

武汉科技大学

硕士学位论文

炮泥塑性稳定性的改进的研究

姓名：谢威

申请学位级别：硕士

专业：材料工程

指导教师：聂建华

20120531

摘要

炮泥是高炉封堵铁口用不定形耐火材料。炮泥的塑性对铁口的开口堵口作业有重要影响，其值要求在一定的范围之内。工业生产的炮泥的塑性不稳定，各批次炮泥塑性差别较大，当前的解决方法是添加结合剂和干粉进行调节，在炮泥塑性处于一定范围后出料。这种方法不仅延长生产周期、生产成本，而且结合剂和干粉加入量对炮泥的使用性能有负面影响，不利于生产高质量的炮泥。

本文研究调整炮泥塑性的方法，力图提高炮泥塑性的稳定性。首先研究了焦油对炮泥性能的影响，以设计后续实验。

其次研究了添加高吸油树脂和高吸水树脂对炮泥的性能的影响。加入高吸油树脂，能够提高炮泥的塑性的稳定性。高吸水树脂也有类似的功能，但效果较差。

焦炭对炮泥塑性有重要影响，因此本文也研究了焦炭对炮泥塑性的影响。保持原来的颗粒级配不变，使用矾土代替焦炭后，炮泥塑性的稳定性有所提高，达到一定塑性所需的焦油加入量也减少了。同时也研究了(1-0)焦炭对炮泥的性能的影响，结果(1-0)焦炭对炮泥的塑性影响不大。

焦炭有提高炮泥透气性、开口性和增碳的作用。使用矾土代替焦炭后，需要用别的物质为炮泥提供透气性。因此本文最后研究了聚丙烯纤维对炮泥塑性的影响，加入聚丙烯纤维后炮泥的透气性显著提高。

关键字：无水炮泥；马夏值；塑性；稳定性

Abstract

Anhydrous tap-hole mix for blast furnaces is a kind of unshaped refractory used to plug the tap-hole of blast furnace. Its plasticity which needs to be in a proper range has great influence to the opening and plugging operation of taphole. The industrial production has big fluctuation in the plasticity of anhydrous tap-hole mix. The current solution which extends the production cycle and result in a higher production costs is to adjust the plastic by adding tar and powder at the end of grinding.

This paper studied the way to improve the stability of the plasticity of anhydrous tap-hole mix for blast furnaces. In order to design the later experiments, this paper studied the impact of the addition amount of coal tar on the performance of tap-hole mix at first.

Then the paper studied the impact of the addition of high oil absorption resin and aquasorb on the performance of tap-hole mix. And the addition of high oil absorption resin can improve the stability of the plasticity of tap-hole mix. The addition of aquasorb has the same result but less effective.

The coke has great impact on the plastic of tap-hole mix. So the paper studied the impact of the addition amount of coke on the performance of tap-hole mix too. Use bauxite instead of coke and maintain the granularity ratio may improve the stability of the plasticity of tap-hole mix and reduce the need of addition amount of coal tar. Use bauxite instead of coke and maintain the granularity ratio and change the addition amount of (1-0) coke have little effect on the plasticity of tap-hole mix.

The coke gives the anhydrous tap-hole mix for blast furnaces open nature and permeability. When it removed from the formula I need to find other matter to provide this. So the paper studied the impact of the addition amount of polypropylene fiber on the performance of tap-hole mix. And it can do the job.

Keywords: Anhydrous tap-hole mix for blast furnaces, Marshall Value, plasticity, stability

第一章 文献综述

前言

高炉炮泥是用来封堵出铁口的耐火材料，是保证炉前铁口操作顺利进行的关键耐火材料，它还具有稳定排放炉缸内部形成的熔融铁水和炉渣、延长出铁口深度、保护炉缸侧墙^[1, 2]的作用，而减轻出铁口周围的局部损毁是保证高炉寿命的主要手段之一^[3]。

炮泥应具有良好的操作性能。堵铁口时，炮泥需要有合适的塑性，泥炮才能顺利地将炮泥压入铁口通道，并使铁口充分装填，不产生疏松和空洞，使得堵口时无铁水混入，同时形成铁口泥包，并确保有足够的铁口深度。炮泥塑性的好坏直接影响着铁口深度的合格率和对炉缸耐火材料的保护。

影响炮泥塑性的有焦炭，沥青，焦油，粘土等的加入量，以及混碾时间。影响因素过多，使得炮泥的塑性变化规律较难掌握。工业生产中的各批次炮泥塑性波动较大。本文研究提高炮泥塑性的稳定性的可行性方法。

1.1 高炉铁口及炮泥简介

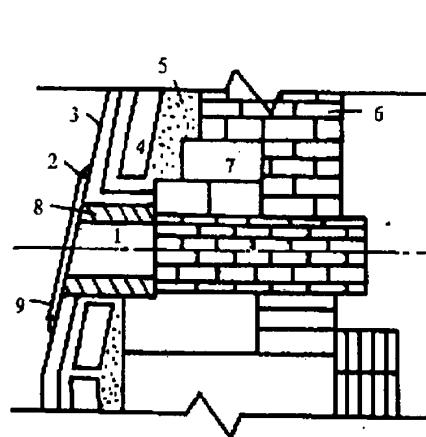
1.1.1 高炉铁口

高炉铁口是铁水流出的孔道，图 1.1 和图 1.2 为新铁口和生产中的铁口的构造。图 1.3 为高炉炉底炉缸剖面图。铁口区域环境恶劣，受到高温渣铁冲刷、开口机、泥炮振动以及焖炮作业时的机械作用的破坏，铁口通道内的异型砖开炉不久就被侵蚀掉，如果受损的铁口通道没能被及时补上或连续过浅，则会给铁口造成致命的损害。只有使用泥套来替代，泥套可以即破坏即补充，始终保持铁口通道的完好。

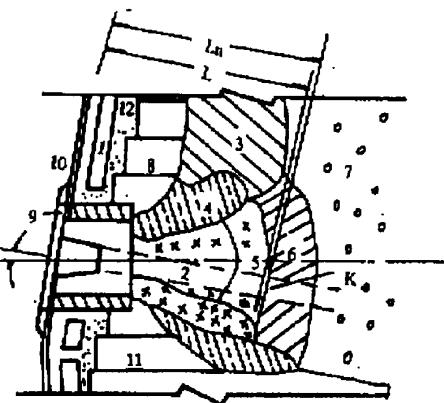
高炉的生产是连续性的，一经点燃，没有特殊情况就不会熄炉，从开炉到停炉的时间通常可达十年以上。炉身内一层一层加装焦炭、矿石、石灰石。焦炭在炉底混合热风后剧烈燃烧，使矿石熔化出铁水，焦炭的灰烬则与石灰石、铁矿石残渣形成炉渣。炽热的煤气从燃烧区上升并加热炉中添入的新炉料，再从炉顶的煤气管道导出。以前高炉一般同时设有出铁口和出渣口，现代大型高炉由于炉压较高而不设出渣口^[4]，铁水和炉渣全部通过铁口排出。出铁开始时铁口直径小，出铁量少于高炉生成的铁水和炉渣量，因而炉内的铁水和炉渣增多，液面升高。随着铁口被冲刷，直径逐渐增大，出铁量超过了炉内生产出的铁水和炉渣时，炉内的液面开始下降。在出铁的最后阶段，炉内的煤气从铁口中排出，此时应将铁口堵上。泥炮堵口一次所打入的炮泥总量因高炉的不同而异，大型高炉可达 200kg，铁口通道中炮泥约占 10%，其余 90% 用于形成前端泥包^[5]，接近炉内部分的堵口炮泥中会夹杂大量的焦炭。

在高炉的运行过程中，高温渣、铁水以及高压煤气射流频繁冲刷侵蚀铁口；堵铁口时，高压炮泥的冲击和泥炮的撞击及震动，使出铁口附近的衬砖极易破损，因此用以封堵及保

护出铁口的炮泥就显得尤为重要^[6]。特别是近年来高炉采用高压操作，其影响更大。



1. 铁口 2. 铁口框架 3. 炉壳
4. 冷却壁 5. 填料 6. 炉墙砖
7. 炭砖 8. 砖套 9. 保护板



1. 冷却壁 2. 铁口孔道 3. 炉墙渣皮
4. 旧泥包 5. 泥包被渣铁侵蚀的变化
6. 新堵泥 7. 焦炭块 8. 炉墙砖 9. 铁口泥套
10. 炉皮 11. 炉底砌砖 12. 填料

图 1.1 开炉生产前的铁口

Fig.1.1 Taphole before production

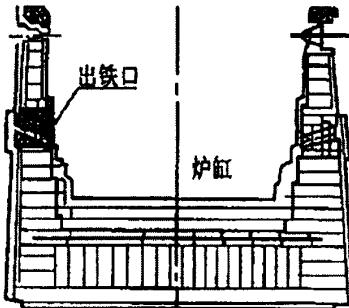


图 1.3 高炉炉底炉缸剖面图

Fig.1.3 Hearth section of blast furnace

图 1.2 生产中的铁口状况

Fig.1.1 Taphole after production

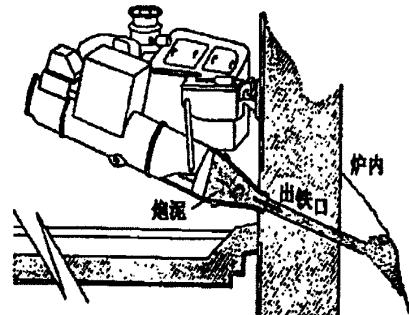


图 1.4 泥炮

Fig.1.4 Cannon for anhydrous mixes

1.1.2 开铁口机

开铁口机^[7]就是高炉出铁时打开出铁口的设备，开铁口机必须满足以下要求：开铁口时不得破坏泥套和泥包；能远距离操作，工作安全可靠；外形尺寸尽可能的小，打开出铁口后能很快撤离；开出的出铁口应为具有一定倾斜度、满足出铁要求的直线孔道。

开铁口机按其传动方式可分为电动、气动、液压和气液复合传动四种，按其动作原理可分为钻孔式和冲钻式两种。中小高炉使用的是电动钻孔式开口机，大中型高炉采用全气动、全液压、气液复合传动冲钻式开口机。为了保证炉前操作人员的安全，现代高炉打开铁口的操作都是机械、远距离进行的。

钻孔式开口机的特点是结构简单，制造安装方便，因而被小型高炉广泛采用。其主要缺点是钻出的铁口通道是弓形的。其整体结构强度和刚度均较差，不能适应无水高强度炮泥。

冲钻式开口机的特点是：具有钻、冲、吹扫功能；钻出的铁口通道接近于直线，可减少泥炮的推泥阻力，开铁口速度快，时间短，适用于无水炮泥；自动化程度高，大型高炉多采用这种开铁口机。

图 1.5 为宝钢 1 号高炉液压开口机的四个主要机构示意图。

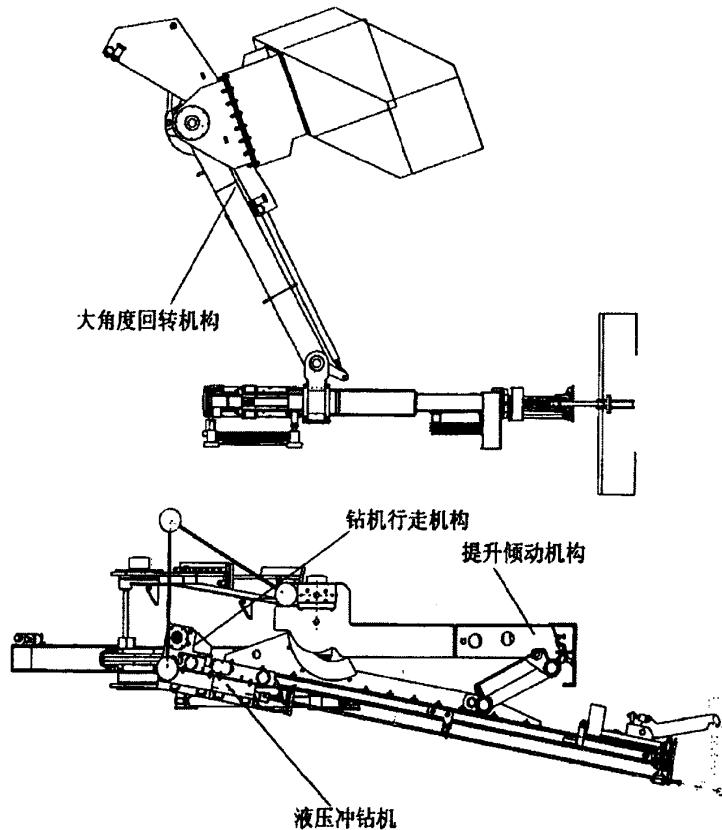


图 1.5 宝钢 1 号高炉开口机主体部分机构组成

Fig.1.5 Mechanism composition of the main part of fully hydraulic tap hole drilling machine of Baosteel no. 1 blast furnace

1.1.3 堵铁口泥炮

高炉出铁后，必须用耐火材料(炮泥)将铁口堵住，堵铁口的专用设备称为泥炮。图 1.4 为正在打泥的泥炮。泥炮的泥缸应具备足够的容量，能供给足够的泥量封堵铁口，填塞出铁口通道并修补铁口外墙，达到要求的铁口深度；泥炮活塞必须能提供足够的推力，不仅要能够克服全风条件下炉内压力，而且要克服堵铁口时炮泥的最大运动阻力，使炮泥均匀分布在炉缸内壁上；泥炮应能适应炉前多尘、多烟气和高温的恶劣环境；泥炮应有紧凑的结构，且能维修方便^[7]。

