

## 高炉用炮泥研究进展

鞠茂奇<sup>1,2</sup>, 温立冬<sup>1</sup>, 聂建华<sup>1</sup>, 程水明<sup>2</sup>, 夏昌勇<sup>2</sup>, 梁永和<sup>1</sup>, 蔡曼菲<sup>1</sup>, 徐 超<sup>1,3</sup>

(1. 武汉科技大学, 省部共建耐火材料与冶金国家重点实验室, 武汉 430081; 2. 中冶武汉冶金建筑研究院有限公司, 武汉 430081; 3. 武钢耐火材料有限责任公司, 武汉 430082)

**摘 要:** 鉴于高炉大型化的趋势, 出铁口作为高炉工作环境最为恶劣的区域, 服役于此的出铁口用耐火材料——炮泥受到了广泛的关注。本文对高炉出铁口用炮泥主要性能, 包括其可塑性、抗侵蚀性以及烧结性能进行了介绍, 并对近些年来炮泥研究的相关文献进行了总结, 介绍了炮泥骨料、基质以及结合剂各部分的最新研究进展, 在此基础上对炮泥未来的发展方向进行了展望。

**关键词:** 炮泥; 可塑性; 抗侵蚀性; 结合剂

中图分类号: TQ175 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2023)03-0687-11

网络出版时间: 2023-02-08



## Development on Taphole Clay of Blast Furnace

JU Maoqi<sup>1,2</sup>, WEN Lidong<sup>1</sup>, NIE Jianhua<sup>1</sup>, CHENG Shuiming<sup>2</sup>, XIA Changyong<sup>2</sup>, LIANG Yonghe<sup>1</sup>, CAI Manfei<sup>1</sup>, XU Chao<sup>1,3</sup>

(1. Wuhan University of Science and Technology, The State Key Laboratory of Refractories and Metallurgy, Wuhan 430081, China;

2. Wuhan Research Institute of Metallurgy Construction Co., Ltd of MCC Group, Wuhan 430081, China; 3. Wugang REFRACTORY Co., Ltd., Wuhan 430081, China)

**Abstract:** In large-scale blast furnaces, the use of a proper refractory material for taphole as the most severe working area of blast furnaces has attracted much attention. This review introduced the main properties of taphole clay as a refractory material for blast furnace taphole, i.e., its plasticity, corrosion resistance and sintering properties, and summarized recent relevant work on taphole clay for aggregate, matrix and binder. In addition, the future development of taphole clay was also prospected.

**Keywords:** taphole clay; plasticity; corrosion resistance; binder

据统计, 2015 年中国拥有高炉 1 500 余座, 而至 2021 年, 高炉数量减少了三分之一, 总高炉数不到 1 000 座, 根据国家统计局数据, 其生铁年产量却从 2015 年的  $6.91 \times 10^8$  t 激增至 2021 年的  $8.69 \times 10^8$  t。在高炉数量减少的大趋势下, 总产量却节节攀升, 这是受中国高炉大型化趋势的影响, 平均炉容从 2015 年的 770 m<sup>3</sup> 提升到了 2019 年的 1 100 m<sup>3</sup>, 但与西欧(平均炉容 2 063 m<sup>3</sup>)和日本(平均炉容 4 157 m<sup>3</sup>)的差距依旧十分明显<sup>[1]</sup>。但根据统计(图 1), 中国依旧存在大量的 1 000 m<sup>3</sup> 以下的小型高

炉<sup>[2]</sup>。因此, 高炉大型化的趋势在近几年甚至近 10 年都将继续延续。

高炉大型化对于铁水质地的提高以及能源消耗的降低均有所益处, 但大型高炉对于生产条件变化异常敏感, 而出铁口作为高炉生产条件是最为恶劣的区域之一, 对于该区域的耐火材料——无水炮泥的功能性、环保性、稳定性以及适应性要求提出了更高要求<sup>[3]</sup>。因此, 为了满足高炉大型化趋势的要求, 对炮泥的研究、改进势在必行。

收稿日期: 2022-07-19。 修订日期: 2022-08-05。

第一作者: 鞠茂奇(1995—), 男, 博士。

通信作者: 聂建华(1974—), 男, 博士, 副教授。

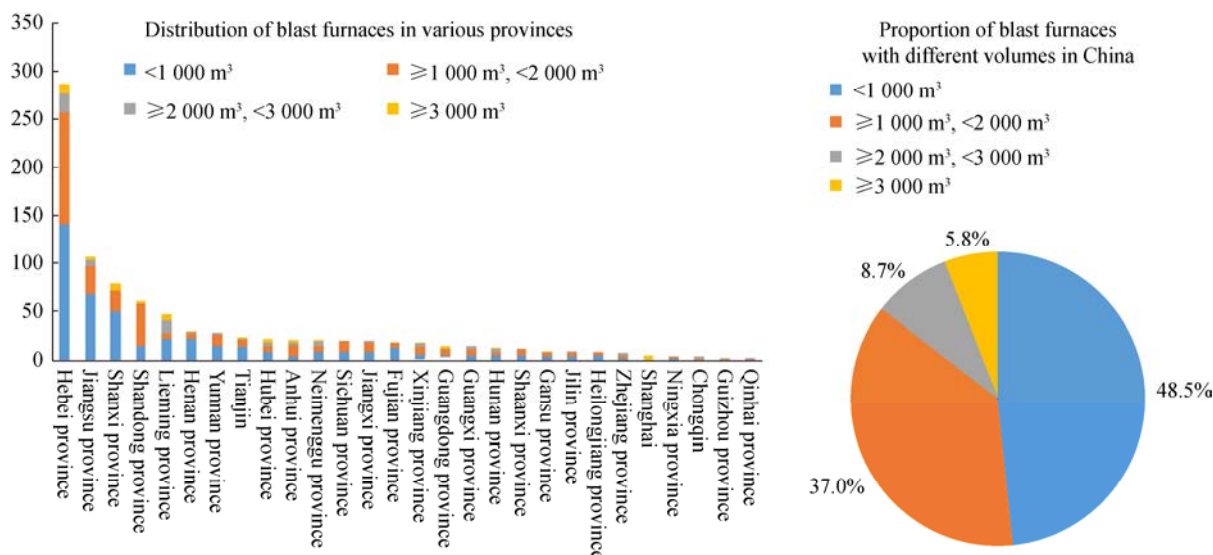
Received date: 2022-07-19. Revised date: 2022-08-05.

First author: JU Maoqi (1995—), male, Ph.D.

E-mail: mcc\_maoqiju@126.com

Correspondent author: NIE Jianhua (1974—), male, Ph.D., Associate Professor.

E-mail: niejianhua@wust.edu.cn

图1 各省市地区高炉分布情况<sup>[2]</sup>Fig. 1 Blast furnace distribution by cities and provinces<sup>[2]</sup>

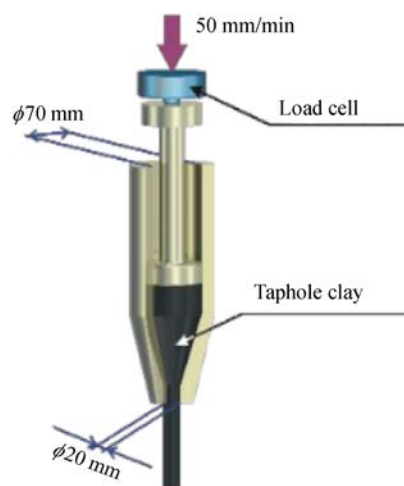
## 1 炮泥性能要求

### 1.1 可塑性

可塑性是工业上高炉用炮泥的常用术语,用来描述炮泥的流变性能,其决定了将炮泥注入出铁口所需的挤压应力,通常被称作马夏值。图2为马夏值测试过程的示意图<sup>[4]</sup>。由图2可见,炮泥可塑性好坏会直接影响炮泥在出铁口内的状态,若可塑性差,即马夏值过高,炮泥则会产生的断层或是不密实,易出现渗铁或是断漏现象,造成开口慢甚至困难,从而间接影响高炉运行的效率;若可塑性过好,即马夏值过低,则炮泥的形变容易,在实际填充出铁口时的打泥压力降低,炮泥易被冲刷,出铁口内侧易被侵蚀形成喇叭状冲蚀区域<sup>[5]</sup>。不同容积高炉由于结构上及炉况的区别,马夏值通常有所区别,整体趋势是高炉炉容越大,所用炮泥马夏值越大:1 000 m<sup>3</sup> 以下的小型高炉所用炮泥马夏值在 0.3~0.6 MPa; 1 000~3 000 m<sup>3</sup> 的中型高炉所用炮泥马夏值范围则为 0.6~0.9 MPa; 3 000 m<sup>3</sup> 及以上的大型或特大型高炉所用炮泥马夏值在 1.0 MPa 左右,其最大值不超过 1.5 MPa。

