

## 碱金属对转底炉炉衬材料侵蚀行为研究

谢永明<sup>1a</sup>, 张浩浩<sup>2</sup>, 胡晓炜<sup>2</sup>, 刘子豪<sup>2</sup>, 赵波<sup>1</sup>, 秦林波<sup>1</sup>, 韩军<sup>1</sup>  
(1. 武汉科技大学 a. 资源与环境工程学院; b. 冶金矿产资源高效利用与造块湖北省重点实验室, 湖北 武汉 430081; 2. 中冶南方都市环保工程技术股份有限公司, 湖北 武汉 430000)

**摘要:** 针对转底炉高温直接还原工艺处置冶金固废过程中面临的炉衬材料遭受碱金属侵蚀问题, 本文研究了 NaCl、KCl、Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 4 种不同的碱金属化合物在高温下对炉衬材料的侵蚀行为, 采用强度测试方法以及高温侵蚀方法, 系统分析了不同碱金属化合物添加量对炉衬材料侵蚀行为的影响, 并结合 SEM、EDS、XRD 等检测手段揭示了碱金属对炉衬材料的侵蚀机理。结果表明: 碱金属化合物均会侵蚀破坏炉衬材料, 使炉衬材料抗压、抗折强度下降。其中添加 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 炉衬材料抗压强度比空白样分别降低 20.6%、15.9%, 抗折强度分别降低 19.8%、15.1%, 添加 KCl、NaCl 炉衬材料抗压强度比空白样分别降低 15.1%、11.2%、抗折强度分别降低 16.6%、10.9%; 炉衬材料遭受侵蚀后其微观结构孔隙、裂隙增多; 高温气态的 NaCl、KCl 能通过裂隙、孔隙侵蚀试样内部结构; 添加 NaCl、KCl 的试样无新晶相生成, 添加 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 的试样生成低熔点熔融物, 如钾霞石、钠长石等。

**关键词:** 转底炉; 炉衬材料侵蚀; 碱金属; 抗压强度; 抗折强度

中图分类号: X757

文献标志码: A

文章编号: 1000-8764(2025)02-0103-09

doi: 10.13403/j.sjqt.2025.02.031

## Research on erosion behavior of alkali metals on furnace lining materials of rotary hearth furnace

XIE Yongming<sup>1a</sup>, ZHANG Haohao<sup>2</sup>, HU Xiaowei<sup>2</sup>, LIU Zihao<sup>2</sup>, ZHAO Bo<sup>1</sup>,  
QIN Linbo<sup>1</sup>, HAN Jun<sup>1</sup>

(1. Wuhan University of Science and Technology, a. School of Resources and Environmental Engineering; b. Hubei Province Key Laboratory for Efficient Utilization and Agglomeration of Metallurgic Mineral Resources, Wuhan 430081, Hubei, China; 2. CCEPC, Wuhan 430000, Hubei, China)

**Abstract:** In view of the alkali metal erosion of furnace lining materials in the process of disposing metallurgical solid waste in the high-temperature direct reduction process of rotary hearth furnace, the erosion behavior of such four different alkali metal compounds as NaCl, KCl, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> and K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> at high temperature is studied. The effects of different alkali metal compounds on the erosion behavior of the furnace lining materials are systematically analyzed by using the strength test method and the high temperature erosion method, and the erosion mechanism of alkali metals on the furnace lining materials is revealed by combining SEM, EDS, XRD and other detection methods. The results show that the alkali metal compounds will erode and damage the furnace lining material, which will reduce the compressive and flexural strength of the furnace lining material. The compressive strength of the K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> and Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> furnace lining materials is reduced by 20.6% and 15.9%, respectively, and the flexural strength is reduced by 19.8% and 15.1%, respectively, compared with the blank sample, and the compressive strength of the furnace lining materials added with KCl and NaCl is reduced by

收稿日期: 2024-01-24; 修回日期: 2024-05-06

基金项目: 湖北省重点研发计划资助项目(2021BCA131&2022BCA085&2023BCB106)

作者简介: 谢永明(1999—), 男, 硕士研究生, 从事转底炉直接还原工艺方面的研究。

通信作者: 赵波(1987—), 男, 副教授, 从事固体废弃物处理处置、工业烟气污染物治理研究。

15.1% , 11.2% , respectively, and the flexural strength is reduced by 16.6% and 10.9% , respectively, compared with the blank sample. After the erosion of the furnace lining material, the pores and cracks of its microstructure are increased. High-temperature gaseous NaCl and KCl can erode the internal structure of the specimen through fractured pores. No new crystalline phase is formed in the samples added with NaCl and KCl, and low melting point melts are formed in the samples added with  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  and  $\text{K}_2\text{CO}_3$  , such as potassium nepheline and albite.

**Key words:** rotary hearth furnace; erosion of furnace lining materials; alkali metal; compressive strength; flexural strength

近年来, 伴随钢铁产量提升, 冶金固废产量也与日俱增。冶金固废含有高回收价值的铁、锌尘泥, 而转底炉是用于处置冶金固废的方法之一, 该方法可将冶金固废制备成球并通过高温直接还原工艺实现金属资源的回收利用<sup>[1-4]</sup>。在固废处置过程中, 高温烟尘所含的碱金属化合物会随烟气流动附着于转底炉炉衬表面<sup>[5]</sup>, 长期富集沉积会严重侵蚀炉衬材料<sup>[6-7]</sup>。祁成林等<sup>[8]</sup>研究高炉损毁炉衬发现, 炉衬材料缝衔接处有碱金属 K、Na 渗透, 且 K 元素渗透比 Na 元素渗透严重。韩宏松等<sup>[9]</sup>检测高炉下部炉衬时发现碱金属 K、Na 富集区域侵蚀程度最为严重, 因此, 高炉炉衬侵蚀与碱金属 K、Na 富集密不可分<sup>[10]</sup>。周仙霖等<sup>[11]</sup>研究碱金属化合物对回转窑耐火材料侵蚀过程, 发现  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{K}_2\text{CO}_3$  均会促使霞石等低熔点相形成并导致材料体积膨胀破坏, 且侵蚀破坏程度与碱金属添加量呈正相关。李剑等<sup>[12]</sup>研究钠盐高温热解发现, NaCl 在高温气化后以气态的 NaCl 及  $\text{Na}_2\text{Cl}_2$  形式存在, 因此在炉膛内会以气相形态通过炉衬材料孔隙扩散进入炉衬内部, 造成炉衬微观结构孔隙增多, 裂隙增大。