泥炮按驱动方式可分为汽动泥炮、电动泥炮和液压泥炮 3 种。汽动泥炮采用蒸汽驱动，由于泥缸容积小，活塞推力不足，已被淘汰。随着高炉容积的大型化和无水炮泥的使用，

要求泥炮的推力越来越大，电动泥炮已难以满足现代大型高炉的要求，只能用于中、小型常压高炉。现代大型高炉多采用液压泥炮。

液压泥炮具有以下优点：

- (1) 推力大，打泥密实，能适应高炉高压操作；
- (2) 压紧机构具有稳定的压紧力，使炮嘴与泥套始终压得很紧，不易漏泥；
- (3) 体积小，结构紧凑，传动平稳，工作稳定。

但是，液压泥炮对液压元件和液压油要求精度高，必须精心操作和维护，以避免液压油泄漏。

1.1.4 堵铁口炮泥

炮泥是高炉用来封堵铁口的不定形耐火材料。由于泥料是用泥炮挤入的，因此该种泥料被称之为炮泥。

早期炮泥属于简单廉价的产品，仅作为封堵铁口和稳定渣铁排放的耐火材料，其性能要求较低，不受重视。随着技术的发展，铁口工作环境日益严苛，对炮泥的要求也越来越高，炮泥已从单纯的消耗性耐火材料转向了功能性耐火材料^[8]。高炉不出铁时，炮泥填充在铁口内封堵铁口；高炉出铁时，铁口中心被钻开，渣铁熔液通过铁口孔道排出炉外，这时要求炮泥要耐冲刷，能够维持铁口孔径稳定，出铁均匀稳定，最后出净炉内的铁渣熔液。高炉出铁口要被反复打开和封堵上，炽热的铁、渣液流与炮泥发生物理和化学作用，使炮泥逐渐被损毁，如果炮泥质量不过关，就可能产生一系列的问题，恶化铁口状态，影响高炉的顺行，甚至可能造成人身安全事故。人们逐渐认识到了炮泥质量对高炉正常生产的重要性，对炮泥的研究也愈来愈多。80年代之前，我国高炉用出铁口炮泥主要为矾土质的有水炮泥，而80年代之后多采用 Al_2O_3 - SiC -C质的无水炮泥。另一方面，随着人们对环境保护认识的提高，环保法规日益严苛，炮泥的研究也开始注重对环保的要求。采用环境友好型结合剂生产的环保型炮泥污染小，能够满足出铁作业的需要，同时对环境与人危害小。

1.1.5 铁口的维护

铁口深度是铁口状态的一个重要指标，其大小是依据炉墙厚度而定的，正常的铁口深度应比铁口区域炉墙的厚度大 $1/3\sim 1/4$ ，要使泥包超出炉墙，这样才能保护铁口区域炉墙不受侵蚀破坏。

铁口出铁时，受到炉内炽热液态渣铁冲刷，高温煤气燃烧冲刷等影响，直接造成铁口泥包和铁口孔道损坏，经堵口打入新泥，损坏的泥包和孔道得到补充。炉前操作对铁口维护非常重要。铁口过浅，出铁时容易卡焦炭、跑大流，高炉被迫改常压放风，破坏炉内顺行；如果铁口长期过浅，或铁口孔道不正，容易发生铁口难堵，烧坏铁口区域，发生铁口爆炸等恶性事故。而铁口过深，会出现潮泥，喷溅，出铁不均匀或铁口难开，导致排不尽渣铁，影响炉况的顺行。

1.2 炮泥损毁机理

高炉炮泥的工作区域，铁口的环境极为恶劣，炮泥在其中的蚀损机理较为复杂。一般情况下，高炉堵铁口后，新旧炮泥的交界处含有渗进的渣层。出铁时，铁口通道受到高压铁水流的化学侵蚀和冲刷，出铁后一段时间后，渣液也会从铁口流出，熔渣中的 CaO 与炮泥中的 SiO_2 等形成低熔物，降低了渣、铁与炮泥的接触面(反应层)的强度，此反应层在熔渣、铁流的侵蚀、冲刷下蚀损，使得铁口孔道迅速扩大^[9]。

1.2.1 机械作用损毁

高炉铁口反复出铁和堵口，炮泥承受巨大的温度变化，同时由于铁口内外温度的不同，使炮泥烧结速率也不相等，在炮泥内产生热应力，出现微裂纹并逐渐扩大，若裂纹扩展至整个铁口截面，就会导致断铁口。炮泥在烧结过程中，水分和结合剂挥发，会留下大量的气孔。新旧炮泥的接触面上，也会由于烧结收缩产生缝隙。若熔融的渣铁溶液渗入，下次出铁时，在渣铁的强烈的冲刷下，可能使炮泥脱落损毁。

1.2.2 化学侵蚀损毁

出铁时，炮泥中的杂质与熔渣发生化学反应生成低熔物，如铁橄榄石 $2\text{FeO}\cdot\text{SiO}_2$ 的熔点只有 1200°C ，铁堇青石 $2\text{FeO}\cdot2\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$ 的熔点只有 1083°C ， $\text{MnO}\cdot\text{SiO}_2$ 的熔点为 1291°C ， $2\text{MnO}\cdot\text{SiO}_2$ 的熔点为 1345°C ， $2\text{MnO}_2\cdot2\text{Al}_2\text{O}_3\cdot5\text{SiO}_2$ 的熔点低于 1300°C 。这些低熔物会变成渣液而流失，导致铁口孔径急剧扩大，造成跑大流，影响出铁安全。不过由于炮泥中含有大量的碳质原料，很难被渣、铁侵蚀，因此，渣、铁侵蚀并不是炮泥损毁的主要原因。

1.2.3 出渣出铁方式的影响

以前高炉同时设有出铁口和出渣口，铁口工作负荷较轻。现代高炉多不设渣口，渣铁溶液全部由铁口排出，使得炮泥损毁加剧。

1.2.4 出铁次数的影响

高炉出铁次数少，铁口内的炮泥烧结完全，有利于铁口的维护。出铁次数多，出铁间隔时间短，铁口内的炮泥烧结不完全，结构强度低，抗渣铁化学侵蚀和机械冲刷性能变差。容易出现潮铁口，浅铁口，铁口不能见渣，甚至跑大流，只能放风或减风出铁，影响高炉的安全生产。追求长时间出铁、减少出铁次数是大型高炉的努力方向。

1.3 炮泥的生产

1.3.1 炮泥生产工艺流程

从炮泥的配比设计到生产，再到使用前的保存，每一过程对炮泥的质量都有影响。生产前要确定合理的配比，生产时要严格按照工艺操作规程进行，注意碾制时各种原料的加

料顺序。干混时间、湿碾时间要严格掌握，时间不能太短。同时控制混碾时的温度，炮泥马夏值达到一定值后出料挤泥，包装待用。生产的炮泥要妥善保存。

炮泥的生产工艺流程如图 1.6 所示。主要为：准确配料→干碾→加油碾压→性能控制→入库保存→维护→使用。

炮泥混碾时的温度一般为 55~65℃。先干碾 5~10min，然后加入结合剂后细粉碾泥，结合剂的加入量为配方规定的 98% 左右^[10]，剩余的 2% 作为调整。碾泥时间根据高炉炉容不同而不同，一般应碾泥 35~45min 后多点取样，测定马夏值，依照检测结果，添加焦油或干粉，需要继续碾制 10min 左右。每天生产第一批炮泥，碾泥机比较干，结合剂的添加量要多一点。结合剂添加量与气温也有一定的关系，夏季的添加量要适当减少，冬季的添加量要适当增加。

马夏值的检验方法：从碾泥机内 3~4 个点采集炮泥样，用手捏成直径 70mm 重 500g 的棒形，放入测量仪检测。若马夏值合格，进行出料准备；若马夏值偏高，补入微量的结合剂，充分混炼后检测马夏值；若马夏值偏低，按比例配入适量的干料，充分混炼后检测马夏值；只有当炮泥的马夏值符合标准规定的要求时，才能出料^[11]。要使用好炮泥，炮泥的马夏值控制很重要。马夏值增加过快，炉前开口困难，作业难度加大，影响出渣、铁作业。有研究^[12]表明：高炉日产量增加，出铁次数增加，炮泥的马夏值也增加，日产量>95000t 的高炉，炮泥马夏值在 0.65~0.72MPa，日出铁次数 12~14 次。

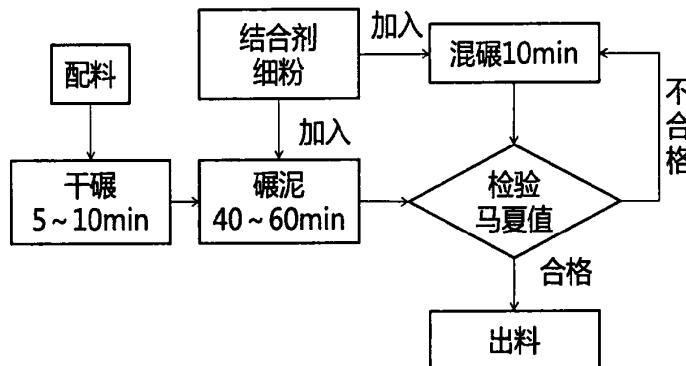


图 1.6 炮泥生产流程图

Fig. 1.6 The production flow chart of taphole clay

1.3.2 炮泥的原料及其性能

目前, 大型、超大型高炉用无水炮泥属于 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-SiC-C}$ 系统, 它是以 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系材料为基础, 用树脂或焦油作为结合剂, 并配以一种或多种抗侵蚀原料所组成的复合耐火材料。

1.3.2.1 骨料和粉料

炮泥骨料主要为氧化铝和氧化硅类耐火原料以及焦炭、云母等改性材料。这些材料组成炮泥的基质^[13]。

(1) 氧化铝^[14]

氧化铝 Al_2O_3 原料丰富, 价格低廉, 性能优良, 因而成为一种使用最广泛的氧化物耐火材料。关于氧化铝的研究已经十分成熟。

氧化铝呈白色, 熔点 2050°C , 有十多种同质异晶体, 其中 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 为最常见的 3 种。

$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 是低温形态的呈鳞片状的立方型晶体, 其真密度为 $3.42\sim 3.60\text{g/cm}^3$, 它在 1000°C 以上就开始转化为高温型 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 结晶。

$\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 实际上并不是氧化铝的一种变体, 而是一种含有碱金属或碱土金属的铝酸盐。当 Al_2O_3 熔体中 Na_2O 含量在 5% 或 K_2O 含量为 7% 左右时, 就可以完全转变为 $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$, 其化学式可写为: $\text{Na}_2\text{O}\cdot 11\sim 12\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{CaO}\cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$ 。这种晶体的特征呈聚片双晶发达的薄片状或板状。其真密度为 $3.30\sim 3.60\text{g/cm}^3$, 为六方晶体。当在水蒸汽中加热到 1300°C 或空气中 $1400\sim 1500^\circ\text{C}$ 时就开始分解, 到 1600°C 转化为 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 。

$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 是氧化铝各种变体中最稳定的, 它的稳定温度可直至熔点(2050°C), 密度为 $3.96\sim 4.01\text{g/cm}^3$, 为六方晶体, 相当于天然刚玉, 晶体形状呈柱状、粒状或板状。一般所指氧化铝的性质主要是指 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的性质。

按纯度和制备工艺不同, 氧化铝可分为工业氧化铝、高纯氧化铝、烧结氧化铝、电熔白刚玉、电熔致密刚玉、电熔棕刚玉等。

(2) 碳化硅^[4]

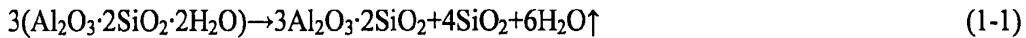
工业用碳化硅使用硅石、炭、木屑、工业盐等初始原料在电阻炉中加热至 2000~2500℃反应合成。反应产物为块状结晶聚合体，破碎后可制得不同粒度的碳化硅原料，优质 SiC 含量可达 99%。由于杂质(C、Fe、Al、Si 等)的存在，外观可呈黄、黑、绿、蓝等色，工业上俗称绿硅和黑硅，前者比后者含杂质低。

SiC 密度为 3.21g/cm^3 ，莫氏硬度为 9.2~9.6，无明显熔点，2600℃开始升华。SiC 的缺点是抗氧化性不佳，800℃开始氧化，1100℃氧化反应激烈，1500℃以上强烈氧化分解。但在还原气氛中可稳定至 2600℃。

SiC 具有耐高温、耐侵蚀、高强度、高温耐磨性(硬度值达 2500Kg/mm^2)，线膨胀系数小，热导率高等优点，同时也是一种抗氧化剂。

(4) 粘土^[15]

耐火粘土的耐火度高于 1580℃，这种粘土煅烧后的 Al_2O_3 含量在 22%~55%。耐火粘土的主要矿物相是高岭石($\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$)，主要化学组成是 Al_2O_3 和 SiO_2 ，杂质成分主要有碱、碱土、铁、钛等的氧化物以及一些有机物。这些杂质起助熔作用而降低原料的耐火度，尤其是 R_2O 含量越高，其耐火度越低。如果 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ 之比值越接近高岭石的理论值(Al_2O_3 32.50%， $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2=0.85$)，则表明此类粘土纯度越高、耐火度也越高。耐火粘土加热过程中，发生脱水、氧化、还原分解、化合、重结晶等一系列热变化，最后的平衡相为莫来石和方石英：