图3为炉缸容纳炮泥空间示意图。由图3可见,泥包是存在于出铁口内侧死料柱和回旋区,炮泥的可塑性又直接影响了高炉炉前泥包的形成,泥包的存在可避免出铁口处碳砖与铁水/熔渣直接接触,因此,泥包必须要能承受铁水环流的冲击<sup>[6-7]</sup>。为保持或增加铁口泥包的长度,通常炮泥的挤入量为出铁口内部体积的2倍,如若炮泥的可塑性差,则难以

与周围旧炮泥固定并黏结形成整体;如若炮泥可塑性过好,则强度过低,在快速加热过程中以及铁水环流的冲击下,内部热应力与环流的剪切应力共同作用使其破碎为小块,质地轻的碎块会上浮至泥包上侧,无法保持泥包形态的完整<sup>[8]</sup>。因此,炮泥的可塑性对炮泥在出铁口处形成形态以及最终的使用效果有着决定性的影响;但炮泥可塑性受多种因素的综合影响,研究表明,炮泥的颗粒级配<sup>[9-10]</sup>、结合剂的种类及含量<sup>[11-12]</sup>、预处理温度及时间<sup>[13-15]</sup>等都对造成可塑性的波动。

图2 马夏值测试示意图<sup>[4]</sup>Fig. 2 Schematic diagram of marshal value<sup>[4]</sup>

### 1.2 抗侵蚀性能

在高炉运行过程中,炮泥所形成的炉前泥包需能抵挡高温渣铁的冲刷,使得炉底碳砖不直接接触

渣铁; 其次, 在出铁过程中, 炮泥需要能保持铁口通道的孔径受冲刷蚀损小且保持孔径大小均匀, 使得熔渣/铁水流出稳定, 流速无明显波动。若炮泥的抗熔渣/铁水侵蚀性能差, 可能造成出铁口孔径的突然扩张, 使得铁水流速猛增, 导致铁水漫上操作平台, 从而引发安全生产事故<sup>[16]</sup>。炮泥所受到的侵蚀主要可以分为以下 5 种。

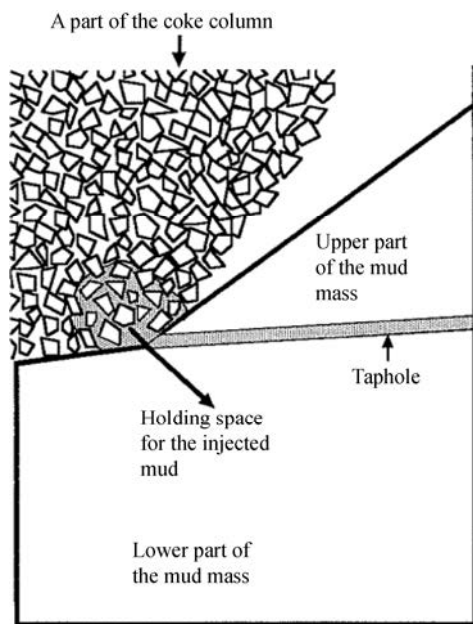


图 3 炉缸容纳炮泥空间示意图<sup>[6]</sup>

Fig. 3 Schematic drawing of the holding space for injected mud into the hearth<sup>[6]</sup>

1) 高温熔渣对炮泥的熔蚀: 高炉炼铁所产生的熔渣中主要成分为  $\text{CaO}$  和  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$  约为 1.0~1.2, 二者与炮泥在高温下反应形成钙长石相[见式(1)], 使得炮泥逐步向渣中熔解、损耗; 此外, 未被完全还原的  $\text{FeO}$  同样也会与炮泥中的  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$  系原料反应, 形成低熔点相[见式(2)]。以上述 2 种反应为主的侵蚀会造成炮泥逐步向铁水和熔渣中熔解, 使得炮泥发生熔蚀, 从而出现出铁过程中的扩孔等现象。

Yamamoto 等<sup>[17]</sup>研究表明, 增加炮泥基质中  $\text{SiC}$  的含量有利于提升抗熔渣熔蚀性能, 如图 4 所示。但由于  $\text{SiC}$  作为共价键化合物, 当基质中含量超过 10% (质量分数) 易形成连续相, 反而阻碍烧结, 降低炮泥的抗熔渣熔蚀性能。此外, 焦炭等高温下化学性质稳定的原料或是残碳率高的结合剂均可以有效减少炮泥的熔蚀<sup>[18-19]</sup>。

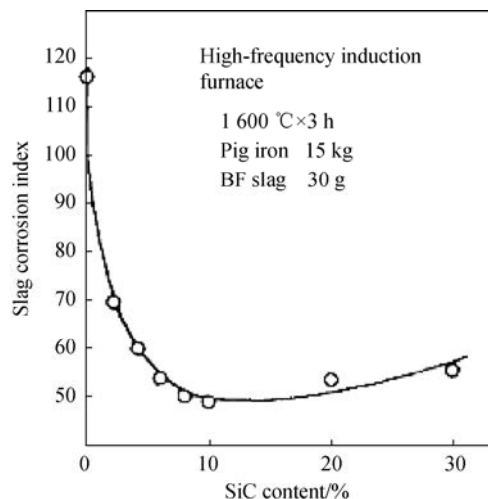
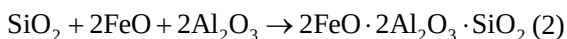
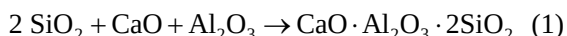


图 4 炮泥中  $\text{SiC}$  含量与侵蚀指数关系曲线<sup>[17]</sup>

Fig. 4 Relationship between  $\text{SiC}$  content and corrosion index of taphole clay<sup>[17]</sup>

2) 高温渣铁对炮泥骨料微凸起部位的“变形性”侵蚀: 这是由于高温渣铁不断冲刷, 导致骨料的凸起部位相较于其他部位长时间受到冲刷, 从而出现变形损伤的积累, 该类侵蚀的发生会造成出铁口通道表面出现骨料脱落留下的凹陷, 残余的铁水和熔渣会积留其中, 从而造成出铁口夹铁难开口以及加剧熔渣的熔蚀。

原料中的大颗粒焦炭是出现变形性侵蚀的主要对象<sup>[20]</sup>, 虽然焦炭由于其化学性质稳定, 能够改善熔渣对炮泥的熔蚀, 且有利于挥发分外逸和适配炮泥的开口性, 但其硬度较低且气孔率在 40% 以上, 在长时间铁水冲刷的作用下, 则出现“变形性”侵蚀。选用硬度大、高耐蚀性的耐火原料, 如棕刚玉、莫来石等取代焦炭可以减缓对骨料微凸起部位侵蚀; 此外, 控制骨料颗粒的球形度, 减少颗粒表面的微凸起部位数量, 同样有利于提升炮泥的抗“变形性”侵蚀。

3) 高温渣铁对炮泥基质部分“犁沟状”侵蚀: 该情况一般发生在基质部分烧结不完全阶段, 在出铁过程中, 高温熔渣和铁水会沿着烧结不紧密的颗粒-基质间隙进入炮泥内部, 基质由于其比表面积大, 更易于与熔渣反应, 便会形成类似犁沟状的侵蚀, 在出铁时裂纹中夹杂的熔渣在流体压力、剪切力以及热应力的共同作用下, 使基体产生片状剥离, 最终剥落。通过延长混碾时间<sup>[21]</sup>及稍微加大打泥压力、提升打泥温度<sup>[22]</sup>以到达提升炮泥密实程度可有效减少“犁沟状”侵蚀现象的出现。此外, 采用高残碳量的焦油沥青或是基质部分采取比骨料高一级别的原料可以有效防止过快出现“犁沟”<sup>[23-24]</sup>。

4) 高温渣铁对出铁口通道内部炮泥“黏附性”磨蚀：炮泥在高速流动的渣铁的持续冲刷下所产生的均匀的磨损均可归类为“黏附性”磨蚀，该类磨蚀的速率与炮泥的强度、致密度以及炮泥开口后通道内的形态有关。若炮泥抗“黏附性”磨蚀能力差，可能出现出铁口扩孔、铁水流速波动大，从而造成炉前喷溅等异常现象。通过炮泥在高温下原位生成的陶瓷结合组分提高其烧结强度和致密度可有效降低其磨蚀速率<sup>[25]</sup>。

