

铜冶金用镁铬耐火材料抗渣性的研究现状

倪国龙, 王书桓, 李群

(华北理工大学冶金与能源学院, 唐山市特种冶金及材料制备重点实验室,
河北 唐山 063210)

摘要: 这是一篇冶金陶瓷材料领域的论文。镁铬质耐火材料由于具有优异的高温强度和抗渣性, 并且具有良好的使用性能, 被广泛应用于炼铜工业。本文从理论上综述了铜冶金用镁铬耐火材料侵蚀机理的研究现状, 并明晰了炉渣温度、原料物性如品位和 Cr_2O_3 的含量以及添加剂因素影响镁铬耐火材料抗渣性的作用机制, 最后依据研究现状总结了提高镁铬耐火材料服役寿命的主要途径, 为未来镁铬耐火材料的结构设计和性能调控提供指导与帮助。

关键词: 铜冶金; 镁铬耐火陶瓷材料; 抗渣性; 损毁机理

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2023.03.017

中图分类号: TD985;TF806 文献标志码: A 文章编号: 1000-6532 (2023) 03-0100-07

镁铬质耐火材料是用镁质原料(烧结镁砂、天然菱镁矿或海水/卤水氢氧化镁制得的轻烧镁粉)和铬矿配合, 经人工合成(或电熔)得到的以 MgO 和 Cr_2O_3 为主要成分, 以方镁石和镁铬尖晶石为主要晶相的一种碱性耐火材料^[1]。由于镁铬质耐火材料具有很好的高温强度和抗渣性, 并且具有良好的使用性能, 优先使用于水泥窑、二次钢水精炼炉、玻璃熔窑、焚化炉等, 同时也被大量用于炼铜工业^[2]。然而, 用后耐火材料中的六价铬如果不经处理直接堆放到环境中, 会对地下水造成污染且对人体有害, 因此都主张限制甚至取消镁铬质耐火材料的生产和应用^[3]。然而从诸如抗化学侵蚀性方面来看, 无铬耐火材料不能与镁铬耐火材料相比, 如第 33 届国际耐火材料研讨会所指出的, 对于炉外精炼用耐火材料来说, 最耐侵蚀的耐火材料依然是镁铬砖^[4]。此外, 有色冶金特别是铜冶炼工业用耐火材料除了 $\text{MgO-Cr}_2\text{O}_3$ 系耐火材料外, 目前尚无更合适的取代材料。因此, 镁铬质耐火砖目前仍然是铜冶金工业中一种必不可少

的优质耐火材料, 然而其抗渣性不仅是决定炼铜炉寿命及稳定运行的关键因素, 而且是判断其质量优劣的一项重要指标。因此, 评述总结目前铜冶金用镁铬耐火材料抗渣性的研究现状, 对于延长其服役寿命以及促进铜冶金的发展具有重要的指导作用。

1 铜冶金用镁铬耐火材料的研究现状

近三十年来, 我国铜冶金发展迅速, 世界范围内成熟的铜熔炼技术几乎都在中国得到应用。伴随着冶金过程的强化, 对镁铬耐火材料的使用性能要求越来越高, 因此围绕铜冶金用镁铬耐火材料的性能失效形式, 国内外研究者进行了大量的研究, 并取得了较多进展。王继宝等^[5]对诺兰达炉使用后风口区的电熔再结合镁铬砖进行了结构分析, 结果表明铜渣对镁铬耐火材料的侵蚀, 在工作面以熔蚀为主, 在砖体内部主要以硫渗透为主, 硫渗透的主要途径为开口气孔、晶界及微裂纹。李勇等^[6]研究了炼铜转炉用镁铬砖, 也发现在残砖中存在铜硫化物。赵鹏达等^[7]通过相图

收稿日期: 2021-04-09

基金项目: 国家自然科学基金项目(52104329); 河北省自然科学基金项目(E2021209141和E2022209136); 河北省高等学校科学技术研究项目(BJK2023073); 河北省自然科学基金重点项目(E2019209597)