伴随着这些变化，体积发生收缩，始于 600~650℃，1000℃左右明显收缩，1350℃趋于停止收缩，这个过程的体积收缩约为 20%。

(5) 碳素材料

耐火材料所用的碳素材料主要有无烟煤、焦炭及石墨。焦炭有煤焦、煤沥青焦、石油沥青焦等。

焦炭气孔率高，导热导电性好，高的荷重变形温度和稳定的抗渣、抗热震性能，能形成还原气氛，保护碳化硅、碳化网络不被氧化，是炮泥的主要原料之一，炮泥要求焦炭灰分少，强度高，气孔率低，挥发分少，含硫量低。

(6) 微粉

微粉是粒度在 $0.1\sim 10\mu\text{m}$ 以下的粉末，代表性的有硅微粉(SiO_2)、铬微粉(Cr_2O_3)，氧化铝微粉(Al_2O_3)^[4]。

1.3.2.2 结合剂

国内外现用无水炮泥使用煤焦油，沥青，酚醛树脂，蒽油等有机物及其复合物作为结合剂。这类结合剂的特点是含碳较多，它们常温下能使颗粒状料粘结为整体，在高温下残炭形成碳骨架，仍起到结合作用。这些结合剂为炮泥提供必要的常温塑性，中高温强度，并为炮泥增碳。

以下是常用的几种结合剂的性能。

(1) 焦油^[16]

煤焦油是煤高温干馏的副产品，是一种具有刺激性臭味、黑色或黑褐色、油状液体，为芳香族化合物的混合物。煤干馏时的温度的不同，可以获得不同的焦油，450~600℃下干馏可以产得低温焦油；700~900℃下干馏可以产得中温焦油；1000℃下干馏可以产得高温焦油。中温焦油和高温焦油是低温焦油在二次分馏的产物，目前生产的煤焦油中，80%来自炼焦，20%来自煤气发生炉和土法炼焦。低温焦油和高温焦油的组成差别很大，具体见表 1.2。

表 1.2 高温焦油和低温焦油各组分的含量对比

Table 1.2 The comparison of content of each component of high temperature coal tar and low temperature coal tar

焦油种类	产率/%	相对密度 /g·cm ⁻³	水分/%	酚/%	萘/%	蒽/%
低温焦油	10.0	0.98	--	15.7	2.2	1.6~1.8
高温焦油	3.0	1.18~1.22	4~6	1.5~3.0	5~9	3~6

中低温煤焦油主要组分为脂肪烃、烯烃、酚属烃、环烷烃、碱类、芳香族和类树脂物，其中以脂肪烃、酚属烃为主、而芳香烃很少，酚属烃中以高级酚为主。

高温煤焦油主要为稠环芳香族化合物，具有酚和萘的特殊气味^[17]。

焦油结合剂在贮罐内的温度不宜太高，也不宜太低，以保证既不影响其性能，又能有较好的流动性，一般设定为 75—90℃。

(2) 葸油

葸油是煤焦油组分的一部分，通过蒸馏焦油提取 280~360℃的馏分：一葸油、二葸油的初馏点为 310℃，馏出 50% 时为 400℃。

(3) 沥青^[4]

沥青是芳香烃等有机物组成的复杂混合物，沥青具有不含水、不浸水、不渗水和残碳率高等优点，是物美价廉的结合剂。沥青分为煤焦油沥青和石油沥青两类。煤焦油沥青是煤焦油加工提取有用成分后所剩的残渣，其组分有 α 和 β 树脂、苯和喹啉等不溶物，广泛用作含碳耐火材料的结合剂。根据软化点的不同，煤焦油沥青可分为软沥青、中温沥青和高温沥青即硬沥青等，其软化点分别为 <60℃、60~80℃ 和 90~140℃。在含碳耐火材料中，中温沥青的应用比较多，其次是高温沥青。

沥青的黏结性能主要取决于 β -树脂的含量，含量越高，性能越好。残碳率大小随沥青中苯或甲苯不溶物含量的增多而增加。中温、高温、特种沥青的残碳率依次递增。

沥青的主要缺点是有害挥发物污染环境。

沥青的结合机理是：经过热分解，在被结合物料的颗粒间碳化形成颗粒之间的牢固碳结合。沥青的热分解过程为：在 90~450℃轻馏分分解、挥发，在 450℃~570℃范围内热缩合和热聚合，最后在 570~990℃聚合成焦，形成良好的网络结构，这种网络结构有利于提高制品强度和降低气孔率。

(4) 酚醛树脂

酚醛树脂是含碳耐火材料制品的优良结合剂，具有黏结力强，硬化温度低，结合强度高，碳化率高，有害杂质少等优点。酚醛树脂可分为热固型酚醛树脂(甲阶酚醛树脂)和热塑型酚醛树脂(酚醛清漆)两种。

酚醛树脂为一种外观呈棕色粘稠液体，密度为 $1.18\sim1.24\text{g/cm}^3$ ，黏度(25°C) $20\sim90\text{Pa}\cdot\text{s}$ ，不挥发物大于 75%，残碳率大于 45%，游离酚小于 10%。其黏度于成分和温度均有很大关系，因此，宜在常温下保存，以保持其性能稳定。酚醛树脂加热过程的变化可分为三个阶段：第一阶段 $40\sim260^\circ\text{C}$ ，挥发物逸出， 200°C 左右挥发速度最快；第二阶段 $260\sim460^\circ\text{C}$ ，热分解、聚合；第三阶段 $460\sim850^\circ\text{C}$ ，成焦。碳化过程的挥发物有 CO 、 CO_2 、 CH_4 、 H_2O 、 H_2 等。

1.3.3 炮泥的性能要求及其质量控制

1.3.3.1 高炉运行对炮泥的性能要求

炮泥是稳定出铁口、强化高炉冶炼操作、保证高炉安全生产的一种关键性泥料。生产实践证明，铁口炮泥质量直接影响到铁口状态的好坏，关系到作业的稳定和高炉产量的稳定上升。无水炮泥技术性能到目前为止还没有一个全行业的标准，生产实际中一般要求炮泥应具有以下性能：

(1) 良好的充填性和可塑性。便于操作，泥炮能顺利地将炮泥压入铁口通道，不产生疏松和孔洞，炮泥能充满铁口通道，使铁口充分装填，堵口时无铁水混入和形成铁口泥包，确保有足够的铁口深度。可塑性差的炮泥结构强度也差，经不起渣铁流的机械冲刷，引起跑大流的事故。

(2) 有较强的抗渣铁性能。具有较高的耐火度，能承受高温铁渣熔液的化学腐蚀；有较强的抵抗高温、高压铁渣熔液机械冲刷的能力。在出铁过程中铁口口径蚀损小且均匀，渣铁流稳定，流动速度无明显变化。

(3) 良好的烧结性能。能够迅速烧结并有烧结强度，充填后能和铁口内残留的炮泥充分密实粘结，并在短时间内烧结，无需闷炮，拔炮后铁水不会跟着流出来，炉前作业性能良好。

(4) 良好的体积稳定性。烧结中残余收缩要小，或有微膨胀，与旧炮泥良好结合，在铁口孔道中不产生裂缝，不会由于收缩渗漏铁水。

(5) 适当的显气孔率及良好的透气性。炮泥中的挥发份能均匀挥发，同时也能方便开孔机开口。

(6) 良好的开口性能。开孔机钻头能轻易钻孔，铁口一次打开，方便炉前作业。

(7) 环保。使用时不产生有害物质，保存过程性能不劣化。

(8) 抗氧化性。尽管炮泥是在还原性气氛下应用的，但在炮泥使用过程中，由于难开孔、潮泥等问题的存在，炉前经常进行烧氧开口、吹高压空气等现象，加上有时高炉富氧操作，实际上炮泥应该具备一定的抗氧化性能^[18]。

1.3.3.2 炮泥使用效果的评判标准

同一种炮泥用于不同的高炉时使用效果是不一样的；同一高炉的不同时期使用效果可能也不一致。因此，必须综合炮泥的性能及高炉铁口的环境^[19]，依据炮泥使用效果来评价炮泥的质量。总的来讲，炮泥的使用效果主要从以下几个方面判断：操作性能、铁口深度、铁口通道扩孔难易程度，出铁时间，吨铁泥耗。

无水炮泥的操作性能是指打泥的流畅程度和开口难易程度，是对炮泥最基本的要求。炮泥的堵口性能受堵口时的温度^[20]和炮泥马夏值的影响，其开口性能受其耐压强度和开口角度的影响^[21]。

铁口深度的大小标志着铁口对炉墙的保护程度，是衡量炮泥使用效果的重要标准。铁口过浅，炉墙受到侵蚀，影响高炉寿命；铁口过深，即增加了吨铁炮泥的单耗，又存在开口困难的隐患。铁口深度受炉况的影响比较大，出现波动时，应结合炉况和操作进行分析，不能盲目调整配方。

无水炮泥的抗渣铁冲刷侵蚀能力决定着铁口通道扩孔难易程度，抗冲刷侵蚀能力越强，扩孔就越困难，所以，研究者们经常拿扩孔难易程度作为判断无水炮泥的抗冲刷侵蚀能力。

出铁时间受炮泥抗渣性的影响，同时也受出铁间隔时间及高炉单位时间上料量的影响，应综合考虑。

吨铁泥耗即生产一吨铁所消耗的炮泥量。吨铁泥耗的降低标志着炮泥质量的好坏，是炮泥发展的方向之一^[22]。

1.3.3.3 原料对炮泥性能的影响

(1) 原料品质及加入量^[23]

耐火骨料用量一般为 60%~73%，起骨架作用，能显著影响其性能：

(1) 使用高纯，高铝骨料，可以提高炮泥的耐火度。

(2) 碳化硅用作骨料和添加剂可改善炮泥的抗熔渣侵蚀性，提高炮泥高温结构强度(抗冲刷能力)和热震稳定性，并能抑制其它原料的氧化^[15]。

(3) 使用 Si_3N_4 ^[24]可提高炮泥的抗侵蚀能力和抗冲刷性能。因其与 Al_2O_3 反应生成 $Si-Al-O-N$ 陶瓷相，能有效地抑制炮泥与熔渣反应生成低熔物。此外 Si_3N_4 还可以作为防氧化剂使用。

(4) 用 Si_3N_4 结合 SiC 替代 SiC ，可以提高炮泥的抗氧化性和高温下的化学稳定性，使用 $Fe-Si_3N_4$ 也有良好的作用。随着炉温增加，氮化硅或 $Fe-Si_3N_4$ 与基质反应产生碳化硅，并逸出气体，有利于提高炮泥强度，适当的增加排气孔道。

(5) 添加焦粉有三个作用^[15]：

①作为骨料，增强炮泥的显气孔率，改善炮泥的透气性，便于挥发份的释放、逸出，提高炮泥的开口性^[11]。

②提供碳素与焦油的残碳相结合，形成碳结合相，保证炮泥的最终强度。

③产生还原气氛，抑制其它原料的氧化。

焦粉的加入量为 20%~40%^[25]。

(6) 粘土在炮泥中可作为结合剂和润滑剂^[4]。

粘土的加入能改善炮泥的粘结性能和塑性，对炮泥的强度及线变化也有显著的影响。随着粘土加入量的增加，炮泥的烧后强度增加，但高温抗折强度下降，烧后收缩变大，综合考虑加入量在 8%左右^[26]。粘土煅烧后使用可减小不利的影响。

(7) 沥青是炮泥的重要组分，沥青打泥过程中熔化，填充空隙，提高炮泥的塑性；在烧结过程中，沥青碳化，形成碳骨架并提高残炭量。沥青对炮泥的高温强度有很大影响，其粒度有一个合适的范围^[17]，沥青加入量在 9%~12%时，炮泥的体积密度、耐压强度均比较高，而沥青加入量继续增加，炮泥的气孔率就会明显增加。

(2) 原料的粒度组成

在不定形耐火材料中，耐火粉料用量为 15%~40%，起填充骨料空隙和改善施工性的作用。有些耐火粉料，如粘土和超微粉，还是良好的结合剂。理想的颗粒级配是粗骨料所造成的空隙恰被细骨料所填满，二者间的空隙又被耐火粉料所填充，无不足也无剩余，达到最大的堆积密度，以便获得最佳的性能。

原料粒度是影响炮泥质量的一个主要因素。有研究表明^[27]，改变骨料最大粒径(q 值)时， q 值愈大，即粗颗粒比例愈高，结合剂用量倾向于减少，加热后的气孔率倾向于降低。另一方面， q 值愈大，作为作业性指标的挤出阻力值愈低，即作业性愈好，但是可以看到，当阻力值低到某一定值时，相反呈现阻力值增大的现象，同时加热后的强度也降低。这是由于粗颗粒增多会增大原料颗粒间的摩擦，不能得到足够可塑性的缘故；而强度的降低则是由于烧结性变差^[28]。低气孔率化和良好的作业性两者是对立的，从以上结果可以认为， q 值有必要在一定范围内。此外， q 值愈大，加热后的强度逐渐降低，这是由于微粉量减少造成烧结性降低的缘故^[29]。原料的临界粒度过大，会使生产的炮泥粗糙松散，粘结性差。细粉粒度越细越有利于炮泥烧结，有助于提高炮泥的强度。原料中带入水分多，气孔率高，降低了炮泥的耐渣、铁渗透性；如果原料带的水分在出铁前未完全排出，开出铁口过程中易出现潮铁口。目前，普遍将原料的最大临界粒度定为 3mm。