5) 出铁口内部高温热应力聚集所导致的剥落：高炉出铁结束，需要用炮泥重新堵住铁口，此时由于内外温差过大：一方面会使新旧炮泥的接触部分产生巨大的热应力，可能使得炮泥出现圆弧形裂纹，从而产生剥落；另一方面，炮泥的工作环境存在较大的温度梯度，从而炮泥的体积膨胀并不一致，热应力也很容易产生，热应力的集聚就会形成微裂纹，微裂纹极易沿着裂纹扩大，出现剥落，甚至形成断铁口<sup>[26]</sup>。

鉴于此，研究人员通过向炮泥中添加黏土<sup>[27]</sup>或是蓝晶石等 3 类膨胀剂<sup>[28]</sup>以控制炮泥在不同温度段的体积稳定性，以达到减小内部热应力的目的，从而减少甚至避免因热应力聚集所导致的炮泥剥落。

### 1.3 烧结性能

炮泥的工作环境所处的温度区间广，因此，炮泥需要在较低温度段便烧结形成强度。但为了改善炮泥的透气性以及抗侵蚀性，通常在炮泥中加入一定量的酥松多孔的焦炭颗粒以及化学性质稳定的碳化物或氮化物，焦炭以及 SiC 或 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 等离子键化合物烧结性能都很差，其阻碍了炮泥烧结。此外，为使得炮泥具有良好的可塑性，结合剂的加入量通常大于 10%，因此其对原料形成“包覆隔离”，同样也不利于炮泥的烧结。炮泥中常通过固相烧结、反应烧结或液相烧结以改善其烧结性能。

固相烧结是利用原料自身的高活性或是固溶于

其他组分，形成缺陷从而提升烧结活性，炮泥中常见的钛白粉和活性微粉(如 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 微粉、SiO<sub>2</sub> 微粉等)；反应烧结则是通过原料在高温下的反应，原位形成新生矿相从而增强基体，如加入 Si 粉、Al 粉以及氮化硅铁等<sup>[29]</sup>，在高温下与焦炭反应从而形成碳化物提升炮泥的烧结性能；液相烧结则是利用高温下所形成的液相，加速各个组分之间的扩散反应，从而提升炮泥的烧结性能，常见的液相烧结助剂有铁红、硼砂等。在炮泥中添加烧结助剂的同时需要注意保证炮泥在相邻温度段的体积稳定性。由于炮泥所处的温度区间广，出铁口深处的炮泥与铁水直接接触，其环境温度在 1 400 ℃至 1 500 ℃，而出铁口中段炮泥所处的环境温度则下降至 700 ℃至 1 000 ℃，出铁口外侧炮泥所处环境温度便更低，由于所处不同的温度段，炮泥呈现的膨胀或是收缩会有明显区别。若在高温段炮泥与中温段炮泥的膨胀/收缩差异过大，伴随的内部热应力易造成断漏等铁前异常现象，从而影响高温性能甚至生产过程；再者，应避免过好的烧结使得炮泥强度过大，从而造成开口困难。通过向炮泥中添加黏土或是蓝晶石、红柱石等<sup>[27–28]</sup>是调控炮泥在不同温度段膨胀收缩的最为常见手段，使得炮泥在具备良好烧结性能的同时具有优良体积稳定性。因此，改善炮泥的烧结性能是炮泥研究人员的重要且困难的任务之一<sup>[30–31]</sup>。

## 2 炮泥研究现状

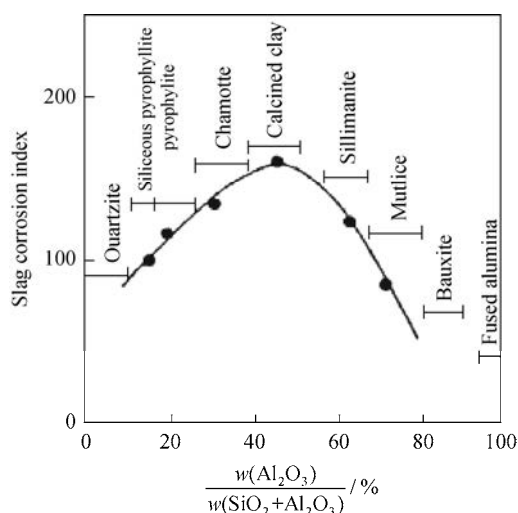
表 1 为国内各个钢厂炮泥的使用情况。由表 1 可知，目前中国大中型高炉用炮泥的品质及使用效果基本合格，但各不同钢厂间所用炮泥依旧存在着不小的差距，炮泥单耗甚至存在着数倍的差距<sup>[32]</sup>，虽然其与高炉所用的铁矿石品位以及现场操作有所关联，但仍反应出炮泥性能的不稳定，目前，对于炮泥使用现状的改进研究主要集中在原料以及结合剂方面。

表 1 中国部分钢厂高炉炮泥使用情况  
Table 1 Performance of taphole clay in domestic steel mill

| Steel mills                          | Volume of blast furnace/m <sup>3</sup> | Length of taphole/m | Pass rate of taphole/% | Unit consumption of taphole clay/(kg·t <sup>-1</sup> ) |
|--------------------------------------|----------------------------------------|---------------------|------------------------|--------------------------------------------------------|
| Baoshan Iron & Steel Co., Ltd.       | 4 063                                  | 3.40                | 98                     | 0.45                                                   |
| Wuhan Iron and Steel (Group) Company | 3 200                                  | 3.00                | 100                    | 0.68                                                   |
| Benxi Iron & Steel (Group) Co., Ltd. | 2 600                                  | 2.75                | 90                     | 1.60                                                   |
| Ansteel Group Corporation            | 2 580                                  | 2.80                | 95                     | 0.60                                                   |
| Magang (Group) Holding Co., Ltd.     | 2 500                                  | 3.00                | 98                     | 0.75                                                   |
| Baogang United Steel                 | 2 200                                  | 2.60                | 100                    | 0.55                                                   |

## 2.1 骨料部分

骨料作为炮泥的组成部分,其主要是起到骨架以及支撑的作用,是影响炮泥高温性能以及稳定性的重要因素。目前炮泥应用最为广泛的是高铝质原料(包括高铝矾土、叶腊石等)以及固废材料颗粒,为保证透气度可能搭配少量焦炭颗粒。高铝质骨料如高铝矾土、棕刚玉等,其具有较好的抗侵蚀和耐冲刷性能,但成本较高,一般在  $3\,000\text{ m}^3$  甚至  $4\,000\text{ m}^3$  以上的高炉上应用。研究表明,骨料中  $\text{Al}_2\text{O}_3$  含量是影响炮泥抗侵蚀性能的重要因素。文献[17]研究了骨料中  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  比例与侵蚀指数的关系,如图 5 所示。由图 5 可见,当骨料中  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  比例为 1:1 时,侵蚀指数最大,而对于刚玉颗粒,侵蚀指数最小。此外,叶腊石由于其价格相对较低,具有熔点高、在高温下不收缩、化学性能稳定、可塑性良好等特性[33],目前被广泛用作炮泥的原料。夏新鹏等[34]研究表明,含叶腊石的高岭土具有更为完整的片状晶层解理,可以给予炮泥更为良好的可塑性,此外能有效的提升炮泥的烧结强度。



w is mass fraction.