通过上述研究可知, 含 K、Na 的碱金属化合物均会侵蚀破坏炉衬材料, 且侵蚀机理不一致。工业上通常将固废粉尘以烧结或球团的方式处理后作为原料放入转底炉, 而固废粉尘中 Zn、Na、K 等元素约占总质量分数的 25%~30%<sup>[13-14]</sup>。球团中的碱金属化合物经高温还原后在炉膛内部挥发, 并随高温烟气流动附着于转底炉炉衬及受热面, 长期富集会造造成严重的侵蚀破坏<sup>[15-17]</sup>。目前国内高温还原炉使用的炉衬材料各不相同, 高炉炉衬材料主要以炭砖为主, 转炉, 电炉等炉衬材料通常选择含氧化镁基质成分的材料, 如镁铝尖晶石等, 但都不可避免的会遭受含 K、Na 碱金属

化合物的侵蚀。本文所选择的转底炉炉衬材料为  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$  系耐火材料其主要成分为刚玉和莫来石, 尽管其有着优异的抗热震、磨损性能及优良的化学稳定性, 但是在高温还原气氛下也不能忽视碱金属对转底炉衬材料的影响。基于此, 本文以某钢厂转底炉炉衬原料为基础, 开展了碱金属对转底炉炉衬材料的侵蚀行为研究, 以揭示碱金属对其高温侵蚀机理。

## 1 试验原料与试验方法

### 1.1 试验原料

试验炉衬浇注料取自广西某钢铁厂, 其化学成分如表 1 所示。由表 1 可知, 浇注料属于高铝质耐火材料, 主要成分为  $\text{Al}_2\text{O}_3$  和  $\text{SiO}_2$ , 质量分数分别为 65.13% 和 27.12%。浇注辅料主要成分为  $\text{Al}_2\text{O}_3$  和 CaO, 质量分数分别为 68.71% 和 22.76%。试验碱金属化合物 ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{K}_2\text{CO}_3$ 、NaCl、KCl) 均选用分析纯。

表 1 炉衬材料化学成分(质量分数)

Table 1 Chemical compositions of furnace lining

	material					%
炉衬材料	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{SiO}_2$	CaO	MgO	其他	
浇注料	65.13	27.12	0.40	0.59	6.76	
浇注辅料	68.71	3.32	22.76	0.11	5.10	

### 1.2 试验方法

#### 1.2.1 试样物性强度方法

试样制备及侵蚀过程如图 1 所示。

图 1 中, 在浇注过程中分别配入占浇注料质量分数分别为 0.1%、0.3%、0.5%、0.8%、1.0% 的碱金属化合物  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{K}_2\text{CO}_3$ 、NaCl、KCl 作为强度测试样, 正常浇注试样作为空白样。试验将空白样、强度测试样放置马弗炉内, 按照 10 °C/min 速率升温至 1 250 °C 保温 12 h 的侵蚀, 试验

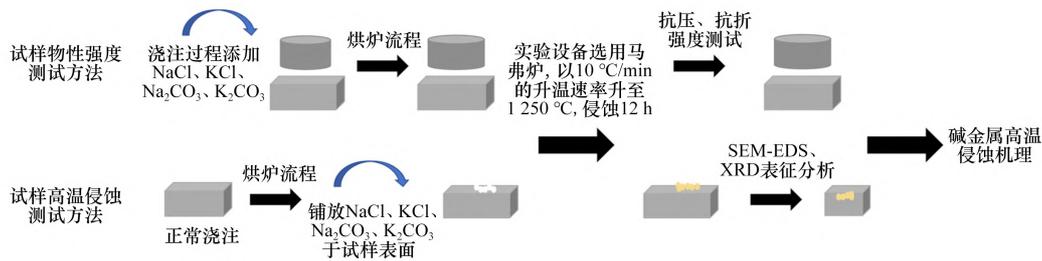


图1 试样制备及侵蚀过程

Fig. 1 Sample preparation and erosion process

结束后关闭电源,试样随炉冷却后取出。采用《耐火材料 常温耐压强度试验方法》(GB/T 5072—2023)和《耐火材料 常温抗折强度试验方法》(GB/T 3001—2020)检测试样抗压、抗折强度,全程记录试验过程,观察记录空白样与强度测试样宏观外貌变化并分析整理测试所得的强度数据。

### 1.2.2 试样高温侵蚀方法

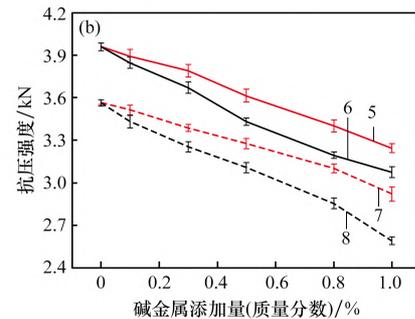
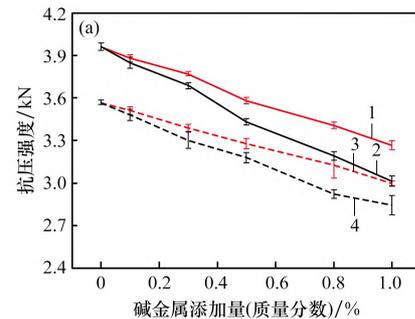
为了揭示  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{K}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{NaCl}$ 、 $\text{KCl}$  侵蚀炉衬材料的机理,本试验采用高温侵蚀法。碱金属铺放量根据浇注料重量比值选取,试验选取的碱金属  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{K}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{NaCl}$ 、 $\text{KCl}$  铺放量比重占浇注料质量分数分别为 0.1%、0.3%、0.5%、0.8%、1.0%。将不同的碱金属化合物均匀铺放在试样表面,铺放厚度为 0.45 mm。按照 10 °C/min 速率升温至 1 250 °C 进行 12 h 的侵蚀试验,试验结束后试样随炉内温度降低至常温取出。为了研究试样的侵蚀行为,将侵蚀后试样切开显露其截面并使用抛磨机打磨抛光,使用扫描电子显微镜(SEM)观察试样微观结构,并使用自带的能谱仪(EDS)分析试样的元素成分。使用 X 射线衍射仪(XRD)分析试样物相组成,揭示碱金属对炉衬材料侵蚀机理。