(3) 微粉的影响

使用微粉添加剂，微粉能促进炮泥烧结，且细粉粒度越细效果越好，从而增强炮泥组织结构的致密性，降低气孔率，提高炮泥的强度和高温性能。

使用 Al_2O_3 微粉添加剂，可以增高炮泥的体积密度和基质强度。随着加入量的增加，炮泥的耐压强度及高温抗折强度都随着增加，加入量超过一定值后，其对炮泥的强度的影响不明显。

加入金属硅微粉对炮泥的强度,特别是高温强度有明显的增强作用^[26]。加入 SiO_2 微粉也能提高炮泥的强度^[30]。

(4) 原料的含水量

国标要求无水炮泥的含水量不大于 2%, 原料含水量越高, 炮泥烧后抗压强度越低。这是由于烧结时水分蒸发导致炮泥气孔率高, 致密度下降, 炮泥的耐渣铁渗透性因此降低。若水分在出铁前仍未完全排出, 开铁口时可能出现铁口潮, 放火箭等, 危及人身安全。因此应严格控制炮泥原料的含水量, 制备炮泥前对焦炭和耐火泥进行烘干, 尽量降低水分对炮泥质量的不利影响。

(5) 结合剂

炮泥的作业性与结合剂的加入量有密切的关系, 结合剂的加入量越多, 炮泥马夏值越低。结合剂的添加量与炮泥烧结后的密度也有密切的关系, 减少结合剂的添加量, 可以减少加热后生成的气孔, 提高组织的密度, 从而提高泥料的耐蚀性。

(1) 焦油结合炮泥塑性好, 性能优良, 已被广泛采用。

焦油和蒽油中的含水量和粘度对无水炮泥的质量影响极大, 当其含水量高时, 生产出的炮泥不但潮而软, 而且高温强度差、体积收缩大^[31]; 而当其粘度低时, 生产出的炮泥就显得松散, 可塑性不足, 抗渣铁的机械冲刷性能也差^[32]。

(2) 沥青可提高炮泥的高温强度和湿润角。

(3) 使用酚醛树脂代替焦油, 性能相当, 且更利于环保, 但炮泥塑性差, 硬化快, 同时酚醛树脂价格更高。未控制好其固化速度可能造成炮泥提前硬化, 铁口难堵难开。有研究表明炮泥可以用粉状树脂、焦油、沥青及无机磷酸盐混合作为结合剂, 可延迟树脂早期的缩合, 防止炮泥过早硬化。

(4) 去除结合剂中的轻组分, 并通过超细粉降低结合剂加入量, 可以提高炮泥的密度, 从而提高出铁时间^[33]。

(6) 添加剂的影响

添加剂往往是为了弥补主要成分在使用性能、生产性能或作业性能等方面不足而使用的, 加入量很少, 甚至是极少, 但能明显改善耐火制品的某种功能或特性, 而对该制品的其它性能无严重影响。添加剂对炮泥的性能起到不可替代的作用^[34]。

外添加剂的种类很多, 常见的外添加剂有烧结剂、膨胀剂等。近几年, 越来越多的非氧化物添加到炮泥中, 对改善炮泥的性能起到了很好的作用。

(1) 绢云母

绢云母 (Sericite) 属单斜晶体, 是一种鳞片状的硅酸盐, 由两层硅氧四面体夹着一层铝氧八面体构成的复式层状结构。可劈成极薄的片状, 厚度可达 1 μ 以下, 径厚比可达 80

以上, 硬度 2~3, 富有弹性, 耐磨性好; 热绝缘性好, 难溶于酸碱溶液, 化学性质稳定。其化学式为 $K_{0.5-1}(Al, Fe, Mg)_2(SiAl)_4O_{10}(OH)_{2n}H_2O$, 弹性模量为 1505~2134MPa, 耐热度为 500~600℃。

绢云母作为陶瓷结合剂, 起润滑剂的作用, 可提高炮泥的塑性, 改善堵口作业^[15], 并可使炮泥快干、固结, 提高炮泥低温强度, 促进炮泥烧结形成陶瓷结合, 还能增加开口性^[35]。

(2) 氮化硅^[36]

Si_3N_4 分子量为 140.28, 按重量百分比其中硅占 60.06%, 氮占 39.94%, 两种元素电负性相近, 属强共价键结合的化合物。 Si_3N_4 硬度高, 熔点高, 结构稳定。纯 Si_3N_4 呈灰白色. 六方晶体. 理论密度为 $3.19 \pm 0.1 g/cm^3$ 。 Si_3N_4 兼有多种性能:

① Si_3N_4 的热膨胀系数很低, 为 $2.53 \times 10^{-6} (^\circ C^{-1})$, 导热系数为 $0.184 J/(cm \cdot s \cdot ^\circ C)$ 。它具有优良的热震稳定性, 于 1200~20℃急热急冷反复上千次也不损坏;

②显微硬度仅次于金刚石、立方氮化硼等少数物质, 它的摩擦系数小并且具有自润滑性, 因此它具有优良的耐磨性;

③具有很高的机械强度, 在 1200~1350℃的高温下, 其强度值仍不下降. 高温蠕变小;

④具有优良的耐化学侵蚀的稳定性. 耐氧化温度可达 1400℃, 在还原气氛中最高可使用到 1870℃。

在炮泥中加入适量的 Si_3N_4 原料, 可提高炮泥的抗侵蚀和抗冲刷性能, 能够保持出铁口深度相对稳定, 有利于延长炉缸寿命。

(3) 蓝晶石

蓝晶石 (Kyanite), 是一种岛状结构三斜晶系的硅酸盐矿物, 其化学式为 $Al_2[SiO_4]O$ 。其特点为其高温膨胀性, 以及良好的高温稳定性。通常在耐火材料领域作为膨胀剂^[37]使用。经 1100~1480℃煅烧后会不可逆的转变为针状网络的莫来石和游离的二氧化硅(方石英)。在这个过程中, 体积会膨胀 16%~18%, 且会形成良好的莫来石 (莫来石具有很高的耐火度、化学惰性和良好的机械强度) 针状网络。其反应方程式为(1-2)。



加入膨胀剂蓝晶石^[38], 可以降低炮泥的显气孔率。蓝晶石在温度上升时体积膨胀, 温度下降也不收缩, 填补由于软质粘土在高温下体积收缩所出现的气孔, 提高体积密度^[39]。

(4) 氮化硅铁^[40]和氮化硅结合碳化硅^[41]

氮化硅铁由氮化硅和铁混合而成, 其中 Si_3N_4 占有 75%~80%, Fe 占 12%~17%, 还含有不大于 1% 的游离硅。有研究认为, 在高温下可能发生以下反应:



其中 Fe 作为反应媒体, 促使 Si_3N_4 与 C 反应生成 SiC , 同时生成 N_2 和 CO , 强化基质, 并防止炉渣侵入, 减少摩擦。

通过在炮泥料中添加氮化硅铁, 发生氮化硅与铁的反应, 烧结过程中生成的 SiC 能强

化炮泥的基质，提高炮泥的中温和高温强度^[42]，进而提高炮泥的耐冲刷性。而且，伴随这些反应产生的气体具有减少与铁水接触界面摩擦和防止炉渣侵入的效果。氮化硅铁的加入对高温抗折强度的提高非常显著，进而提高炮泥耐冲刷性，延长出铁时间^[43]。

1.2.3.4 生产工艺对炮泥性能的影响

总体说来，生产工艺对炮泥的体积密度、气孔率、可塑性与结合性有很大的影响。通过长时间的碾制，使原料和结合剂均匀混合，接近最大密度堆积，可获得最佳性能。但是在生产实际中，碾制时间一般不超过一小时。

1.2.3.5 根据实际使用情况进行调节

不同的高炉，对炮泥的性能要求不一样，炮泥的配方也会有所不同；即使同一高炉，在不同运行阶段对炮泥的性能要求也可能不同，炮泥的各参数应根据高炉需求的不同，分别处理。在开炉初期，要从维护铁口深度、稳定出铁的角度考虑，这时对要求炮泥的强度要高一些，以利于铁口维护和保护炉缸；铁口深度稳定后，又可适当降低炮泥强度，以便于开口作业。因此，应根据炉前设备的性能及出铁口气，综合进行炮泥性能设计。尽量减轻炉前作业劳动强度，减少炮泥单耗，降低成本^[44]。

炮泥的主要组成为铝硅酸盐、碳素、碳化硅等材料。基质的烧结状况、结构设计是炮泥应用效果好坏的基础。碳素结合程度以及基质烧结程度决定了炮泥的强度，即开口难易程度以及对炉缸保护程度，通过调节炮泥组分中的碳化硅、沥青、焦炭以及添加剂的加入量，可以调整炮泥的性能。

若铁水中硅的质量分数高、炉渣碱度高，渣铁流动性会变差。可增加焦粉的加入量，使炮泥相对疏松一些，以缩短出铁时间。反之，若硅的质量分数低、炉渣碱度低，则渣铁流动性好，对铁口的冲刷强度大，这时应提高碳化硅、棕刚玉或沥青的加入量。

若原料中的水分偏高又无法控制，应提高沥青、焦粉和绢云母的加入量，降低黏土的加入量以增加炮泥的透气性。同时提高沥青的加入量，补偿炮泥的强度。

铁口深度较深时应降低炮泥的强度，可提高焦粉和黏土的加入量，减少刚玉和碳化硅的加入量，使铁口深度逐步下降。

铁口过浅时，应先找出主要原因。若铁口深度长期过浅，原来使用的炮泥通常不能满足需要。为了能在高炉不减风，渣铁出不净的情况下使铁口深度恢复正常，应增加碳化硅、刚玉和沥青的加入量，同时延长混碾时间，以提高炮泥的强度，增加结合剂的加入量，提高炮泥的塑性。

季节和天气发生大的变化时，需要调节结合剂的加入量。天气阴雨潮湿时，原材料(特别是焦粉、黏土)易吸收空气中的水分；结合剂中的挥发物也不易挥发，应减少结合剂的加入量；气候干燥炎热时，结合剂的加入量则要相应增加。

应以满足高炉需求为前提，根据泥料使用的具体情况，改变或调整配方设计生产性能合适的炮泥^[45]。

1.4 炮泥用结合剂的发展和研究现状

1.4.1 有水炮泥

高炉早期使用的有水炮泥体积密度小, 烧结性能差, 烧结收缩率高, 易产生裂纹, 耐渣铁侵蚀性差, 铁口通道容易扩大, 出铁期间炽热的焦炭易喷出, 出不净铁, 堵不住铁口, 影响高炉正常生产。早期的改进措施有: 在炮泥中加入减水剂, 减少了加水量, 能够提高炮泥的性能^[7]; 在有水炮泥中加入适量的硅灰, 能显著降低加水量, 有效改善炮泥的性能^[46]。由于结合剂体系没有改变, 没有从根本上找出解决问题的办法, 有水炮泥使用效果不理想。

1.4.2 无水炮泥

随着炼铁技术的进步, 高炉向长寿命、强化冶炼和大型化方向发展, 许多高炉的日产量高达 4000~8000t, 风温为 1200~1300℃, 炉顶压力为 0.2~0.3MPa。炮泥的使用条件越来越苛刻^[47], 对炮泥的性能提出了更高的要求。炮泥已从单纯的堵出铁口和稳定出铁的耐火材料转为稳定排放炉缸内部形成的熔融铁水和炉渣、延长出铁口深度, 保护炉缸侧墙的材料^[6], 传统的炮泥已不能满足现代高炉的生产要求。为了改善铁口状况, 20 世纪 70 年代至 80 年代初, 世界各国相继推出了无水炮泥^[48], 以有机结合剂代替水以改善炮泥的结合性, 去除了水对炮泥性能的不利影响, 改善了炉前的作业环境, 减轻了工人的劳动强度。

现今世界上的炮泥主要使用煤焦油或树脂作为结合剂。

1.4.2.1 煤焦油结合

以煤焦油作为结合剂的炮泥具有良好的塑性, 打泥方便, 能很好的填充铁口, 维持铁口深度^[49], 但煤焦油的其他缺点使得难以生产出高品质的炮泥, 难以应对将来的挑战。

焦油成分复杂, 常温下黏度大, 粘度变化大, 不易分散均匀, 导致炮泥烧结后存在结构缺陷^[50]。焦油含水不易除尽, 当其含水量高时, 生产出的炮泥不但潮而软, 而且高温强度差、体积收缩大^[51]; 而当其粘度低时, 生产出的炮泥就显得松散, 可塑性不足, 抗渣铁的机械冲刷性能也差^[32]。由于焦油具有热塑性, 使用过程中硬化慢, 堵口耗时, 且仅依靠高炉炉温难以形成强 C-C 结合, 炮泥烧结后强度低。焦油含有致癌物质苯并芘, 碳化过程中还会产生黄色烟雾, 污染环境, 影响职工身体健康。现在已不推荐直接使用煤焦油作为炮泥的结合剂, 欧洲已基本不使用焦油作为炮泥的结合剂了^[52]。Schntz^[53]等研制了一种蒽油(煤焦油的一种衍生物, 分馏焦油制得)作为结合剂, 这种蒽油中苯并芘含量少于 50ppm, 可作为一种环保型结合剂, 不过使用过程中需添加硼。

