第 49 卷第 9 期　　硅　酸　盐　学　报　　Vol. 49，No. 9
2021 年 9 月　　JOURNAL OF THE CHINESE CERAMIC SOCIETY　　September，2021
http://www.gxyb.cbpt.cnki.net　　DOI：10.14062/j.issn.0454-5648.20210019

铜冶炼阳极炉镁铬质耐火材料损毁机理

张宁轩[1]，肖国庆[1]，段　锋[1]，丁冬海[1]，种小川[1]，侯　星[1]，冯润棠[2]，田晓利[2]，牟一康[3]
(1. 西安建筑科技大学材料科学与工程学院，西安 710055；2. 濮阳濮耐高温材料(集团)股份有限公司技术中心，河南 濮阳 457100；3. 国投金城冶金有限责任公司，河南 灵宝 472500)

摘　要：采用 X 射线荧光光谱仪、X 射线衍射仪、透反射偏光显微镜、扫描电子显微镜–能谱仪对铜冶炼阳极炉渣及位于阳极炉不同部位的镁铬砖进行表征，研究了镁铬砖的损毁机理。研究表明：服役 8 个月的回转式阳极炉端墙、筒体、氧化还原风口镁铬砖蚀损指数分别为：8.9%、21.6%、55.1%。端墙镁铬砖主要受硅酸盐相的侵蚀生成镁橄榄石(Mg_2SiO_4)，镁橄榄石在镁铬砖热端形成致密挂渣层，阻碍铜液及熔渣的侵蚀渗透，镁铬砖蚀损程度最小。筒体镁铬砖受铜及氧化亚铜侵蚀渗透大，炉体转动及严重的侵蚀渗透使得镁铬砖发生结构剥落的几率增大，其蚀损程度大于端墙镁铬砖。氧化还原风口镁铬砖在氧化阶段经受的高氧势作用使其受氧化亚铜侵蚀最大，造渣时加入的碱性熔剂碳酸钠对镁铬砖侵蚀的加剧作用也更明显：Na_2CO_3 分解产生的 Na_2O 与部分铬尖晶石反应生成 $Na_2Cr_2O_4$，破坏镁铬砖直接结合；此外，熔体冲刷、湍流及还原剂喷吹等复杂的服役环境导致氧化还原风口镁铬砖结构剥落频发，蚀损程度最大。

关键词：粗铜精炼；阳极炉；镁铬砖；损毁机理；侵蚀；渗透
中图分类号：TQ175.1　　**文献标志码：**A　　**文章编号：**0454–5648(2021)09–2025–11
网络出版时间：2021–07–27



Damage Mechanism of Magnesium–chromium Refractories for Copper Smelting Anode Furnace

ZHANG Ningxuan[1], *DUAN Fengi*[1], *DING Donghai*[1], *XIAO Guoqing*[1], *CHONG Xiaochuan*[1], *FEN Runtang*[2], *TIAN Xiaoli*[2], *MOU Yikang*[3]
(1. College of Materials Science and Engineering, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, China; 2. Puyang Refractories Group Co., Ltd., Technology Center, Puyang 457100, Henan, China; 3. SDIC Jincheng Metallurgical Co., Ltd, Lingbao 472500, Henan, China)

Abstract: Copper smelting anode slag and magnesia-chrome brick located in different parts of rotary anode furnace were characterized by X-ray fluorescence spectroscopy, X-ray diffraction reflection polarizing microscopy, scanning electron microscopy (SEM)-energy dispersive spectroscopy. The damage mechanism of magnesia-chrome brick was investigated. The results show that the damage index of the magnesia-chrome bricks at the end wall, cylinder and tuyere (redox opening) of the anode furnace in service for 8 months are 8.9%, 21.6%, and 55.1%, respectively. The end wall magnesia chrome brick is mainly eroded by silicate phase to form forsterite (Mg_2SiO_4), which forms a dense slag layer at the hot end of magnesia chrome brick, and hinders the erosion and penetration of molten copper and slag, leading to the minimum corrosion degree of magnesia chrome brick. The magnesia chrome brick of cylinder is corroded and penetrated by copper and cuprous oxide. The rotation of furnace and serious erosion and penetration increase the probability of structural spalling of magnesia chrome brick, and the degree of erosion is greater than that of end wall magnesia chrome brick. A high oxygen potential of the redox tuyere magnesia-chrome brick in the oxidation stage can suffer the greatest penetration of cuprous oxide. The alkaline flux sodium carbonate added during slagging has a more obvious aggravating effect on the erosion of the magnesia-chrome brick. Na_2O from Na_2CO_3 decomposition reacts with part of the chromium spinel to form $Na_2Cr_2O_4$, which destroys the direct bonding of magnesia-chrome bricks. In addition, the complex service environment such as melt erosion, turbulence, and reducing agent injection causes a frequent peeling of the redox tuyere magnesia–chrome brick structure with the maximum degree of corrosion.

Keywords: crude copper refining; anode furnace; magnesia chrome brick; damage mechanism; corrosion; infiltration

收稿日期：2021–01–06。　修订日期：2021–02–04。
基金项目：陕西省重点研发项目(2018ZDXM-GY-128)；国家自然科学基金(NO.51572212，51772236)；陕西省教育厅协同创新项目(Z20200170)。
第一作者：张宁轩(1995—)，男，硕士研究生。
通信作者：段　锋(1970—)，男，副教授。

Received date: 2021–01–06.　**Revised date:** 2021–02–04.
First author: ZHANG Ningxuan (1995–), male, Master candidate.
E-mail: zhangningxuan@xauat.edu.cn
Correspondent author: DUAN Feng (1970–), male, Associate Professor.
E-mail: xjddf@163.com

铜冶炼工艺分为湿法冶炼和火法冶炼，火法冶炼适应性强、生产效率高，其占全球铜冶炼工业超过 80%[1]。火法炼铜通常包括熔炼、吹炼、精炼(火法精炼和电解精炼)3 个阶段[2]，耐火内衬在火法炼铜过程中发挥关键作用，但其在服役期间通常会受化学侵蚀、热冲击和机械荷载的综合作用而损毁[3–6]。镁铬质耐火材料($MgO–Cr_2O_3$)耐火度高、高温强度大、热震稳定性优良、抗熔渣侵蚀性好[7–8]，被广泛用于铜冶炼炉[6,9–10]。然而，一定温度下，镁铬质耐火材料在氧化性气氛中或与碱性氧化物共存时，其 Cr^{3+}会部分转化为 Cr^{6+}，由此带来六价铬污染问题[7]，解决此问题的最根本办法是开展耐火材料无铬化研究与应用。了解铜冶炼工艺、研究铜冶炼炉用镁铬质耐火材料的损毁机理无疑会对提高铜冶炼炉寿命及研发铜冶炼炉无铬耐火材料提供帮助。