作者简介: 倪国龙(1989-), 男, 博士, 主要从事材料制备、表征及其应用方面的研究。

通信作者: 李群(1990-), 女, 博士, 副教授, 主要从事材料制备、表征及其应用方面的研究。

计算理论分析以及镁铬和铝铬残砖剖面研究了澳斯麦特炉用镁铬和铝铬砖抗侵蚀的性能对比，发现镁铬砖和铝铬砖均在热力学上表现出良好的抗FeO-SiO₂渣侵蚀和铜硫侵蚀能力，相较而言，镁铬砖在服役过程中由于氧分压不足，难以形成渣保护，而铝铬砖由于在高温下与FeO反应生成高熔点的铬铁尖晶石和铁铝尖晶石而表现出更好的抗渣侵蚀性能，认为铝铬砖可以替代常规的镁铬质耐火材料应用于澳斯麦特熔炼炉。于仁红等^[8]研究了炉渣对炼铜炉用耐火材料的侵蚀，认为炉渣与耐火材料中的方镁石固溶体发生反应，使方镁石固溶体溶解于FeO-SiO₂系炉渣中是炉渣侵蚀镁铬耐火材料的主要特征，而复合尖晶石则表现出优良的抗渣性，以镁铬尖晶石的抗渣性较佳。邹明等^[9]通过回转抗渣法模拟的研究，认为随着侵蚀温度的升高、保温时间的延长及炉渣加入量的增加，镁铬砖的侵蚀面积增大，因此可以通过控制相应的影响因素来提高镁铬砖的抗渣性。高心魁等^[10]通过静态抗渣法和动态抗渣法比较了不同档次镁格砖对炼铜艾萨炉炉渣的抗渣侵蚀性能，并对残砖的显微结构进行了分析，发现了与于仁红等研究的结果相同，此外还表明在不同档次的镁格砖中，抗艾萨炉炉渣侵蚀渗透能力强弱为：电熔再结合镁铬砖>半再结合镁铬砖>直接结合镁铬砖。

目前关于铜冶金用镁铬耐火材料的抗渣性研究较少，从上述分析可以看出，研究者对于镁铬砖侵蚀情况的研究主要集中于对耐火砖侵蚀过后的结构与组成进行分析，以及结合相图计算研究镁铬砖的损毁机理。然而研究炉渣对镁铬耐火材料的侵蚀过程相对较少，尤其是从动力学角度分析炉渣侵蚀过程中的传质现象研究较少。为了多角度分析并提高镁铬砖的服役寿命，充分了解其抗渣性和损毁机理是非常有必要的。

2 铜冶金用镁铬耐火材料的损毁机理分析

镁铬砖对炼铜工业来说仍然是一种不可替代的耐火材料。与炼钢工业不同，炼铜工业所用矿石多为含铜的硫化矿物，冶炼气氛中含有大量的SO₂气体；炼铜熔渣为FeO-SiO₂系渣，而且渣量大；炼铜炉内熔体除氧化物熔渣、金属熔体以外，还有硫化物熔体冰铜，这些熔体的温度为1300~1500℃，黏度低，流动性很好，极易渗入耐火材料内^[2-3]，此外在渣渗入过程中，渣中氧化

铁向镁铬耐火材料中扩散，与MgO反应生成铁酸盐如铁酸镁，并伴有2.1%的线膨胀，使耐火材料产生结构崩裂^[11]，因此在使用过程中，炼铜用镁铬耐火材料的损毁机理可归结见图1^[12]。

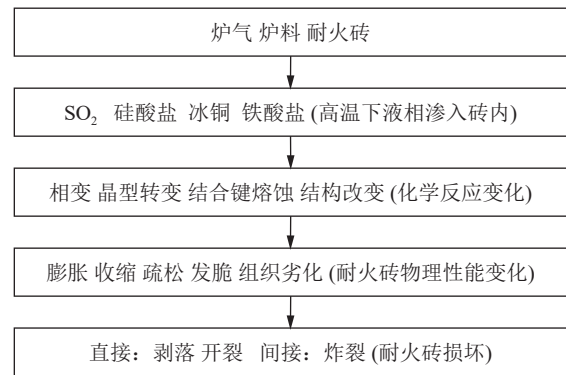


图1 炼铜用镁铬耐火材料的损毁机理

Fig.1 Damage mechanism of magnesia chrome refractories for copper smelting

镁铬砖在使用过程中，炉渣对镁铬砖的损毁最为严重。炉渣的主要成分为FeO和SiO₂，对耐火材料的侵蚀主要表现为方镁石的溶解（或者说方镁石在FeO-SiO₂渣系中有较大的溶解度）。高温下熔渣中FeO和镁铬砖内的MgO发生化学反应，形成MgO·FeO固溶体，SiO₂则与部分熔渣MgO生成镁橄榄石M₂S填充在晶界之间，同时FeO和SiO₂一起与砖中的MgO作用生成镁铁橄榄石MFS，产生的低熔物溶入炉渣使组分产生流失^[13]。图2为炉渣侵蚀镁铬砖试样的显微结构照片^[14]，灰白色物相为M₂S或MFS，颜色稍暗游离状的物相是复合尖晶石。由图2中可见，炉渣熔蚀了方镁石颗粒，M₂S和MFS包围镁铬砖内镁铬尖晶石等主晶相颗粒。除了化学反应之外，熔渣的不断渗透和侵蚀也会引起耐火材料接触面产生裂纹和结构剥落，最终影响耐火材料的寿命。然

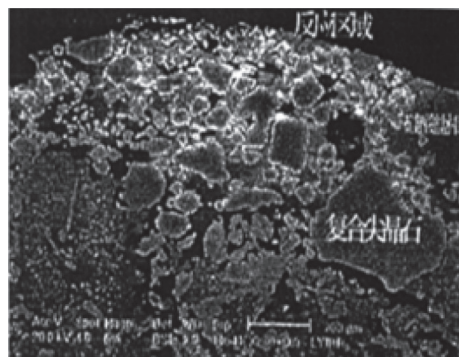


图2 炉渣侵蚀镁铬砖试样的显微结构

Fig.2 Microstructure of magnesia chrome brick sample eroded by slags

而,就目前的研究成果来讲,认为镁铬耐火砖的损毁主要是由炉渣和粗铜的渗透造成的结构剥落引起的,而其他使用条件、工艺参数以及成分组成也是影响其性能及寿命的因素^[15-17]。