## 2 试验结果与讨论

### 2.1 碱金属化合物对炉衬材料强度影响

不同碱金属化合物侵蚀试样后的抗压强度与抗折强度变化分别如图 2、3 所示。碱金属化合物添加量与试样侵蚀的关系如图 4 所示。切割试样侵蚀区域并测量各组试样侵蚀截面的深度,取其平均值得到试样侵蚀深度。记录侵蚀前后试样重量变化,根据时间和重量关系计算侵蚀速率。

由图 2 可知,碱金属 Na、K 的添加均会影响试样的抗压性能,随碱金属添加量增加,加剧了

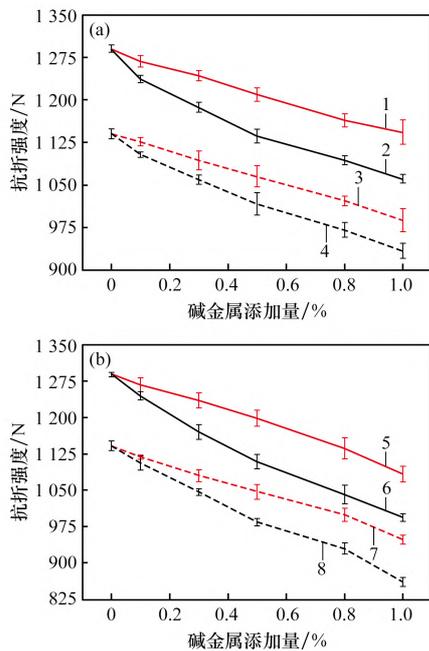
(a)  $\text{NaCl}$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ; (b)  $\text{KCl}$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ 

1— $\text{NaCl}$ (0 h); 2— $\text{Na}_2\text{CO}_3$ (12 h); 3— $\text{NaCl}$ (0 h);  
4— $\text{Na}_2\text{CO}_3$ (0 h); 5— $\text{KCl}$ (12 h); 6— $\text{K}_2\text{CO}_3$ (12 h);  
7— $\text{KCl}$ (0 h); 8— $\text{K}_2\text{CO}_3$ (0 h)。

图2 碱金属对试样抗压强度的影响

Fig. 2 Effect of alkali metals on the compressive strength of the sample

对试样的侵蚀破坏。相较于未保湿试样(0 h 试样),保温 12 h 试样抗压强度最大提升约 11.1%。保温 12 h 无碱金属添加试样抗压强度最大接近 4 kN,当  $\text{K}_2\text{CO}_3$  添加量为 1% 时,试样抗压强度降到 2.6 kN。添加  $\text{KCl}$ 、 $\text{NaCl}$  的试样抗压强度比空白试样抗压强度分别下降 15.1%、11.2%。添加  $\text{K}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{Na}_2\text{CO}_3$  的试样抗压强度比空白试样抗压强度分别下降 20.6%、15.9%。当  $\text{K}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{Na}_2\text{CO}_3$  添加量区间在 0.1%~0.5% 时,试样强度曲线下降幅度大于 0.5%~1% 添加量区间,表明在 0.1%~0.5% 添加量区间侵蚀速率快,侵蚀程



(a) NaCl, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>; (b) KCl, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>

1—NaCl(12 h); 2—Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>(12 h); 3—NaCl(0 h);  
4—Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>(0 h); 5—KCl(12 h); 6—K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>(12 h);  
7—KCl(0 h); 8—K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>(0 h)。

图3 碱金属对试样抗折强度的影响

Fig. 3 Effect of alkali metals on the flexural strength of the sample

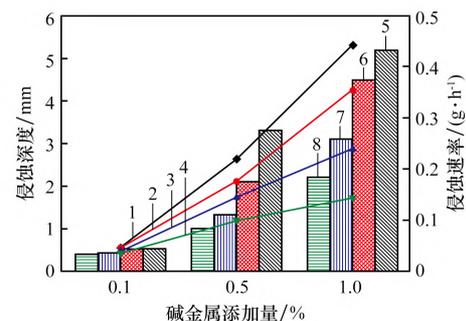
度严重,在0.5%~1%添加量区间侵蚀速率下降。

由图3可知,试样抗折强度下降与碱金属添加量增加呈正相关。试样的抗折强度与抗压强度相似,在无碱金属添加时强度达到最大,而当添加K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>添加量为1%时,抗折强度降到最低。添加KCl、NaCl试样抗折强度比空白试样抗折强度分别下降16.6%、10.9%,抗折强度曲线下降较为平缓。添加K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>试样抗折强度比空白试样抗折强度分别下降了19.8%、15.1%,试样强度曲线在0.1%~0.5%添加量区间下降幅度大于0.5%~1.0%添加量区间,表明随着K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>添加量增加,对试样侵蚀的速率逐渐减缓,但侵蚀程度加剧。

对比4种不同碱金属化合物侵蚀后试样的抗压、抗折强度,发现在添加K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、KCl试样抗压强度比添加Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、NaCl试样抗压强度破坏方面严重4.7%和3.9%,在对抗折强度的破坏方面,严重4.1%和5.7%。可见,含K元素的碱金属化合物对试样物理性能强度的破坏程度均比含Na元