由于铜熔炼、吹炼阶段工作环境复杂、渣量大、熔渣粘度低，近年来国内外关于铜冶炼镁铬质耐火材料的损毁机理的研究集中于奥斯麦特炉[11–13]、氧气底吹炉[14–15]、诺兰达炉[16]、P–S 转炉[17–24]、埋弧炉[25–26]等铜熔炼、吹炼炉，研究火法精炼阶段阳极炉用镁铬耐火材料损毁机理的较少且集中在国外[9,27–28]。随着电子电器等行业对高品位铜需求量的增加，粗铜火法精炼阶段的造渣除杂工艺更加复杂，且熔渣成分的不同使得不同冶炼阶段镁铬质耐火材料的损毁机理有所差异。铜熔炼和吹炼阶段，炉渣一般为 $FeO–SiO_2$ 系，熔渣中氧化物为主要成分、同时含有少量硫化物为以及金属熔体[11–19]；而精炼阶段炉渣中铜或铜氧化物的含量较高，如：Petkov 等[9]、Pérez 等[28]和 Gregurek 等[27]的研究表明：粗铜精炼阳极炉渣通常含有 40%~50%(质量分数)的 Cu 或 Cu_xO，对镁铬砖的侵蚀起主要作用。此外，精炼造渣时先加入酸性熔剂石英砂使其与熔体中 Fe、Zn、Pb、Sn 等的氧化物生成硅酸盐(硅渣)扒渣除去，再加入碱性熔剂碳酸钠将熔体中 As、Sb 等的氧化物造渣(碱渣)除去[29–30]，这一造渣除杂工艺使得铜冶炼阳极炉渣除铜或铜氧化物含量高外，酸碱性波动较大。基于上述原因，研究阳极炉用镁铬质耐火材料的损毁机理也有了现实意义。

回转式阳极炉节能高效、使用可靠，为国内铜冶炼企业广泛使用[31]。本工作中，通过分析回转式阳极炉不同部位用后镁铬砖宏观形貌、物相组成及显微结构，以期揭示位于阳极炉不同部位镁铬砖的损毁机理。

1 实验

1.1 样品制备

样品来自于国投金城冶金有限责任公司炉龄 8 个月的ϕ4.4 m×12.5 m 回转式阳极炉端墙、筒体、氧化还原风口用后镁铬砖及同批次的回转式阳极炉用镁铬原砖，回转式阳极炉示意图及取样部位如图 1 所示。取各部位镁铬原砖，切割成 20 mm×15 mm×10 mm 小块，研磨并抛光。3 个部位用后镁铬砖从热端到冷端分别取反应层(挂渣层)、渗透区、类原砖区(用后镁铬砖冷端)3 块样品，切割成同原砖样品大小的小块，研磨并抛光，用于扫描电子显微镜下观察的反应层样品还要做喷金(Pt)处理。

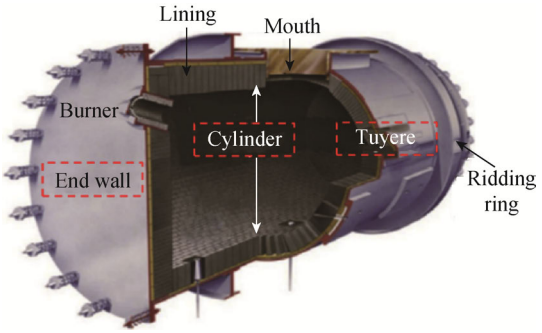


图 1 回转式阳极炉示意图[27]

Fig. 1 Schematic diagram of rotary anode furnace[27]

1.2 样品表征

采用 S4 PIONEER 型 X 射线荧光光谱仪(X-ray fluorescence，XRF)对炉渣成分进行分析，测试范围：元素 O~U。利用 D/MAX–2 200 型 X 射线衍射仪(X–ray diffractometer，XRD)检测炉渣及使用前后镁铬砖的物相组成，测试条件：Cu 靶，管电压 50 kV，管电流 100 mA，扫描范围 20°~90°，扫描速率 2(°)/min，步长 0.02°。采用 LWT300LPT 型透反射偏光显微镜在反光镜下对镁铬原砖及用后镁铬砖样品进行显微结构观察。采用配备有 X 射线能谱仪(Energy dispersive spectrometer，EDS)的 SU6 600 型可变真空度场发射扫描电子显微镜(Field emission scanning electron microscop，FESEM)对用后镁铬砖反应层样品进行显微结构分析及微区成分分析，测试条件：热场发射，加速电压 0.5~30 kV，二次电子分辨率 1.2 nm (30 kV)，放大倍率 x10~x600 000。

2 结果与讨论

2.1 服役前镁铬砖分析

2.1.1 理化指标 该阳极炉采用中钢集团耐火材料有限公司生产的镁铬砖为耐火内衬，其端墙、筒

体部位采用的是 Cr_2O_3 含量不低于 18%(质量分数)、显气孔率不高于 17%的半再结合镁铬砖 BMGe–18，氧化还原风口采用的是 Cr_2O_3 含量不低于 20%、显气孔率不高于 14%的电熔再结合镁铬砖 DMGe–20，两种镁铬砖理化指标详见表 1。

表 1　镁铬砖理化指标

Table 1　Physical and chemical index of magnesia chrome brick

Brand No.	*w*/%						Apparent porosity/%	Bulk density/ ($g·cm^{-3}$)	Cold crushing strength/MPa	Hot modulus of rupture (1 400 ℃)/MPa
	MgO	Cr_2O_3	Al_2O_3	CaO	SiO_2	Fe_2O_3				
BMGe-18	58	18	4.5	2.5	1.5	10	17	3.19	40	8~14
DMGe-20	60	20	5.5	1.5	1.5	6.0	14	3.23	60	8~14

w—Mass fraction.

2.1.2　物相组成　　镁铬原砖物相组成如图 2 所示，2 种镁铬砖主要物相均为方镁石(MgO)和富铁镁铬尖晶石(Mag–Chr，Fe–rich)。

2.1.3　显微结构　　2 种镁铬砖光学显微镜照片如图 3 所示。由图 3a 和图 3b 可见，电熔再结合镁铬砖基质部分以电熔镁铬砂为主，铬矿中 R^{3+}扩散进方镁石晶内发生脱溶生成二次尖晶石(SC)，还有较多的铬尖晶石填充于镁铬砂晶间[8]，使镁铬砂晶粒间直接结合程度高。由图 3c 和图 3d 可见，半再结合镁铬砖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，铬尖晶石和少量薄膜状硅酸盐相填充于方镁石晶间，形成半再结合[8]，其直接结合程度没有电熔再结合镁铬砖高。

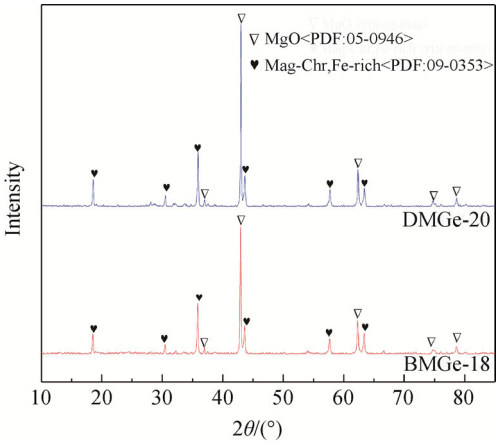
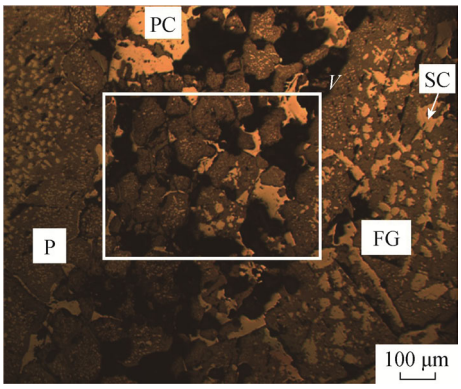
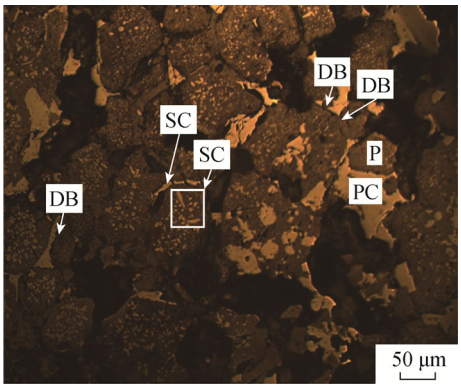