3 镁铬耐火材料抗侵蚀性的影响因素

从上述铜冶金用镁铬耐火材料的炉渣侵蚀机理分析可以发现影响其微观结构及寿命的因素主要可以分为外因和内因,外因主要包括使用条件参数以及熔渣的流动冲刷侵蚀等,内因主要由镁铬耐火材料的组成及成分含量来决定,因此我们从引起镁铬耐火材料损毁的主要问题的外因温度和内因原料物性以及添加剂因素来进行详细分析。

3.1 温度

3.1.1 热力学角度

有研究者采用坩埚法研究炉渣对镁铬耐火材料的侵蚀试验结果表明,炉渣的侵入深度随温度的升高而增大,温度升高 50 °C,侵蚀深度增加 5%。显然随温度升高,熔渣对耐火材料的化学侵蚀能力迅速增加^[8]。化学反应速率常数 K 可用阿累乌尼斯式^[18] (式中 E 为反应活化能, A_0 为常数) 来表示:

$$K = A_0 e^{-E/RT} \quad (1)$$

由公式 (1) 可知:随温度的升高,化学反应速率加快,从而加剧了炉渣对耐火材料的侵蚀。而熔渣渗入耐火材料内的深度 X 可由公式^[19] (2) 来表示

$$X = (r \cdot \sigma \cdot \cos\theta \cdot \tau / 2\eta)^{1/2} \quad (2)$$

式中: r —耐火材料孔隙的半径; σ —熔体的表面张力; θ —熔体在耐火砖上的接触角; τ —接触时间; η —炉渣的黏度。

由公式 (2) 可以看出,炉渣的物理化学性质是影响耐火材料蚀损速度的重要因素。而温度是影响炉渣粘度的重要因素,温度升高,渣的粘度越低,熔解和侵蚀越强;从公式 (2) 还可以看出炉渣的侵蚀深度也与耐火砖的孔径大小有关,开口气孔的孔径越小,抵抗外来介质侵入的能力就越强,而耐火材料的开口气孔率越高,熔渣侵入速度也越快,侵入比率与气孔率成正比^[20]。因此,当其他变量一定时,温度升高,炉渣粘度降低,熔渣渗入镁铬砖的深度增加。因此,在炼铜过程中,高温作业不利于炉衬的寿命。

3.1.2 动力学角度

张邦琪与朱祖泽^[21]认为炉渣对耐火材料的化

学侵蚀速度是由熔融炉渣与炉壁耐火材料之间的传质速度决定的。在一定温度下平行于平板流动的湍流流动传质可以用谢伍德数描述:

$$Sh_x^{\text{湍}} = 0.0292 Re_x^{4/5} Sc^{1/3} \quad (3)$$

其中 $Re = \rho ul/\mu$, $Sc = \nu/D$, 式中: Re —雷诺数; ρ —熔体的密度 (kg/m^3), u —熔体流动的速度 (m/s), l —特征长度 (m), μ —熔体的黏度 ($\text{Pa}\cdot\text{s}$); ν —运动粘性系数 (m^2/s), 其值等于 μ/ρ ; D —分子扩散系数。将 Re 与 Sc 中的各参数代入式 (3) 中得公式:

$$Sh_x^{\text{湍}} = 0.0292(\rho vl/\mu)^{4/5}(\mu/\rho D)^{1/3} \quad (4)$$

由公式 (4) 知,要减缓炉渣对耐火材料的侵蚀速度,应该使炉渣的密度小、黏度大以及流动速度慢。炉渣的流动速度与搅动强度直接相关。炉渣的密度在渣型和温度变化不大的情况下变化很小。因此,在一定搅动强度下,具有意义的是炉渣黏度。炉渣粘度取决于炉渣成分和温度。温度过大,粘度小,会加快炉衬腐蚀速度。温度过小,渣粘度大,流动性差,会阻碍冶炼的正常进行。因此,在保证冶炼正常进行的情况下,尽量采取低温增加渣的粘度来提高镁铬耐火转的服役寿命。

3.2 原料物性

3.2.1 原料品位

原料的品位往往决定了镁铬砖理化性能和抗侵蚀性能。郭福杰等^[22]报道了镁砂和镁铬砂的品位对镁铬砖抗渣性能的影响,认为镁砂和镁铬砂的品位越高,杂质成分越低,在同等条件下所制成的镁铬砖其物理化学性能越好,进而抗侵蚀性和抗渗透性也越强;同时认为镁铬砖在使用过程中,主要受到渣的侵蚀和渗透,从而使砖结构疏松,裂纹增多,最终导致脱落。此外,为了提高镁铬耐火材料在渣蚀条件下的使用寿命,有学者曾经分析铬矿与方镁石的反应并以高品位铬矿和近似单结晶电熔 MgO 为原料进行过研究,表明选用高纯度镁砂和高纯度 (SiO_2 极低的) 铬矿为原料并提高铬矿的配入比例能够生产出 $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Mg}$ 比较高的优质 $\text{MgO}-\text{Cr}_2\text{O}_3$ 砖^[23]。因此,原料的品位越高,合成的镁铬砖物理化学性能越好,提高原料品位也是调控其抗渣性的措施之一。

