

冶煉含氟礦石45立方米高爐 爐襯侵蝕問題的研究

郭祝崑 嚴東生

(中國科學院冶金陶瓷研究所)

摘 要

在某地高氟含量鐵礦石的冶煉過程中，爐缸粘土質高爐磚襯遭到了極其嚴重的破壞作用。主要侵蝕介質是含氟爐渣，侵蝕產物容易從磚面流失，因而加速了耐火材料的溶解。在爐身部位發現的礦物是：氟化鈣、含氟黑雲母、鉀和鈉的鋁矽酸鹽、槍晶石及尖晶石等。雖然在磚面附着物中包含着相當數量的氟、矽金屬及礆土金屬的化合物，但是由於溫度較低，只有少量熔體出現，磚襯的損毀情況，並不嚴重。在高爐磚襯中發現雲母礦物，還是第一次。在爐身部位的溫度條件下，含氟黑雲母具有固定 F^- 、 K^+ 或 Ca^{+2} 的能力，對磚襯起了保護作用。由於爐腹部位的溫度較高，較大量含氟熔體出現，侵蝕就相當顯著了。

$CaF_2-45\% Al_2O_3$ 高爐磚的化學反應實驗，可以幫助了解高爐磚襯的損毀過程。反應產物中發現有六方鈣長石，與實驗室合成的六方鈣長石具有一致的光學性質和X-射綫粉末衍射圖型。經過 $1000^\circ C$ ，24 小時熱處理後，這種六方鈣長石會轉變成為三斜晶系變體。

根據兩個高爐磚襯的化學-礦物學研究及實驗室中輔助研究的結果，對於冶煉高氟含量礦石的高爐磚襯的選擇提出了建議。

一、引 言

結合含氟鐵礦石的冶煉試驗，我們曾經研究了一個 1 立方米高爐爐襯的侵蝕問題⁽¹⁾。1957 年我們又從某地采集到 45 立方米冶煉含氟礦石高爐磚襯樣品，進行了研究。目的在於進一步探討有氟化物存在而導致的新的侵蝕因素，對於高爐耐火材料損毀過程的影響。該爐冶煉時間較長，礦石含氟量也較高，就爐襯的侵蝕來說，更接近於實際情況。本報告包括兩個部分：(1) 高爐爐襯侵蝕磚樣的化學-礦物學研究，(2) $CaF_2-45\% Al_2O_3$ 高爐磚之間的化學反應實驗。

二、高爐磚襯的情況

該高爐容積 45 立方米，磚襯是 Al_2O_3 45%、 SiO_2 52% 的粘土質高爐磚。磚的顯氣孔率有以下區別：爐身磚—20%，爐腹及爐缸磚—16%，爐底磚—18%。冶煉時間共達四月餘，採用高氟含量礦石，爐渣內含氟量經常高達 20% 以上。停爐以後測量爐型及採取砌磚樣品，爐襯侵蝕情況及爐身取樣部位見圖一。

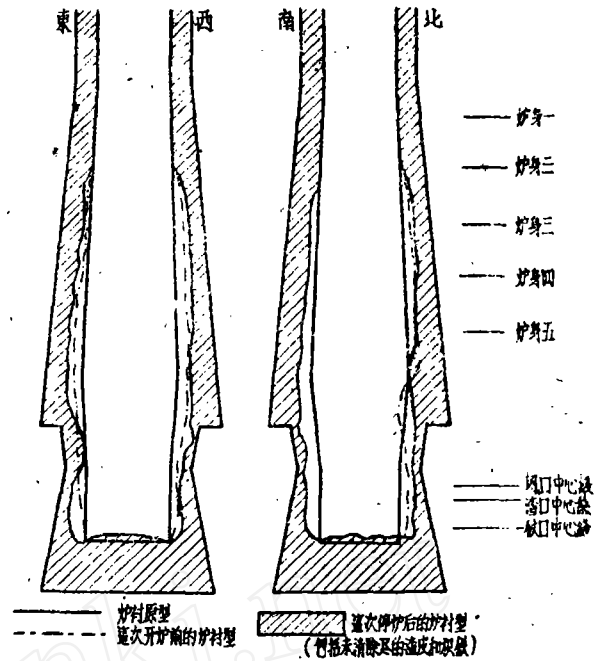
總的說來，爐缸磚襯已被侵蝕得十分嚴重，風口中心綫至渣口中心綫部位的砌磚已被蝕去，僅有一層附着於冷卻牆上的渣皮。爐腹磚面上積有很厚的凹凸不平的熔融物，也遭到相當的侵蝕。至於爐身磚襯的使用情況就好得多了，最大侵蝕深度小於 50 毫米，爐身中、上部侵蝕量極輕微，磚縫歷歷可見，磚面附着有一層灰黑色物質，在爐身上部疏鬆而易剝落，至爐身中部以下，磚面熔融程度逐漸增加，附着物也逐漸變得緊密而與磚襯熔合在一起了。

三、侵蝕磚樣的化學、礦物變化

我們分別于爐身、爐腹、爐缸、爐底等部位取了磚樣。因為爐腹磚面上附着極厚的熔塊不易敲落，所以沒有能夠取得砌磚樣品，而只是得到了一些磚面附着的熔融物質。侵蝕磚樣的化學、礦物學研究結果分別敘述如下。

(1) 爐身磚樣的化學組成及礦物組成

在爐身磚樣中，除“爐身四”磚樣在接觸面以下約1厘米距離內有青黑色玻璃狀侵蝕物滲透外，其他部位樣品都沒有從外觀上發現滲透的痕跡。將磚面附着物質敲下作了化學分析，採用X-射綫衍射及顯微鏡方法進行磚面附着物及磚樣的礦物鑑定，同時觀察了侵蝕過程。為了更了解侵蝕介質的滲透情況，在“爐身二”、“爐身五”樣品接觸面下選取試樣進行了化學分析。結果列於表一、表二及表三。