图 2　镁铬砖 XRD 谱

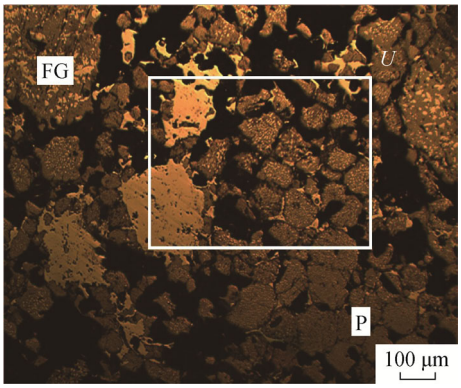
Fig. 2　XRD spectrum of the magnesia chrome brick



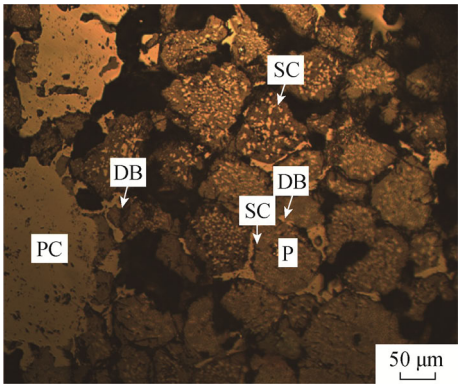
(a) Microscope photograph of fused rebonded magnesite chrome brick (DMGe–20)



(b) High magnification photograph of region *V* in Fig. 3(a)



(c) Microscope photograph of semirebonded magnesite chrome brick (BMGe–20)



(d) High magnification photograph of region *U* in Fig. 3(c)

FG is large fused magnesia-chromite grain; PC is primary chromite; P is periclase; SC is secondary chromite; DB is direct bond.

图 3　镁铬砖反光显微镜照片

Fig. 3　Reflecting microscope photographs of the magnesia chrome brick

2.2 阳极炉渣表征

阳极炉渣 XRF 分析结果如表 2 所示(成分及含量以氧化物形式标定)，XRD 结果如图 4 所示。由图 4 可见，硅渣中硅、铜、铅含量较高，主要物相为氧化亚铜(Cu_2O)和金属铜(Cu)；碱渣中钠、铜、砷含量较高，主要物相为氧化亚铜和砷酸钠(Na_3AsO_4)，碱渣含少量硅的原因是酸性造渣时石英砂加入量过大、未扒出的硅渣较多。两种渣铜含量均较高，原因在于扒渣时把金属铜扒出及一些铜盐进入了渣中[2,29–30]，熔渣成分复杂、各元素存在形式多样及由于石英砂的大量加入导致硅酸盐相的存在等使得 2 种渣的 XRD 谱均呈弥散状。

表 2 阳极炉炉渣 XRF 分析结果

Table 2 XRF analysis results of anode furnace slag *w*/%

Slag type	SiO_2	CuO	PbO	Na_2O	Fe_2O_3	As_2O_3	Al_2O_3	Sb_2O_3	MgO	Cr_2O_3
Silicon slag	33.46	33.52	10.50	7.10	5.34	2.50	1.92	1.44	1.41	0.46
Basic slag	14.68	21.48	2.51	28.04	2.09	22.64	2.10	1.81	2.52	0.20

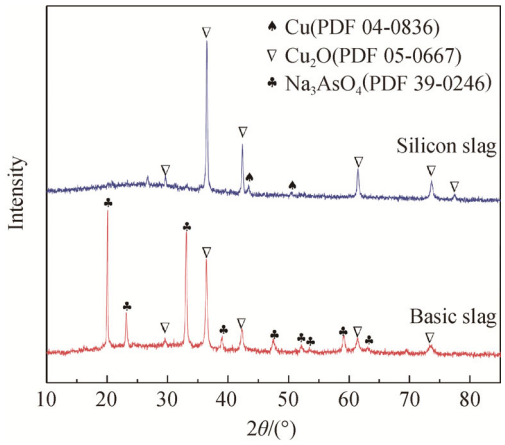


图 4 阳极炉渣 XRD 谱

Fig. 4 XRD spectrum of anode furnace slag

2.3 用后镁铬砖宏观形貌

阳极炉端墙、筒体、氧化还原风口用后镁铬砖宏观形貌类似，均由反应层(挂渣层)、渗透区、类原砖区 3 部分构成。图 5 为筒体部位用后镁铬砖切面照片，可见筒体部位用后镁铬砖冷端(非工作端)形状规则，而热端(工作端)参差不齐，说明镁铬砖热端发生了结构剥落，且镁铬砖热端因在炉内受到熔渣冲刷侵蚀而有薄厚不均的挂渣层(最宽处约 10 mm)。由图 5b 可见，镁铬砖渗透区有平行于工作面的贯穿裂纹(距热端约 40 mm 处)或未贯穿裂纹(距热端约 45 mm 处)，部分裂纹被铜渣填充，形成 1 层次表面，延长了铜渣向镁铬砖内部的渗透深度。熔渣侵蚀镁铬砖后反应层、渗透区的物相结构、物理性能等与镁铬砖未渗透区之间存在差异，且在温度波动、熔体气流冲刷、炉体转动导致的机械载荷变化等因素的影响下，在镁铬砖挂渣层/渗透区交界处附近应力集中，产生未贯穿裂纹，随时间推移，裂纹扩展，形成贯穿裂纹，最终发生结构剥落。由此可见，因砖体开裂所引起周期性结构剥落是造成阳极炉镁铬砖损毁的原因之一。

为了表征阳极炉不同部位镁铬砖的蚀损程度及其受熔渣的渗透深度，分别测量从阳极炉端墙、筒体、氧化还原风口所取的用后镁铬砖残余厚度及 3 个部位镁铬砖受熔渣渗透深度，并计算蚀损指数 P：

$$P=\frac{L_1-L_0}{L_0}\times 100\%$$

其中：L_1 为用后镁铬砖残余厚度(mm)；L_0 为镁铬原砖厚度(mm)；L_2 为熔渣在镁铬砖中的渗透深度(mm)。3 个部位各取 3 块用后镁铬砖测量，测量结果取平均值，将测量及计算结果见表 3。

由表 3 可见，蚀损最严重的为氧化还原风口镁铬砖，筒体镁铬砖受熔渣渗透深度最深，端墙镁铬砖蚀损程度及受熔渣渗透深度均最小。因在阳极炉中所处位置的不同，3 个部位镁铬砖损毁机理有所差异，后面将结合各部位用后镁铬砖显微结构进行分析。

表 3 国投金城冶金有限责任公司ϕ4.4 m×12.5 m 回转式阳极炉不同部位镁铬砖损毁程度

Table 3 Damage degree of magnesia chrome bricks in different parts of a ϕ4.4 m×12.5 m rotary anode furnace in a copper smelter

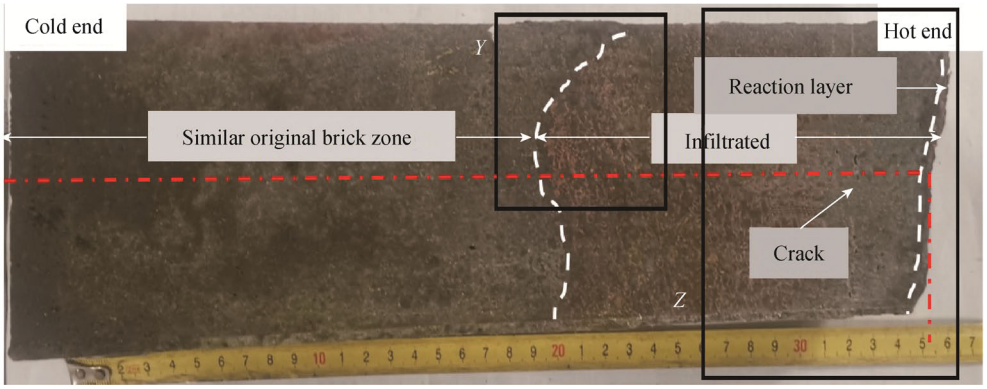
Position	L_0/mm	L_1/mm	L_2/mm	P/%
End wall	450	410	95	8.9
Cylinder	450	353	145	21.6
Tuyere	450	202	120	55.1

L_0 is original thickness; L_1 is remaining thickness; L_2 is infiltration depth; P is corrosion rate.