3.2.2 Cr_2O_3 含量

Cr_2O_3 含量是镁铬耐火材料的重要组成部分,严重影响着镁铬砖的使用性能。蒋明学团队^[12]通过研究氧化物对镁铬砖性能的影响,认为优质镁铬砖要求 Cr_2O_3 含量高有利于提高其高温强度和抗热震性,降低气孔率。李勇等^[18]通过分析 Cr_2O_3

的含量对镁铬耐火材料抗渣性的影响，结果见图3(a)，从图中可以看出，同一生产工艺生产的镁铬耐火材料，抗渣侵蚀能力随耐火材料中 Cr_2O_3 含量的增加而提高，这说明镁铬尖晶石的抗渣侵蚀性要优于方镁石，在复合尖晶石中其抗渣

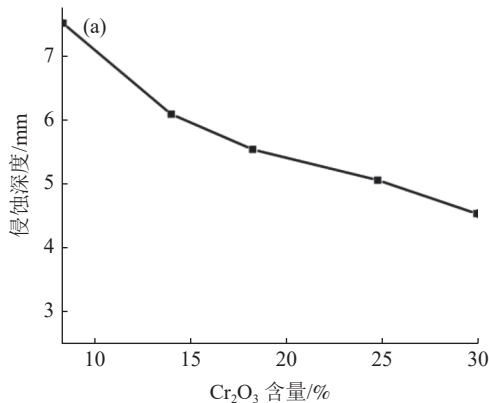


图3 (a) Cr_2O_3 含量与侵蚀深度的关系；(b) Al_2O_3 - SiO_2 - Fe_3O_4 、 Cr_2O_3 - SiO_2 - Fe_2O_3 、 ZrO_2 - SiO_2 - Fe_3O_4 、 MgO - SiO_2 - Fe_3O_4 与 CaO - SiO_2 - Fe_2O_3 系在 $1500\text{ }^\circ\text{C}$ 时的液相图

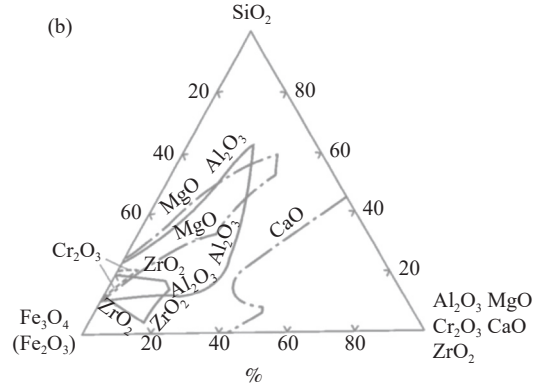
Fig.3 (a) Relationship between Cr_2O_3 content and erosion depth; (b) Liquid phase zone of Al_2O_3 - SiO_2 - Fe_3O_4 、 Cr_2O_3 - SiO_2 - Fe_2O_3 、 ZrO_2 - SiO_2 - Fe_3O_4 、 MgO - SiO_2 - Fe_3O_4 与 CaO - SiO_2 - Fe_2O_3 systems at $1500\text{ }^\circ\text{C}$

此外，有研究表明镁铬耐火材料中 Cr_2O_3 含量的提高，有助于熔渣侵蚀时增加炉渣的粘度，增大熔渣侵蚀镁铬耐火材料的难度，同时也能够减轻结构剥落。但当 Cr_2O_3 百分含量大于20%时，耐火材料的组织严重劣化，抗渣侵蚀性明显降低^[25]。因此，要尽量采用 Cr_2O_3 的含量比较高的铬精矿做原料，或者加入少量纯 Cr_2O_3 代替部分铬精矿，这将有助于提高镁铬砖的抗渣性^[26]。

3.2.3 添加剂

添加剂的使用目的大都为了降低砖的气孔率和获得二次尖晶石发达的组织结构，减少渣渗，从而提高抗渣侵蚀能力。关于通过引入添加剂来提高镁铬砖抗渣性的研究工作已取得较多成果^[27]，如徐琳琳等^[28]在镁铬砖中引入 α - Al_2O_3 微粉能有效提高砖的致密度、强度、抗热震性和抗铜渣侵蚀性，这主要是由于烧结过程中 Al_2O_3 会与镁铬砖中的 CaO 、 SiO_2 反应生成低熔点的物质，并呈连续状分布，能够促进物质传输和烧结；同时又能生成部分镁铝尖晶石，占据部分孔隙。此外，朱新伟等^[29]也将 α - Al_2O_3 微粉引入镁铬砖中，通过抗渣实验测试表明加入6%的 α - Al_2O_3 微粉可以降低试样的显气孔率，提高其致密度，进而提高试样的综合性能。徐勇^[30]报道了通过初始加入和对烧结体进行泥浆浸渍的方法，将纳米颗粒 Cr_2O_3 、 Fe_2O_3 、 TiO_2 和勃姆石引入镁铬耐火材料中，探究其对镁铬耐火材料抗侵蚀性能的改善，结果表明

