

澳斯麦特铜熔炼炉用耐火材料的选择

王继宝, 章道运, 金 鹏

(中钢集团耐火材料有限公司, 河南 洛阳 471039)

摘 要: 通过了解澳斯麦特铜熔炼炉的化学反应和使用环境, 根据热力学和相图分析选择与之相适应的耐火材料。通过选择多种材质综合配置, 达到功能要求并降低耐材成本。同时, 根据使用后后期热传导的热流密度计算得知达到了设计要求, 并验证了优化后配置的合理性。

关键词: 澳斯麦特炉; 铜熔炼炉; 耐火材料; 铬刚玉砖; 镁铬砖; 热流密度

中图分类号: TF065.1*1 文献标识码: B 文章编号: 1001-6988(2012)04-0050-04

Choice of Refractory Material for Ausmelt Copper Smelting Furnace

WANG Ji-bao, ZHANG Dao-yun, JIN Peng

(Sinosteel Refractory Co., Ltd, Luoyang 471039, China)

Abstract: By understanding of the chemical reactions and service environment of Ausmelt copper smelting furnace, the corresponding refractory materials were choiced according to thermodynamics and phase diagram analysis. Through choosing a variety of materials for comprehensive configuration, the function requirement was reached and the refractories cost was reduced. At the same time, according to the calculation of heat flow density of the late heat conduction, it was founded that the design requirements was met and the configuration rationality after the optimization was verified.

Key words: Ausmelt furnace; copper smelting furnace; refractory materials; chrome corundum brick; magnesite chrome brick; heat flow density

澳斯麦特炉是一种基于物料中硫化物、金属组分、氧化铁及氧之间的高强度熔池熔炼系统^[1], 其核心技术浸没式喷枪顶吹技术(TSL)。近年来 TSL 炼铜工艺日趋完善成熟, 由于其具有高效、设备简单、操作容易、原料适应性强并能满足严格的环保要求等显著优点, 现已成为世界上先进的熔池熔炼炼铜工艺之一。

1 澳斯麦特炉各部位使用条件

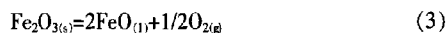
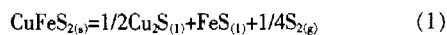
澳斯麦特顶部浸没喷枪炉子将被安装用来处理精矿进行生产冰铜和熔渣。持续地进行冶炼操作, 铜精矿、煤块和熔剂被送进炉子里。由硫化物精矿和煤块的氧化提供的能量, 以及由通过喷枪注入大量的煤块辅助放热冶炼反应, 冶炼过程中的操作温

度可以达到 1 180 ℃。

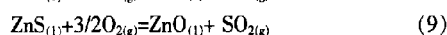
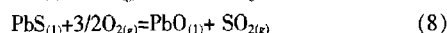
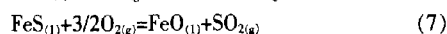
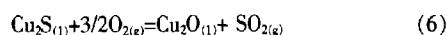
1.1 冶炼过程中主要化学反应

在冶炼过程中主要化学反应如下:

精矿进料中的铜主要以黄铜矿 (CuFeS₂) 来呈现, 而铁会分布在黄铁矿 CuFeS₂ 和红铁矿 (FeS₂O₃) 中分布。



硫化物的氧化, 通过以下反应来消耗氧气和释放热量:

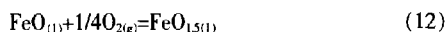
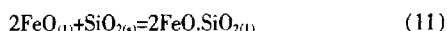


收稿日期: 2012-05-18

作者简介: 王继宝 (1968—), 男, 高级工程师, 主要从事有色熔炼设备耐火材料的研究和应用工作。



熔渣处理发生以下的反应:



在正常操作过程中熔池包含冰铜和熔渣层。由于系统是充分搅动的,一些冰铜会在熔渣里出现,以及在炉子顶部空间由喷枪产生的喷溅。正常的冰铜和熔渣成分如表 1。

表 1 炉渣、冰铜成分 (%)