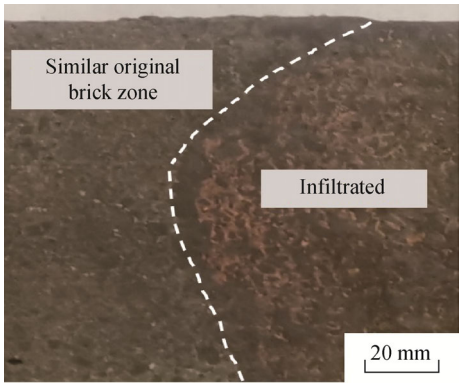
2.4 用后镁铬砖物相组成及显微结构

2.4.1 端墙 图 6 为端墙用后镁铬砖 XRD 谱及 SEM 照片。由图 6a 可见，用后镁铬砖反应层(挂渣层)主要物相为镁橄榄石(Fo)和金属铜(Cu)；渗透区以方镁石和铬尖晶石(Chr-sp)为主，还有氧化亚铜及

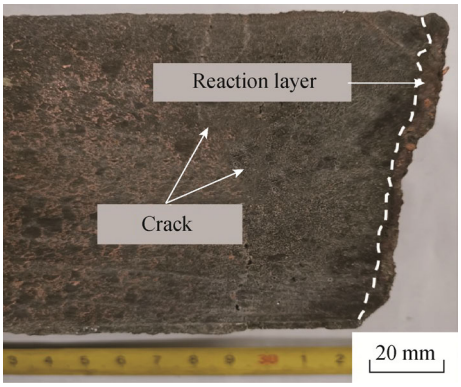
少量镁橄榄石和铬酸钠(Sod-chr)存在。由图 6b 结合 EDS 分析(表 4)可知，反应层可见少量钠硅酸盐(点 *C*，点 *D*)填充于镁橄榄石(点 *B*)周围，金属铜(点 *A*)沿砖体裂纹及气孔侵蚀镁铬砖；渗透区有少量氧化亚铜(点 *G*)沿方镁石(点 *H*)、镁橄榄石(点 *F*)、铬尖晶石(点 *E*)晶界渗透进镁铬砖中。



(a) Section of magnesia chrome brick



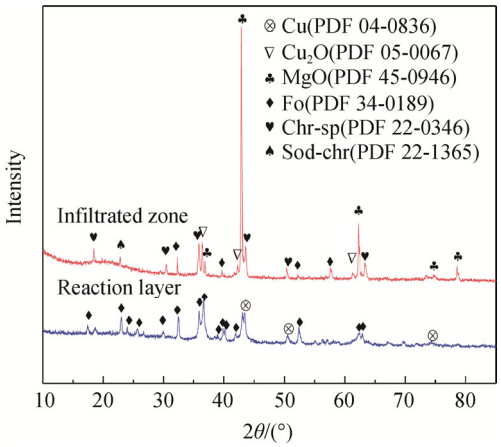
(b) Photograph of region *Y* in Fig. 5(a)



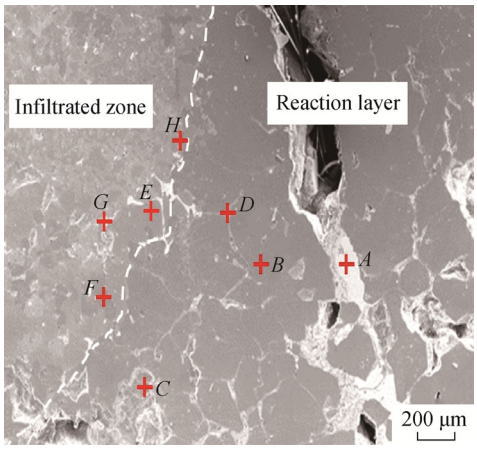
(c) Photograph of region *Z* in Fig. 5(a)

图 5　筒体部位用后镁铬砖宏观照片

Fig. 5　Macro-photographs of used magnesia chrome brick in cylinder



(a) XRD pattern



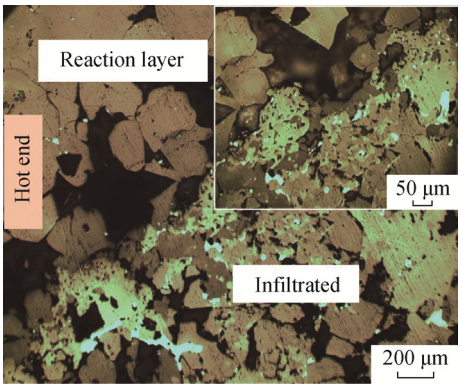
(b) SEM photograph

图 6　端墙用后镁铬砖 XRD 谱及 SEM 照片

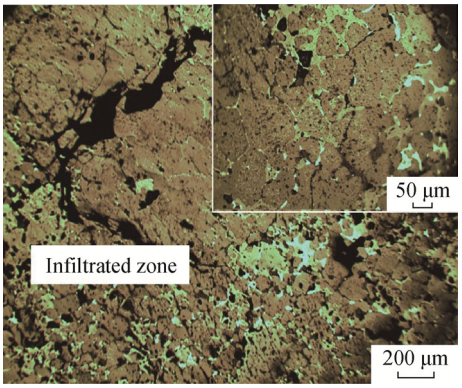
Fig. 6　XRD pattern and SEM photograph of the used magnesia chrome brick from the end wall

图 7 为端墙部位用后镁铬砖光学显微镜照片，图 7a~图 7c 依次为反应层、渗透区、类原砖区。反应层因镁橄榄石的大量存在而比较致密，镁橄榄石呈半自形晶、边界有齿状结构，约占反应层的 70%，熔融相约占 30%。渗透区可见铜渣易从镁铬砖基质部分渗透，类原砖区铬尖晶石、镁铬砂、方镁石晶型完整，其直接结合程度与用前(图 3b)相比差别不大，未见铜渣渗透。

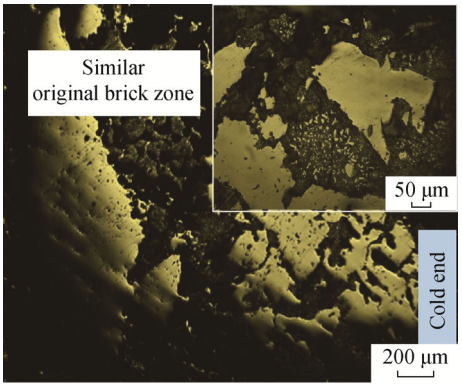
端墙部位虽采用半再结合镁铬砖 BMGe–18，部分晶粒之间有硅酸盐薄膜存在，直接结合程度不如电熔再结合高，但因其处于阳极炉封头位置，受铜液及熔渣冲刷小。造渣时加入的酸性熔剂石英砂与镁铬砖中的方镁石相反应生成镁橄榄石，在镁铬砖热端形成较致密的挂渣层且炉体转动对端墙镁铬砖影响不大，挂渣层能稳定存在，挂渣层阻止铜渣进一步侵蚀，因此端墙镁铬砖蚀损程度、熔渣渗透深度均最小。