素碱金属化合物更严重。

由图4可知,随着碱金属化合物添加量的增加,加剧了对试样的侵蚀作用,加快了试样侵蚀速率。试样侵蚀的深度按Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、NaCl、KCl的顺序依次加深。其中,添加KCl试样侵蚀深度最深,达到了5.42 mm;而添加Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>侵蚀试样深度最浅,为2.24 mm。添加KCl、NaCl试样在0.5%~1.0%添加量区间的侵蚀速率比在0.1%~0.5%添加量区间分别提高16.5%、11.4%,侵蚀深度分别增加24.2%、19.4%。添加K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>试样侵蚀速率与添加KCl、NaCl试样相反,在0.1%~0.5%添加量区间时侵蚀速率达到最大,而在0.5%~1.0%添加量区间的侵蚀速率分别降低22.1%、16.2%。这可能是生成的低熔点熔融物阻碍了侵蚀反应向内部侵蚀所致,使此区间侵蚀速率下降。当含K、Na碱金属化合物添加量为0.1%时,各试样之间遭受侵蚀的深度差距较小,随碱金属化合物添加量增加,KCl、NaCl侵蚀试样深度比Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>更深,且K元素侵蚀试样深度和速率均强于Na元素。



侵蚀速率: 1—KCl; 2—NaCl; 3—K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>; 4—Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>;  
侵蚀深度: 5—KCl; 6—NaCl; 7—K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>; 8—Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>。

图4 碱金属化合物添加量与试样侵蚀的关系

Fig. 4 Relationship between alkali metal compound addition and sample erosion

## 2.2 碱金属钾钠盐对炉衬材料侵蚀过程分析

试样经不同碱金属化合物1250℃侵蚀12h的宏观形貌与宏观截面形貌分别如图5、6所示。

由图5可知,添加NaCl、Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、KCl、K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>于试样表面经高温侵蚀后各试样宏观外貌有明显区别。添加NaCl试样表面仅残留偏橙色痕迹,无熔融物附着,试样表面孔隙裂隙变大且无破损。添加Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>试样表面附着大片黄黑色熔盐结晶,

出现了大范围裂纹孔洞, 随碱金属化合物添加量增加, 熔盐附着区域的颜色逐步加深, 侵蚀区域增大, 加剧了表面侵蚀, 侧面附着少量熔盐, 但未造成裂隙破坏。添加 KCl 试样表面残留灰色侵蚀痕迹伴随较多孔隙, 无熔融物附着。添加  $K_2CO_3$  试样表面析出白黄色熔盐, 伴随大范围的孔隙裂纹及开裂, 随碱金属化合物添加量增加, 试样表面侵蚀面积区域增大, 侧面遭熔盐侵蚀开裂。

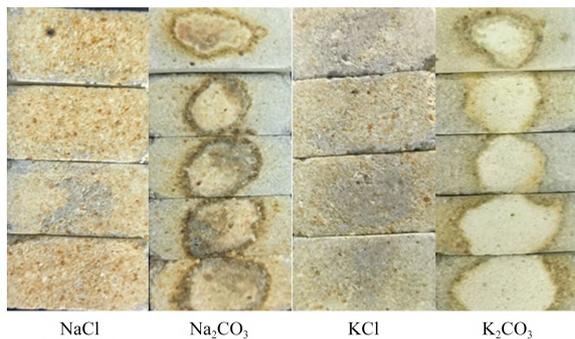


图 5 不同碱金属化合物侵蚀试样的宏观外貌

Fig. 5 Macroscopic appearance of samples eroded by different alkali metal compounds

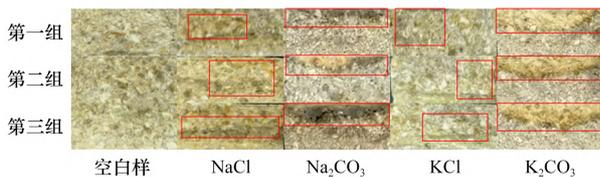


图 6 不同碱金属化合物侵蚀试样宏观截面外貌

Fig. 6 Macroscopic section appearance of samples eroded by different alkali metal compounds

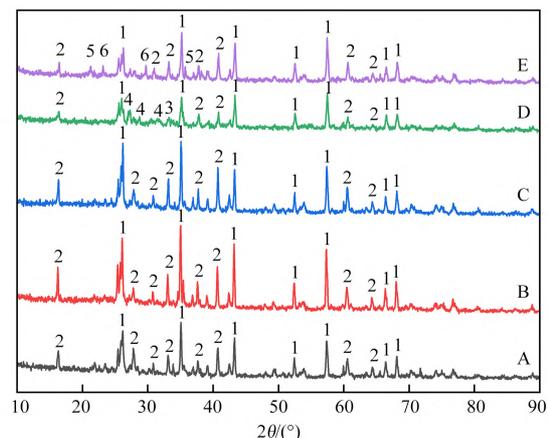
由图 6 可知, 添加 NaCl 试样内部残留偏橙色侵蚀痕迹, 有可能是 NaCl 高温气化形成气态的 NaCl 通过试样表面及内部孔隙渗透扩散残留所致, 且侵蚀深度比  $Na_2CO_3$  侵蚀试样深约 2 mm, 侵蚀渗透区域分布较为分散。 $Na_2CO_3$  经高温分解生成  $Na_2O$  且熔融状态下与试样成分的  $Al_2O_3$ 、 $SiO_2$  接触反应生成白、黄、黑色的低熔点熔融物, 其成分主要有钠长石、硅酸钠等<sup>[18-19]</sup>, 高温熔融物逐步向试样内部侵蚀, 造成试样局部破损镂空, 侵蚀区域较为均匀, 侵蚀试样严重程度与碱金属化合物添加量呈正相关。试样遭受侵蚀的内部由熔盐结晶析出形成侵蚀层, 与未侵蚀组分交界处存在灰白颗粒, 猜测是未完成侵蚀反应残留的中间熔融产物。添加 KCl 试样截面残留灰黑色的侵蚀