图 5 炮泥骨料  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  比例与侵蚀指数关系曲线[17]

Fig. 5 Relationship between  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  ratio of aggregate and corrosion index[17]

在天然矿物外,以固废材料作为骨料成为炮泥发展的趋势之一,固废材料在炮泥中的应用主要为冶金回收渣以及用后耐火材料的再利用。冶金固废材料在经处理、破碎、筛选后,如钛铝酸钙这类  $\text{Al}_2\text{O}_3$  和  $\text{TiO}_2$  含量高的冶金渣,可以替代炮泥中骨料或颗粒部分,且冶金渣中的  $\text{TiO}_2$  在高温下能与原料中的氮化硅铁以及焦炭反应原位形成  $\text{Ti}(\text{C},\text{N})$ [35-37] (如图 6 所示),利用其高熔点且化学稳定性好的特点,

显著提升炮泥的使用性能,但冶金固废材料的成分波动较大,且其中杂质含量偏高,在应用过程中难以作为细粉添加,仅可用作骨料;粉煤灰或煤矸石等在炮泥中替代骨料使用的研究表明其应用的可行性[38],此外, Mazumder 等[39]从铝冶炼的副产品中提取碳粉加入炮泥当中并取得良好的效果。用后耐火材料  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC-C}$  质铁沟浇注料由于其成分与炮泥组成相近,因此,将用后铁沟料经处理后加入炮泥是其中一种回收方法[40],不仅达到了废旧耐火材料的二次利用,同时也降低了炮泥成本;其他如回收滑板或水口等废旧耐火材料也用于炮泥中替代成为骨料进行 2 次回收利用,二者具有显气孔率低的特点,能够减少炮泥生产过程中结合剂的加入量,但由于用后耐火材料中伴随有过多的假颗粒现象[41]及边棱角过多,其耐冲刷和抗侵蚀性能较差,所以仅可部分替代作为炮泥中的骨料使用,且多用于中小型高炉;此外,将废弃炮泥软化后重复利用也是目前炮泥生产企业的常见操作[42]。

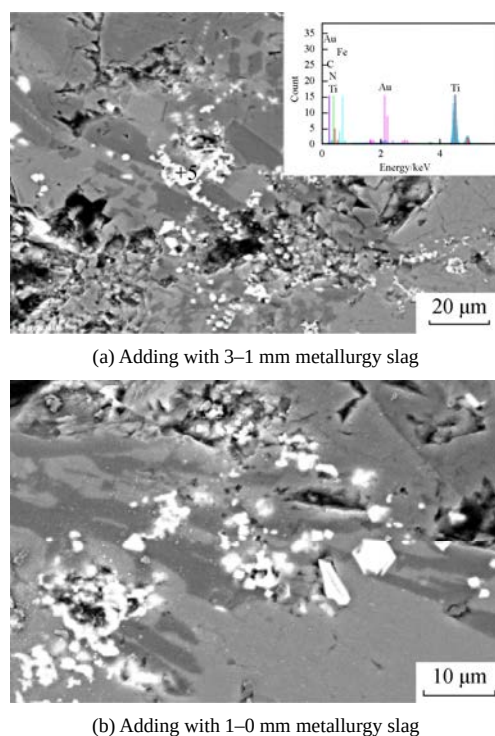


图 6 冶金渣中  $\text{TiO}_2$  在炮泥中原位形成  $\text{Ti}(\text{C},\text{N})$ [36]

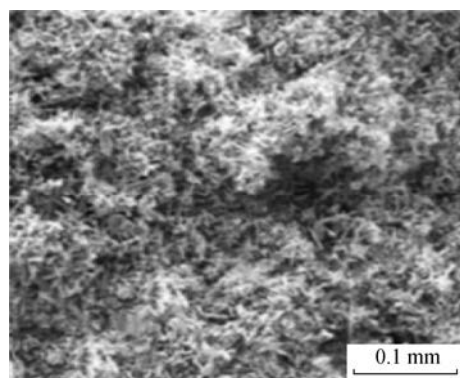
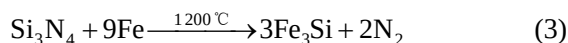
Fig. 6 In-situ  $\text{Ti}(\text{C},\text{N})$  formation from  $\text{TiO}_2$  among metallurgy slag in taphole clay[36]

## 2.2 基质部分

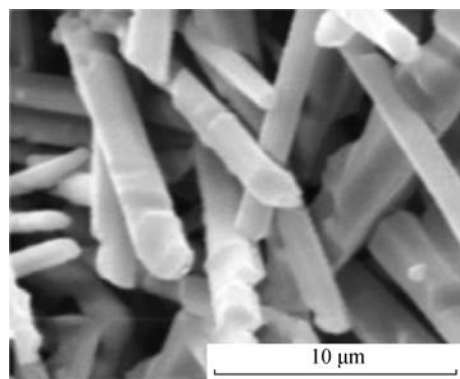
现阶段炮泥供货方式向统包供货改变,炮泥的单耗已经是衡量炮泥使用性能的重要指标,如何降低出铁频次和延长出铁时间成为炮泥现场使用的新要求。基质作为炮泥重要的组成部分,其组成能够

显著影响炮泥的性能,为了迎合市场的变化,原料基质部分的研究进一步精细化,基质部分的改善可以有效提升炮泥的致密化程度、力学性能以及抗渣铁侵蚀性能<sup>[43]</sup>。因此,在基质部分常见的碳化硅、黏土、高铝质材料等细粉外,研究人员对于合成原料、非氧化物、烧结剂、抗氧化剂等进行了研究并得以实际应用,其显著提升了炮泥在现场使用过程中的各项性能,使得出铁时间延长,出铁频次降低,满足各类容积的高炉出铁的需求。

Fe-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 作为炮泥中最为常见的非氧化物添加剂,其已经被广泛应用在不同容积大小的高炉用炮泥中<sup>[44–46]</sup>,根据不同高炉炉容大小、入炉矿石品位综合考量,其加入量在 6%~15% 区间内,一般情况下,炉容越大、矿石品位越低,其加入量越高。经酸洗去除金属相后的 Fe-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的主晶相为 β-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (如图 7 所示),其具有良好的抗侵蚀性能。Fe-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 在高温下所形成的 Fe<sub>3</sub>Si 液相[见(式 3)]能够促进炮泥烧结致密化反应,且与焦炭反应所生成的 SiC 晶须[见(式 4)]在一定程度上提升了炮泥的力学性能与抗侵蚀性能<sup>[47]</sup>,Fe-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的加入将炮泥的使用效果推向了一个新的高度。



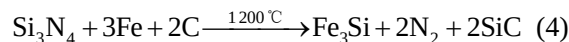
(a) Gagnified 30×



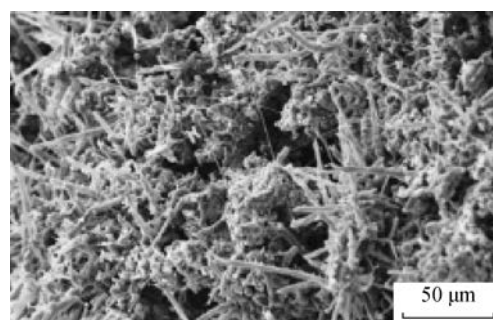
(b) Magnified 1 000×

图 7 氮化硅铁的显微形貌<sup>[47]</sup>

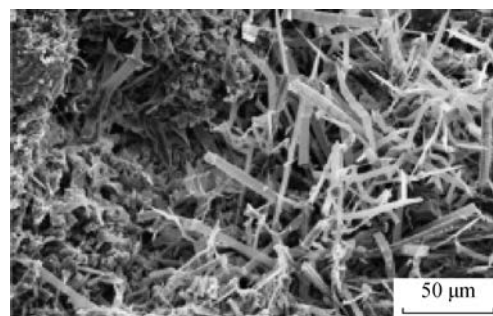
Fig. 7 Scanning microphotograph of ferro-silicon nitride<sup>[47]</sup>



合成原料如 Fe-Sialon-Ti(C,N) 加入到炮泥当中<sup>[48]</sup>,图 8 为加入 Fe-Sialon-Ti(C,N) 试样在不同温度烧结后的显微形貌。由图 8 可知,在加入合成原料后,其能在基质中形成大量短棒状的 Sialon 相,原位形成的 Sialon 物相能显著改善炮泥的致密化程度以及力学性能,且 Ti(C,N) 的存在也有利于炮泥抗侵蚀性能的提升。此外,王淇等<sup>[49]</sup>制备了 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiC 质复合粉体并将其加入炮泥当中,明显改善了炮泥的抗侵蚀性能。