渣侵蚀性较佳。对于这种现象的原因，陈肇友^[24]分析了一些耐火氧化物在 FeO - SiO_2 渣中的溶解度以及与 Fe_3O_4 (Fe_2O_3)- SiO_2 形成的液相区大小见图3(b)，在多种氧化物中， Cr_2O_3 与铁硅渣形成的液相区较小，因此其抗铁硅渣的侵蚀能力较强。



添加纳米 Fe_2O_3 和纳米 Cr_2O_3 到镁铬耐火材料的初始料中可以提高基质-骨料的结合并提高抗侵蚀性；纳米 MgO 、 Cr_2O_3 和 TiO_2 泥浆浸渍进入烧后镁铬砖中，提高了耐火砖对渣的抗渗透性能。赵惠忠等^[31]向镁铬砖中加入的纳米 Fe_2O_3 可促进 MgO - FeO 固溶体中 Cr^{3+} 和 Al^{3+} 含量的提高，从而改善其力学性能，降低烧成温度。尹洪基等^[32]研究了 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，认为添加 TiO_2 和 ZrO_2 有利于提高晶界活性和最终形成直接结合，从而使合成试样致密化，改善了其高温力学性能和抗侵蚀性。由上述分析可以看出，纳米 Al_2O_3 粉、 Cr_2O_3 粉和 Fe_2O_3 粉以及 TiO_2 和 ZrO_2 均可以作为提高镁铬砖性能的理想添加剂，适宜的添加量能够有效改善镁铬材料的烧结性、提高致密度、强度、抗热震性和抗铜渣侵蚀性^[33,34]。纳米材料的出现为耐火材料的致密化烧结带来了新的契机，由于纳米材料尺寸极小，能够填充于镁铬砖颗粒堆积产生的纳米级空隙中，可使材料更加致密，从而提高其抗渣侵蚀性。

综上所述，近年来炼铜工业用镁铬耐火材料的抗渣性研究，研究者主要从外在因素温度和内在因素镁铬耐火材料原料的品位、 Cr_2O_3 含量以及添加剂来调控铜冶金用镁铬耐火材料的服役寿命。具体来讲，除了优化使用条件外，减轻炉渣对镁铬耐火材料侵蚀的途径主要集中于以下几点：

(1) 加入与熔体能形成高熔点物或高粘滞性物的组元到耐火材料中,降低熔渣的粘度以及堵塞渗透通道。

(2) 尽量采用高品位的原料,以合成优质的镁铬耐火材料。

(3) 引入纳米添加剂材料改善镁铬砖的烧结性能,并使其气孔微细化,从而提高其抗渣性。

(4) 提高镁铬砖中的 Cr_2O_3 的含量。

4 结 论

目前镁铬砖作为炼铜工业不可替代的耐火材料,对其损毁机理和抗渣性的研究已取得一定的进展,其损毁主要是由炉渣的不断渗透和侵蚀引起的,为了提高其服役性能,可以采取降低炉渣粘度、提高镁铬耐火材料原料的品位、 Cr_2O_3 含量以及引入添加剂等措施。然而,随着铜冶金的发展以及面对高效、节能、环保的整体发展趋势,对镁铬耐火材料提出了更高的要求,且就目前的抗渣性研究现状来看,大多集中在实验室研究阶段,缺乏实践推广,因此如何进一步提高镁铬材料的综合性能和服役寿命以及实现绿色环保仍是炼铜工业面临的巨大挑战。

参考文献:

- [1] 李宏. 耐火材料损伤行为的特征分析[J]. *广东化工*, 2019, 46(15):119-120.
LI H. The investigation on characteristics of damage performance in refractory[J]. *Guangdong Chemical Industry*, 2019, 46(15):119-120.
- [2] 钱凡, 段雪珂, 杨文刚, 等. 镁铬耐火材料及高温装备绿色化应用研究进展[J]. *材料导报*, 2019, 33(23):34-43.
QIAN F, DUAN X K, YANG W G, et al. Research progress of magnesia chrome refractories and their application in greenization for high temperature furnace[J]. *Materials Reports*, 2019, 33(23):34-43.
- [3] 王晨光, 吴昊天. 炼铜用镁铬质耐火材料破坏机理的分析[J]. *广东化工*, 2018, 45(4):113+128.
WANG C G, WU H T. Review on corrosion mechanism of magnesia chrome refractory applied in copper convertor[J]. *Guangdong Chemical Industry*, 2018, 45(4):113+128.
- [4] 陈肇友. 炉外精炼用耐火材料提高寿命的途径及其发展动向[J]. *耐火材料*, 2007, 41(1):1-12.
CHEN Z Y. The way to increase the service life of refractories used in out of furnace refining and its development trend[J]. *Refractories*, 2007, 41(1):1-12.
- [5] 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(1):79-81+84.
WANG J B, LIANG Y H, LI Y, et al. The discussion on damage mechanism of magnesia chrome bricks used in copper smelting Noranda furnace[J]. *Refractories*, 2007(1):79-81+84.