(a) Reaction layer



(b) Infiitrated zone

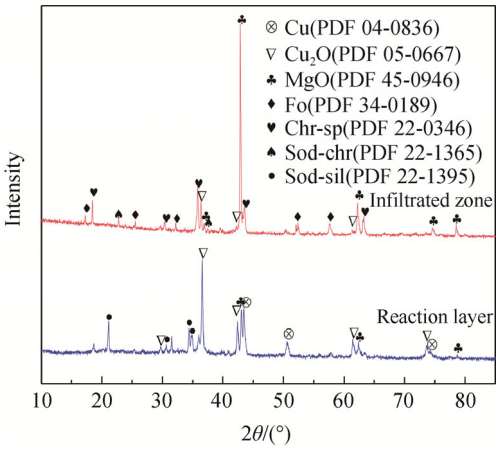


(c) Similar original brick zone

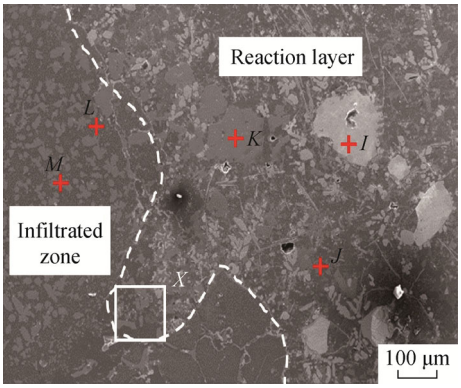
图 7 端墙部位用后镁铬砖反光显微镜照片

Fig. 7 Reflecting microscope photographs of the used magnesia chrome brick from the end wall

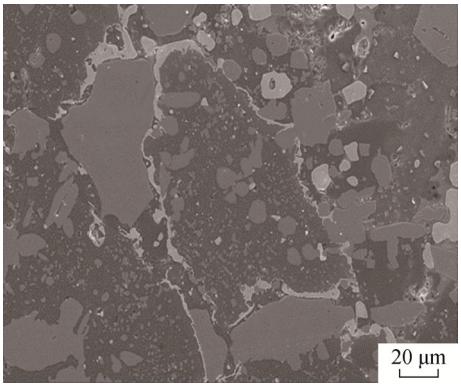
2.4.2 筒体 图 8 为筒体用后镁铬砖 XRD 谱及 SEM 照片。由图 8a 可见，用后镁铬砖反应层物相以氧化亚铜和金属铜为主，还有少量方镁石、二硅酸钠(Sod-Sil)；渗透区物相组成与端墙用后镁铬砖渗透区类似。由图 8b 并结合 EDS 分析(表 4)可知，筒体用后镁铬砖反应层金属铜和氧化亚铜夹杂多(点 *I*)，铜及氧化亚铜镶嵌于硅渣与碱渣反应生成的二硅酸钠熔体中(点 *J*)，共同侵蚀镁铬砖，氧化亚铜



(a) XRD pattern



(b) SEM photograph



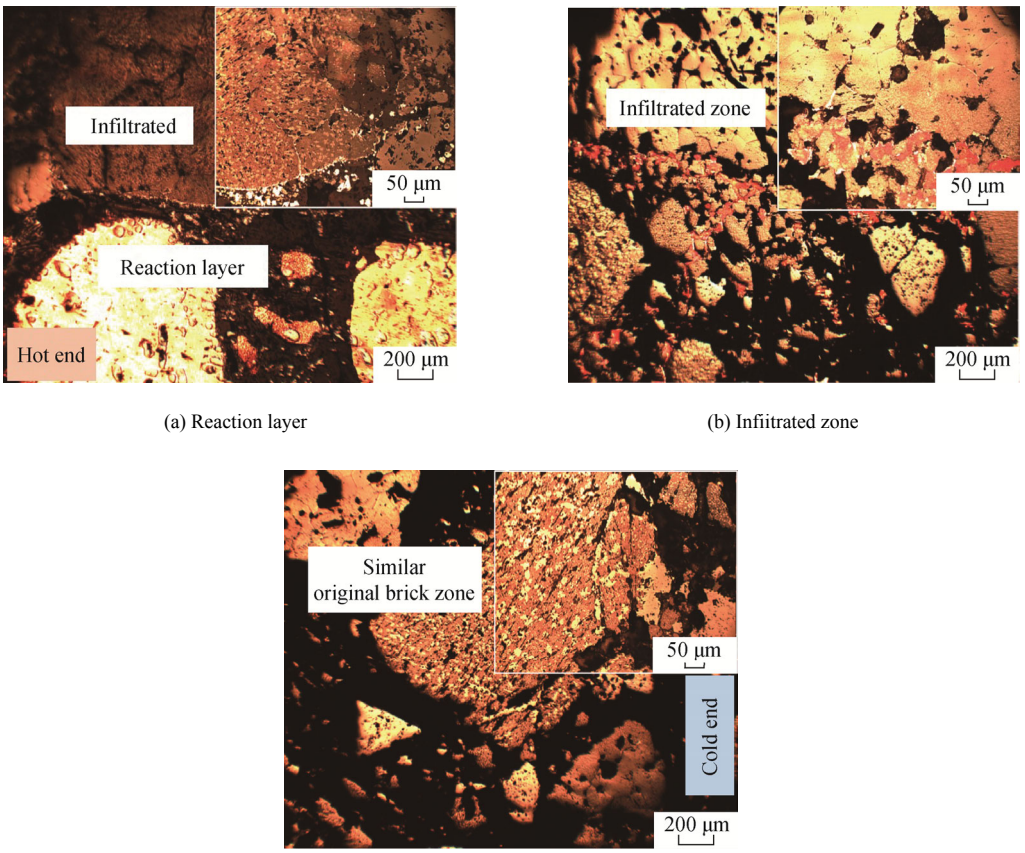
(c) High magnification SEM photograph of region *X* in Fig. 8(b)

图 8 筒体用后镁铬砖 XRD 谱及 SEM 照片

Fig. 8 XRD pattern and SEM photographs of the used magnesia chrome brick from the cylinder

能渗透进电熔镁铬砂的方镁石基体中(点 *M*)，大颗粒铬尖晶石(点 *K*)的抗侵蚀能力强于电熔镁铬砂的方镁石基体[8]。由图 8c 可见，铜渣侵蚀镁铬砖后，包裹电熔镁铬砂及铬尖晶石，晶间铬尖晶石被溶解，少量铬尖晶石相脱溶进入渣中。

图 9 为筒体部位用后镁铬砖反光显微镜照片。由图 9 可见，反应层由大量铜和铜氧化物及少量熔融相组成，铜渣优先通过气孔或裂纹侵蚀镁铬砖；镁铬砖基质部分易受铜渣渗透，铜渣包裹镁铬砂颗粒，破坏镁铬砂、方镁石及铬尖晶石之间的直接结合；类原砖区(图 9c)可见完整大颗粒电熔镁铬砂，但镁铬砖基质部分直接结合程度与服役前(图 3b)相比有所下降。