圖一 爐襯侵蝕圖

表一 爐身磚面附着物的化學組成

位 置	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	MnO	ZnO	Fe ₂ O ₃ *	Na ₂ O	K ₂ O	F
爐 身 一	8.28	26.98	8.22	0.89	0.31	—	47.20	2.09	5.86	11.84
爐 身 二	12.19	21.08	11.80	—	0.31	—	12.55	0.72	5.18	9.20
爐 身 三	19.20	11.29	23.22	—	0.54	2.44	11.96	0.27	5.72	14.88
爐 身 四	10.87	17.06	28.33	1.99	0.67	—	23.13	1.69	4.62	16.72
爐 身 五	18.59	9.94	18.94	—	0.88	1.25	26.21	0.58	3.05	11.63

* 分析中的 Fe₂O₃ 系總鐵量，包括 Fe、FeO 及 Fe₂O₃。

表二 爐身侵蝕磚樣的礦物組成

位 置	砌磚與附着物接觸面的變化情況	磚面附着物的礦物組成
爐 身 一	接觸面上莫來石有發育的跡象，侵蝕物滲入磚內部約1毫米，組織較鬆，生成結晶不甚完整的霞石*及白榴子石	霞石、黑雲母、螢石及不透明物質(圖二照相A) (本文各照相均見插頁3)
爐 身 二	磚面莫來石發育，並包含有剛玉、霞石及白榴子石，向磚內0.8—1.3毫米的距離內有滲入現象，生成霞石及白榴子石	主要是螢石、黑雲母、少量霞石及不透明物。同時還發現一些似從磚面剝落的泥狀物質，其中包含細針狀莫來石及剛玉，周圍附着較大的白榴子石晶體
爐 身 三	接觸面上有發育的莫來石及霞石晶體，滲透現象輕微	螢石、黑雲母、白榴子石、少量透明尖晶石(紫色及棕黃色)及不透明物，黑雲母明顯地較集中於不透明物附近
爐 身 四	接觸面上有莫來石重結晶帶及較大的霞石晶體	粒狀螢石、黑雲母、不透明物、透明尖晶石(無色及紫色)、槍晶石(3CaO·CaF ₂ ·2SiO ₂)及似從磚而剝落的泥狀物質，其周圍發現有白榴子石(圖二照相B)
爐 身 五	接觸面上包含細針狀莫來石結晶帶，外部是霞石帶，其中有少量白榴子石，沒有發現滲透現象	粒狀螢石、黑雲母、白榴子石、槍晶石、少量鈣長石及不透明物(圖二照相C)

* 這個高爐爐襯侵蝕磚樣中所發現的霞石礦物系鉀霞石及少量鉀鈉霞石，下同。

表三 爐身侵蝕磚樣接觸面下樣品的化學分析

位 置	与接触面的距离(毫米)	CaO	K ₂ O	Na ₂ O	F
爐身二	0~0.6	0.33	0.72	0.45	0.11
爐身五	0~0.6	0.58	0.22	0.23	无
爐身五	0.6~1.6	1.06	0.80	0.23	无

(2) 爐身磚樣表面附着物中的黑雲母礦物

在高爐爐襯內發現雲母類礦物還是第一次。估計其形成和分解過程都會直接、間接地影響到爐襯的使用情況，因此我們有興趣地注意了這個問題。從它們的光學性質判斷，應該是屬於黑雲母類礦物：六角形片狀結晶、二軸晶負光性，具有極小的光軸角而往往呈現一軸晶干涉圖形、色散 $\rho > \sigma$ 、明顯的多色性、平行於(001)面完全解理、平行消光、解理方向為慢光方向有較大的光吸收性等。其結晶尺寸、顏色、多色性、折射指數和雙折射等光學性質均隨高爐不同位置而有差異(表四)。除個別試樣的X-射綫粉末衍射圖型中具有雲母的特徵譜綫以外，大多數樣品由於礦物組成過於複雜，或雲母的相對含量較少，所以沒有能夠成功地獲得高爐不同部位黑雲母礦物的有意義的X-射綫粉末衍射圖型的比較。

為了探索高爐內黑雲母的生成機理，我們在實驗室內進行了含氟黑雲母的合成實驗，結果表明，用 Fe₂O₃、KF、鉀長石或 Fe₂O₃、KF、粘土質高爐磚磚粉的混合物(Fe₂O₃在實驗條件下受到還原作用)，于還原氣氛及適當溫度情況下相互作用，即能生成含氟黑雲母礦物。

表四 爐身不同部位黑雲母礦物的結晶尺寸和光學性質的比較

位 置	結 晶 尺 寸 (毫米)	顏 色		多 色 性	折 射 指 數(±0.02)		雙 折 射(計算)
		α	γ		α	γ	
爐身一	0.01~0.03	无色—淡綠	棕 黃	中 弱	1.568	1.615	0.047
爐身三	0.14~0.16	淡 黃	棕	中 强	1.608	1.651	0.043
爐身五	0.19~0.51	棕 黃	棕 黑	强	1.624	1.677	0.053

(3) 爐腹、爐缸、爐底部位的磚樣

在這些部位一共取了四個樣品，包括：爐腹磚面附着的熔融物質、侵蝕最嚴重地帶的爐缸磚(渣皮)、渣口磚及爐底磚。將前兩個樣品分別研細，進行化學分析(表五)，同時將各個試樣製成礦物薄片，主要進行顯微鏡觀察，並且輔助以X-射綫衍射方法。其結果可分述如下。

表五 爐腹磚面熔融物及爐缸磚(渣皮)*的化學分析

位 置	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	MnO	Fe	FeO	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	稀土氧化 化 物	F
爐腹磚面熔融物	4.32	6.36	49.34	0.73	0.50	3.77	6.02	0.48	1.32	2.23	6.75	27.10
爐缸磚(渣皮)	6.93	7.63	25.83	1.68	—	—	—	—	1.42	0.44	7.12	11.49