痕迹, 熔融的 KCl 经高温气化形成气态 KCl, 与 NaCl 试样侵蚀相似, 都是以气态形式由试样的孔隙扩散进入并侵蚀试样<sup>[20-21]</sup>, 在试样冷端处溢出造成较大的体积反应导致试样的孔隙增大, 裂隙增多, 且 KCl 侵蚀深度比 NaCl 深约 0.5 ~ 0.6 mm, 侵蚀扩散区域较为分散。 $K_2CO_3$  经高温分解生成  $K_2O$ , 高温液态的  $K_2CO_3$ 、 $K_2O$  与试样中的  $Al_2O_3$ 、 $SiO_2$  反应生成白色熔融结晶, 侵蚀反应接触面遭受侵蚀后产生较多的孔洞及裂隙, 且仅有添加  $K_2CO_3$  的试样侧面遭受侵蚀后开裂, 有少量熔融物质从侧面渗入试样内部, 表明 K 元素的侵蚀破坏程度更严重。碱金属化合物添加量增加, 加剧了侵蚀作用, 析出结晶颜色逐渐变深且结晶与侵蚀层交界处也存在未完全反应残留的灰黑粉末, 可能由后续反应形成低熔融物如长石、霞石等。由于侵蚀生成的低熔融物热膨胀系数、熔点、硬度等特性与原炉衬材料性能不一致, 随温度降低后在侵蚀区域析出结晶会造成试样体积膨胀, 最终在转底炉工作过程出现炉衬材料剥落掉块现象<sup>[22-23]</sup>, 达到侵蚀破坏的效果。

## 2.3 侵蚀机理

### 2.3.1 试样物相组成

不同碱金属化合物试样经 1 250 °C 侵蚀 12 h 的 XRD 图谱如图 7 所示。



A—空白样; B—NaCl 试样; C—KCl 试样;

D— $Na_2CO_3$  试样; E— $K_2CO_3$  试样。

1—刚玉; 2—莫来石; 3—硅酸钠; 4—钠长石;

5—白榴石; 6—钾霞石。

图 7 不同碱金属化合物侵蚀试样的 XRD 分析

Fig. 7 XRD analysis of samples eroded by different alkali metal compounds

由图 7 可知, 5 种试样主晶相均为刚玉相 ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) 及莫来石相 ( $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ )。5 种试样衍射峰强度按照空白样、NaCl、KCl、 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{K}_2\text{CO}_3$  的顺序依次减弱。添加 NaCl、KCl 的试样无新相生成, 但有少数衍射峰强度下降, 可能是高温气态 NaCl、KCl 在试样内部扩散渗透, 随温度下降后溢出, 导致试样内部微观结构孔隙增多, 裂缝增大使试样强度下降。在添加碱金属化合物  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{K}_2\text{CO}_3$  试样中检测出了少量的钠长石 ( $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$ )、硅酸钠 ( $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ )、石榴石 ( $\text{KAlSi}_2\text{O}_6$ ) 及钾霞石 ( $\text{KAlSiO}_4$ ) 的衍射峰。由图谱中的刚玉、莫来石衍射峰强度下降可推测  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{K}_2\text{CO}_3$  的添加消耗了试样内部的刚玉、莫来石, 经高温侵蚀反应生成新的物质, 物质成分经检测发现了钾霞石、钠长石等峰相。由于这些物质的熔点较低, 高温易形成的流动液态会附着于试样表面并通过裂隙往内部渗透, 加剧了对试样材料的侵蚀作用, 液态组分经渗透进入炉衬内部发生侵蚀析出白、黑色结晶, 结晶析出会造成体积膨胀导致试样强度下降。

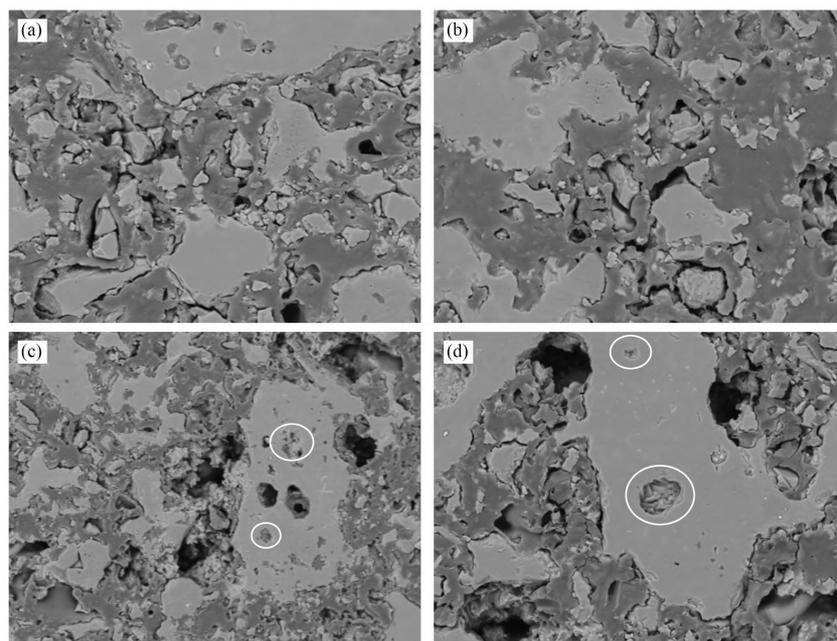
### 2.3.2 试样显微结构

经 1 250 °C 侵蚀 12 h 后, 不同碱金属侵蚀后试样的微观结构如图 8 所示。不同碱金属化合物

侵蚀试样的 EDS 分析如图 9 所示。

由图 8 可知, 添加 NaCl、KCl 试样表面出现大量的孔洞裂隙, 可推测这些孔洞裂隙形成是高温气态的 NaCl、KCl 侵蚀扩散造成的。高温气态的 NaCl、KCl 可通过炉衬试样表面的孔隙往试样内部扩散, 大量气体进入会破坏试样内部微观结构, 使试样孔隙、裂隙增多。待试样温度降低后气态从试样内部溢出, 溢出过程所造成的体积膨胀作用进一步导致炉衬试样物理性能强度下降。添加  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{K}_2\text{CO}_3$  试样在其刚玉与莫来石晶板块上发现少量棒状、针状及细小块状晶体, 伴随有侵蚀痕迹, 可能是含 K、Na 碱金属化合物与试样成分  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2$  反应侵蚀残留所致, 这些棒、针状晶相破坏了炉衬试样均匀的板块结构, 侵蚀区域出现了较大范围的缺损, 有可能是侵蚀反应消耗了这片区域所残留的痕迹。