(a) 1 500 °C

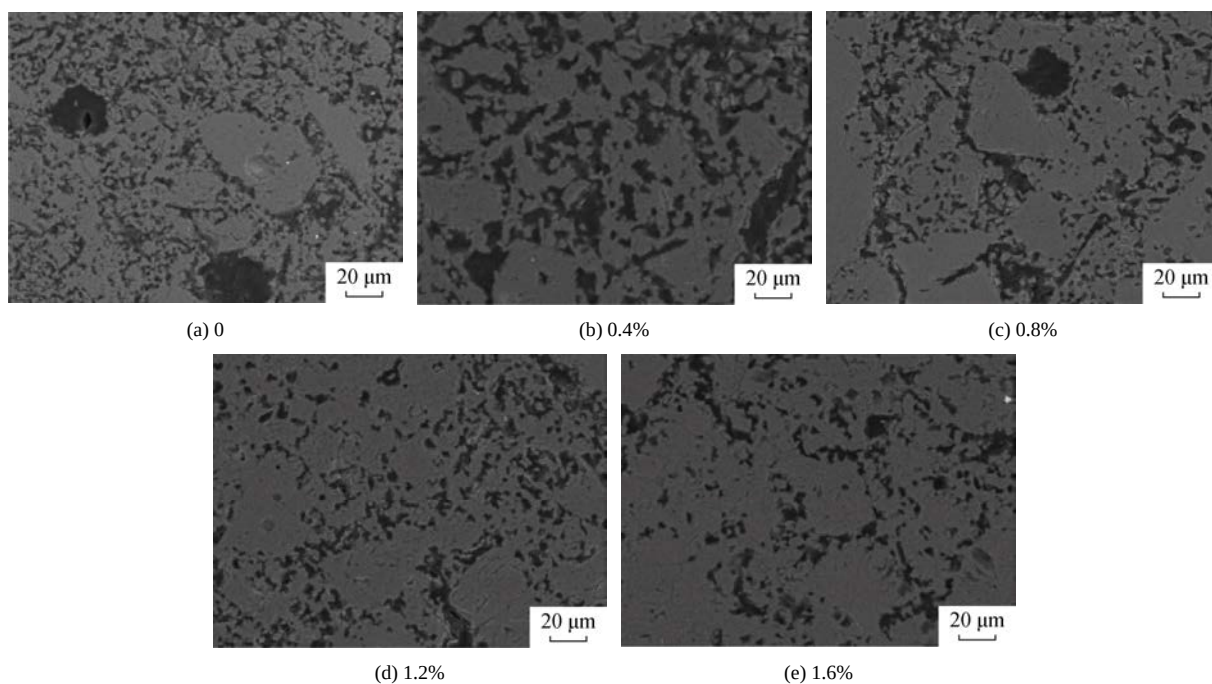
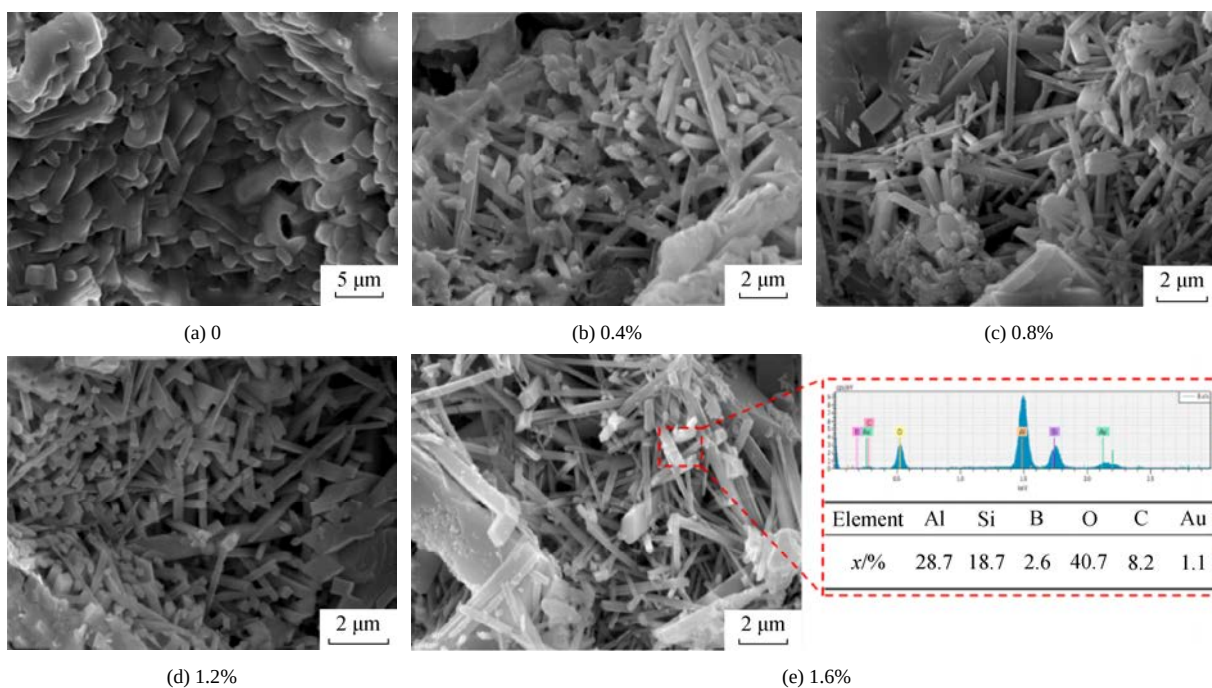


(b) 1 550 °C

图 8 加入 Fe-Sialon-Ti(C,N) 试样在不同温度烧结后的显微形貌<sup>[48]</sup>

Fig. 8 SEM pictures of samples with Fe-Sialon-Ti(C,N) additions sintered at different temperatures<sup>[48]</sup>

B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 作为典型的烧结助剂,由于其“间接液相烧结”的特性,在耐火材料中被广泛应用<sup>[50–51]</sup>。当 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 被添加进炮泥当中<sup>[52]</sup>,其在低温阶段便形成富硼液相。图 9 为不同 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 添加量对炮泥烧结致密化的影响。由图 9 可知,B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的加入显著的促进了炮泥基质部分烧结过程,使得炮泥中低温阶段便具有较好的力学性能;此外,B<sup>3+</sup>能够取代莫来石中 Si<sup>4+</sup> 的位置,在高温阶段进入到莫来石相当中,能有效促进原位形成莫来石长径比的增大,使得炮泥中莫来石的发育形貌更好,从最初的短柱状逐渐变化为针状形貌,形成更为稳固的相互交错的网络状结构(图 10),有利于炮泥的高温性能的增强。此外,有研究表明硼及其化合物均对炮泥的性能有所改善<sup>[53]</sup>。

图 9 不同  $B_2O_3$  添加量对炮泥烧结致密化的影响<sup>[52]</sup>Fig. 9 Densification of taphole clay with different  $B_2O_3$  additions<sup>[52]</sup>

x is mole fraction.

图 10 不同  $B_2O_3$  添加量对炮泥显微形貌的影响<sup>[52]</sup>Fig. 10 SEM pictures of taphole clay with different  $B_2O_3$  additions<sup>[52]</sup>

炮泥的工作环境是相对密闭的还原性环境, 但高炉的富氧操作以及在难开口时所介入烧氧开口等操作, 对于炮泥的抗氧化性存在一定要求。甘芳菲等<sup>[54]</sup>制备 SiC-C 复合抗氧化剂(见图 11), 一方面得益于 SiC-C 复合粉体的平均粒径小, 提升炮泥的致密化程度从而阻塞了气体进出通道, 能够显著提升

炮泥的抗氧化性; 另一方面石墨的片层化程度高, 相较于焦炭的多孔结构, 减少了高温下反应的比表面积。在同等条件下, 炮泥的氧化层厚度从约 14 mm 降低至了 10 mm 左右。此外, SiC-C 复合粉体中原位合成的 SiC 活性高, 具有更好的烧结性能, 因此也能提升炮泥的抗侵蚀性能。

图 11 SiC-C 复合粉体与普通 SiC/C 原料对比<sup>[54]</sup>Fig. 11 Comparison between SiC-C compounds and normal SiC/C<sup>[54]</sup>

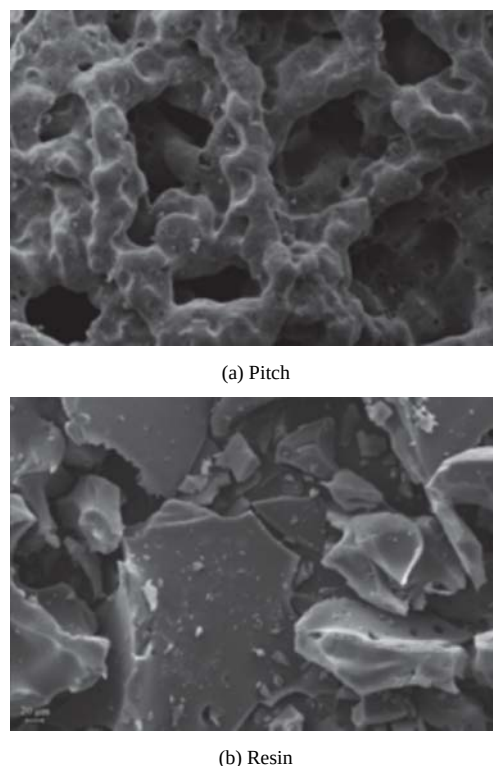
### 2.3 结合剂部分

煤焦油-沥青结合剂是最为常见的炮泥结合剂。焦油中含有多种黏合性能好的活性有机物，如甲酚等，而沥青作为高黏度、多类高分子有机物组成的混合液体，二者的结合利用使得炮泥在热处理后存在相互连接的碳网络结构，如图 12 所示。由图 12 可见，沥青高温碳化后所形成的三维网络状碳网络相较于树脂类结合剂碳化后的块状残碳形貌，具有更好的连接性能，使得炮泥在高温下的力学性能以及抗冲刷性能均有所提升<sup>[55-57]</sup>；其次，煤焦油-沥青具有较好的润滑性能，其能够提供炮泥良好的可塑性，保证了炮泥在铁口通道内的连贯性与密实性<sup>[58]</sup>；此外，结合剂中沥青的品种以及添加量对炮泥性能有明显影响<sup>[59-60]</sup>。