项目	Cu	Fe	S	Si	As	Ag	Pb	Ca	Mg	Zn
冰铜	55.9	17.15	23.93	-	0.069	0.033	0.608	-	-	1.43
熔渣	0.768	36.35	1.58	12.77	0.071	-	0.110	5.73	0.21	1.73

1.2 各部位耐材使用要求

(1) 炉底耐火材料区域伸展至拱角砖位置

工作层具有抵制熔渣和冰铜渗透性,同时能够抵住机械应力变化的影响。结合炉子底部的自然对流冷却,炉底应当采取隔热设计。整个炉底耐火材料的温度梯度应当保证任何渗透进里的融化冰铜凝结在工作砖层耐火材料的深度范围里。同时考虑到炉底砖承受铜液的浮力作用,底部采用反拱形式设计。

(2) 下部炉墙

该区域是指在拱角砖顶部到炉体第一层砖托钢板的底部之间。下部炉墙的完整性决定炉龄寿命,因为这一部位要求耐火材料具有良好的抗侵蚀和抗冲刷性。下部炉墙有两个开口,一个为堰口,一个为排放口。

(3) 上部炉墙

上部炉墙区域是指限定在第一层砖托钢板和炉圆柱柱体部分的顶部之间。上部炉墙易受熔池物质的强烈喷溅,要求耐火材料具有抵制熔渣渗透和良好的热振稳定性。

(4) 锥形体、炉顶和烟道部分

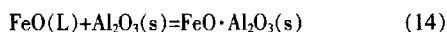
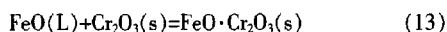
该部位主要受炉渣喷溅侵蚀和生产过程中温度变化影响,要求耐火材料具有良好的热振稳定性和抗物料、烟尘及酸性气体的冲刷及腐蚀。锥体钢结构有外部水冷却装置。炉顶和烟道设有锚固件采用不定型耐火材料砌筑。

2 耐材工作层选材

2.1 铬刚玉砖选择依据

陈肇友从热力学角度分析认为^[2],澳斯麦特炉内氧分压大于 3.06×10^{-7} kPa, 可以促使 FeO 形成

Fe_3O_4 。 Fe_3O_4 从渣中析出挂在炉衬上形成保护。由氧化物生成的 $FeO \cdot Cr_2O_3$ 和 $FeO \cdot Al_2O_3$ 尖晶石的反应如下:



假设熔渣中的 FeO 活性度 $a(FeO) = 0.2$, 在 1 473 K 时:

$$\Delta G_{FeO \cdot Cr_2O_3} = \Delta G_{FC} + RT \ln 1/a_{(FeO)}$$

$$\Delta G_{FeO \cdot Cr_2O_3} = -84\,038 + 27 \times 1\,473 + 8.314 \times 1\,473 \ln 5 = -24\,550 \text{ J}$$

$$\Delta G_{FeO \cdot Al_2O_3} = \Delta G_{FA} + RT \ln 1/a_{(FeO)}$$

$$\Delta G_{FeO \cdot Al_2O_3} = -71\,086 + 11.89 \times 1\,473 + 1\,473 \ln 5 = -33\,855 \text{ J}$$

从上面热力学计算结果说明生成铁铬或铁铝尖晶石的自由焓皆为负值,熔渣中的 FeO 能够与炉衬耐材中的 Cr_2O_3 和 Al_2O_3 自发地形成尖晶石渣层,形成保护作用。所以下部熔池工作层选用铬刚玉质耐火材料。

2.2 镁铬砖选择依据

炉渣的成分范围如图 1 所示;ABCD 区内部是在熔炼温度下(1 200 ℃)完全熔化的炉渣的成分范围。这个熔化范围被四个固体饱和区域所包围,其中 AB 为固体 Fe 饱和区,BC 为固体 FeO 饱和区。