* 爐缸磚(渣皮)的分析中發現有較多量的Cr₂O₃，需要進一步證實。

(a) 爐腹磚面熔融物——外表呈灰黑色，似粘着有碳素物質。從礦物薄片觀察，其中除不透明物質以外，包含相當多的螢石(CaF₂，均質體， $n = 1.436 \pm 0.004$)，與螢石共存的是槍晶石(3CaO·CaF₂·2SiO₂，二軸晶正光性，光軸角中等到大，干涉色一級白色到黃， $\alpha = 1.589 \pm 0.002$ ， $\gamma = 1.603 \pm 0.002$)。同時還發現黃長石、霞石、2ZnO·SiO₂及少量輝石礦物。此外尚發現一種高突起一軸晶正光性礦物，干涉色一級白色到淡黃，常光折射指數稍大於1.78，疑是稀土化合物。

(b) 爐缸磚(渣皮)——这块样品是从附着于冷却壁貌似殘留砌磚的物質上敲下来的。外表呈黑色, 鋸开后內部是黃綠色爐渣狀物質, 包含着不透明物(金屬鐵、焦炭等)。根据顯微鏡觀察証明, 黃綠色爐渣狀物質中主要是枪晶石、螢石、黃長石及一种突起极高的亮黃色結晶体。將該种亮黃色高突起矿物分离濃集以后, 进行光譜分析, 其中含有大量的稀土元素(图二, 照相 D. E. F.)。

(c) 渣口磚——磚面上附着一薄层渣皮, 主要是柱狀鈣長石及少量氟化鈣結晶体。鈣長石常具有 Carlsbad 双晶、复合层狀双晶, 且由于它的負光性, 較大的光軸角, 較低的折射指数, 而与枪晶石区别开来。熔渣有向磚內渗透的現象, 作用产物仍然是鈣長石。接触面上生长的莫来石极少, 但是在同一样品的磚縫內却可以看到十分厚的莫来石重結晶帶。

(d) 爐底磚——这块样品是从爐底結鉄下面敲出来的砌磚, 厚度仅 3—4 厘米。接触面上有一条白色边緣, 外部是藍灰色熔融物, 接触面以下磚的組織变得頗为緻密。熔融物中包含柱狀鈣長石及少量似从爐底磚剝下的泥狀物質, 在磚面及磚的內部莫来石发育成細針狀, 互相錯綜交織在一起。

四、 CaF_2 —45% Al_2O_3 高爐磚的化学反应实验

如前所述, 在整个高爐磚襯表面上都发现了氟化鈣, 因此探索氟化鈣与高爐磚的 化学作用是了解这个高爐爐襯破坏的一项重要資料。Глебов 与 Тихонова⁽²⁾ 指出, 氟化鈣对于粘土磚的侵蝕极为严重。但是在高温度下与水蒸气接触时, 氟化鈣⁽³⁻⁵⁾ 及可能生成的氟矽化物⁽⁵⁻⁸⁾ 都会发生水解。而空气中的氧是否会参加或影响化学反应也还是一个疑問*。我們进行这项实验的目的就是在更接近于高爐气氛的环境下(隔离氧气, 沒有或只有极少量水蒸气存在), 观察 CaF_2 —高爐磚的化学反应。

將 Al_2O_3 含量 45% 的粘土質高爐磚磨細至通过苏联 30 号标准篩, 与等重量的氟化鈣混合、拌勻, 盛于石墨坩堝內, 然后再封入粘土質坩堝。經過干燥, 在炭粒电阻爐內加热, 分別到 1100°、1200°、1300°、1400° 及 1500°C。在 1000°C 以上的升温速度約为每小时 200°C, 到达最高温度后保温一小时, 即行自然冷却。氟化鈣的空白实验表明, 在上述条件下, 除少量不純物挥发外, 沒有发生水解作用。試样約重 20 克, 实验后經過称重、X-射綫粉末衍射及顯微鏡檢查, 結果列于表六。

表六 CaF_2 —45% Al_2O_3 高爐磚的化学反应*

温 度	重 量 损 失	矿 物 組 成
1100°C	0.9%	螢石+++ 莫来石++ 鈣矽酸鹽+ 玻璃+
1200°C	2.8%	螢石++ 六方鈣長石+ 玻璃+++
1300°C	6.0%	螢石++ 六方鈣長石++ 三斜鈣長石+ 玻璃+
1400°C	11.8%	螢石++ 六方鈣長石+++ 玻璃+ (图二 照相 G. H.)
1500°C	17.9%	螢石++ 六方鈣長石+++

* 表中重量损失系按磚粉重量百分率表示, 并經過氟化鈣空白实验的校正。“+”“++”“+++”分別代表少量、中量、多量, 系根据顯微鏡观察及 X-射綫粉末照相的估計数值。

五、討 論

(1) 爐身磚襯的侵蝕作用

高爐爐身磚襯所受到的侵蝕作用远較爐腹及爐缸輕微。直接在磚的接触面上有大量霞石、白

(*) Brisi⁽⁹⁾ 指出 O_2 可能参加 CaF_2 与 SiO_2 的化学作用而放出 F_2 。Valkenburg 与 Insley⁽¹⁰⁾ 也指出从含氟矽酸鹽熔体中挥发的氟矽化物將受到氧化而生成氧化矽。

榴子石生成,由此可以推知,鉀、鈉化合物是磚襯早期積累的主要侵蝕劑之一。磚面上出現了熔體之後,逐漸引入其他的氧化物、氟化物等,而形成為後期的磚面附着物質。爐襯的損毀過程在相當大的程度上就決定於磚面溫度和這層附着物的化學、礦物組成。如表一所示,附着物中含有約5% K_2O 、10~30% CaO 、不同量的鐵氧化物,而氟的含量竟高達9~17%。氟的來源、數量、積累形式對於耐火材料的破壞作用來說是一個重要的問題。根據我們實驗室的試驗結果⁽¹¹⁾及相應的熱力學計算都表明,於適當條件下磚面上的鹼金屬或鹼土金屬化合物具有強烈地吸收氣態 HF 或 SiF_4 的能力;再者,揮發態氟化物(如 KF 、 NaF 、 AlF_3 等)和 CaF_2 也會沉積或附着於磚襯表面而聚集起來⁽¹⁾。