1.4.2.2 树脂结合

高炉的持续改进对炮泥也不断地提出更高的要求, 同时随着人们对环境保护认识的提高, 环保法规日益严苛, 也要求炮泥对环境无污染, 以改善炉前的操作环境。

日本、美国和欧洲等国都研制出了以树脂作结合剂的无水出铁口炮泥, 其特点是对环

境污染小, 能快速硬化, 炮泥单耗降低。近年欧洲国家开发了以改性酚醛树脂作结合剂的炮泥, 其显气孔率为 25%~32%; 1450°C 高温抗折强度为 3.2~4.5MPa. 在顶压达到 0.15MPa 的 3800m³ 上试用获得了良好的使用效果^[32]。

酚醛树脂^[4]是含碳耐火材料制品的优良结合剂, 其黏结力强, 硬化温度低, 素坯强度高, 碳化率高, 有害杂质少。使用酚醛树脂代替焦油, 可以提高结合强度^[54], 且由于有害溶剂量的减少而更有利于改善高炉操作环境, 更利于环保。另一方面, 由于聚合反应的进行, 树脂结合炮泥在混碾和保存过程中粘度会持续增加, 这意味着需要加入较多的树脂来保证炮泥具有合适的塑性, 同时炮泥的保质期也较短; 对于热塑型酚醛树脂, 还有热分解温度低(在产品吸收水分后还会更低)的缺点。使用过程中固化速度过快, 可能造成炮泥提前硬化, 铁口难堵难开。

酚醛树脂使用时, 比较粘稠, 需加乙醇等物质进行调节。生产的炮泥塑性差, 硬化快, 填充性能差^[49], 不能很好的维护铁口深度, 此酚醛树脂也不适宜直接作为炮泥的结合剂来使用。现在较为实用的方法是结合焦油和各自的优点, 把它们混合在一起使用, 但焦油(及其衍生物)并不容易与树脂混合在一起^[55]。Schutz^[56]等使用一种焦油树脂混合系统作为结合剂, 生产的炮泥具有良好的塑性、长保质期和良好的硬化性能, 同时还具有良好的透气性和微量的体积膨胀性。有研究表明炮泥可以用粉状树脂、沥青及无机磷酸盐作为主要结合相, 用焦油作为增塑剂提供矿物油, 可延迟树脂早期的缩合及随后材料的过早硬化。

1.4.3 发展趋势

我国在 20 世纪 70 年代前无一座容积超过 2000m³, 炉顶压力高于 0.1MPa 的高炉, 使用的炮泥基本为水结合型, 且不少高炉炮泥都是以粘土为基础。炭素炮泥出现于 20 世纪 50 年代后期, 但在 60 年代也只有极少数高炉使用, 70 年代后期, 焦油结合型炮泥才开始逐渐推广。由于我国高炉容积差别巨大, 中小型居多, 技术层次复杂, 直到今天, 在小型高炉上, 粘土质有水炮泥和炭素有水炮泥并存。但是在容积超过 2000m³ 的大高炉上, 使用的炮泥全部采用了无水结合剂^[9]。

国内外现用无水炮泥多使用焦油, 沥青, 酚醛树脂, 葵油等有机物及其复合物作为结合剂, 这类结合剂的特点是含碳较多, 它们常温下能使颗粒状料粘结为整体, 在高温下形成碳骨架, 仍起到结合作用, 这些结合剂为炮泥提供必要的常温塑性, 中高温强度, 并为炮泥增碳。

随着人们环保意识的提高, 以及环保法规的日益严苛。炮泥也用结合剂也开始朝着环保的方向发展。环保型炮泥多采用的结合剂为酚醛树脂, 这样不仅减少了炮泥使用过程中有害气体的排放, 同时树脂相对焦油来说, 易与水结合, 在加热时能蒸发和固化, 所以这种结合剂对各种原料中的水分没有特别严格的控制标准, 可减少因含水量高而影响炮泥使用效果的问题。但树脂做结合剂炮泥的成本太高, 改性的复合结合剂是当前国内外炮泥研究的热点。

从目前的应用效果来看, 树脂与焦油混合的结合剂的某些性能仍优于单一的树脂结合

剂, 采用性能更合适的有机物完全取代焦油或焦油树脂混合物^[57], 以制作使用性能更优异的炮泥, 是今后的发展方向^[56]。

1.5 炮泥在使用过程中存在的问题

高炉铁口在生产过程中面临着许多问题, 如铁口潮、喷、浅、见红点早、断铁口、跑大流、堵口炮泥、烟雾、铁口早吹、渣铁出不尽、深度难涨、渗铁等, 导致铁口处理维护难度大, 危险。炮泥质量没能达到高炉生产的要求是上述问题的可能原因之一。

打泥不顺: 堵铁口时, 炮泥出现打泥困难的情况, 通常是炮泥塑性太差所致。

堵口跑泥: 堵铁口时, 部分或全部炮泥从铁口旁挤出, 可能是炮泥硬化过快所致。堵口跑泥轻则影响铁口深度, 或被迫放风重新装泥堵口; 重则烧坏炮头, 被迫休风更换。

铁口难开: 在开铁口过程中, 铁口不能及时打开, 开口时间超过 30 分钟, 甚至需要烧氧, 称为开口难开。炮泥强度过大或铁口过深、渗铁导致泥芯内混有渣铁等, 都有可能导致铁口难开。开口难开延误出铁时间, 消耗钻头及氧气管, 导致开口成本大^[48], 且操作危险。

铁口潮: 铁口潮即打入的炮泥在开口时仍未烧结完全, 可能的原因是结合剂加入量过多或铁口过深。潮铁口必须烘烤于后方可出铁^[51], 否则可能会导致铁口喷, 跑大流等问题。潮铁口延后出铁时间, 降低生产效率, 应当尽量避免。

铁口喷: 打开铁口后, 铁流大范围喷溅, 如果超过 5 分钟铁流还不能收缩完毕即可视为喷溅。铁口喷溅可能的原因是潮泥未烤, 出铁时炮泥中依然含有大量挥发分, 这些挥发分遇高温铁水时爆出, 引起渣铁飞溅; 铁口若有裂缝也可能导致铁口喷。铁口喷易产生黄尘, 恶化铁口环境, 加快铁沟侵^[58], 增加炉前劳动强度。

跑大流: 铁和渣流过大, 溢出主沟和撇渣器之外, 引起后续事故。可能原因为炮泥强度不够, 或潮泥未烤。炮泥不耐渣铁冲刷侵蚀, 泥包断裂, 漂失, 出渣时, 铁口孔径迅速变大。

铁口浅: 铁口深度过浅, 可能是由于炮泥不耐冲刷, 打入铁口的炮泥在炉内形成的泥包被炉内环流带走; 也有可能是打泥量过少, 铁口过浅不能很好保护炉缸, 不利于炉前安全和高定压要求。

断铁口: 出铁口横向断开, 可能是由于炮泥线变化率过高。

卡焦炭: 铁口过浅, 炮泥耐冲刷能力差, 铁口通道扩大过快。

铁口早吹、渣铁出不净: 可能是由于炮泥抗渣性差, 不耐铁水侵蚀, 铁口通道迅速扩大, 一方面导致连续放不净铁, 炉内渣铁面上升, 严重影响高炉的顺行; 另一方面堵口时跑泥几率增加, 影响铁口深度, 严重时会导致堵不上铁口。

出铁时间短, 获得较长的出铁时间, 是稳定操作的主要因素之一, 避免出铁量急剧增加对减少磨损非常重要。

渗铁: 铁口通道有裂缝, 铁水渗出, 同时可能导致铁口难开。

炮头滴油: 炮泥装入泥炮后受热稀释, 焦油滴出。可能导致堵口时炮泥难以烧结, 闷

炮时间长，甚至可能造成铁口渗铁，造成铁口难堵难开。

污染环境：传统高炉炮泥结合剂使用的煤焦油和沥青都属于复杂的稠环芳香烃类物质，温度稍高就会散发出酸辣臭的气味和黄色烟雾。

1.6 研究内容和意义

1.6.1 研究的内容

本课题着力研究炮泥的塑性的改进，一是通过加入添加剂，提高炮泥塑性的稳定性，二是去除影响炮泥塑性稳定性的因素，并找到替代物，从而提高炮泥塑性的稳定性。

1.6.2 研究的意义

无水炮泥作为高炉长寿顺行的关键炉前材料，可塑性的好坏直接影响着铁口深度的合格率和对炉缸耐火材料的保护，因此，可塑性是无水炮泥质量的一个重要的指标。

无水炮泥的可塑性由结合系统提供，当前无水炮泥的结合剂主要有焦油、沥青、酚醛树脂、蒽油等有机物及其复合物，工业上，生产的各批次炮泥塑性波动较大，没有明显的规律。当前的解决方法是在混碾后期取样测马夏值，通过添加焦油和干粉进行调节，马夏值达到要求后出料，经调节后各批次炮泥的马夏值波动较小。这个方案延长生产周期，降低生产效率，寻找提高炮泥塑性的稳定性的方法具有重要意义。

第二章 焦油加入量对炮泥性能的影响

炮泥中的结合剂起着分散剂和结合剂的作用，它们形成的包覆薄膜在颗粒和细粉的表面，减少相对运动的摩擦力，结合剂的加入量越多，炮泥马夏值越低。结合剂的添加量与炮泥烧结后的密度也有密切的关系，减少结合剂的添加量，可以减少加热后生成的气孔，提高组织的密度，从而提高泥料的耐蚀性。

本文致力于使炮泥马夏值稳定在 0.4~0.5MPa 之间 (80℃时)，因此需先设计实验，确定使炮泥马夏值稳定在 0.4~0.5MPa 之间 (80℃时) 所需的焦油加入量。并研究焦油加入量对炮泥性能的影响，以作为后续章节的对照。

2.1 实验

2.1.1 实验原料

实验所用原料为阳泉 85 砂土(3-1, 1-0, 200 目)、改质沥青(1-0)、焦炭(3-1, 1-0)、白泥(200 目)、绢云母(200 目)和 80 土状石墨(180 目)。

2.1.2 试样制备与性能测试

表 2.1 炮泥配方

Table 2.1 The taphole clay formula

原料	85 砂土			改质沥青		焦炭		白泥	绢云母	土状石墨
粒度	3-1	1-0	200 目	1-0	3-1	1-0	200 目	200 目	180 目	
配比(%)	22	13	18	3	7	8	15	8	6	

表 2.1 为实验所用配方。按表 2.1 所示配方，分别加入 18%，19% 和 20% 的煤焦油碾制成炮泥，制作工艺为干混 10 分钟，然后加入粉料和预热后的煤焦油，混碾温度为 55℃，混碾时间为 40 分钟。

称取 500g 炮泥用手搓成圆柱形试样，取其中一个测得马夏值实测值，其余在室温下放置 24 小时，然后放入烘箱中分别保温 80℃ × 30min、100℃ × 30min、120℃ × 30min 后测量马夏值。

将 50℃ 烘软的均匀的炮泥，先用铁锤在 160mm × 40mm × 40mm 的模具中捣实制样，要求不分层，表面平整，边角密实，然后脱模或烘干脱模。1350℃ × 3h 埋炭烧后，冷却至室温，依据冶标“YB/T 4196-2009 高炉用无水炮泥”测其常温抗折耐压、显气孔率、烧后线变化率以及 Al₂O₃ 和 C 含量。

2.2 实验结果与讨论

2.2.1 马夏值

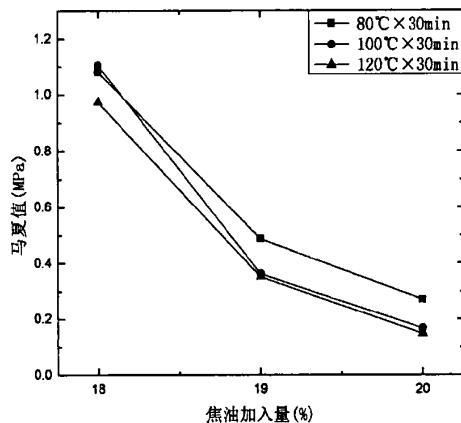


图 2.1 加入 18%、19%、20% 焦油的炮泥马夏值

Fig. 2.1 The Marshall values of taphole clay of different addition amount of coal tar

图 2.1 为加入 18%、19%、20% 焦油的炮泥在 80°C × 30min、100°C × 30min、120°C × 30min 热处理后测得的马夏值，由图 2.1 可知，炮泥马夏值达到 0.4~0.5MPa 之间所需的必要焦油加入量为 19%。随着焦油加入量的增加，炮泥马夏值依次降低，即塑性依次提高，符合预期。

2.2.2 烧后线变化率

图 2.2 为加入 18%、19%、20% 焦油的炮泥的烧后线变化率，由图 2.2 可知，随着焦油加入量的增加，炮泥的线变化率先减小后增大。线变化率均为正值，即烧后体积膨胀。

治标“YB/T 4196-2009 高炉用无水炮泥”中 PN-1、PN-2、PN-3 的炮泥的线变化率要求分别为小于 $\pm 1.5\%$ 、 $\pm 1.5\%$ 和 $\pm 1.0\%$ ，可见本次实验生产的炮泥的烧后线变化率达到了牌号 2 的炮泥的要求。