[6] 李勇. 高性能镁铬耐火材料的应用研究[D]. 北京: 北京科技大学, 2002.

LI Y. Application of high performance magnesia chrome refractories[D]. Beijing: University of Science and Technology Beijing, 2002.

[7] 赵鹏达, 赵惠忠, 高红军, 等. 澳斯麦特炉用镁铬和铝铬砖抗侵蚀性能对比[J]. *硅酸盐通报*, 2018, 37(7):258-262.

ZHAO P D, ZHAO H Z, GAO H J, et al. Corrosion resistance comparison between the Al-Cr and Mn-Cr bricks used in Ausmelt furnaces[J]. *Bulletin of the Chinese Ceramic Society*, 2018, 37(7):258-262.

[8] 于仁红, 李勇, 蒋明学. 镁铬耐火材料的抗侵蚀性研究[C]. 第五届全国有色金属窑炉耐火材料技术研讨会. 中国有色金属学会. 2002.

YU R H, LI Y, JIANG M X. Study on corrosion resistance of magnesia chrome refractories[C]. The 5th National Technical Seminar on Nonferrous Metal Furnace Refractories. China Nonferrous Metals Society. 2002.

[9] 邹明, 蒋明学, 钱跃进, 等. 铝铬砖和镁铬砖抗艾萨炉炉渣侵蚀的模拟研究[J]. *耐火材料*, 2007(3):180-182.

ZOU M, JIANG M X, QIAN Y J, et al. Simulation study on resistance of Al-Cr brick and Mg-Cr brick to slag erosion of ISA furnace[J]. *Refractories*, 2007(3):180-182.

[10] 高心魁, 王健东, 杨晓峰, 等. 艾萨炉用耐火材料抗渣侵蚀性能的研究[C]. 中国首届熔池熔炼技术及装备专题研讨会论文集. 2007.

GAO X K, WANG J D, YANG X F, et al. Study on slag erosion resistance of refractories for ISA furnace[C]. Proceedings of the First Symposium on Bath Smelting Technology and Equipment in China. 2007.

[11] 赵文厚, 陈肇友. 有色重金属熔炼用耐火材料的研发与使用[C]. 中国首届熔池熔炼技术及装备专题研讨会论文集, 2007.

ZHAO W H, CHEN Z Y. Development and application of refractories for smelting nonferrous heavy metals[C]. Proceedings of the First Symposium on Bath Smelting Technology and Equipment in China. 2007.

[12] 云斯宁. ISA/Ausmelt 炉用镁铬耐火材料侵蚀机理的研究[D]. 西安: 西安建筑科技大学, 2003.

YUN S N. Study on corrosion mechanism of magnesia chrome refractories for ISA/Ausmelt furnace[D]. Xi'an: Xi'an University of Architecture and Technology, 2003.

[13] 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(自然科学版)*, 2009, 32:514-517.

CHEN H, WANG X T, XIA T. Analysis of the damage mechanism of magnesium chromium brick for different types of high temperature kilns[J]. *Journal of Wuhan University of Science and Technology (Natural Science Edition)*, 2009, 32:514-517.

[14] 于仁红. 铜转炉介质对镁铬耐火材料侵蚀机理的研究[D]. 西安: 西安建筑科技大学, 2002.

YU R H. Study on corrosion mechanism of copper converter medium on magnesia chrome refractories[D]. Xi'an: Xi'an University of Architecture and Technology, 2002.