爐身磚面上發現的含氟礦物有:螢石、黑雲母及槍晶石 ($3CaO \cdot CaF_2 \cdot 2SiO_2$),可能還有部分的氟存留於玻璃體中。螢石可以是從爐塵中的 CaF_2 或爐料石灰石表面層生成的 CaF_2 粘著於磚面上而來⁽¹⁾。當然,如果磚面上有游離氧化鈣,則與爐氣中的 HF 、 SiF_4 、 AlF_3 等氟化物發生化學反應而出現螢石也是可能的。雖然在磚襯上積累了這樣多的 CaF_2 ,但是如 $CaF_2-45\% Al_2O_3$ 高爐磚化學反應實驗所指出:在 $1100^\circ C$ 以下作用十分輕微,而爐身各平面的溫度卻往往較 $1100^\circ C$ 為低,這就說明了為甚在爐身中、上部爐襯表面,雖然氟含量頗高,而侵蝕現象並不嚴重的緣故。“爐身四、五”部位發現有槍晶石。 CaF_2 、 SiO_2 、 CaO 、 SiF_4 等組份的相互作用而生成槍晶石是不足為奇的^(9,12~15)。特別是在含氟氣氛下,將有利於這種反應的進行,或可阻止 $3CaO \cdot CaF_2 \cdot 2SiO_2$ (槍晶石)的分解。此外關於磚面上含氟黑雲母的形成為和對於爐襯損毀過程的影響,我們將比較詳細地在下節中討論。

鉀、鈉化合物對於高爐爐身耐火材料的破壞作用是屢見不鮮的。主要是爐料中鹼金屬化合物雜質在高溫下揮發,為磚襯吸收、積累、發生作用後生成鋁矽酸鹽礦物^(1,15~22)。所有爐身侵蝕磚樣中都包含有霞石及白榴子石晶體。在溫度較低的部分結晶不甚完整,且滲入到磚的孔隙內。這可能是鉀、鈉化合物蒸氣被凝聚後的作用產物。形成霞石、白榴子石時,體積膨脹,產生應力,在侵蝕磚樣中也比較清楚地看到了粘土磚泥狀物質剝落的痕跡,附着在泥狀物邊緣是白榴子石。在爐身下部磚面上有較多的熔體出現,因此減輕了侵蝕介質(特別是氣態介質)的滲透作用。化學分析數據(表三)也映證了這一點,在接觸面下0~0.6厘米內切取的試樣中,“爐身二”的 Na_2O 及 K_2O 含量分別較“爐身五”者高約二倍及三倍以上。在磚的接觸面上同時還可以觀察到莫來石的重結晶和分解現象,產生了剛玉晶體。如果注意到 $K_2O-Al_2O_3-SiO_2$ ⁽²³⁾ 相平衡圖,不難了解 K_2O 對於粘土質耐火材料的侵蝕過程。當 K_2O 為磚襯吸收後,將大大減低出現熔體的溫度到 $1000^\circ C$ 附近(如果尚有其他組份存在時,將更降低共熔溫度),這時的穩定相是 $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2 - 3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 - SiO_2$ 。由於長石液體的低結晶溫度和高粘度,往往出現介穩定的玻璃體。繼續吸收 K_2O ,白榴子石則是鉀鋁矽酸鹽的穩定物相了,這一點與我們發現白榴子石是磚襯侵蝕的初期產物相符合。當 K_2O 含量增至約15%時,平衡下的固相就是 $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 - K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 4SiO_2 - Al_2O_3$ 了。爐身上部的磚面附着物具有較高的 Al_2O_3/SiO_2 比例,因此出現霞石,而爐身下部出現白榴子石,也是與 $K_2O-Al_2O_3-SiO_2$ 相圖所預期的結果相一致。假使侵蝕介質是 Na_2O ,其作用與 K_2O 相似,但是鈉長石在 $Na_2O-Al_2O_3-SiO_2$ ⁽²⁴⁾ 系統內占有較大的原始相區,而且沒有相當於白榴子石的化合物,霞石礦物更早出現,莫來石更易于與 Na_2O 作用而分解。

爐身部位尚發現有透明尖晶石,根據爐身尖晶石的結晶性質及生成條件推斷,三價離子應該主要是 Al^{+3} (部分地為 Fe^{+3} 取代),二價離子是 Fe^{+2} 、 Zn^{+2} (Mn^{+2} 、 Mg^{+2}) 等。 FeO 與矽酸鋁耐火材料作用將生成 $FeO \cdot Al_2O_3$ ⁽²⁵⁾, Lambertson⁽²⁶⁾ 認為莫來石分解的剛玉可能吸收 FeO 成為尖晶石。 ZnO 的作用也會生成相應的尖晶石^(27,28),表一所列的化學分析數據表明,磚面附着物含有一定數量的 ZnO ,同時個別爐身侵蝕磚樣的X-射綫粉末衍射圖型中,也發現 $ZnO \cdot Al_2O_3$ 的特

征譜綫。

值得注意，爐身上部的磚面附着物，具有較高的 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ 比例。這點可以用高爐爐氣內可能攜帶有揮發態的氟化鋁或水解為細分散的活潑 Al_2O_3 ⁽²⁹⁾，沉積于溫度較低的平面來得到解釋。當然在爐身下部，磚面黑雲母礦物內固定的 Al^{+3} 含量較低（見下節討論），同時磚襯耐火材料較多的溶解于熔融層內，也是促使 SiO_2 相對地增加， Al_2O_3 相對地減少的另外的原因。