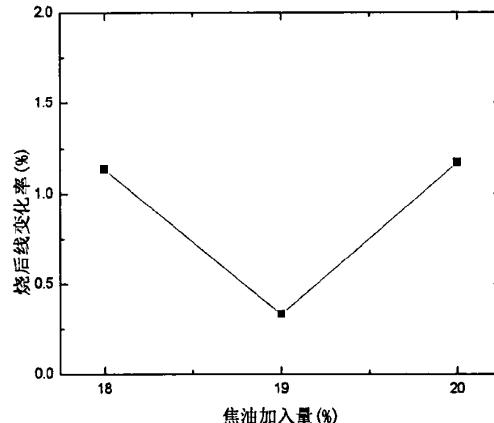


图 2.2 不同焦油加入量的炮泥的线变化率

Fig. 2.2 The linear expansion of taphole clay with different addition amount of coal tar

2.2.3 显气孔率和体积密度

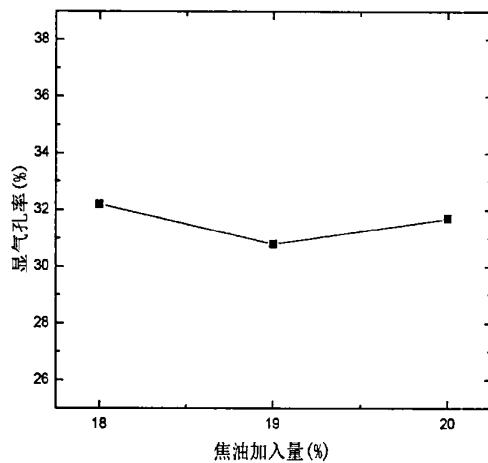


图 2.3 不同焦油加入量的炮泥的显气孔率

Fig. 2.3 The apparent porosity of taphole clay with different addition amount of coal tar

图 2.3 为炮泥显气孔率与焦油加入量的关系曲线, 由图 2.3 可知, 随着焦油加入量的增加, 炮泥的显气孔率先变小, 后变大, 变化幅度不大。

图 2.4 为炮泥体积密度与焦油加入量的关系曲线, 由图 2.4 可知, 随着焦油加入量的增加, 炮泥的体积密度先增大, 后减小, 变化幅度不大。

结合剂在烧结过程中缩聚碳化, 造成体积收缩。体积膨胀的原因可能是因为 Al_2O_3 和 SiO_2 反应生成莫来石造成体积膨胀抵消了结合剂缩聚所造成的体积缩聚。

治标“YB/T 4196-2009 高炉用无水炮泥”中 PN-1、PN-2、PN-3 的炮泥的体积密度要求分别为大于等于 $1.65\text{g}/\text{cm}^3$ 、 $1.70\text{g}/\text{cm}^3$ 和 $1.80\text{g}/\text{cm}^3$ 。本次实验生产的炮泥的体积密度达到了炮泥治标牌号 3 大于 $1.8\text{g}/\text{cm}^3$ 的要求。

2.2.4 常温抗折强度和耐压强度

图 2.5 为炮泥 $1350^\circ\text{C} \times 3\text{h}$ 烧结后冷却至常温抗折强度与焦油加入量的关系曲线, 由图 2.5 可知, 随着焦油加入量的增加, 炮泥的抗折强度依次降低。

炮泥的强度主要由沥青碳化后形成的碳骨架提供, 因而焦油对其影响较小。

图 2.6 为炮泥 $1350^\circ\text{C} \times 3\text{h}$ 烧结后冷却至常温耐压强度与焦油加入量的关系曲线, 由图 2.6 可知, 随着焦油加入量的增加, 炮泥的常温抗折强度先增大, 后减小。加入 19% 焦油的炮泥的耐压强度最高。可能是由于其体积密度最高造成的。

治标“YB/T 4196-2009 高炉用无水炮泥”中 PN-1、PN-2、PN-3 的炮泥的耐压强度要求分别为大于等于 8MPa 、 10MPa 和 15MPa , 本次实验生产的炮泥的未达到要求。

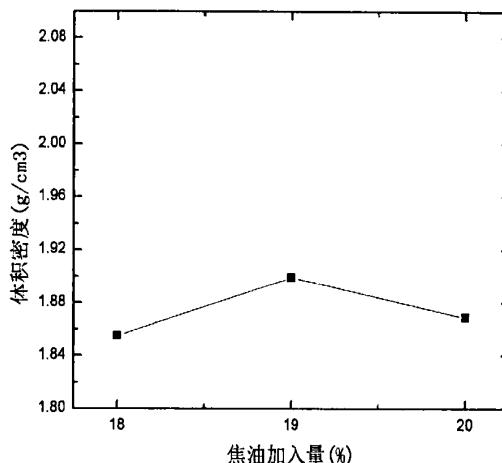


图 2.4 不同焦油加入量的炮泥体的积密度

Fig. 2.4 The bulk density of taphole clay with different addition amount of coal tar

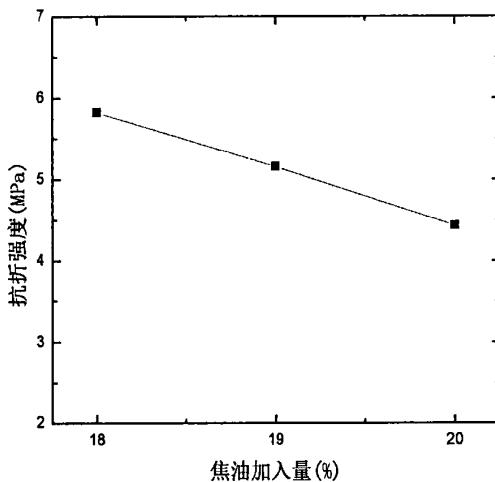


图 2.5 不同焦油加入量的炮泥的抗折强度

Fig. 2.5 The flexural strength of taphole clay with different addition amount of coal tar

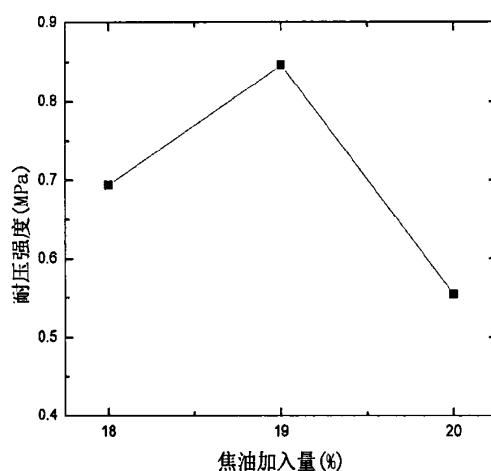


图 2.6 不同焦油加入量的炮泥的耐压强度

Fig. 2.6 The compression strength of taphole clay with different addition amount of coal tar

2.2.5 炮泥的化学成分

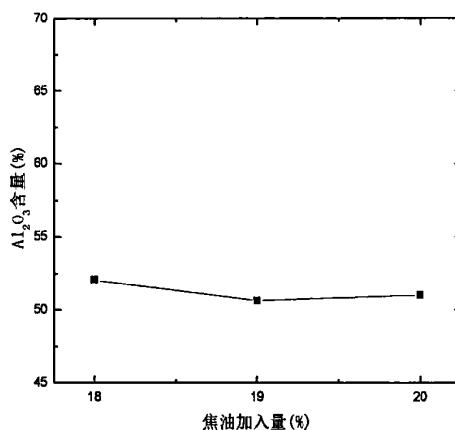
图 2.7 不同焦油加入量的炮泥的 Al_2O_3 含量

Fig. 2.7 The Al_2O_3 content of taphole clay with different addition amount of coal tar

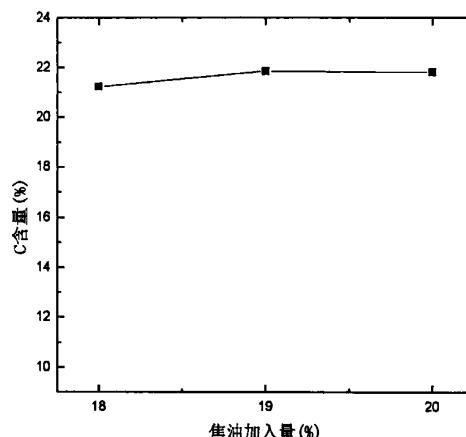


图 2.8 不同焦油加入量的炮泥的 C 含量

Fig. 2.8 The C content of taphole clay with different addition amount of coal tar

图 2.7 为炮泥 Al_2O_3 含量与焦油加入量的关系曲线, 由图 2.7 可知, 随着焦油加入量的增加, 炮泥的 Al_2O_3 含量先降低, 后升高, 变化幅度很小。

图 2.8 为炮泥 C 含量与焦油加入量的关系曲线, 由图 2.8 可知, 随着焦油加入量的增加, 炮泥的 C 含量逐渐升高, 变化幅度很小。

焦油在炮泥中碳化后, 增加了炮泥中 C 组分和含量。焦油加入量越多, 残碳量越多, 导致 C 的百分含量增加, Al_2O_3 的百分含量减少。而由于焦炭残碳的质量只占炮泥总质量的一小部分, 因而其对 Al_2O_3 和 C 含量影响有限。

治标“YB/T 4196-2009 高炉用无水炮泥”中 PN-1、PN-2、PN-3 的炮泥的 Al_2O_3 含量要求分别为大于等于 20%、25% 和 30%, SiC/C 含量要求均为大于 30%。本次实验生产的炮泥的 Al_2O_3 含量远高于治标要求, C 含量未能达到治标要求 (实验配方中未加入 SiC, 化学

分析显示炮泥中生成的 SiC 含量很低)。

2.3 本章小结

- (1) 焦油加入量对炮泥的塑性影响显著, 焦油加入量越大, 炮泥塑性越好。
- (2) 焦油的加入量对炮泥的烧后线变化率、显气孔率、体积密度、 Al_2O_3 含量和 C 含量的影响较小。
- (3) 焦油的加入量的增加会降低炮泥的抗折强度。
- (4) 本文所用配方只被设计用来研究炮泥的马夏值, 有些必要组分并未加入。生产炮泥也没能达到冶标“YB/T 4196-2009 高炉用无水炮泥”的要求, 因此不应该直接在生产中使用。

第三章 高吸油/水树脂对炮泥塑性的稳定性的改进

生产中主要依靠焦油来微调炮泥的塑性，由于原料的吸油量和焦油的粘度的不同，为了保证一定的塑性，需要加入的焦油的量可能不同，导致生产的炮泥塑性变化较大，不稳定。本章旨在寻找合适的添加剂，降低炮泥塑性对焦油加入量变化的敏感度。

保水剂是利用高吸水树脂制成的一种超高吸水保水能力的高分子聚合物。在沙漠干旱地区，土壤在降水或灌溉后水分变化大，加入保水剂后可提高含水量的稳定性。依据其原理，本章计划在炮泥中加入高吸油树脂，期望高吸油树脂能维持其外部焦油的渗透压的波动，降低炮泥对焦油加入量的敏感度，从而提高炮泥塑性的稳定性。因为高吸油树脂价格较高，而高吸水树脂也有一定的吸油能力，因此如果方案可行，将会实验高吸水树脂的对炮泥塑性稳定性的影响。

3.1 实验

3.1.1 实验原料

本章采用的添加剂有高吸油树脂、高吸水树脂。高吸油树脂的吸油倍率为 6~10.

3.1.2 实验过程

按表 2.1 所示配方，加入 0.5% 高吸油树脂粉，分别加入 18%，19% 和 20% 的煤焦油碾制成炮泥，制成重 500g 的圆柱形试样，然后放入烘箱中分别保温 80℃ × 30min、100℃ × 30min、120℃ × 30min 后测量马夏值。

按表 2.1 所示配方，加入 1% 高吸水树脂粉，分别加入 18%，19% 和 20% 的煤焦油碾制成炮泥，制成重 500g 的圆柱形试样，然后放入烘箱中分别保温 80℃ × 30min、100℃ × 30min、120℃ × 30min 后测量马夏值。

3.2 试验结果与讨论

3.2.1 高吸油树脂对炮泥塑性稳定性的影响

图 3.1、图 3.2 和图 3.3 为添加 0.5% 高吸油树脂后的炮泥分别在 80℃ × 30min、100℃ × 30min、120℃ × 30min 热处理后马夏值与焦油加入量的关系曲线。由图 3.1、图 3.2 和图 3.3 可知，随着焦油加入量的增加，炮泥马夏值逐渐降低。加入高吸油树脂的炮泥的马夏值的变化幅度均比对照组的小。加入高吸油树脂降低了炮泥塑性对焦油的敏感度，即炮泥的塑性的稳定性提高。

高吸油树脂将其外部的渗透压维持在一定的范围内。在焦油加入量较多的时候，会吸收大量的焦油，减缓了炮泥马夏值的降低；在焦油加入量较少时，高吸油树脂本身会提供一定的润滑性，使得炮泥的塑性有所提高；从而在总体上减缓了炮泥马夏值随焦油加入量的变化幅度。