由图 9 可知, 图 9 中的  $a_1$ 、 $b_1$ 、 $c_1$ 、 $d_1$  点主要由  $\text{Al}_2\text{O}_3$  构成的刚玉,  $a_2$ 、 $b_2$ 、 $c_2$ 、 $d_2$  点主要成分由  $\text{SiO}_2$  构成的莫来石。 $a_3$ 、 $b_3$  处类似雪花的晶相其元素为 Cl, 表明炉衬试样高温时遭受了气态 NaCl、KCl 的侵蚀, 猜测是通过孔隙侵蚀扩散进入炉衬材料内部最后溢出破坏炉衬材料。由能谱图可知试样的主要元素成分为 Al、Si、O, 其中含



碱金属化合物: (a) NaCl; (b) KCl; (c)  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ; (d)  $\text{K}_2\text{CO}_3$

图 8 不同碱金属化合物侵蚀试样的 SEM 分析

Fig. 8 SEM analysis of samples eroded by different alkali metal compounds

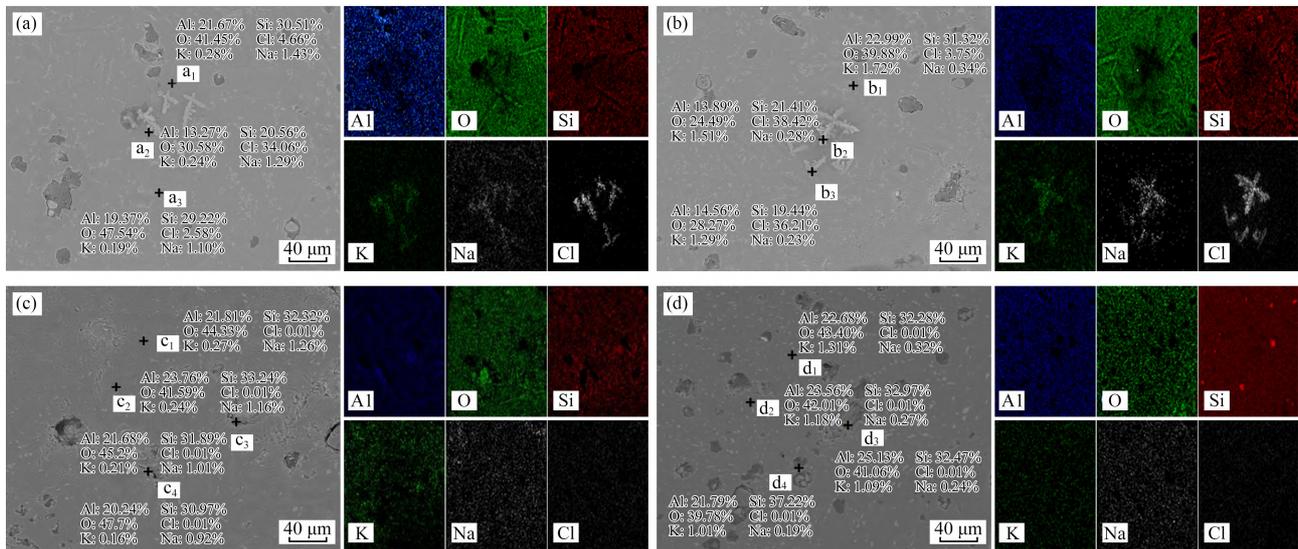
碱金属化合物: (a) NaCl; (b) KCl; (c) Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>; (d) K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>

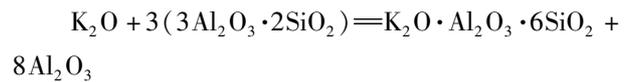
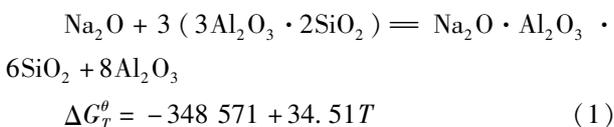
图9 不同碱金属化合物侵蚀试样的EDS分析

Fig. 9 EDS analysis of samples eroded by different alkali metal compounds

有少量的Na、K及Cl,这些是试样表面的碱金属高温渗透所形成的,同XRD分析结果一致。

添加NaCl试样, a<sub>1</sub>、a<sub>2</sub>、a<sub>3</sub>点的Na元素质量分数分别为1.43%、1.29%、1.1%。添加KCl试样, b<sub>1</sub>、b<sub>2</sub>、b<sub>3</sub>点的K元素质量分数分别为1.72%、1.51%、1.29%。添加Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>试样, c<sub>1</sub>、c<sub>2</sub>、c<sub>3</sub>、c<sub>4</sub>点的Na元素质量分数分别为1.26%、1.16%、1.01%、0.92%。添加K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>试样, d<sub>1</sub>、d<sub>2</sub>、d<sub>3</sub>、d<sub>4</sub>点的K元素质量分数分别为1.31%、1.18%、1.09%、1.01%。从以上各点的元素分析可知,相同间隔长度选取的标点均发现K元素质量分数高于Na元素,表明K元素在试样内部迁移,渗透性强于Na元素。综上可知,试样中K、Na元素之间的差异可导致含K元素的碱金属化合物侵蚀作用强于含Na元素的碱金属化合物,且K元素对试样抗压、抗折强度侵蚀破坏作用均强于Na元素。