虽然煤焦油-沥青作为结合剂，其造价低廉，在生产中被广泛应用，但其中含有以苯并芘(BaP)为主的大量多环芳香烃(PAH)，在生产和使用的过程中不仅对炉前操作人员的身体健康造成伤害，而且易逸散到环境中造成污染。

在国家政策的引导下，中国钢铁向着绿色环保的方向发展，这对于钢铁冶金以及所配套的耐火材

料生产与使用过程中的原料的环保性提出更高的要求。传统无水炮泥所用煤焦油-沥青结合剂将逐步被更为环保的树脂结合剂或是树脂-焦油复合结合剂所取代<sup>[61]</sup>。树脂作为环保结合剂，其不仅没有有害物的排放与逸散，且其硬化速率快，可将压炮时间从使用煤焦油-沥青结合剂的 20 min 左右缩短至 5~7 min，这有利于保证稳定的铁口深度，显著提升了打泥效率<sup>[62]</sup>。日本新日铁所开发的树脂结合炮泥其显气孔率仅为 25%~32%，1 450℃ 高温抗折强度达到 3.2 MPa 以上，炮泥的单耗也有所降低，在 3 800 m<sup>3</sup> 高炉上使用取得了良好的效果<sup>[63]</sup>；德国瑞嘉集团所推出的改性树脂 CARBORES® F 在普通树脂的基础上进一步加强，其在高温下所形成的碳结构不同于普通树脂的玻璃碳结构，各向异性的碳化结构具有更好的韧性以及应力吸收的特性(如图 13 所示)，使得炮泥的热震稳定性以及抗氧化性得以提升。但树脂结合炮泥存在着储存期短、硬化时间难以控制、价格相对较高等问题，因此依旧需要进行不断的研究与改进。

图 12 沥青与树脂经 1 000 °C 碳化后的显微形貌<sup>[55]</sup>Fig. 12 Microstructure of pitch and resin after carbonation at 1 000 °C<sup>[55]</sup>

树脂-焦油结合剂是将普通焦油在经过一系列处理后，除去其中的轻油以及萘等有机挥发物，再配比一定量的树脂所制备，树脂-焦油结合剂兼具成

本相对较低、残碳量高、有害物质挥发少等二者的共同优点的复合结合剂<sup>[64]</sup>。成分中所含焦油提供润滑作用, 有利于炮泥的可塑性, 树脂则在碳化后形成连续碳网络, 提高炮泥的力学性能以及耐冲刷性能。因此, 树脂-焦油复合结合剂已成为炮泥结合剂研究的热门方向。

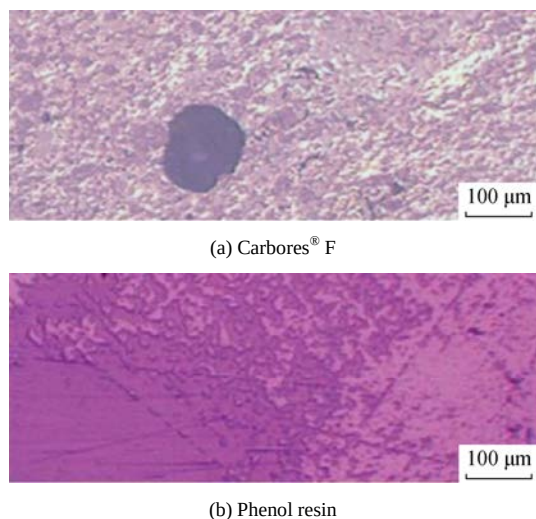


图 13 1000 °C 碳化后 CARBORES® F 和酚醛树脂的碳结构  
Fig. 13 Carbon structure of CARBORES® F and phenolic resins after carbonisation at 1000 °C

### 3 炮泥相关工艺与设备的改进

在炮泥原料、结合剂以及添加剂等方面的研究之外, 对于炮泥生产工艺的改进同样具有较高的研究价值, 如炮泥生产工艺的改进, 采用细粉预混再与骨料共混工艺, 如炮泥混炼温度的改进, 将混碾温度的适当提升利于炮泥结合剂加入量的降低, 如炮泥的储存等技术的进步<sup>[65]</sup>。同时, 炮泥打泥系统的进步同样值得关注, 现阶段关于泥炮机的改进方向着重于电气、自动一体化操作, 其能够有效降低劳动强度, 提升工作效率, 达到保护出铁口的效果<sup>[66]</sup>; 此外, 通过对泥炮机的恒温系统的改进, 使得炮泥在泥炮机内更好的进行预热等操作, 有利于炮泥在临场应用过程中可塑性的调整, 从而提升其使用效果<sup>[67]</sup>。

### 4 炮泥发展的展望

炮泥作为冶金工业中不可或缺的耐火材料, 其在高炉大型化的浪潮中也逐步向功能化的方向转型, 其不仅承担着封堵出铁口的作用, 同时要有保护出铁口及炉底附近碳砖的作用, 因此, 炮泥的研究也应紧跟时代脉搏, 在高炉大型化过程进一步发

展, 为钢铁工业提供性能优越的炮泥产品。结合炮泥的性能以及现阶段研究进展, 总结出了以下炮泥未来发展的展望:

1) 加强炮泥中 2 次回收耐火材料以及冶金固废材料的利用, 在降低炮泥成本的同时, 为用后耐火材料与冶金固废材料的再利用开辟一条新的道路;

2) 加强生产与实际情况相结合, 优化炮泥的颗粒级配, 明确不同添加剂的功能与作用, 针对不同容积高炉、所用原矿品位开发、调整、制备性能更为稳定且优越的炮泥产品;

3) 通过改善炮泥结合剂种类或是添加消烟剂以达到炮泥中 BaP 质量浓度小于 5‰, 开发新型实用环保的结合剂。响应国家政策号召, 在环保政策日益收紧的趋势下, 加快研发环保型炮泥结合剂是大势所趋。

#### 参考文献:

- [1] 唐勋海. 高炉用无水炮泥进行深入和细致的研究势在必行 [EB/OL]. [2020-12-15] <https://gc.mysteel.com/20/1215/09/0DAC5C0D051D3A2E.html>.
- [2] 张树坤. 粗钢产量今破十亿, 产业迎来新的变局 [EB/OL]. [2020-10-31] <https://www.fm086.com/Article/Article?id=265670&typeid=8>.
- [3] SUGIURE M, SHINOTAKE A, NAKASHIMA M, et al. Simultaneous measurements of temperature and iron-slag ration at taphole of blast furnace[J]. Int J Thermophys, 2014, 35(6/7): 1320-1329.
- [4] 曹喜营, 张三华, 石会营, 等. 耐火可塑料马夏值的测定[J]. 耐火材料, 2009, 43(6): 456-457.  
CAO Xiyang, ZHANG Sanhua, SHI Huiying, et al. Naihuo Cailiao (in Chinese), 2009, 43(6): 456-457.
- [5] MAEDA E, TERAYAMA S, IIDA M. Evaluation of the rheological properties of taphole materials and estimation of injection into a blast furnace[J]. J Tech Assoc Refract, 2007, 27(2): 119.
- [6] SHIBATA K, KIMURA Y, SHIMIZU M, et al. Dynamics of dead-man coke and hot metal flow in a blast furnace hearth[J]. ISIJ Int, 1990, 30(3): 208-215.
- [7] 徐国涛, 李怀远, 张红雷. 大型高炉环保型泥包捣打料的研究[J]. 钢铁研究, 2012, 40(3): 7-9, 27.  
XU Guotao, LI Huaiyuan, ZHANG Honglei. J Iron Steel Res (in Chinese), 2012, 40(3): 7-9, 27.
- [8] TSUCHIYA N, FUKUTAKE T, YAMAUCHI Y, et al. In-furnace conditions as prerequisites for proper use and design of mud to control blast furnace taphole length[J]. ISIJ Int, 1998, 38(2): 116-125.
- [9] ABRAMOWITZ H, GAFFNEY L J, ZIEGERT W L. Taphole mix properties and performance for the first year of operation on Inland's No.7 blast furnace[C]//Ironmaking Conference Proceedings, Warrendale, United States, 1986: 681-694.
- [10] 王庆贤. 高炉出铁口炮泥粒度构成对作业性和组织结构的影响[J]. 国外耐火材料, 1998, 23(6): 59-60.  
WANG Qingxian. Naihuo Cailiao Overseas (in Chinese), 1998, 23(6): 59-60.
- [11] KITAZAWA Y. Study of taphole clay design considering volumetric