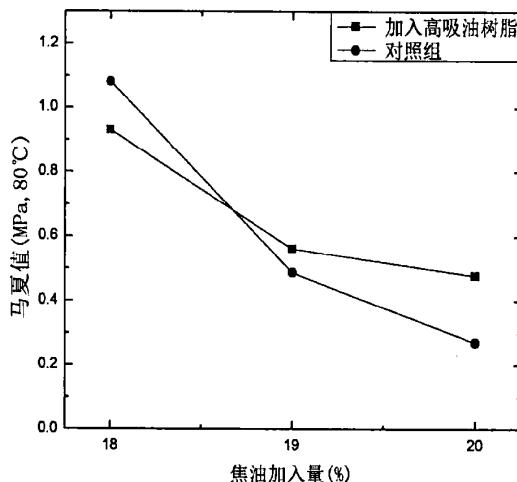


图 3.1 不同焦油加入量的炮泥在 $80^{\circ}\text{C} \times 30\text{min}$ 热处理后马夏值

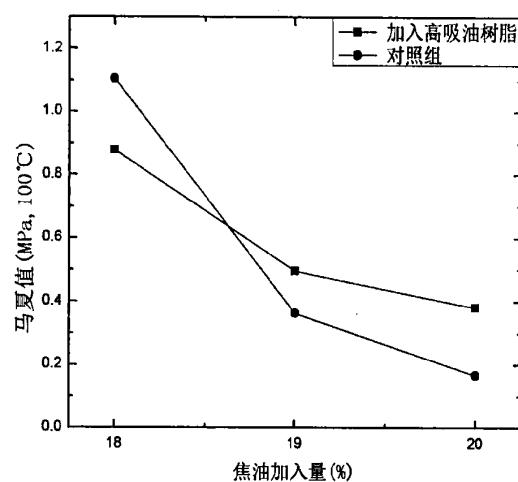


图 3.2 不同焦油加入量的炮泥在 $100^{\circ}\text{C} \times 30\text{min}$ 热处理后马夏值

Fig.3.1 The Marshall value of taphole clay with different addition amount of coal tar after $80^{\circ}\text{C} \times 30\text{min}$ heat treatment

Fig.3.2 The Marshall value of taphole clay with different addition amount of coal tar after $100^{\circ}\text{C} \times 30\text{min}$ heat treatment

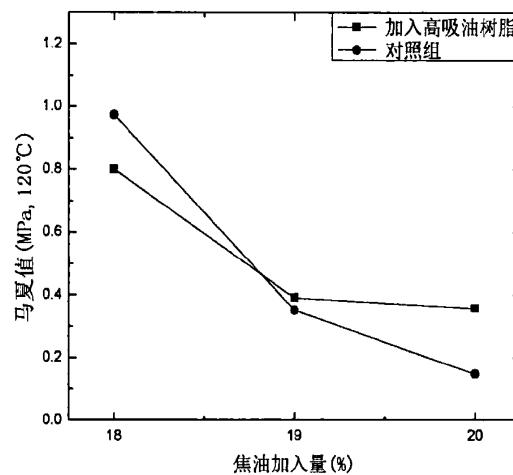


图 3.3 不同焦油加入量的炮泥在 $120^{\circ}\text{C} \times 30\text{min}$ 热处理后马夏值

Fig.3.3 The Marshall value of taphole clay with different addition amount of coal tar after $120^{\circ}\text{C} \times 30\text{min}$ heat treatment

3.2.2 高吸水树脂对炮泥塑性稳定性的影响

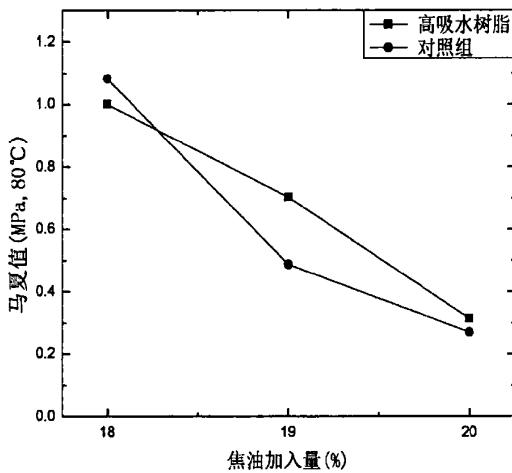


图 3.4 不同焦油加入量的炮泥在 $80^{\circ}\text{C} \times 30\text{min}$ 热处理后马夏值

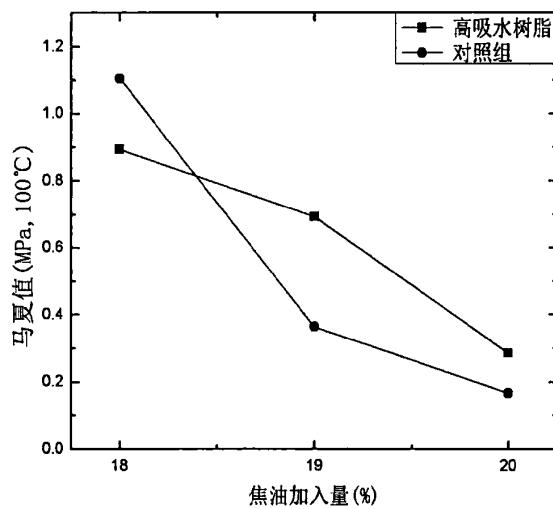


图 3.5 不同焦油加入量的炮泥在 $100^{\circ}\text{C} \times 30\text{min}$ 热处理后马夏值

Fig.3.4 The Marshall value of taphole clay with different addition amount of coal tar after $80^{\circ}\text{C} \times 30\text{min}$ heat treatment

Fig.3.5 The Marshall value of taphole clay with different addition amount of coal tar after $100^{\circ}\text{C} \times 30\text{min}$ heat treatment

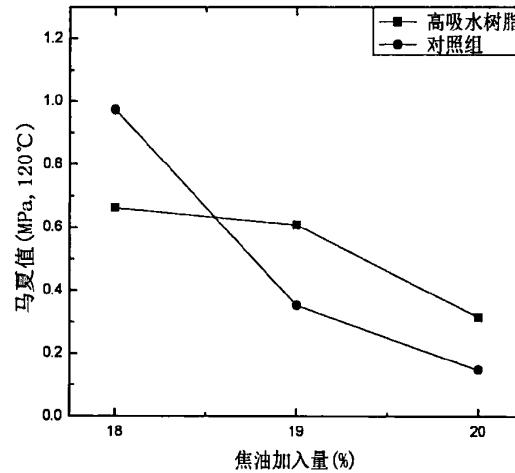


图 3.6 不同焦油加入量的炮泥在 $120^{\circ}\text{C} \times 30\text{min}$ 热处理后马夏值

Fig.3.6 The Marshall value of taphole clay with different addition amount of coal tar after $120^{\circ}\text{C} \times 30\text{min}$ heat treatment

图 3.4、图 3.5 和图 3.6 为添加 1% 吸水树脂后炮泥的炮泥分别在 $80^{\circ}\text{C} \times 30\text{min}$ 、 $100^{\circ}\text{C} \times 30\text{min}$ 、 $120^{\circ}\text{C} \times 30\text{min}$ 热处理后马夏值与焦油加入量的关系曲线。由图 3.4、图 3.5 和图 3.6 可知，随着焦油加入量的增加，炮泥马夏值逐渐降低。加入高吸水树脂的炮泥的马夏值的变化幅度均比对照组的小，但是差距并不明显。因此加入高吸水树脂也能提高炮泥塑性的稳定性。

3.2.3 标准差

图 3.3 为炮泥分别在 $80^{\circ}\text{C} \times 30\text{min}$ 、 $100^{\circ}\text{C} \times 30\text{min}$ 、 $120^{\circ}\text{C} \times 30\text{min}$ 热处理后马夏值随焦油加入量的变化的标准差，其中对照组为第二章所制试样。由图图 3.3 可知，添加了高吸水树脂的炮泥和添加了高吸油树脂的炮泥的马夏值随焦油加入量的变化的标准差均比对照组小。这两组炮泥的马夏值对焦油加入量的敏感度较低，在 80 和 100°C 时，高吸油树脂的效果比高吸水树脂的效果好，在 120°C 时，高吸水树脂的效果更好。

高吸油树脂市场价为 $8\sim 10$ 万元/吨，价格昂贵，如果在生产中使用，每吨炮泥需增加成本 400 元，从降低生产成本的角度考虑，并未达到目标。高吸水树脂市场价为 $1.5\sim 3$ 万元/吨，其对炮泥塑性的稳定性的提高有限，价格也不便宜。

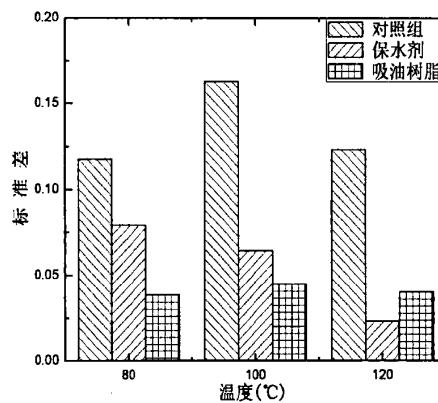


图 3.7 不同温度下炮泥马夏值随焦油加入量的变化的标准差

Fig.3.7 The standard deviation of Marshall Value of taphole clay at different temperature

3.3 本章小结

加入高吸油树脂和高吸水树脂均能提高炮泥的塑性的稳定性，高吸油树脂总体上比高吸水树脂好。出于使用效果及成本上的考虑，并不建议在实际生产中应用。

第四章 焦炭对炮泥性能的影响

焦炭对炮泥塑性有重要影响，因其吸收焦油，炮泥的塑性会随着焦炭加入量的增加而降低，由于焦炭吸油量的不确定性，可能导致炮泥的塑性不稳定。本章研究使用矾土代替焦炭后，炮泥塑性的变化。然后研究 1-0 焦炭对炮泥塑性、烧后线变化率、常温抗折强度、常温耐压强的、显气孔率、体积密度及化学成分的影响。

4.1 矾土代替焦炭后马夏值随焦油加入量的变化

4.1.1 实验

在 2.1 的配方中，粒度配比不变，使用矾土代替焦炭，具体配方如表 4.1 所示。由于配方中没有焦炭，炮泥塑性大幅提升，因此焦油加入量在这里变动为 17%、18% 和 19%。依照表 4.1 所示配方，分别加入 17%、18% 和 19% 焦油制得炮泥，按照第二章所述方法制样并测其马夏值。

表 4.1 炮泥配方

Table 4.1 The taphole clay formula

原料	85 矾土			改质沥青		焦炭		白泥	绢云母	土状石墨
粒度	3-1	1-0	200 目	1-0	3-1	1-0	200 目	200 目	180 目	
配比(%)	29	21	18	3	0	0	15	8	6	

4.1.2 实验结果与讨论

4.1.2.1 马夏值随焦油加入量的变化（无焦炭）

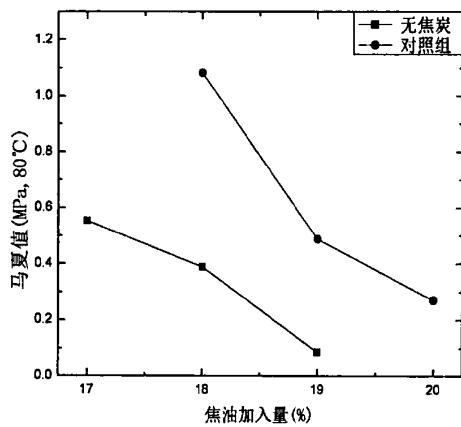


图 4.1 不同焦油加入量的炮泥在 80°C × 30min 热处理后马夏值

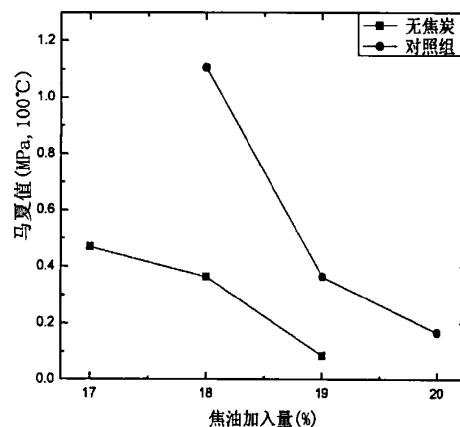


图 4.2 不同焦油加入量的炮泥在 100°C × 30min 热处理后马夏值

Fig.4.1 The Marshall value of taphole clay with different addition amount of coal tar after 80°C ×30min heat treatment

Fig.4.2 The Marshall value of taphole clay with different addition amount of coal tar after 100°C ×30min heat treatment

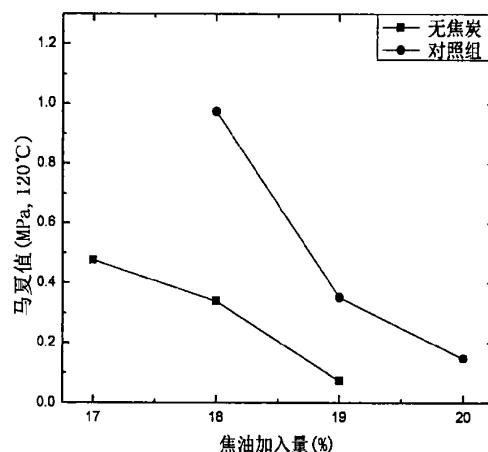


图 4.3 不同焦油加入量的炮泥在 120°C 马夏值

Fig.4.3 The Marshall value of taphole clay with different addition amount

of coal tar after 120°C × 30min heat treatment

图 4.1、图 4.2 和图 4.3 为使用矾土代替焦炭后炮泥分别在 80°C、100°C 和 120°C 热处理后马夏值随焦油加入量的变化。由图 4.1、图 4.2 和图 4.3 可知，随着煤焦油加入量的增加，炮泥的马夏值逐渐减小。其中对照组的曲线近似指数递减，实验组的曲线近似线性递减。且实验组的曲线递减幅度都比对照组小。