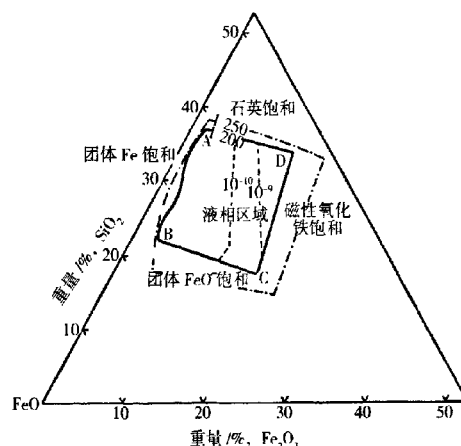


图 1 FeO-Fe₃O₄-SiO₂ 系局部液相线平衡相图

图 1 中,表明了重要的特点是固体 Fe_3O_4 饱和线 CD。这条界线的位置说明,当炉气的氧压超过大约 10^{-10} (CD) 或 10^{-9} (在 SiO_2 饱和下, D 点) MPa 时,固体 Fe_3O_4 将是一个平衡相。当温度升高时,液相区

将扩大,有利于抑制固体的生成。在大多数熔炼炉内燃烧气体的 $P_{O_2}=10^{-8}\sim 10^{-6}$ MPa,这说明熔炼时在气-渣界面上产出固体 Fe_3O_4 。从而形成挂渣保护。

图 2 示出了 $MgO-Cr_2O_3$ 系相图。从图 2 中可以看出,要使镁铬耐火材料中能形成较多尖晶石和高的耐火度,所用铬矿应是 Cr_2O_3 与 Al_2O_3 含量高的,特别是 Cr_2O_3 含量要高,而 Fe_2O_3 含量则越低越好。

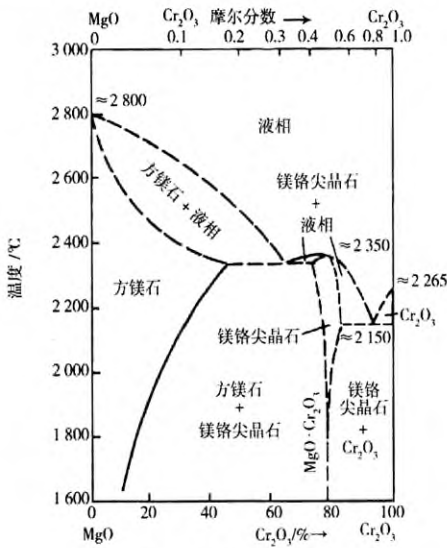


图 2 $MgO-Cr_2O_3$ 系相图

从图 3 中可以看出,半再结合镁铬砖的结构既有直接结合镁铬砖的特点又有电熔再结合镁铬砖的特点。基质部分,主晶相为粒状方镁石,其晶内包含有大量的尖晶石脱溶相,其次为复合尖晶石(白色)和少量灰白色薄膜状硅酸盐相(CMS)填充于方镁石晶间。基质结构呈多孔的网络状。主晶相方镁石大部分通过方镁石—复合尖晶石直接结合,少数通过硅酸盐相胶结在一起。制品抗渣侵蚀性强,并具有较

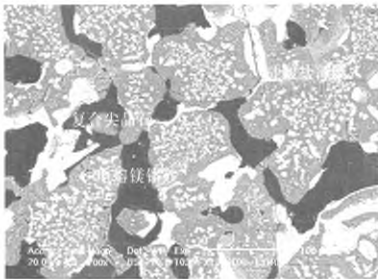


图 3 半再结合镁铬砖的显微照片(B-20)

好的热震稳定性。所以,在炉底选用铬含量较高的电熔再结合镁铬砖 LDMGe-24,在炉体上部和锥段部位选用半再结合镁铬砖 LBMGe-20,符合了炉体使用条件的要求。具体配置见表 2。