- [15] 惠兴欢, 李江平, 张鑫, 等. 影响铜冶炼转炉炉寿的原因分析及生产实践[J]. *中国有色冶金*, 2018, 47(2):36-37+42.
- HUI X H, LI J P, ZHANG X, et al. Cause analysis and production practice of affecting converter life in copper smelting[J]. *China Nonferrous Metallurgy*, 2018, 47(2):36-37+42.
- [16] 赵洪波, 金鹏, 王继宝, 等. 大冶有色冶炼厂火法炼铜炉窑与耐火材料[J]. *工业炉*, 2017, 39(1):69-72.
- ZHAO H B, JIN P, WANG J B, et al. Furnace and refractories for pyrometallurgy of copper in Daye nonferrous smelter[J]. *Industrial Furnace*, 2017, 39(1):69-72.
- [17] 赫亮亮, 王丽娜. 铜冶炼炉用后的镁铬砖显微结构分析[J]. *河南建材*, 2016(1):137+140.
- HAO L L, WANG L N. Microstructure analysis of magnesia chrome brick used in copper smelting furnace[J]. *Henan Building Materials*, 2016(1):137+140.
- [18] 李勇, 于仁红, 陈开献, 等. 铜冶金用镁铬耐火材料 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 2014: 45-48.
- LI Y, YU R H, CHEN K X, et al. Magnesia chrome refractories for copper metallurgy[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2014: 45-48.
- [19] 朱祖泽, 贺家齐. 现代铜冶金学 [M]. 北京: 科学出版社, 2003: 211-487.
- ZHU Z Z, HE J Q. Modern copper metallurgy[M]. Beijing: Science Press, 2003, 211-487.
- [20] 李连洲. 炼铜转炉用镁铬耐火材料抗侵蚀性的研究[J]. *耐火与石灰*, 2015, 40(3):34-35+39.
- LI L Z. Study on corrosion resistance of magnesia chrome refractories for copper converter[J]. *Refractories & Lime*, 2015, 40(3):34-35+39.
- [21] 张邦琪, 朱祖泽. 提高云南铜业艾萨炉寿命的实践与探讨[J]. *有色金属工程*, 2005, 57(4):47-53.
- ZHANG B Q, ZHU Z Z. Practice and discussion on improving the service life of ISA furnace in Yunnan copper industry[J]. *Nonferrous Metal Engineering*, 2005, 57(4):47-53.
- [22] 郭福杰, 王健东, 杨晓峰. 镁砂和镁铬砂的品位对镁铬砖性能的影响 [C]. 2017 年全国耐火原料学术交流会暨展览会论文集, 2017.
- GUO F J, WANG J D, YANG X F. Influence of grade of magnesia and magnesia chrome sand on properties of magnesia chrome brick[C]. 2017 National Refractory Materials Academic Exchange Conference and Exhibition Papers Collection, 2017.
- [23] 宋霞, 蒋明学, 李勇. 隧道窑镁铬砖损毁机理的研究 [D]. 西安: 西安建筑科技大学, 2003.
- SONG X, JIANG M X, LI Y. Study on damage mechanism of magnesia chrome brick in tunnel kiln[D]. Xi'an: Xi'an University of Architecture and Technology, 2003.
- [24] 陈肇友. 有色金属火法冶炼用耐火材料及其发展动向[J]. *耐火材料*, 2008(2):81-91.
- CHEN Z Y. Refractories used for pyrometallurgy of nonferrous metals and their development trend[J]. *Refractories*, 2008(2):81-91.
- [25] 徐宁. 抗渣性耐火材料的研究进展[J]. *现代技术陶瓷*, 2010, 31(4):18-22.
- XU N. Research progress of slag resistant refractories[J]. *Modern Technology Ceramics*, 2010, 31(4):18-22.
- [26] Haldar MK, Tripathi HS, Das SK, et al. Effect of compositional variation on the synthesis of magnesia-chrome composite refractory[J]. *Ceramics International*, 2004, 30(6):911-915.
- [27] 张锡平, 薛文东, 孙加林, 等. 添加物对镁铬砖性能的影响[J]. *耐火材料*, 2008, 42(2):120-123.
- ZHANG X P, XUE W D, SUN J L, et al. The effect of additives on properties of magnesia chrome bricks[J]. *Refractories*, 2008, 42(2):120-123.
- [28] 徐琳琳, 翟耀杰, 刘锡俊, 等. 铜冶炼炉用镁铬砖的性能优化研究[J]. *耐火材料*, 2016(6):461-463.
- XU L L, ZHAI Y J, LIU X J, et al. The study on performance optimization of magnesia chrome brick for copper smelting furnace[J]. *Refractories*, 2016(6):461-463.
- [29] 朱新伟, 邱文冬, 梁永和, 等. α - Al_2O_3 微粉加入量对镁铬材料性能的影响[J]. *耐火材料*, 2013, 47(6):430-432.
- ZHU X W, QIU W D, LIANG Y H, et al. The effect of α - Al_2O_3 adding amount on properties of magnesia chrome refractories[J]. *Refractories*, 2013, 47(6):430-432.
- [30] 徐勇. 添加纳米颗粒对镁铬耐火材料抗侵蚀性能的改善[J]. *耐火与石灰*, 2015(4):58-61.
- XU Y. The improvement of corrosion resistance of magnesia chrome refractories by adding nano particles[J]. *Refractories & Lime*, 2015(4):58-61.
- [31] 赵慧忠, 李红, 魏建修, 等. 纳米 Fe_2O_3 对镁铬耐火材料烧结及力学性能的影响[J]. *耐火材料*, 2003(5):11-13.
- ZHAO H Z, LI H, WEI J X, et al. The influence of nano- Fe_2O_3 on the sintering property and mechanical property[J]. *Refractories*, 2003(5):11-13.
- [32] 尹洪基. TiO_2 和 ZrO_2 对 $\text{MgO-Cr}_2\text{O}_3$ 合成耐火材料性能和显微结构的影响[J]. *耐火与石灰*, 2010, 35(1):53-54.
- YIN H J. The Effect of TiO_2 and ZrO_2 on properties and microstructure of $\text{MgO-Cr}_2\text{O}_3$ synthetic refractories[J]. *Refractories & Lime*, 2010, 35(1):53-54.
- [33] 张立德, 牟季美. 材料和纳米结构 [M]. 北京: 科学出版社, 2001.
- ZHANG L D, MOU J M. Materials and nanostructures[M]. Beijing: The Science Publishing Company, 2001.
- [34] 黄少波, 蒋明学, 章道运. 纳米 Al_2O_3 和 Cr_2O_3 对镁铬材料烧结与力学性能的影响[J]. *耐火材料*, 2011(4):261-264.
- HUANG S B, JIANG M X, ZHANG D Y. The influence of nano- Al_2O_3 and nano- Cr_2O_3 on the sintering property and mechanical property[J]. *Refractories*, 2011(4):261-264.