(2) 高爐爐身雲母礦物生成機理的探討

高爐爐身部位發現了相當數量的黑雲母礦物，已如上述，且隨不同的爐身平面其光學性質和結晶大小都有顯著的差異（表四）。黑雲母是屬於單斜晶系的矽酸鹽層狀礦物， β 角接近于 90° ，稜柱面夾角接近于 60° ，而具有假六角形外廓，晶格由矽氧四面體及鎂（低鐵）——氫氧（氟）八面體層交互而成。層間為高配位數陽離子（ K^+ 、 Ca^{+2} 等）所填充。因為層內、層間離子在極大程度上發生等價、不等價的取代作用，使其化學成分或結晶性質都可變動于寬廣的範圍內。從高爐內雲母形成的條件來看，其化學式可縮寫成 $\text{K}(\text{Fe}^{2+})_{s-n}(\text{Al}, \text{Fe}^{3+})_n(\text{Si}_{3-n}[\text{Al}, \text{Fe}^{3+}]_{1+n}\text{O}_{10})\text{F}_2$ ，其中 K^+ 、 Fe^{+2} 又可能部分地分別為 Ca^{+2} 和 Zn^{+2} 、 Mg^{+2} 、 Mn^{+2} 等所代替，其他如 Na^+ 、 Ti^{+4} 等也都能夠成為雲母的組成元素。如所週知，氫氧雲母的合成作用必須在高压水熱條件下進行，而高爐氣流中的水蒸氣分壓力却遠不足以促使 OH^- 原子團進入矽酸鹽（雲母）晶格。但是 F^- 與 OH^- 的離子半徑近于相等，常常可以互相置換而不致引起固定晶格的巨大變化。Eitel、Григорьев、Noda 等許多研究工作者^(30~43)的實驗結果都說明了，氟離子更容易進入雲母晶格，而構成含氟雲母礦物。冶煉含氟礦石的高爐內，除 CaF_2 以外，還可能含有相當數量的其他氟化物，如 HF 、 KF 、 NaF 、 AlF_3 、 SiF_4 、氟化鐵等。在高溫度下它們都將有較高的蒸氣壓，或為氣態，被氧化物和矽酸鹽物質吸收，相互作用，而生成含氟矽酸鹽礦物（黑雲母）。我們在實驗室內進行的含氟雲母合成實驗的結果說明，從某種氟-鐵-鉀-鈣矽酸鹽熔融體或半熔融體中得到黑雲母結晶物質是完全可能的。

根據爐身各平面黑雲母礦物的光學性質的差異來判斷，爐身下部的雲母似含有較多的鐵離子。由於 $\text{Al}^{+3} \rightarrow \text{Fe}^{+2}$ 、 Fe^{+3} 的置換作用，就逐漸加深了晶體的顏色，增加其折射指數等^(35,36)。爐身由上部到下部溫度逐漸升高，礦石的還原程度也逐漸加甚，新還原的鐵離子或鐵元素具有更大的活潑性，容易參加化學反應，這樣雲母晶格內可能引入的鐵離子也就較多了。至于在爐身上部，可能沉積有較多的 AlF_3 或細分散狀態的 Al_2O_3 ，雲母晶格內的 Al^{+3} 含量就應較多一些。這些都是同化學分析的結果一致的。含氟黑雲母礦物的分解溫度較高，因此在爐身中、上部位的溫度條件下，雲母的生成起了固定 F^- 、 K^+ 或 Ca^{+2} 及保護磚襯的良好作用，否則這些離子進入熔體時，都會成為主要的侵蝕介質。

(3) 爐腹、爐缸磚襯的侵蝕作用

根據侵蝕磚樣的化學分析及礦物分析結果，可知爐腹磚面上累積了數量頗多的氟化物。Глебов 與 Тихонова⁽²⁾、Eitel⁽³⁷⁾、野田稻吉與近野正雄⁽³⁸⁾等人的研究工作說明 CaF_2 熔體或含氟熔體對於矽酸鋁耐火材料的侵蝕作用是十分嚴重的，這可能就是爐腹磚襯損毀的重要原因之一，可惜我們沒有能夠從這個部位取得完整的砌磚樣品。

爐缸耐火材料主要是受到含氟爐渣的侵蝕作用。侵蝕最嚴重的位置已無殘留磚襯的痕跡，而僅僅在冷卻壁上附着了一層渣皮。就其組成來說，接近于高爐爐渣，而這層渣皮就維持着后期高爐生產的進行。因此我們認為，在操作過程中如果能夠適當地考慮到和調節爐渣的成分，或加強冷卻措施，以利于生成渣皮，則對於保護爐襯耐火材料是有很大好處的。在侵蝕磚樣中，熔渣滲入現象並不嚴重，爐缸磚襯的損毀過程應該主要決定于磚面上發生的變化。液態爐渣與磚襯相接觸後，首先發生化學溶解作用，隨後的侵蝕過程就決定于這層侵蝕產物的物理化學性質：包括粘

度、扩散性质、流失倾向及继续溶解渣衬耐火材料的能力等。从渣口砖样品可以看到，砖面附着的渣皮很薄，也没有形成莫来石重结晶层或侵蚀过渡带，因此可以估计侵蚀产物是相当容易流失的。

岩相分析结果证明，渣渣与砖衬作用后的结晶产物是钙长石。钙长石在 $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系统内有宽广的原始相区域，也常常是高炉型渣渣与粘土砖作用后的产物⁽³⁹⁾。在我们实验室进行的含氟高炉渣对于硅酸铝耐火材料的侵蚀实验⁽⁴⁰⁾及上述的 $\text{CaF}_2-45\% \text{Al}_2\text{O}_3$ 高炉渣的化学反应实验，都重复地证明了钙长石是一种主要的侵蚀产物。因为渣渣耐火材料的溶解，提高了熔渣的氧化硅、氧化铝含量，而熔渣内的氟也可能部分地与这些酸性氧化物组分相结合，呈挥发态氟化物，如氟化硅等逸去，熔体内的剩余氟离子在冷却过程中将形成萤石或存留于玻璃态物质中。

根据文献记载，高炉熔渣内有氟离子存在时，将缩短硅氧复合阴离子的键长、降低熔渣的粘度和熔化温度等^(41~45)。这些因素可促使熔体对于酸性氧化物的不饱和程度增加，使粘土质耐火材料易于溶解，侵蚀产物易于流失，从而大大地加速了高炉渣渣的损毁过程。

(4) 关于 $\text{CaF}_2-45\% \text{Al}_2\text{O}_3$ 高炉渣的化学反应实验

$\text{CaF}_2-45\% \text{Al}_2\text{O}_3$ 高炉渣化学反应实验的结果证明，到 1100°C ， CaF_2 与粘土质高炉渣的化学反应仍十分轻微， CaF_2 对于莫来石重结晶作用有矿化能力，仅仅出现极少量的含钙硅酸盐（可能 CaF_2 首先与砖内的玻璃态物质相作用）。但是在 1200°C 时，高炉渣就急剧地与 CaF_2 发生作用，生成大量熔体，结晶产物是钙长石。这时氟离子部分地挥发逸去或进入熔体中，从表六列举的数据可以看出，即使在相当密闭的环境下，试样的重量损失仍然达到砖粉的 $0.9\sim 17.9\%$ ($1100\sim 1500^\circ\text{C}$)。

