篇 高 炉

- 1 高炉理论与实践文献综述
- 2 国外高炉耐火材料
- 3 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系衬砖显微结构剖析
- 4 风口和出铁口区反应产物
- 5 炭砖蚀损机制
- 6 陶瓷杯蚀损机制
- 7 炉料微区反应和成渣
- 8 总结

1 高炉理论与实践文献综述

当前, 各国铁的生产仍以高炉炼铁方式为主, 现代高炉冶炼技术使其成就为最经济、节能的冶金设备, 实现了高产能、高效率、低能耗、长寿命和流程的自动化控制。

当然, 高炉生产也有流程复杂而设备庞大的问题, 例如, 建设投资大、维修成本高, 单炉工厂承受不了长维修期, 需要焦炭和矿石加工(烧结、球团)流程等。于是有人便提出了“21 世纪的高炉是改造还是关闭?”的问题^[1]。这是出自美国人就 Hoogovens 钢铁厂的现状和对比高炉与 COREX(熔融还原炉)的特点发出的感慨, 经过权衡利弊, 得出的结论仍旧是改进高炉工艺, 维持高炉炼铁。当前, 大型高炉日产万吨已为常事, 而 COREX 只能达到 2000t(1995 年)。如果焦炭、烧结矿、球团矿价格适宜, 加上增加喷煤量, 可减少 30%焦炭需要量, 未来 20 年不会舍弃高炉。而且, 利用高炉—COREX—电炉联合作业, 将会创造更高的效益。

本章仅就国外高炉基础理论研究和现代工艺实践问题做一综述。

1.1 高炉现代化

可以简单地概括高炉现代化的定义应该是: 高产能、高效率、低能耗、长寿命和流程的自动化控制。

高炉炼铁的历史可以追溯到两千多年前的汉代, 世界上第一座“高炉”就诞生在河南; 欧洲高炉炼铁始于 15 世纪。在这漫长的岁月中如何划定高炉炼铁的发展历程呢? 首先应以高炉炼铁的工艺流程来考虑。

1709 年, Abraham Darby 首先在英国实施以焦炭为燃料还原铁矿石冶铁; 1857 年, Cowper EA 发明了利用格子砖加热空气的专利, 造成热风炉, 后来得以发展成现代的各种类型热风炉^[2]。如果说, 以焦炭炼铁算是划时代进步者, 那么装配热风炉和 1905 年后发展烧结工艺, 烧结矿和球团矿投入高炉作业可否算近代高炉炼铁技术了! 于是, 焦炭-热风-烧结矿构成了高炉炼铁工艺的基本要素, 这就组成了高炉-热风炉-焦炉-烧结机四位一体的“高炉系统”。这应该是高炉炼铁技术发展的三个重要里程碑。在这三百多年的发展历程中, 高炉炼铁技术日臻完善, 特别是近半个世纪以来, 高炉冶炼采用了一系列新技术和新装备, 实现了高炉冶炼智能化管理, 形成了现代化高炉炼铁工艺。

在美国, 19 世纪是以云母页岩和砂岩砌筑高炉衬里的, 直到 19 世纪末才使用手工成型的黏土砖, 单重 40 多公斤^[3]。20 世纪四五十年代以前, 许多国家的高炉都是用黏土砖砌的, 特别是炉身的上部、中部一直用黏土砖砌筑, 但炉身中部、下部用黏土砖砌筑, 抗侵蚀性较差。

砌炉用耐火材料的发展也为高炉现代化提供了基础保障, 约 140 年前, 在德国建成了世界上第一座用炭砖砌筑炉缸的高炉; 而隔海相望的英国却只有约 70 年的应用炭砖的历

史^[4]。当前,许多高炉用炭砖砌筑到炉底(石墨+半石墨),用石墨、(SiC+石墨)砖砌筑炉缸、炉腹等局部区域^[5]。

20世纪60~70年代以来,高炉冶炼工艺和技术装备实现现代化。一些内径为15 m、容积大于5000 m³的炉子采取高压、高温和富氧作业、合理配料烧结矿和球团矿,可实现12000 t/d的生产能力;燃料消耗降至400~450 kg/t,且由于加大喷煤量致使焦炭需用量减少30%,实现操作过程自动检测和计算机控制^[6],这一切都为最大限度地提高效率和降低成本创造了条件。

现代高炉的智能化是通过装置各种检测仪器如图1-1所示,对冶炼操作实施系统管理的^[7]。安装在炉顶的红外摄像机可对炉料与焦炭实施连续监控;安装于不同部位的检测仪器将测得数据,如煤气分析、冷水质量、热风条件和温度传输给中央计算机。