Research Status of Slag Corrosion Resistance in Magnesia Chrome Refractories Applied in Copper Metallurgy

Ni Guolong, Wang Shuhuan, Li Qun

(School of Metallurgy and Energy, North China University of Science and Technology, Tangshan Key Laboratory of Special Metallurgy and Material Manufacture, Tangshan, Hebei, China)

Abstract: This is a paper in the field of ceramic materials for metallurgy. Magnesia chrome refractory is widely used in copper industry due to its excellent high temperature strength, fine slag corrosion resistance and good performance. In this paper, the research status of corrosion mechanism of magnesia chrome refractories for copper metallurgy is summarized theoretically, and the effect and action mechanism of factors on the service life of metallurgical furnace was clarified, such as slag temperature, grade, Cr_2O_3 content and additives in magnesia chrome bricks. Finally, according to the research status, the main ways to improve the service life of magnesia chrome refractories are summarized, which will provide guidance and help for the structural design and performance control of magnesia chrome refractories in the future.

Keywords: Copper metallurgy; Magnesia chrome ceramic refractory; Slag corrosion resistance; Damage mechanism

(上接第 99 页)

[5] 杨赞中. 抛光砖废渣复合发泡法制备闭孔泡沫陶瓷[J]. 材料导报, 2017, 20(31):122-126.

YANG Z Z. Preparation of closed pore foamed ceramics through complex foaming method by using porcelain tile residues[J]. Materials Reports, 2017, 20(31):122-126.

[6] 庞才良, 杨雪晴, 宋杰光, 等. 钢渣综合利用的研究现状及发展趋势[J]. 砖瓦, 2020, 387(3):79-82.

PANG C L, YANG X Q, SONG J G, et al. Research status and development trend of comprehensive utilization of steel slag[J]. Brick-Tile, 2020, 387(3):79-82.

[7] 丁力. 利用页岩制作发泡陶瓷的研究[J]. 陶瓷, 2015(4):23-27.

DING L. Research on making foamed ceramics from shale[J]. Ceramics, 2015(4):23-27.

[8] Liu T Y, Li X Y, Guan L M, et al. Low-cost and environment-friendly ceramic foams made from ead-zinc mine tailings and red mud: Foaming mechanism, physical,

mechanical and chemical properties[J]. Ceramics International, 2016, 42(1):1733-1739.

[9] Wang H, Chen Z W, Liu L L, et al. Synthesis of a foam ceramic based on ceramic tile polishing waste using SiC as foaming agent[J]. Ceramics International, 2018, 44(9):10078-10086.

[10] 张优. 铝灰发泡建筑陶瓷材料的制备及其发泡机理的研究[D]. 景德镇: 景德镇陶瓷大学, 2019.

ZHANG Y. Research on the preparation and foaming mechanism of foamed architectural ceramic materials by aluminum ash[D]. Jingdezhen: Jingdezhen Ceramic Institute, 2019.

[11] 池跃章, 沈光银, 吴子荣, 等. 发泡剂对利用废渣和尾矿制备闭孔发泡陶瓷的影响[J]. 新型建筑材料, 2008(7): 80-82.

CHI Y Z, SHEN G Y, WU Z R, et al. Influence of foaming agent on producing closed porosity ceramics using solid residue and tailings[J]. New Building Materials, 2008(7): 80-82.

Study on Preparation and Properties of Steel Slag-Shale Slag Foamed Ceramics Material

Jiang Hong¹, Zhang Xuewu², Xu Zebo³

(1.Urban Construction College, Eastern Liaoning University, Dandong, Liaoning, China; 2.State Key Laboratory of Fiber Materials Modification, School of Materials Science and Engineering, Donghua

University, Shanghai, China; 3.Institute of Functional Materials, Donghua University, Shanghai, China)

Abstract: This is a paper in the field of ceramics and composites. High-temperature foaming method has been successfully applied to prepare foamed ceramics material by using steel slag and shale slag as the main raw materials. Silicon carbide and borax were used as the foaming agent and fluxing agent, respectively. This paper focused on the influence of steel slag content, SiC addition, borax addition and foaming temperature on the pore structure and properties of foamed ceramics. The experimental results showed that when the steel slag content is 20%, the shale slag is 80%, SiC of 0.5% and borax of 4% are additionally added, the foaming temperature is 1090 °C and the holding time is 40 min, the foamed ceramics material has the best properties. Under optimal conditions, the bulk density, compressive strength and thermal conductivity of the foamed ceramics are 0.468 g/cm³, 3.265 MPa and 0.121 W/(m·K), which meets the property requirements of building insulation materials. The main crystal phases are augite phase, quartz phase and diopside phase.

Keywords: Steel slag; Shale slag; Foamed ceramics; Pore structure; Comprehensive properties