虽然 $\text{CaF}_2-\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 相平衡图还研究得很少，但是在试验样品中钙长石-萤石的共存现象却十分明显。按照 $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 三元系统相图，相应成分渣渣与粘土质砖的混合物，在 1200°C 下不致有大量熔体出现。但是对于 $\text{CaF}_2-45\% \text{Al}_2\text{O}_3$ 高炉渣的混合物(1:1重量比)来说，在这个温度下已经几乎完全熔融了，因此也可以从化学观点来推测：含氟化钙的高炉渣渣应该具有较大的侵蚀能力。

值得注意的是， $\text{CaF}_2-45\% \text{Al}_2\text{O}_3$ 高炉渣化学反应产物中，发现有六方钙长石。天然或合成钙长石一般属于三斜晶系，而六方晶系的钙长石只是近年来才为 Davis 与 Tuttle⁽⁴⁶⁾、Goldsmith 与 Ehlers⁽⁴⁷⁾、Ehlers⁽⁴⁸⁾、Welch⁽⁴⁹⁾ 等人所发现和研究过。我们获得的这种产物，晶形十分完整，估计是熔体冷却时期所形成，同时还观察到了其初期结晶的情况。与此同时，我们在实验室内用 CaCO_3 （保证试剂）、 Al_2O_3 （99.80%）及酸洗石英砂（ SiO_2 99.75%）配合成钙长石成分，在石墨坩埚内，加热熔融，冷却结晶，获得了同样的产物，具有与化学反应试样中的六方钙长石相同的光学性质及 X-射线粉末衍射图型。这种六方钙长石经过 1000°C 、42 小时热处理以后，即转变为三斜变体。它在实验条件下可能是一种介稳定的物相，因此高炉渣渣砖样中从未发现相似晶形的钙长石。

以上对于 $\text{CaF}_2-45\% \text{Al}_2\text{O}_3$ 高炉渣的化学反应过程及生成六方钙长石的讨论是初步的，我们在实验室内进行的工作，将在另外一篇报告中作比较详细的讨论。

六、结 论

(1) 高氟含量铁矿石在45立方米高炉中进行了四月余的冶炼后，炉身砖衬的侵蚀仍然轻微。虽然砖面附着物中也包含了为数颇多的氟化物（ CaF_2 、黑云母、枪晶石等），但是由于温度较低，只有少量熔体出现，没有导致急剧的化学作用。钾、钠化合物蒸气为砖衬吸收、积累，发生作用而生成铝硅酸盐矿物和熔融态物质。当砖面熔融层形成以后，可以阻止钾、钠化合物蒸气向砖内部的渗透作用。在接触面上的莫来石由于高温和矿化作用而重结晶发育，部分地分解为刚玉。

(2) 爐身部位出現的含氟黑雲母礦物具有頗高的熔融溫度，起了固定 F^- 、 K^+ 或 Ca^{+2} 和保护磚襯的作用。不同溫度平面生成的黑雲母具有不同的光學性質，爐身下部形成的黑雲母礦物晶格內應該含有較多的鐵離子。

(3) 對於爐腹、爐缸磚襯的主要侵蝕介質，分別是含氟熔體和含氟爐渣。爐缸侵蝕極為嚴重，爐渣與高爐砌磚的作用產物容易從磚面流失，加速了爐襯耐火材料的溶解。

(4) $CaF_2-45\% Al_2O_3$ 高爐磚的化學反應實驗可以幫助了解高爐磚襯的損毀過程。低於 $1100-1200^\circ C$ 溫度時， CaF_2 與高爐磚之間，不發生顯著的化學反應。

(5) 在 $CaF_2-45\% Al_2O_3$ 高爐磚的化學反應產物中，發現有六方鈣長石。其光學性質、X-射綫粉末衍射圖型與直接由相當於鈣長石化學成分的熔體合成的六方鈣長石相一致。經過 $1000^\circ C$ 、24 小時熱處理後，六方鈣長石會轉變為三斜晶系變體。

(6) 無論含氟熔體或含氟爐渣對於高爐磚襯的破壞過程，化學作用和侵蝕產物的流動性都往往是主導因素，而溫度變化無疑地對化學作用的速率及熔體流動性的影響都是十分大的，所以冶煉含氟礦石時，加強爐牆冷卻措施是提高高爐爐襯壽命的一項重要辦法。

(7) 根據兩個高爐磚襯的化學—礦物學研究⁽¹⁾ 及實驗室中輔助研究的結果^(11,40,50)，我們認為，當冶煉高氟含量鐵礦時，可採用炭磚爐缸，至於在爐腹及爐身下部的磚襯，則可以考慮試用高 Al_2O_3 含量，組織緻密的高鋁氧磚。爐身中、上部位則仍可採用粘土質高爐磚。