在刚玉板块遭受侵蚀的凹陷c<sub>3</sub>、c<sub>4</sub>处发现了细小块状结构其成分元素含量与XRD结果所示的钠长石及硅酸钠成分接近,表明这两处极有可能属于侵蚀反应生成的钠长石及硅酸钠。在d<sub>3</sub>、d<sub>4</sub>处发现的针、棒状晶相结构的元素成分与钾霞石较为接近,化学侵蚀反应式如下。



$$\Delta G_T^\theta = -495\,012 + 71.9997T \quad (2)$$

由式(1)、(2)结合热力学计算可知,碱金属氧化物在高温条件下能促使刚玉、莫来石分解,当分解产物与熔融状态的碱金属成分接触时发生侵蚀,生成低熔点产物如霞石、长石等,侵蚀生成的组分形成侵蚀层,侵蚀层内成分复杂的液相随温度降低后析出结晶导致侵蚀层区域发生体积膨胀,使试样强度下降,加剧了炉衬试样遭受破坏的几率。通过Factsage建立的Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-Na<sub>2</sub>O三元相,如图10所示。图中, s<sub>2</sub>、s<sub>4</sub>、s<sub>6</sub>表示同种物质的不同晶体结构,图示各主相区块的主要成分为刚玉(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)、莫来石(3Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·2SiO<sub>2</sub>)、钠长石(NaAlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>)、硅酸钠(Na<sub>2</sub>O·2SiO<sub>2</sub>)、石英(SiO<sub>2</sub>)及偏铝酸钠(NaAlO<sub>2</sub>); Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SiO<sub>2</sub>、Na<sub>2</sub>O的含量线构成区块可确定组成点的物质组分,其含量如表2所示。

由图10可知,刚玉、莫来石的液相最低生成温度为1100℃,钠长石、硅酸钠液相生成的最低温度区间在1000~1100℃,表明在试验1250℃条件下,这些组分所产生的液相有可能相互接触后在侵蚀层处形成低熔点的霞石、长石类物相。随反应温度上升,高温侵蚀生成的低熔点液相增多,并逐步往侵蚀层深处渗透,从而加速了对炉



- 灰脱锌、脱铅基础研究[J]. 工业加热,2014,43(2):18-21.
- MA Yu, LI Jingshe, ZHANG Renyu, et al. Fundamental study on dezincification and de-lead of gas ash in blast furnace based on fluidized roasting experiment[J]. Industrial Heating,2014,43(2):18-21.
- [8] 祁成林,张建良,蒋海冰,等. 高炉炉衬侵蚀微观机理[J]. 北京科技大学学报,2010,32(9):1226-1231.
- QI Chenglin, HANG Jianliang, JIANG Haibin, et al. Microscopic mechanism of blast furnace lining erosion[J]. Journal of University of Science and Technology Beijing,2010,32(9):1226-1231.
- [9] 韩宏松. 关于高炉炉役后期炉缸维护问题的探讨[J]. 中国冶金,2007,17(11):60-62.
- HAN Hongsong. Discussion on hearth maintenance at later stage of campaign in BF[J]. China Metallurgy, 2007,17(11):60-62.
- [10] 徐国涛,刁日升,杜鹤桂,等. 高碱金属钒钛渣对高炉炉衬材料的侵蚀研究[J]. 钢铁钒钛,2004,25(2):27-34.
- XU Guotao, DIAO Risheng, DU Hegui, et al. Study on erosion process of vanadium-titanium bearing slag with high alkali content on blast furnace lining[J]. Iron Steel Vanadium Titanium,2004,25(2):27-34.
- [11] 周仙霖,朱德庆,潘建,等. 回转窑内氧化球团物料对耐火材料侵蚀行为的研究[J]. 烧结球团,2017,42(1):33-37.
- ZHOU Xianlin, ZHU Deqing, PAN Jian, et al. Research on erosion behavior of oxide pellets materials on refractory in rotary kiln[J]. Sintering and Pelletizing, 2017,42(1):33-37.
- [12] 李剑,蒲舸,陈家善,等. 常见钠盐的高温挥发特性及热解机理[J]. 化工学报,2020,71(8):3452-3459.
- LI Jian, PU Ge, CHEN Jiashan, et al. High-temperature volatility characteristics and pyrolysis mechanism of common sodium salts[J]. CIESC Journal,2020,71(8):3452-3459.
- [13] 魏秀泉,马腾飞,余雪峰. 含锌尘泥中锌铅及碱金属脱除研究[J]. 冶金能源,2019,38(1):54-58.
- WEI Xiuquan, MA Tengfei, SHE Xuefeng. Removal of zinc, lead and alkali metals from zinc-bearing dust[J]. Energy for Metallurgical Industry,2019,38(1):54-58.
- [14] 毛瑞,张建良,刘征建,等. 钢铁厂含铁尘泥球团自还原实验研究[J]. 东北大学学报(自然科学版),2015,36(6):790-795.
- MAO Rui, ZHANG Jianliang, LIU Zhengjian, et al. Experimental studies on self-reduction for the pellets made of iron-contained dust and sludge from a steel enterprise[J]. Journal of Northeastern University (Natural Science),2015,36(6):790-795.
- [15] 秦洁,刘功国,吴秋廷,等. 转底炉高温烟气余热回收利用分析研究[J]. 矿冶,2011,20(4):86-90.
- QIN Jie, LIU Gongguo, WU Qiuting, et al. Study on recovery of high temperature waste gas of rotary hearth furnace[J]. Mining and Metallurgy,2011,20(4):86-90.
- [16] 李彩霞,薛鸿雁. 工业炉用耐火材料研究进展及发展方向[J]. 工业炉,2017,39(1):58-63.
- LI Caixia, XUE Hongyan. Research progress and development direction of industrial furnace refractory material[J]. Industrial Furnace,2017,39(1):58-63.
- [17] 何环宇,宋泽宇,侯巍巍. 碱金属氯化物对转底炉含锌烟气沉积的影响[J]. 钢铁,2018,53(5):91-95.
- HE Huanyu, SONG Zeyu, HOU Weiwei. Effect of alkali chloride on sediment of zinc-bearing flus gas from rotary hearth furnace[J]. Iron & Steel,2018,53(5):91-95.
- [18] 李连洲. 硅酸铝耐火材料的抗碱侵蚀性[J]. 耐火与石灰,2019,44(6):32-34.
- LI Lianzhou. Alkali attack resistance of aluminum silicate refractory[J]. Foreign Refractories,2019,44(6):32-34.
- [19] 全荣. 钠和钾对耐火材料的侵蚀[J]. 耐火与石灰,2012,37(1):43-47.
- QUAN Rong. Corrosion of refractories by sodium and potassium[J]. Refractories & Lime,2012,37(1):43-47.
- [20] 张欣,黄晨,唐安山. 化学组成对耐火材料抗钠冰晶石侵蚀影响研究[J]. 硅酸盐通报,2020,39(7):2302-2307.
- ZHANG Xin, HUANG Chen, TANG Anshan. Effect of chemical composition on corrosion resistance to cryolite of refractory[J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society,2020,39(7):2302-2307.
- [21] 夏明. 莫来石/刚玉质耐火材料与碱性沉积物腐蚀反应的实验研究[J]. 耐火与石灰,2014,39(4):55-61.
- XIA Ming. Experimental study on corrosion reaction between mullite/corundum refractories and alkaline deposits[J]. Refractories & Lime,2014,39(4):55-61.
- [22] 徐勇. 莫来石/刚玉耐火材料与掺碱沉积材料的反应研究[J]. 耐火与石灰,2013,38(5):39-45.