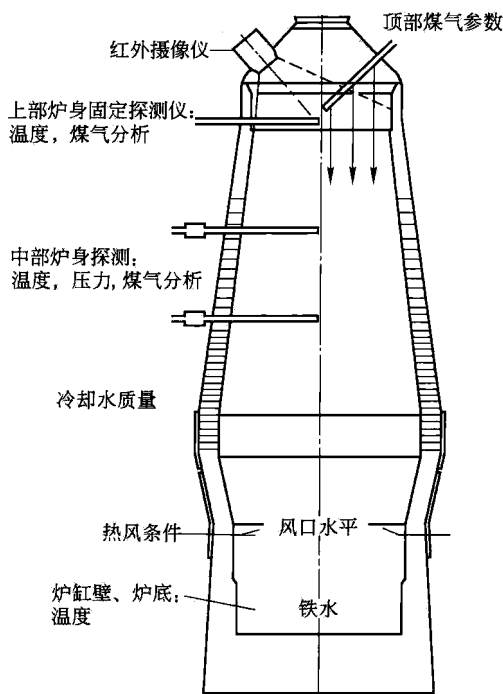


图 1-1 现代大型高炉控制示意图

全系统计算机控制^[8]包括：(1) 组成；(2) 炉料尺寸和筛分；(3) 温度；(4) 压力；(5) 电压（电动机）；(6) 电流（电动机）；(7) Misc. variables and sensing。组成测定包括钢材、炉渣(1~5 min)、矿石(4~10 min)、焦炭、铁水(1~5min)、耐火材料碎裂、烧结矿和高炉煤气。例如，Krupp 公司的 2824 m³, D11m 高炉热风温度为 1330℃，原来用热电偶测温，现改用热流计监测炉缸的侵蚀程度和残砖厚度^[9]。

根据 AU-E 原理的瞬间应力波延展技术可应用于监测高炉衬里的残余厚度，为高炉维护提供参考。当以锤子击打弹性物质（如炉壳）表面时产生脉冲，延伸到炉层内，借助于脉冲传感器可测出应力诱导的压缩应变或剪切应变。在加拿大 Sadri 等^[10]对一座高炉进行

非破坏性测量,以 1800 个数据来模拟炉衬耐火砖的蚀损图形。此技术也可在试验室进行对比研究。

20 世纪 90 年代, Hirohada 的 4 号高炉利用装有电化学电池的氧探测装置,分析 Si 的传输反应以测定高炉体内的氧分压^[11]。

1.2 高炉解剖

高炉是个密闭、连续的冶炼设备,人们不宜直接地观察和测试物料之间的反应过程,只能借助于仪表间接地测量和实践经验来掌握冶炼工艺。为了真实地、确切地了解炉内的状况和炉衬的蚀损行为,只有通过直接地剖析炉体才能实现,这就是高炉解剖。用现代材料科学概念理解“高炉剖析”这一词汇,应该包括两方面的研究工作:

首先,从炼铁工艺角度讲高炉剖析,是指停风后的高炉强制冷却(浇水,通氮气),然后纵向切开,观察和记录炉料(矿石、烧结矿、球团矿、辅料)与焦炭之间的层带分布及其相互反应。于是,可划分为块料带、软熔带、滴落带、风口带、渣铁带。据 Busby 等^[12]的文献记载,自 1916 年始便开始了高炉解剖研究,统计结果见表 1-1。

表 1-1 高炉解剖的历史记录^[12~19]

高 炉	年 份	炉缸直径/m	冷却方式
Lillhyttan, KTH	1916, 1924	1.5	密 封
Mines Experimental Station	1948	1.0	N ₂
USBM, Pittsburgh ^[13]	1957	1.2	N ₂
Enakievo No.1 ^[14~17]	1964	5.4	N ₂
Higashida No.5	1968	6.0	水
Hirohada No.1	1971	8.5	水
Kukioda No.4		7.9	水
Kawasaki No.4	1974	7.1	水
Kawasaki No.3		7.4	水
Tsurumi No.1		7.6	水
Kokura No.2	1974	8.4	水
Amagasaki No.1	1976	6.7	水
Chiba No.1	1977	7.6	水
Kakokawa No.1		11.9	水
Nagoya No.1		11.0	N ₂
Mannesman No.5 ^[18]	1981	8.0	N ₂
Teesside A,B,C	1989, 1990, 1991	0.6	N ₂
Ijmuiden No.6 ^[19]	2003	2678m ³ (体积)	

由表 1-1 可见,日本自 1968~1978 年间先后解剖过 11 座高炉,其中 1971 年