(本文中的化學分析是冶金陶瓷研究所化學分析室的同志們進行的，作者謹向他們致謝)。

參 考 文 獻

- (1) 郭祝真、嚴東生，*矽酸鹽*，1 [1] 51-60 (1957)。
- (2) С. В. Глебов и Л. А. Тихонова, *Отметуры*, 15, 112-126 (1950)。
- (8) L. Domange, *Compt. Rend.*, 200, 2180 (1935); 202, 1276-1277 (1936); *Chem. Abstr.* 29, 5371 (1935); 30, 3735 (1936)。
- (4) L. Domange, *Ann. Chim.*, 7, 225-297 (1935); *Chem. Abstr.*, 31, 4569 (1937)。
- (5) М. М. Сычев и З. Д. Алексеева, *Обзор научных работ по технологии и химии силикатов*, М., 38-44 (1956)。
- (6) E. Baur, *Z. phys. Chem.*, 48, 483-503 (1904)。
- (7) И. Г. Рысс, *Ж. Физ. химии*, 14, 571-581 (1940)。
- (8) F. A. Leufesty, T. O. Farr and J. F. Brosheer, *Ind. Eng. Chem. (anal. ed.)*, 44, 1448-1450 (1952)。
- (9) C. Brisi, *Jour. Amer. Ceram. Soc.*, 40, 174-178 (1957)。
- (10) A. Van Valkenburg and H. Insley, *Ceram. Age*, 56 [Nov.] 20-22 (1950)。
- (11) 嚴東生、唐永康，氟在高爐爐襯累積問題的研究，中國科學院冶金陶瓷研究所，未發表資料(1957)。
- (12) Л. И. Карякин и Н. В. Гулько, *ДАН СССР*, 96, 581-584 (1954)。
- (13) C. E. Jilley, *Mineral. Mag.*, 28, 90-95 (1947-1949)。
- (14) W. J. McCaughy, K. Kautz and R. G. Wells, *Bull. Amer. Geol. Soc.*, 58, 1024-1025 (1947)。
- (15) L. H. Van Vlack, *Jour. Amer. Ceram. Soc.*, 31, 220-235 (1948)。
- (16) О. М. Маргулис и Е. А. Гиньяр, *Отметуры*, 22 [12] 549-556 (1957)。
- (17) W. R. McLain, *Bull. Amer. Ceram. Soc.*, 19, 62-68 (1940)。
- (18) A. M. Kraner, *Jour. Amer. Ceram. Soc.*, 25, 311-320 (1942)。
- (19) 杉浦孝三、黑田泰弘，日本窯業協會誌，63 [709] 249-258 (1955)。
- (20) G. R. Rigby and H. M. Richardson, *Mineral. Mag.*, 28, 75-89 (1947-1949)。

- (21) S. E. McCune, T. P. Greaney, W. C. Allen and R. B. Snow, *Jour. amer. Ceram. Soc.*, 40, 187-195 (1957).
- (22) H. M. Richardson and G. R. Rigby, *Iron and Steel Inst., Sp. Report No.* 51 (1954).
- (23) J. F. Schairer and N. L. Boweu, *Amer. Jour. Sci.*, 253, 681-746 (1955).
- (24) J. F. Schairer and N. L. Boweu, *Amer. Jour. Sci.*, 254, 129-195 (1956).
- (25) H. M. Richardson, F. Ball and G. R. Rigby, *Bull. B. R. R. A.*, 73, 117-127 (1947).
- (26) W. A. Lambertson, *Bull. Amer. Ceram. Soc.*, 28, 260-265 (1949).
- (27) И. С. Кайнарский и Н. А. Сидаров, *Укр. хим. ж.*, 21, 592-599 (1955).
- (28) H. M. Richardson and G. R. Rigby, *Trans. Brit. Ceram. Soc.*, 52, 405-416 (1953).
- (29) R. Schober und E. Thilo, *Ber. deut. Chem. Gesel.*, 73, 1219-1240 (1940).
- (30) W. Eitel, R. A. Hatch and M. V. Denny, *Jour. Amer. Ceram. Soc.*, 36, 341-348 (1953).
- (31) Д. П. Фригорьев, *ДАН СССР*, 43, 67-69 (1949).
- (32) T. Noda, *Jour. Amer. Ceram. Soc.*, 38, 147-152 (1955).
- (33) J. T. Kundall and W. Spraygou, *Proc. XI th. Inter. Cougress Chem.*, London, 1, 167-170 (1947); *Mineral Abstr.*, 11, 96 (1950-1952).
- (34) R. A. Hatch, R. A. Humphrey, W. Eitel and J. E. Comofero, *Bur. Mines Rept. Investigations* 5337, June 1957; *Ber. deut. Ker. Gesel.*, 34 [9] R 550 (1957).
- (35) A. N. Winchell, *Elements of Optical Mineralogy, part II Descriptions of Minerals*, John Wiley and Sons, Inc. (1938).
- (36) И. А. Островский, *Тр. Инст. геол. рудн. Месторожд., петрогр., Минералогии и геогамии*, АН СССР, 1957, вып 9.
- (37) W. Eitel, *Radex-Rundschau*, 1955 [3/4] 440; *Ceram. Abstr.*, 1956 [1] 9.
- (38) 野田稻吉、近野正雄, *日本密业协会誌*, 57 [635] 24-28 (1949).
- (39) W. F. Ford and J. White, *Bull. B. R. R. A.*, 73, 127-171 (1947).
- (40) 严东生、張星三、常靖, *矽酸鹽*, 2 [1] 20-30 (1958).
- (41) 周仁、鄒元熾等, *科学通报*, 1955 [10] 50-54.
- (42) 周仁、鄒元熾等, *金屬学报*, 3 [1] 17-22 (1958).
- (43) Н. А. Торонов и И. А. Бондарь, *Влияние фтористого кальция на кристаллизацию в тройной системе CaO-Al₂O₃-SiO₂*, Инст. химии силикатов АН СССР, 未发表资料(1956).
- (44) J. O'M. Bockris and D. C. Lowe, *Proc. Roy. Soc., Ser. A*, 226 [1167] 423-435 (1954).
- (45) 范显玉, *含氟爐渣的粘度和熔化性的研究*, 东北工学院, 未发表资料 (1956).
- (46) G. L. Davis and O. F. Tuttle, *Amer. Jour. Sci., Bowen Vol.*, part I, 107-114 (1952).
- (47) J. R. Goldsmith and E. G. Ehlers, *Jour. Geol.*, 60 [4] 386-397 (1952).
- (48) E. G. Ehlers, *Jour. Geol.*, 61 [3] 231-251 (1953).
- (49) J. H. Welch, *Jour. Iron and Steel Inst.*, 183, 275-283 (1956).
- (50) 严东生、張世經、唐永康, *矽酸鹽* 2 [3] 119-134 (1958).