- particle size distribution[C]/the 7th International Symposium on Refractories, Xi'an, China, 2016: 1–6.
- [12] OHTSUBO Y, FUJITAKE Y, KAWASAKI K, et al. Effect of the viscosity of tar on the hardening behavior of taphole clay[J]. Taikabutsu Overseas, 2002, 22(3): 278.
- [13] UENAKA T, SHIMOMURA K, KUWANO K, et al. Refractory technology for extending the life of blast furnaces[C]/Ironmaking Conference Proceedings, Warrendale, United States, 1986: 185–191.
- [14] KITAZAWA Y, IWASHITA K, KAYAMA T. Study on the time-dependent change in extrusion pressure taphole clay[J]. J Tech Assoc of Refract, 2009, 2(29): 138.
- [15] WELLS T J, NIGHTINGALE S A, SPINKS G M. The effect of temperature on the extrusion behavior of a polymer/ceramic refractory paste[J]. J Mater Sci, 2005, 40: 315–321.
- [16] TOIT J D, CROMARTY R D, GARBERS-CRAIG A M. Matte-taphole clay–refractory brick interaction in a PGM smelter[J]. J South Afr Inst of Min Met, 2016, 116(4): 339–342.
- [17] TETSUYA Y, YASUNOBU T.  $\text{Al}_2\text{O}_3$  mud to decrease blast furnace tapping frequency[J]. Iron Steel Eng, 1990, 67: 56–61.
- [18] 王凌云. 环保炮泥的研发[D]. 武汉: 武汉科技大学, 2017.  
Wang Lingyun. The Study of environment-friendly taphole clay(in Chinese dissertation), Wuhan: Wuhan University of Science and Technology, 2017.
- [19] MANEN B, KOLLI M, OUEDRAOGO E, et al. Experimental characterisation and numerical simulation of the thermomechanical damage behaviour of kaolinitic refractory materials[J]. J Aust Ceram Soc, 2019, 55: 555–565.
- [20] 刘学智, 吴延辉. 高炉出铁口用炮泥的损毁及延长出铁时间的探讨[J]. 耐火与石灰, 2013, 38(1): 3–6.  
LIU Xuezhi, WU Yanhui. Refract Lime(in Chinese), 2013, 38(1): 3–6.
- [21] 张正富, 范咏莲, 张金燕, 等. 搅拌时间对无水炮泥性能的影响[C]/第十四届晋、鲁、豫、冀、京、辽六省(市)金属(冶金)学会耐火材料学术交流会. 临汾, 2010: 38–40, 43.  
ZHANG Zhengfu, Fan Yonglian, Zhang Jinyan et al. The 14th Refractory Symposium of Metal (Metallurgy) Societies in Shanxi, Shandong, Henan, Hebei, Beijing and Liaoning, Linfen, 2010: 38–40, 43.
- [22] 邓攀. 恒温泥炮在中小型高炉数字化应用[C]/第十六届全国大高炉炼铁学术年会, 柳州, 2015: 1044–1048.  
DENG Pan. The 16th Annual Conference on Blast Furnace Ironmaking, Liuzhou, 2015: 1044–1048.
- [23] 王旺. 煤沥青炮泥结合剂的制备与表征[D]. 西安: 陕西师范大学, 2017.  
WANG Wang. Preparation and characterization of tap-hole clay mortar binder(in Chinese, dissertation). Xi'an: Shaanxi Normal University, 2017.
- [24] WANG F, CHEN P, LI X, et al. Effect of colloidal silica on the hydration behavior of calcium aluminate cement[J]. Mater, 2018, 11(10): 1849–1863.
- [25] GUPTA A D, BANERJEE K P, BHARATH P R, et al. Properties and performance of a mud gun mass (tap hole clay) with respect to the stable application of the product in blast furnaces[J]. InterceramInt Ceram Rev, 2014, 63: 307–311.
- [26] 任海成. 大型高炉用环保炮泥性能研究[D]. 洛阳: 中钢集团洛阳耐火研究院, 2019.  
REN Haicheng. Study on performance of environmental-friendly tap-hole clay for large-scale blast furnace(in Chinese, dissertation). Luoyang: Sinosteel Luoyang Refractories Research Institute, 2019.
- [27] 张雯文, 徐香汝, 徐春桥, 等. 粘土和蓝晶石对炮泥性能的影响[J]. 首钢科技, 2009(4): 19–22.  
ZHANG Wenwen, XU Xiangru, XU Chunqiao, et al. Shou-gang Sci Tech (in Chinese), 2009, (4): 19–22.
- [28] 张自力, 李耀普, 李晓锋. 三石在炮泥中的应用[C]/2013年全国三石研发、生产、应用技术交流会, 邢台, 2013: 29–32.  
ZHANG Zili, LI Yaopu, LI Xiaofeng. 2013 National Symposium of andalusite/kyanite/pyrophyllite in Production and Application Technology, Xingtai, 2013: 29–32.
- [29] 张洋. 晶体硅切割粉料在钢铁冶炼过程中的利用研究[D]. 辽宁: 东北大学, 2017.  
ZHANG Yang. Research on application of crystalline silicon cutting powder in iron and steel smelting process (in Chinese, dissertation). Shenyang: Northeastern University, 2017.
- [30] 张正富, 李洪会, 赵军, 等. 改善无水炮泥烧结性能的研究[C]/2011年全国不定形耐火材料学术会议, 上海, 2011: 216–219.  
ZHANG Zhengfu, LI Honghui, ZHAO Jun, et al. 2011 Annual Conference on Unshaped Refractory, Shanghai, 2011: 216–219.
- [31] 徐国涛, 刘黎, 鲁婷, 等. 高炉炮泥中氮化物的组成与结构分析[J]. 钢铁研究, 2013, 41(6): 24–26.  
XU Guotao, LIU Li, LU Ting, et al. J Iron Steel Res(in Chinese), 2013, 41(6): 24–26.
- [32] 游志刚. 钢铁冶金用耐火材料[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2014: 6.
- [33] 张巍. 叶蜡石性能研究进展[J]. 金属矿山, 2017, (8): 1–11.  
ZHANG Wei. J Metal Mines (in Chinese), 2017, (8): 1–11.
- [34] 夏欣鹏, 甘菲芳, 唐莉. 高岭土性能研究及其对炮泥性能的影响[J]. 耐火材料, 2011, 45(3): 206–208.  
XIA Xinpeng, GAN Feifang, TANG Li. Naihuo Cailiao (in Chinese), 2011, 45(3): 206–208.
- [35] GUO M, LIANG Y, CAI M, et al. Improved slag resistance of taphole clay due to in situ formation of TiCN from ferrotitanium slag[J]. Ceram Int, 2021, 47(16): 23630–23636.
- [36] JU M, CAI M, LIANG Y, et al. Application of calcium aluminotitanate to taphole clay[J]. J Iron Steel Res Int, 2021, 29: 1089–1100.
- [37] 郭梦真, 梁永和, 聂建华, 等. 钛铁渣制备含TiCN复合材料及其反应动力学[J]. 耐火材料, 2022, 56(2): 131–136.  
GUO Mengzhen, LIANG Yonghe, NIE Jianhua, et al. Naihuo Cailiao (in Chinese), 2022, 56(2): 131–136.
- [38] 张丽娜. 煤矸石转相制备 $\text{Al}_2\text{O}_3$ -SiC-C复相材料及在炮泥耐火材料中的应用研究[D]. 北京: 中国地质大学(北京), 2017.  
ZHANG Lina. Preparation of  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -SiC-C composite materials from coal gangue and its application in taphole clay refractory materials(in Chinese, dissertation). Beijing: China University of Geosciences, 2017.
- [39] MAZUMDER B, MISHRA BK, RANIDEVI S, Preparation of blast furnace tap hole mass from spent pot liner—A waste material from aluminum smelter plant[J]. Asian J Microbiol, Biotechnol Environ Sci, 2010, 12(3): 565–569.
- [40] 刘景林. 废旧耐火材料的二次利用[J]. 耐火与石灰, 2008(4): 32–35.  
LIU Jinglin. Refract Lime (in Chinese), 2008(4): 32–35.
- [41] 张国栋, 游杰刚, 陈树江, 等. 钢包渣线用后镁碳砖的回收再利用研究[J]. 耐火材料, 2010, 44(6): 447–449.  
ZHANG Guodong, YOU Zhigang, CHEN Shuijiang, et al. Naihuo Cailiao (in Chinese), 2010, 44(6): 447–449.
- [42] 鞍山冶金集团冶炼产业有限公司. 一种废弃无水炮泥加热软化装置: CN 202122258505.6[P]. 2022–04–05.
- [43] 朱厚亮, 王朋飞, 杨利朋, 等. 一种复合物细粉在环保无水炮泥中的利用研究[J]. 硅酸盐通报, 2019, 38(3): 925–928.