(a) Reaction layer　　(b) Infiitrated zone

(c) Similar original brick zone

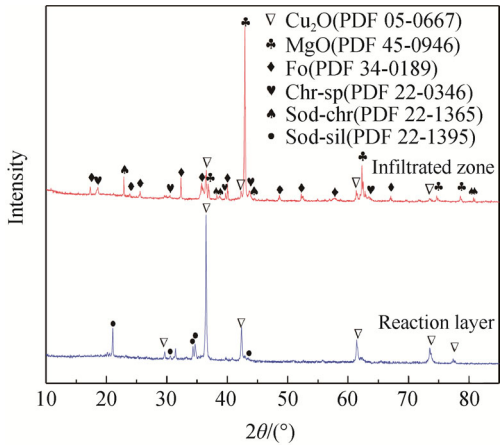
图 9　筒体部位用后镁铬砖反光显微镜照片

Fig. 9　Reflecting microscope photographs of the used magnesia chrome brick from the cylinder

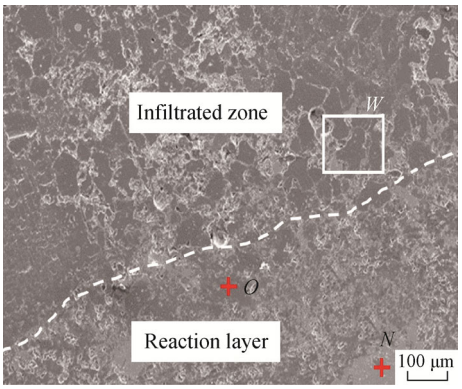
筒体镁铬砖采用同端墙部位标号的半再结合镁铬砖，其处于炉膛侧壁，因炉体转动而受铜液、熔渣冲刷大，无法在镁铬砖热端形成致密的镁橄石挂渣层，其蚀损程度大于端墙部位镁铬砖。其主要受金属铜及氧化亚铜的侵蚀，铜及氧化亚铜虽不与镁铬砖发生化学反应，但其侵蚀镁铬砖后包裹镁铬砂、铬尖晶石、方镁石颗粒，使镁铬砖直接结合程度下降，加速镁铬砖的损毁。

2.4.3　氧化还原风口　　图 10 为氧化还原风口用后镁铬砖 XRD 谱及 SEM 照片。由图 10a 可见，反应层物相为大量氧化亚铜和少量二硅酸钠；渗透区除存在方镁石和少量铬尖晶石、镁橄榄石之外，氧化亚铜及铬酸钠衍射峰明显。由图 10b 及 EDS 分析(表 4)可知，用后镁铬砖反应层氧化亚铜及铜占比大，镁橄榄石及钠硅酸盐的形成方式与端墙、筒体镁铬砖类似。渗透区的高倍 SEM 照片(图 10c)显示，铜渣通过气孔渗透进电熔镁铬砂晶间，电熔镁铬砂的方镁石基体晶粒内部(点 *P*)已有氧化亚铜渗透。

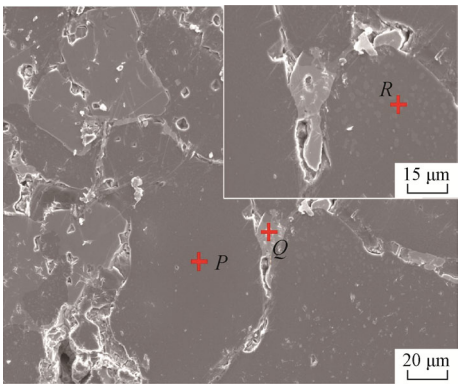
图 11 为氧化还原风口部位用后镁铬砖光镜照片。由图 11 可见，反应层由大面积赤红色氧化亚铜熔滴截面和少量硅酸盐熔融相组成，条状或粒状氧化亚铜及铜分布于熔融相中；渗透区镁铬砖直接结合网络状结构破坏严重。宏观上与镁铬原砖差别不大的用后镁铬砖类原砖区样品在光镜下(图 11c)可见耐火晶粒间直接结合程度较用前(图 3a)相差大，电熔镁铬砂骨料内部晶界处也已受到氧化亚铜渗透。



(a) XRD pattern



(b) SEM photograph

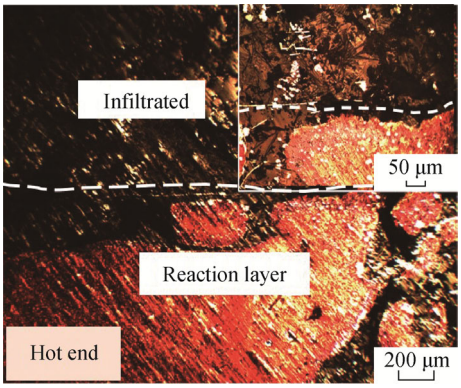


(c) High magnification SEM photograph of region *W* in Fig. 10(b)

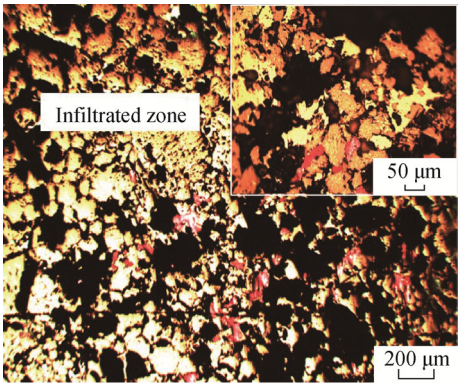
图 10 氧化还原风口用后镁铬砖 XRD 谱及 SEM 照片

Fig. 10 XRD patterns and SEM photographs of the used magnesia chrome brick from the tuyere

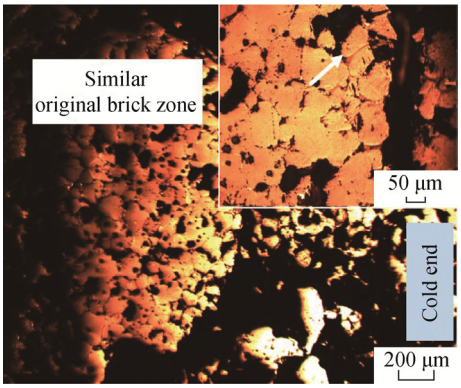
结合物相组成及显微结构分析可知，氧化还原风口虽采用电熔再结合镁铬砖 DMGe–20，但其除受熔体剧烈冲刷外，还受氧化阶段的高氧势作用，使其受氧化亚铜侵蚀、渗透严重。此外，渗透区铬酸钠 XRD 衍射峰较端墙、筒体镁铬砖更明显，粗铜精炼加碱造渣阶段加入的碱性熔剂碳酸钠与酸性造渣阶段加入的石英砂反应生成低熔点相二硅酸钠，二硅酸钠在镁铬砖热端沿晶界侵蚀镁铬砖，渗入镁铬砖内部与镁铬砖中的铬尖晶石反应生成铬酸钠。由图 12 所示的 Na_2CrO_4 稳定区相图可知，精炼温度 1 200 ℃以上，氧化气氛(高 f_{O_2})，二硅酸钠(化学式可写为 $Na_2O{\cdot}2SiO_2$)与 Cr_2O_3(铬铁矿中)发生反应的稳定相为 Na_2CrO_4 熔体，镁铬砖中的 Cr^{3+}被氧化为 Cr^{6+}。Malflietde 等[6]的研究表明，高温下，此反应对于镁铬砖的侵蚀有很强的加剧作用。



(a) Reaction layer



(b) Infiitrated zone



(c) Similar original brick zone

图 11 风口部位用后镁铬砖反光显微镜照片

Fig. 11 Reflecting microscope photographs of the used magnesia chrome brick from the tuyere

表 4　图 6、图 8 和图 10 中各点的 SEM–EDS 分析结果

Table 4　SEM–EDS analysis results of each point in Fig. 6, Fig. 8 and Fig. 10　　*w*/%