A STUDY ON THE CORROSION OF A BLAST FURNACE LINING DURING THE SMELTING OF FLUORIDE-CONTAINING IRON ORE

Kuo Chu-kun Yen Tung-sheng

(Institute of Metallurgy and Ceramics, Academia Sinica)

Abstract

During the smelting of an iron ore containing high fluoride content in a small blast furnace, the hearth refractories were severely corroded. This can be ascribed to the action of

very fluid fluoride-containing slags. Moreover, the products of corrosion reactions also have low viscosity which easily flow away from the working face, and leave a new surface fresh for further attack.

The stack lining with the same 45%-Al₂O₃ blast furnace brick was, however, in fairly good condition. The chemical analyses of the inner surface of the brick samples show a high percentage of alkali-, alkaline earth- and fluoride-ion contents. But as the amount of melt formed at the temperatures on these zones is comparatively little, that corrosion is not severe. Minerals identified at the stack lining surface consist of: fluorite, fluoro-biotite, kaliophilite-nephelite, leucite, cuspidine and spinels etc. This is the first time that mica minerals have ever been identified in blast furnace linings. It is thought that the formation of fluoro-biotite has fixed a part of the F⁻, K⁺ or Ca²⁺-ions, which would otherwise go into the melt. Thus its formation actually exerts some protective action against the corrosion of the stack lining.

The higher temperatures prevailing in the bosh region in contrast to the stack caused the formation of a much larger amount of fluoride-containing melt, which is probably responsible for the remarkable degree of corrosion on the bosh refractories.

High temperature experiments carried out in the laboratory on the reactions between CaF₂ and 45%-Al₂O₃ brick powder in closed graphite crucibles throw light to explain the process of corrosion of the furnace lining. Hexagonal anorthite was identified in all of these experiments, which has identical optical properties and X-ray diffraction patterns with those of hexagonal anorthite synthesized in our laboratory. It is also interesting to note that these hexagonal anorthites change over to normal triclinic modification under heat treatment at 1000°C for a period of 24 hours.

As a result of this and other previous studies in this laboratory, the appropriate selection of refractory materials for the lining of blast furnaces, smelting iron ore containing high fluoride content, is recommended.

(上接第 169 頁)

К Изучению фазового соотношения системы



Тан Бин-юй, Тан Хао-жан

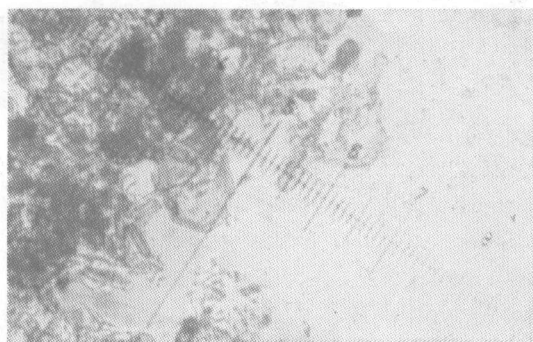
(Институт Металлов АН КНР)

Резюме

Фазовое соотношение системы MgO-Al₂O₃-TiO₂ было изучено методом твердой реакции. В этой системе кроме того, что MgAl₂O₄ с Mg₂TiO₄ образует непрерывный твердый раствор типа шпинели, и что Al₂TiO₅ с MgTi₂O₅ образует непрерывный твердый раствор типа Аюсовита, MgAl₂O₄ и Al₂TiO₅ тоже растворяются частично друг в друге, и они образуют прерывный твердый раствор. Не наблюдалось трех компонентное соединение в этой системе.

Определена и прямая зависимость постоянной решетки твердого раствора системы MgAl₂O₄-Al₂TiO₅ от его концентрации. Изменение постоянных решеток шпинелей, находящихся в области MgAl₂O₄-Al₂TiO₅-MgTi₂O₅-Mg₂TiO₄, изображено изолинией величины a_0 .

“冶炼含氟矿石45立方米高炉渣侵蚀问题的研究”一文的插图



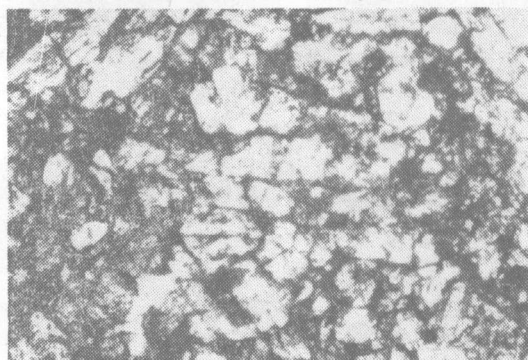
照相A “爐身一”磚面附着物內的黑云母礦物。
500× 普通光



照相B “爐身四”磚面附着物內的透明尖晶石。500× 普通光



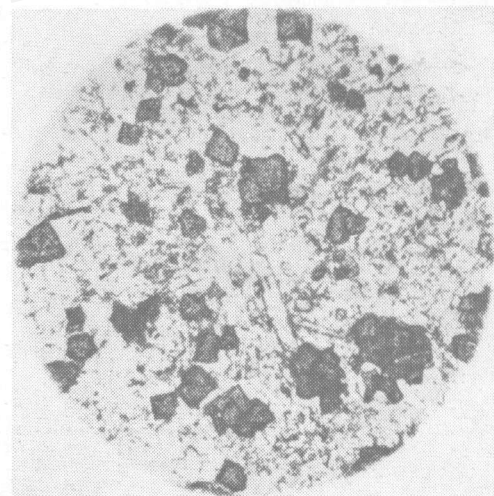
照相C “爐身五”磚面附着物內的黑云母礦物(縱截面)。
100× 正交偏光



照相D 爐缸磚樣(渣皮): 槍晶石(粒狀、突起較低、非均質體)及螢石(突起較高,高均質體)等。100× 普通光



照相E 同照相D 正交偏光



照相F 爐缸磚樣(渣皮): 亮黃色高突起礦物、黃長石(柱狀)及螢石(粒狀)晶体等。100× 普通光



照相G $\text{OaF}_2-45\% \text{Ae}_2\text{D}_3$ 高爐磚化學反應實驗(1400°C) 產物: 六方鈣長石(六方柱狀、非均質體)及螢石(粒狀、均質體)等。100× 普通光



照相H 同照相G 正交偏光

图二 侵蚀磚樣的显微照相