- ZHU Houliang, WANG Pengfei, YANG Liming, et al. Bull Chin Ceram Soc (in Chinese), 2019, 38(3): 925–928.
- [44] 陈博. 铁-氮化物系耐高温材料制备及在炮泥中应用的研究[D]. 北京: 中国地质大学(北京), 2010.
- CHEN Bo. Preparation of iron-nitride high temperature materials and its application in Taphole mix(in Chinese, dissertation). Beijing: China University of Geosciences, 2017.
- [45] 赵瑞, 张子英, 刘爱红. 氮化硅铁的性能、制备及其在耐火材料中的应用[J]. 耐火材料, 2015, 49(1): 72–76.
- ZHAO Rui, ZHANG Ziying, LIU Aihong. Naihao Cailiao (in Chinese), 2015, 49(1): 72–76.
- [46] QIN H, LI Y, LONG M, et al. Performance investigation of resin bonded ferro-silicon nitride-corundum refractories after creep at 1300 °C[J]. Ceram Int, 2017, 43(18): 16424–16429.
- [47] SHATOKHIN I M, ZIATDINOV M K, MANASHEVA E M. SHS ferrosilicon nitride NITRO-FESIL<sup>®</sup>TL as a new tap-hole clay refractory component for blast furnaces[J]. Refract Ind Ceram, 2014, 54(5): 345–349.
- [48] LIU X Y, FANG M H, LIU Y G, et al. Fe-Sialon-Ti(C,N) composites from carbothermal reduction-nitridation of low-priced minerals and their application in taphole clay refractories[J]. Ceram Int, 2014, 40(7): 9709–9714.
- [49] 王淇, 闵鑫, 房明浩, 等. 添加Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiC复相粉体对高炉用炮泥性能的影响研究[J]. 硅酸盐通报, 2018, 37(7): 2210–2213.
- WANG Qi, MIN Xin, FANG Minghao, et al. Bull Chin Ceram Soc (in Chinese), 2018, 37(7): 2210–2213.
- [50] GIOVANNELLI-MAIZO I D, LUZ A P, PANDOLFELLI V C. Advanced boron-containing refractory castables bonded with calcium-free binders[J]. CeramInt, 2019, 45(7): 8774–8782.
- [51] GIOVANNELLI-MAIZO I D, LUZ A P, PAGLIOSA C, et al. Boron sources as sintering additives for alumina-based refractory castables[J]. Ceram Int, 2017, 43(13): 10207–10216.
- [52] JU M Q, CAI M F, NIE J H, et al. Advanced Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiC-SiO<sub>2</sub>-C refractories with B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> addition[J]. Ceram Int, 2021, 47(20): 29525–29531.
- [53] 任海成, 王守业, 曹喜营, 等. 含硼添加物对Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiC-C质炮泥性能的影响[J]. 耐火材料, 2020, 54(1): 14–18.
- REN Haicheng, WANG Shouye, CAO Xiyang, et al. Naihao Cailiao (in Chinese), 2020, 54(1): 14–18.
- [54] 甘菲芳, 夏欣鹏, 王峰. SiC-C复合料在高炉炮泥中的应用研究[J]. 耐火材料, 2010, 44(3): 196–198.
- GAN Feifang, XIA Xinpeng, WANG Feng. Naihao Cailiao (in Chinese), 2010, 44(3): 196–198.
- [55] WANG L, YIN Y, QIU W, et al. Effects of pitch addition on the properties of environmental-friendly tap-hole clay[J]. J Ceram Soc Jpn, 2017, 125(1): 12–18.
- [56] CHENG Y, FANG C, SU J, et al. Carbonization behavior and mesophase conversion kinetics of coal tar pitch using a low temperature molten salt method[J]. J Ana Appl Pyrolysis, 2014, 109: 90–97.
- [57] 范咏莲, 张君博, 刘兴平, 等. 沥青软化点对炮泥性能的影响[J]. 耐火材料, 2010, 44(6): 450–451.
- FAN Yonglian, ZHANG Junbo, LIU Xingping, et al. Naihao Cailiao (in Chinese), 2010, 44(6): 450–451.
- [58] 王凌云, 梁永和, 聂建华, 等. 结合剂的加入量对环保炮泥性能的影响[J]. 陶瓷学报, 2017, 38(6): 894–897.
- WANG Linyun, LIANG Yonghe, NIE Jianhua, et al. J Ceram (in Chinese), 2017, 38(6): 894–897.
- [59] 梁向荣, 冯云康, 梁义冰. 沥青对高炉出铁口炮泥性能的影响[C]//第十四届晋、鲁、豫、冀、京、辽六省(市)金属(冶金)学会耐火材料学术交流会, 临汾, 2010: 21–22, 32.
- LIANG Xiangrong, FENG Yunkang, LIANG Yibing. The 14th Refractory Symposium of Metal (Metallurgy) Societies in Shanxi, Shandong, Henan, Hebei, Beijing and Liaoning (in Chinese), Linfen, China, 2010: 21–22, 32.
- [60] PEREZ M, GRANDA M, SANTAMARIA R. A thermoanalytical study of the co-pyrolysis of coal-tar pitch and petroleum pitch[J]. Fuel, 2004, 83(9): 1257–1265.
- [61] 王庆恒, 邱文冬, 金从进, 等. 结合剂含量对高炉用炮泥材料性能的影响[C]//第十五届全国不定形耐火材料学术会议, 柳州, 2019: 1–4.
- WANG Qinheng, QIU Wendong, JIN Congjin, et al. The 15<sup>th</sup> Annual Conference on Unshaped Refractory, Liuzhou, 2019: 1–4.
- [62] 田进城, 曹永国, 李东, 等. 新型环保树脂炮泥的研制与应用实践[C]//2017年全国高炉炼铁学术年会, 昆明, 2017: 806–809.
- TIAN Jincheng, CAO Yongguo, LI Dong, et al. 2017 National Annual Conference on Blast Furnace Ironmaking, Kunming, 2017: 806–809.
- [63] 刘鹏. 重钢5<sup>#</sup>高炉新型无水炮泥与塑性检测装置的开发[D]. 重庆: 重庆大学, 2005.
- LIU Peng. Development of new type waterless tap hole clay and plasticity detection device for No.5 blast furnace in Chongqing iron and steel Co. Ltd., (in Chinese, dissertation). Chongqing: Chongqing University, 2005.
- [64] 朱厚亮, 刘百宽, 许启明, 等. 环保型结合剂对高炉炮泥性能的影响[J]. 耐火材料, 2009, 43(4): 285–287.
- ZHU Houliang, LIU Baikuan, XU Qiming, et al. Naihao Cailiao (in Chinese), 2009, 43(4): 285–287.
- [65] 唐艳东, 马北越, 高陟. 高炉炮泥的研究进展[J]. 耐火材料, 2020, 54(5): 452–456.
- TANG Yandong, MA Beiyue, GAO Xi. Naihao Cailiao (in Chinese), 2020, 54(5): 452–456.
- [66] 余堰峰, 马莲莲. 高炉泥炮液压系统改造[J]. 科学技术创新, 2019(14): 153–154.
- YU Yanfeng, MA Lianlian. Sci Technol Innov (in Chinese), 2019(14): 153–154.
- [67] 宗立杏, 向以成, 南炯旒, 等. 高炉泥炮恒温装置系统的设计[J]. 冶金设备, 2018(4): 24–27.
- ZONG Lixing, XIANG Yicheng, NAN Jionglin, et al. Metall Equip (in Chinese), 2018(4): 24–27.