表 2 澳斯麦特炉耐材配置

部位	位置	材质	牌号
炉底	工作层	电熔再结合镁铬砖	LDMGe-24
	拱角砖	铬刚玉	LGY-0A
	次工作层	直接结合镁铬砖	LZMGe-16
	保温层	高铝砖	LZ-75
炉体下部	工作层	铬刚玉	LGY-0A
	次工作层	电熔再结合镁铬砖	LDMGe-20
	保温层	耐火陶瓷纤维毡	BF-110
炉体上部	工作层	半再结合镁铬砖	LBMGe-20
	次工作层	直接结合镁铬砖	LZMGe-16
	保温层	耐火陶瓷纤维毡	BF-110
排放口	工作层	铬刚玉砖铬刚玉浇注料	LGY-0B LGGYJ-GQ
	工作层	铬刚玉砖铬刚玉浇注料	LGY-0B LGGYJ-GQ
锥段体部位	工作层	半再结合镁铬砖	LBMGe-20
	工作层	直接结合镁铬砖	LZMGe-16
	保温层	耐火陶瓷纤维毡	BF-110
炉顶、烟道	工作层	刚玉浇注料	LCYJ-GQ

3 下部熔池炉壁模拟计算

在炉窑设计中,炉窑砌筑体的设计是至关重要的一环,其设计的合理性将直接影响炉窑的使用寿命及节能效果。合理的边界条件时,模拟计算可以得到较好的场分布及计算结果。设计院要求,当受热面耐火材料磨损 2/3 时,保证下部炉体的热流密度约为 6.1 kW/m^2 。

依据传热学原理,对稳态运行下澳斯麦特炉砌筑体的界面温度进行模拟计算。可以按最佳热能设计原理选择最佳材质组成方案进行设计,在实际的传热过程中往往是传导、对流、辐射同时发生。假设澳斯麦特炉在高温使用过程中热传导方式为主进行计算,设定:

- (1) 在高温使用过程中,将槽体做为一维多层圆筒壁导热计算。
- (2) 工作层内壁使用温度为 1250°C 、钢壳内壁温度 60°C 均为恒温度。
- (3) 忽略各层之间的热阻及炉体因温差引起的纵向导热。
- (4) 真空槽内径 5000 mm ,工作层侵蚀 2/3 厚,内径 $r=2806.6 \text{ mm}$ 。
- (5) 工作层残砖厚 $460 \times 1/3 = 153.3 \text{ mm}$,次工作

层厚 150 mm,保温层 25 mm,钢结构厚 40 mm。

(6)温度要求和导热系数见表 3。

表 3 各层温度要求和导热系数

项 目	温度/℃	导热系数/W·(m·℃) ⁻¹
工作层铬刚玉砖	1 250	3.45
次工作层直接结合镁铬砖		3.216 75
耐火陶瓷纤维毡		0.172 529
钢壳内壁	60	48

已知的使用温度确定材料的热导系数,并计算各层的热阻值(R)为:

$$R_1=(1/2\times\pi\times\lambda_1)\ln(r_2/r_1)$$

$$R_2=(1/2\times\pi\times\lambda_2)\ln(r_3/r_2)$$

.....

$$R_n=(1/2\times\pi\times\lambda_n)\ln(r_{n+1}/r_n)$$

根据各层热阻值得通过多层壁热流密度(q)为:

$q=(t_4-t_1)/(R_1+R_2+R_3+R_4)=96\ 514.377\ \text{W/m}$ (单位轴向长度计算热流密度)

按单位面热流密度换算:

$$Q=q/(\pi\times D\times H)=96\ 514.377/(\pi\times 5.6132\times 1)=5.474\ \text{kW/m}^2<6.1\ \text{kW/m}^2$$

各层层间得温度(t_i)为:

$$t_2=t_1-q\times R_1, t_3=t_2-q\times R_2, \dots, t_{n+1}=t_n-q\times R_n$$

$$t_1=1\ 250\ \text{℃}, t_2=1\ 013.165\ \text{℃}, t_3=777.054\ \text{℃},$$

$$t_4=64.058\ \text{℃}$$

(上接第 46 页)

型耐火材料的发展拓展了范围。通过实时了解得到的现场应用情况,该高炉热风炉的主管道的管壳温度在近一个月的正常生产中基本维持在 100℃左右。

参考文献:

- [1] 黄福明,袁养龙,胡春圃,等.纳米二氧化硅水分散体的制备及复配[J].华东理工大学学报,2003,29(6):583-586.
- [2] IM S H, HERRJUCKS T. Synthesis and characterization of monodisperse silica colloids loaded with super paramagnetic iron oxide nanoparticles [J]. Chem Phys Lett, 2005, 401: 19-23.
- [3] KONG D, YANG H, WEI S, et al. Gel-casting without de-airing process using silica sol as a binder [J]. Ceram Int, 2007, 33: 33-

由计算结果可见,热流传导计算反应出不同材质分担热流的情况。热流密度小于设计院要求的使用后期 6.1 kW/m² 的值。当密度过大时必然产生钢壳过热变形,为生产带来很大的危险性。所以耐材配置方案要求热流密度越小越好。在保证工作层厚度的条件下,选择热阻好的保温材料,并保证其足够的厚度。

耐材的热阻值由其自身性能所决定。热流曲线的梯度反应了热量在扩散中在不同层之间的分布情况,只有在保证使用厚度的前提下,通过改变耐材厚度来调整温度传导在各层之间的分布。

4 结论

综上所述,澳斯麦特炉的设计和选材需要根据使用条件而定。通过热力学和相图分析适用条件,选择相应的耐火材料。避免一味的采用单一材质配置,应该选用多种材质综合配置,既达到了功能适用性,又降低了采购成本。同时,根据使用后期热传导的计算,达到了设计院设计的要求,并验证了优化后配置的合理性。

参考文献:

- [1] 毛其明,李皓月.澳斯麦特浸没式喷枪顶吹技术[C]/中国首届熔池冶炼技术及装备专题研讨会论文集,2007(4):23-26.
- [2] 陈肇友.澳斯麦特铜熔炼炉耐火材料与保护层形成问题[J].中国有色冶金,2005(1):27-44.
- [3] 汪厚植,赵惠忠,顾华志,等.纳米技术在耐火材料中的应用研究[J].武汉科技大学学报:自然科学版,2005,28(2):130-133.
- [4] SURATWALA T, HANNA M L, WHITMAN P. Effect of humidity during the coating of Stober silica sols [J]. J Non-Cryst Solids, 2004, 349: 368-376.
- [5] 曾伟,王玺堂,张保国.添加剂对硅溶胶结合刚玉浇注料流动性和常温物理性能的影响[J].武汉科技大学学报:自然科学版,2008,31(6):570-573.
- [6] 汪厚植,赵惠忠,顾华志,等.纳米技术在耐火材料中的应用研究[J].武汉科技大学学报:自然科学版,2005,28(2):130-133.
- [7] 江伟辉,谢笑虎,于云.硅溶胶凝胶工艺成型钛酸铝-莫来石复相陶瓷的研究[J].中国陶瓷,2007,43(1):18-20.
- [8] 熊继全,代洁,彭云海,等.硅溶胶对刚玉浇注料性能的影响[J].耐火材料,2010,44(4):302-304.
- [9] 曹枫,龙世刚,孟庆民,等.溶胶-凝胶结合耐火浇注料抗 CO 侵蚀性能研究[J].稀有金属材料与工程,2007,36(2):362-365.

澳斯麦特铜熔炼炉用耐火材料的选择

作者: [王继宝](#), [章道运](#), [金鹏](#), [WANG Ji-bao](#), [ZHANG Dao-yun](#), [JIN Peng](#)
作者单位: [中钢集团耐火材料有限公司, 河南洛阳, 471039](#)
刊名: [工业炉](#) ISTIC
英文刊名: [Industrial Furnace](#)
年, 卷(期): 2012, 34(4)

参考文献(2条)

1. [毛其明;李皓月](#) [澳斯麦特浸没式喷枪顶吹技术](#) 2007
2. [陈肇友](#) [澳斯麦特铜熔炼炉用耐火材料与保护层形成问题](#)[期刊论文]-[中国有色冶金](#) 2005(01)

本文链接: http://d.g.wanfangdata.com.cn/Periodical_gyl201204016.aspx