Spots	C	O	Cu	Na	Mg	Si	Pt	Ca	Al	Cr	Fe	Pb	Sb
A		8.4	86.9				4.7						
B		38.0			36.2	21.0	4.7						
C	33.3	24.3	1.9	6.3	20.3	3.7	7.6	2.5					
D		33.9	4.6	19.2	6.1	27.0	5.0		4.1				
E		30.7			15.5		3.7		15.5	34.7			
F		35.9	1.4		36.0	21.7	5.0						
G		11.2	83.9				4.9						
H		32.2	11.6		51.1		5.1						
I			97.3				3.0						
J	3.0	28.4	4.7	19.3	7.5	23.7	2.8		0.4		1.1	0.5	5.2
K		28.0			12.7		1.1		4.3	44.7	9.3		
L		36.9			59.3		3.8						
M		25.3	6.6		11.1		3.1		1.9	52.1			
N	5.3	2.7	88.6		0.4		3.0						
O		36.8		22.3	5.3	33.7	1.9						
P		28.7	9.9		52.6		4.1			3.4	1.2		
Q		8.1	87.3		0.6		4.0						
R		26.6	2.3		17.3		3.2		10.1	34.3	6.3		

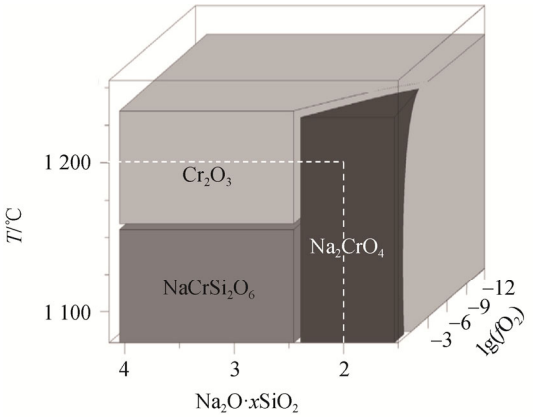


图 12　硅酸钠熔体–Cr_2O_3 形成相的稳定区域说明[6,33]

Fig. 12　Illustration of the stability domains of the phases formed when contacting Cr_2O_3 with sodium silicate melt [6,33]

2.5　损毁机理分析

回转式阳极炉用镁铬质耐火内衬因其复杂的服役环境而导致的周期性结构剥落是其损毁的重要原因。端墙镁铬砖处于阳极炉炉体两端，炉体转动产生的机械作用及熔体冲刷对镁铬砖的影响较小，镁铬砖不易发生结构剥落，其损坏程度最小。筒体镁铬砖处于炉膛内壁，受物料倾倒、炉体转动、熔体长期大面积冲刷等，其发生结构剥落的几率增大，损坏程度大于端墙镁铬砖。氧化还原风口镁铬砖的服役环境则更为复杂，粗铜阳极炉精炼氧化阶段需要从氧化还原风口鼓入大量空气(或氧气)使熔体中的铜被氧化为氧化亚铜，溶解在氧化亚铜熔体中对氧亲和力大于铜对氧亲和力的杂质被氧化，即氧化亚铜中的氧被杂质元素夺去，铜被置换出，在此过程中氧化还原风口镁铬砖要承受急速气流冲刷，高氧势作用下沿镁铬砖气孔渗入的铜也更易被氧化发生体积膨胀破坏镁铬砖的结构；还原阶段需要从氧化还原风口将重油等还原剂喷入炉内使得铜熔体中残留的氧化亚铜还原为铜，风口镁铬砖又要承受因还原剂喷吹产生的湍流、机械应力等。每个精炼周期均是如此，再加之炉体转动、熔体冲刷等导致氧化还原风口镁铬砖结构剥落频发，损坏最为严重。

当然，铜冶炼阳极炉镁铬砖的损毁不仅是因服役环境严苛造成周期性结构剥落的频繁发生，还在于阳极炉复杂的熔渣成分导致其对镁铬砖严重的化学侵蚀及渗透。粗铜精炼过程中特殊的造渣工艺，使得酸性造渣阶段加入的石英砂与碱性造渣阶段加入的碳酸钠反应生成二硅酸钠($Na_2O·2SiO_2$)。二硅酸钠熔点仅为 874 ℃，其在镁铬砖热端沿晶界侵蚀镁铬砖，高氧势作用下，其中的氧化钠与镁铬砖中的铬尖晶石发生反应：$4[Na_2O]_{slag}+2[Cr_2O_3]_{spinel}+3O_2 \leftrightarrows 4[Na_2CrO_4]_{slag}$[6]，破坏镁铬砖直接结合结构。此外，氧化气氛下氧能够减小铜和镁铬砖的接触角而导致铜的渗透[6]，渗透的过程中铜被氧化为了氧化亚铜。铜及氧化亚铜

的渗入会使其他熔融相在镁铬砖中渗透的更深[32]，使得镁铬砖的蚀损速度加快。端墙、筒体、氧化还原风口镁铬砖因在阳极炉所处部位服役环境的差异造成熔渣化学侵蚀渗透的严重程度及周期性结构剥落发生频率的高低共同导致 3 个部位镁铬砖蚀损程度的不同。

由用后镁铬砖物相组成及显微结构和以上分析可知，铜冶炼阳极炉镁铬耐火内衬的蚀损主要是由高氧势下碱渣作用使得晶间相铬尖晶石的溶解生成了铬酸钠及氧化亚铜的较深渗透造成的。为了延长阳极炉炉衬寿命，铜冶炼厂和耐火材料生产商应从以下方面采取措施：1) 建议铜冶炼厂提高粗铜精炼效果的同时应考虑采用对耐火材料蚀损影响较小的生产工艺，如在不影响精炼效果的前提下适当降低氧化阶段的氧势以减少铬酸钠的生成、减少碱性造渣剂碳酸钠的加入来延缓镁铬砖的损毁或探索加入新的造渣剂等；2) 建议耐火材料生产商进一步降低镁铬砖气孔率，提高其抗氧化亚铜渗透能力；3) 研制低铬或无铬耐火材料，降低或消除铜冶炼过程中 Cr^{3+}转变为 Cr^{6+}的风险。

3 结论

1) 端墙、筒体、氧化还原风口镁铬砖蚀损指数分别为：8.9%、21.6%、55.1%。

2) 端墙镁铬砖中的方镁石相与酸性造渣阶段加入的石英砂反应生成的镁橄榄石在镁铬砖热端形成致密层，阻碍铜液及熔渣渗透；炉体转动对端墙部位影响小，端墙镁铬砖的蚀损程度最小。

3) 筒体镁铬砖主要受铜及氧化亚铜的渗透侵蚀，铜及氧化亚铜在筒体镁铬砖中的渗透深度最深；加剧了镁铬砖的结构剥落，其蚀损程度明显大于端墙镁铬砖。

4) 氧化还原风口镁铬砖在氧化阶段经受的高氧势作用使其受氧化亚铜的侵蚀渗透深，造渣时加入的碱性熔剂碳酸钠对镁铬砖侵蚀的加剧作用也更明显：Na_2CO_3 分解产生的 Na_2O 与部分铬尖晶石反应生成 $Na_2Cr_2O_4$，部分晶间二次铬尖晶石溶解，直接结合结构被破坏；除受熔体冲刷外，湍流、高氧势及还原剂喷吹等复杂的服役环境导致氧化还原风口镁铬砖结构剥落频发，蚀损程度最大。

参考文献:

[1] PEREZ I, MORENO–VENTAS I, PARRA R, et al. Comparative analyses of the infiltration of Al–Cr–O and Mg–Cr–O refractories by molten phases in the copper–making process using the sessile drop technique[J]. Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio, 2020, 59(1): 15–24.