(下转第142页)

- [9] 王斌,李玉然,熊劲,等. 活性炭法烟气净化工艺解析过程试验研究[J]. 河北冶金,2019(S1):72-76.  
WANG Bin, LI Yuran, XIONG Jin, et al. Experimental study on analytical process of flue gas purification process by activated carbon method[J]. Hebei Metallurgy, 2019(S1):72-76.
- [10] 乔骊竹,张威力,彭汉忠等. 解析参数对活性焦再生过程及再生效果的影响[J]. 钢铁,2022,57(6):159-166.  
QIAO Lizhu, ZHANG Weili, PENG Hanzhong, et al. Influence of desorption parameters on regeneration process and regeneration effect of activated coke[J]. Iron and Steel, 2022, 57(6):159-166.
- [11] 马海涛. 高温氯盐环境中金属材料的腐蚀[D]. 大连:大连理工大学,2003:7-24.  
MA Haitao. High temperature corrosion of metallic materials induced by chloride salts[D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2003:7-24.
- [12] 姜磊,王永征,余滔,等. 生物质混煤燃烧过程中硫氯成分协同腐蚀作用机理探析[J]. 电站系统工程,2013,29(3):1-4.  
JIANG Lei, WANG Yongzheng, YU Tao, et al. Study on synergy corrosion mechanism of sulfur-chlorine during biomass and coal co-firing[J]. Power System Engineering, 2013, 29(3):1-4.
- [13] 吴峰. 高温氯腐蚀的特点[J]. 电站系统工程,2003,19(1):13-15.  
WU Feng. Characteristics of chlorine corrosion at high temperature[J]. Power System Engineering, 2003, 19(1):13-15.

(上接第 94 页)

- [15] 王泽红,楚文城,孔令斌,等. 落重试验测定矿石粉碎特性参数[J]. 金属矿山,2014(9):85-89.  
WANG Zehong, CHU Wencheng, KONG Lingbin, et al. Comminution parameters detection of the ore by drop-weight tests[J]. Metal Mine, 2014(9):85-89.
- [16] ZHANG Z X, OUCHTERLONY F. Energy requirement for rock breakage in laboratory experiments and engineering operations: A review[J]. Rock Mechanics and Rock Engineering, 2022, 55(2):629-667.
- [17] LVOV V, CHITALOV L. Semi-autogenous wet grinding modeling with CFD-DEM[J]. Minerals, 2021, 11(5):485.
- [18] CLEARY P W, HILTON J E, SINNOTT M D. Modelling of industrial particle and multiphase flows[J]. Powder Technology, 2017, 314:232-252.
- [19] AALI H, KAZEMI S, LARIJANI R S, et al. CFD-DEM modeling of breakage of non-spherical particles in fluidized beds[J]. Chemical Engineering Research and Design, 2023, 189:593-605.
- [20] ZBIB H, EBRAHIMI M, EIN-MOZAFFARI F, et al. Comprehensive analysis of fluid-particle and particle-particle interactions in a liquid-solid fluidized bed via CFD-DEM coupling and tomography[J]. Powder Technology, 2018, 340:116-130.
- [21] KUANG S B, ZHOU M M, YU A B. CFD-DEM modelling and simulation of pneumatic conveying: A review[J]. Powder Technology, 2020, 365:186-207.
- [22] 宦秉炼,段希祥,况世华,等. 磨机钢球直径半理论公式的改进研究[J]. 昆明理工大学学报,2002,27(1):10-16.  
HUAN Binglian, DUAN Xixiang, KUANG Shihua, et al. Research on the Revision of the Half-Theory Formula to Determine Mill Steel Ball Size[J]. Journal of Kunming University of Science and Technology, 2002, 27(1):10-16.

(上接第 111 页)

- XU Yong. Study on the reaction between mullite/corundum refractories and alkali-doped deposition materials[J]. Refractories & Lime, 2013, 38(5):39-45.
- [23] 曹亚然,徐博,王铮铮,等.  $Al_2O_3$  对熔融态高炉渣结构与黏度影响的分子动力学模拟[J]. 烧结球团,2022,47(6):57-65.  
CAO Yaran, XU Bo, WANG Zhengzheng, et al. Molecular dynamics simulation of effect of  $Al_2O_3$  on structure and viscosity of molten blast furnace slag[J]. Sintering and Pelletizing, 2022, 47(6):57-65.