[2] MOSKALYK R R, ALFANTAZI A M. Review of copper pyrometallurgical practice: today and tomorrow[J]. Miner Eng, 2003, 16(10): 893–919.

[3] 和弦, 李勇, 张秀华, 等. 长寿热风炉用刚玉–莫来石耐火材料损毁机理[J]. 硅酸盐学报, 2019, 47(12): 1841–1846.
HE Xuan, LI Yong, ZHANG Xiuhua, et al. J Chin Ceram Soc, 2019, 47(12): 1841–1846.

[4] CHEN L, LI S, JONES P T, et al. Identification of magnesia-chromite refractory degradation mechanisms of secondary copper smelter linings[J]. J Eur Ceram Soc, 2016, 36(8): 2119–2132.

[5] 解华婧, 任耘, 肖国庆, 等. 莫来石–堇青石质匣钵的制备及侵蚀机理[J]. 硅酸盐学报, 2020, 48(6): 931–938.
XIE Huajing, REN Yun, XIAO Guoqing, et al. J Chin Ceram Soc, 2020, 48(6): 931–938.

[6] MALFLIET A, LOTFIAN S, SCHEUNIS L, et al. Degradation mechanisms and use of refractory linings in copper production processes: A critical review[J]. J Eur Ceram Soc, 2014, 34(3): 849–876.

[7] 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): 3882–3891.
QIAN Fan, DUAN Xueke, YANG Wengang, et al. Mater Rev (in Chinese), 2019, 33(23): 3882–3891.

[8] 李勇, 于仁红, 陈开献. 铜冶金用镁铬耐火材料[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2014.

[9] PETKOV V, JONES P T, BOYDENS E, et al. Chemical corrosion mechanisms of magnesia-chromite and chrome-free refractory bricks by copper metal and anode slag[J]. J Eur Ceram Soc, 2007, 27(6): 2433–2444.

[10] PEREZ I, MORENO–VENTAS I, PARRA R, et al. Comparative analysis of refractory wear in the copper–making process by a novel (industrial) dynamic test[J]. Ceram Inter, 2019, 45(2): 1535–1544.

[11] 云斯宁. ISA/Ausmelt 炉用镁铬耐火材料侵蚀机理的研究[D]. 西安建筑科技大学, 2003.
XUN Sining. The study of corrosion mechanism of magnesite-chrome refractory used in ISA/Ausmelt Furnace (in Chinese, dissertation). Xi'an University of architecture and technology, 2003.

[12] 陈肇友. 奥斯麦特铜熔炼炉用耐火材料与保护层形成问题[J]. 中国有色冶金. 2005(1): 27–44.
CHEN Zhaoyou. Nonferr Metall China (in Chinese), 2005(1): 27–44.

[13] 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): 2341–2345.
ZHAO Pengda, ZHAO Huizhong, GAO Hongjun, et al. Bull Chin Ceram Soc(in Chinese), 2018, 37(7): 2341–2345.

[14] QIN–MENG W, XUE–YI G, QING–HUA T. Copper smelting mechanism in oxygen bottom-blown furnace[J]. Transact Nonferr Met Soc China, 2017, 27(4): 946–953.

[15] XU L, CHEN M, WANG N, et al. Chemical wear mechanism of magnesia-chromite refractory for an oxygen bottomblown copper-smelting furnace: A post-mortem analysis[J]. Ceram Inter, 2020, 47(2): 2908–2915.

[16] 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): 74–76.
WANG Jibao, LIANG Yonghe, LI Yong, et al. J Refract(in Chinese), 2007(1): 74–76.

[17] 张原. 炼铜转炉用镁铬质耐火材料侵蚀机理的研究[D]. 郑州大学, 2014.

ZHANG Yuan. Study on Corrosion Mechanism of Magnesia Chrome Refractory Materials Used in Copper Convertor(in Chinese, dissertation). Zhenzhou University, 2014.

[18] 李勇, 石杰, 马文鹏, 等. 炼铜转炉用镁铬砖损毁机理的探讨[J]. 耐火材料, 1997(6): 332–333.
LI Yong, SHI Jie, MA Wenpeng, et al. J Refract (in Chinese), 1997(6): 332–333.

[19] 李正平. 炼铜转炉用耐火材料损毁机理研究[D]. 西安建筑科技大学, 2003.
LI Zhengping. The study of Corrosion Mechanism of refractory used in copper converter furnace(in Chinese, dissertation). Xi'an University of architecture and technology, 2003.

[20] 张原, 马娟, 付琪琪, 等. 铜转炉吹炼过程中 S 对镁铬耐火材料的影响[J]. 耐火材料, 2013, 47(增刊 2): 504–506, 511.
ZHANG Yuan, MA Juan, FU Qiqi, et al. J Refractorirs (in Chinese), 2013, 47(suppl 2): 504–506, 511.

[21] PEREZ I, MORENO–VENTAS I, RIOS G. Post–mortem study of magnesia-chromite refractory used in Peirce-Smith Converter for copper-making process, supported by thermochemical calculations[J]. Ceram Inter, 2018, 44(12): 13476–13486.

[22] CRITES M D, KARAKUS M, Schlesinger, et al. Interaction of chrome-free refractories with copper smelting and converting slags[J]. Canadian Metall Quart, 2000, 39: 129–134.

[23] 于仁红, 陈开献, 李勇, 等. 粗铜对镁铬砖的侵蚀[J]. 耐火材料. 2002(5): 259–261.
YU Renhong, CHEN Kaixian, LI Yong, et al. J Refract (in Chinese), 2002(5): 259–261.

[24] 邹兴, 于爽. 不同 SiO_2 含量的铜吹炼渣对镁铬砖的侵蚀[J]. 耐火材料. 2017, 51(6): 446–448.
ZOU Xing, YU Shuang. J Refract(in Chinese), 2017, 51(6): 446–448.

[25] PEREZ I, MORENO VENTAS I, RIOS G. Study of the refractory used in a submerged arc furnace in the copper-making industry[J]. Inter J Appl Ceram Technol, 2019, 17(2): 625–636.

[26] PEREZ I, MORENO–VENTAS I, Parra R, et al. Post-mortem study of magnesia-chromite refractory used in the gas area of a Submerged Arc Furnace for the copper-making process[J]. Boletín de la Sociedad Española De Cerám y Vidrio, 2019, 58(4): 178–188.

[27] GREGUREK D, SCHEMIDL J, REINHARTER K, et al. Copper anode furnace: chemical, mineralogical and thermo-chemical considerations of refractory wear mechanisms[J]. Metal Mater Soc, 2018.

[28] PEREZ I, MORENO–VENTAS I, RIOS G. Fundamentals of the refractory wear in an industrial anode furnace used in the copper–making process[J]. Ceram Inter, 2019, 45(8): 9788–9798.

[29] 贺晓红, 孙来胜. 铜冶金生产技术[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2017.

[30] 李明照, 许并社. 铜冶炼工艺[M]. 北京: 化学工业出版社, 2012.

[31] 魏振. 回转式阳极炉的发展变化[J]. 有色冶金设计与研究, 2016, 37(4): 20–23.
WEI Zhen. Non-ferr Metall Des Res(in Chinese), 2016, 37(4): 20–23.

[32] CHEN L, MALFLIET A, VLEUGELS J, et al. Degradation mechanisms of alumina-chromia refractories for secondary copper smelter linings[J]. Corros Sci, 2018, 136: 409–417.

[33] KHEDIM H, ABDELOUHAB S, PODOR R, et al. Kinetic and equilibrium factors affecting saturation of chromium oxide in soda-silicate melts[J]. J Non-Cryst Solids, 2011, 357(1): 31–42.