4.1.2.2 马夏值的标准差

图 4.4 为各组在 80、100 和 120°C 下炮泥马夏值随焦油加入量的变化的标准差。可以看到无焦炭组的标准差最小，可知去除焦炭后，炮泥马夏值对焦油加入量的变化的敏感度最小。因此使用矾土代替焦炭后，炮泥的塑性的稳定性是四组中最好的。

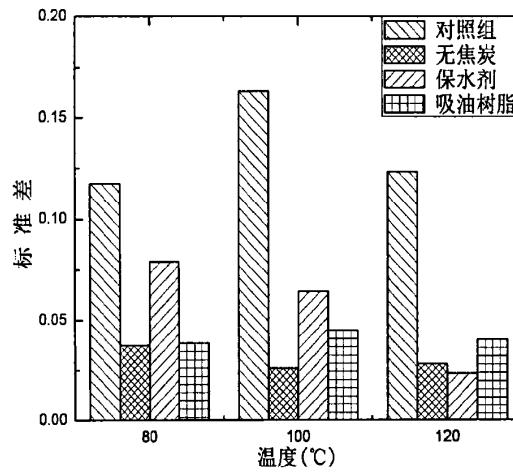


图 4.4 不同温度下炮泥马夏值随焦油加入量的变化的标准差

Fig. 4.4 The standard deviation of Marshall Value of taphole clay at different temperature

4.2 1-0 焦炭对炮泥性能的影响

4.2.1 实验

4.2.1.1 配方

改变表 2.1 的配方, 使用 3~1mm 的矾土代替 3~1 的焦炭。保持粒度配比不变, 调整 1-0mm 的矾土和焦炭加入量如表 4.2。

表 4.2 炮泥配方

Table 4.2 The taphole clay formula

原料	85 矾土			改质沥青		焦炭		白泥	绢云母	土状石墨
粒度	3-1	1-0	200 目	1-0	3-1	1-0	200 目	200 目	180 目	
	29	8	18	3	0	13	15	8	6	
配比(%)		6				15				
		4				17				

4.2.1.2 实验过程

依照表 4.2 的配方生产炮泥, 煤焦油加入量为 19%, 按照第二章所述方法制样并测其性能。

4.2.2 实验结果与讨论

4.2.2.1 马夏值

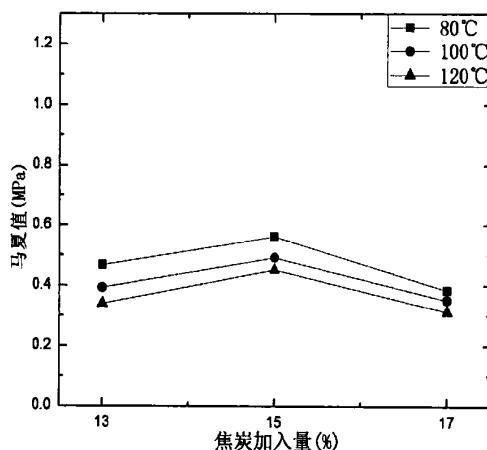


图 4.5 不同焦炭加入量的炮泥的马夏值

Fig. 4.5 The Marshall value of taphole clay with different addition amount of cokes

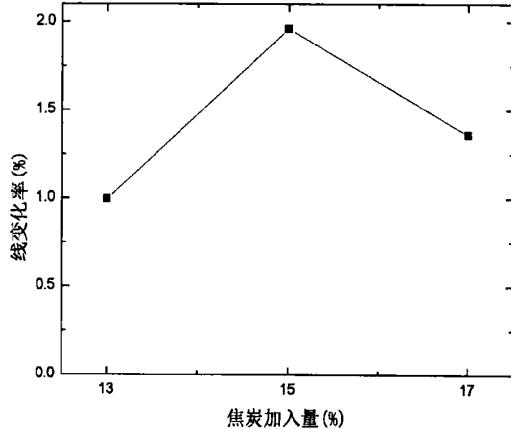


图 4.6 不同焦炭加入量的炮泥的烧后线变化率

Fig. 4.6 The linear expansion of taphole clay with different addition amount of cokes

图 4.5 炮泥马夏值在不同 1-0mm 焦炭加入量下的变化曲线, 可以看到, 随着 1-0mm 的焦炭的加入量的增加, 炮泥马夏值先增大后减小, 变化并不明显。证明 1-0mm 的焦炭对炮泥马夏值影响不大。

4.2.2.2 烧后线变化率

图 4.6 为炮泥烧后线变化率在不同 1-0mm 焦炭加入量下的变化曲线, 可以看到, 随着 1-0 的焦炭的加入量的增加, 炮泥的线变化率先增大, 后减小。

4.2.2.3 显气孔率和体积密度

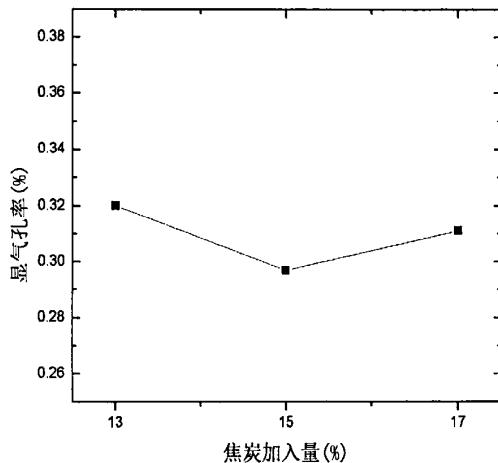


图 4.7 不同焦炭加入量的炮泥的气孔率

Fig. 4.7 The apparent porosity of taphole clay with different addition amount of cokes

图 4.7 为炮泥气孔率在不同 1-0mm 焦炭加入量下的变化曲线, 可以看到, 随着 1-0mm 焦炭加入量的增加, 炮泥的气孔率先减小, 后增大, 变化幅度不明显。

图 4.8 炮泥体积密度在不同 1-0mm 焦炭加入量下的变化曲线, 可以看到, 随着 1-0mm 焦炭加入量的增加, 炮泥的体积密度先增大, 后减小, 变化幅度不明显。

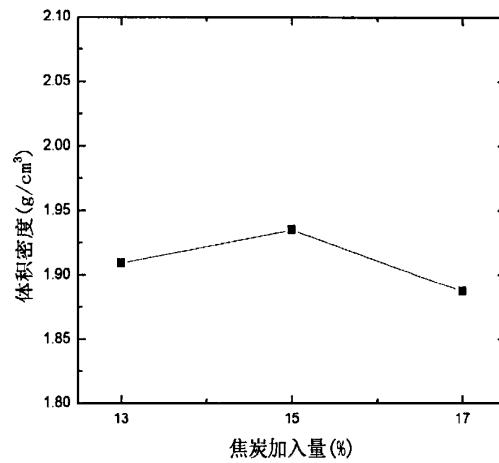


图 4.8 不同焦炭加入量的炮泥的体积密度

Fig. 4.8 The bulk density of taphole clay with different addition amount of cokes

4.2.2.4 常温抗折强度和耐压强度

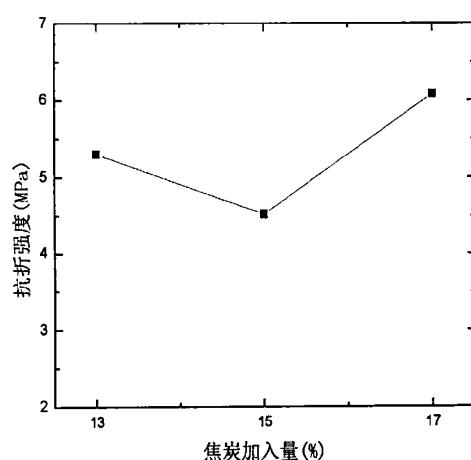


图 4.9 不同焦炭加入量的炮泥的抗折强度

Fig. 4.9 The flexural strength of taphole clay with different addition amount of cokes

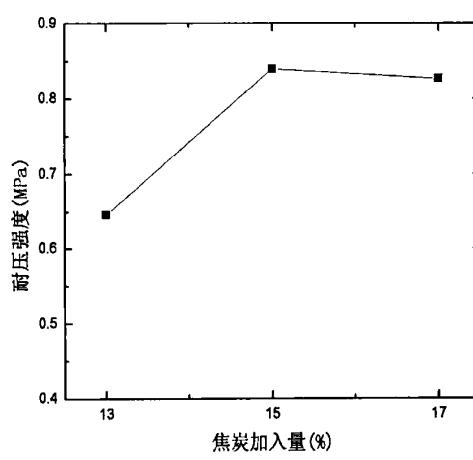


图 4.10 不同焦炭加入量的炮泥的耐压强度

Fig. 4.10 The compression strength of taphole clay with different addition amount of cokes

图 4.9 为炮泥抗折强度与 1-0mm 焦炭加入量的关系曲线, 可以图 4.9 可知, 随着 1-0mm 焦炭加入量的增加, 炮泥的常温抗折强度先减小后增大。

图 4.10 为炮泥耐压强度与 1-0mm 焦炭加入量的关系曲线, 可以图 4.10 可知, 随着 1-0mm 焦炭加入量的增加, 炮泥的常温抗折强度先增大后减小。

4.1.2.5 炮泥的化学成分

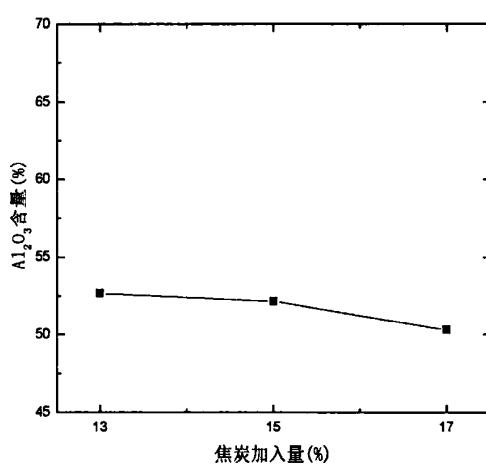


图 4.11 不同焦炭加入量的炮泥的 Al_2O_3 含量

Fig.4.11 The Al_2O_3 content of taphole clay with

different addition amount of cokes

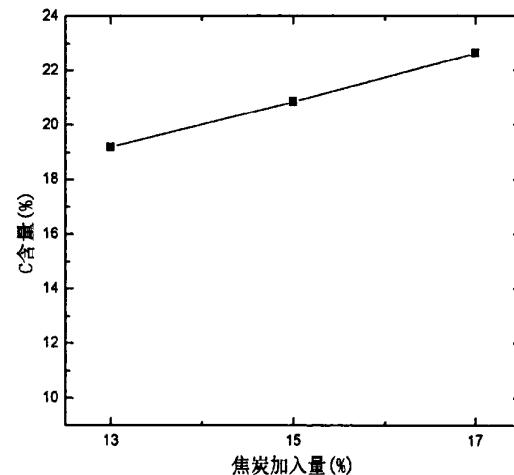


图 4.12 不同焦炭加入量的炮泥的 C 含量

Fig.4.12 The C content of taphole clay with

different addition amount of cokes

图 4.11 为不同焦油加入量的炮泥的 Al_2O_3 含量的变化曲线, 由图 4.7 可知, 随着焦油加入量的增加, 炮泥的 Al_2O_3 含量逐渐降低。这是矾土加入量减小引起的。

图 4.12 为不同焦油加入量的炮泥的 C 含量的变化曲线, 由图 4.8 可知, 随着焦油加入量的增加, 炮泥的 C 含量逐渐升高。这是焦炭加入量增加引起的。

4.3 本章小结

(1) 配方中使用矾土代替焦炭, 可以提高炮泥塑性的稳定性, 且炮泥达到一定塑性所需的焦油加入量减少。

(2) 1-0mm 焦炭加入量对炮泥的马夏值的影响并不明显。这意味着 3-1mm 的焦炭是导致炮泥塑性不稳定的主因。

(3) 随着 1-0mm 焦炭加入量的增加, 炮泥的烧后线变化率先减小后增大

(4) 1-0 焦炭加入量对炮泥的马夏值和显气孔率和体积密度的并无明显影响

(5) 随着 1-0mm 焦炭加入量的增加, 炮泥的常温抗折强度先减小后增大, 常温抗折强度先增大后减小。

第五章 聚丙烯纤维对炮泥性能的影响

使用矾土代替焦炭后，炮泥塑性稳定性提高，生产炮泥所需的煤焦油加入量减少。但是，焦炭作为生产炮泥的主要原料之一，有提高炮泥透气性、开口性和增碳的作用。

因为聚丙烯纤维不吸收焦油，且高温烧后就会消失，因此本章将研究实验聚丙烯纤维提高其气孔率的可能性以及聚丙烯纤维对炮泥性能的影响。

5.1 试验

使用表 4.1 的配方，分别加入 0.5%、1% 和 1.5% 的 9mm 聚丙烯纤维，制得炮泥。根据第四章的结论，去除焦炭后炮泥塑性达到 0.4~0.5MPa(80℃) 之间所需的焦油加入量为 18%，但是加入聚丙烯纤维后，必要的焦油加入量又变为 19%，以下实验均加入 19% 的焦油。

5.2 实验结果及讨论

5.2.1 马夏值

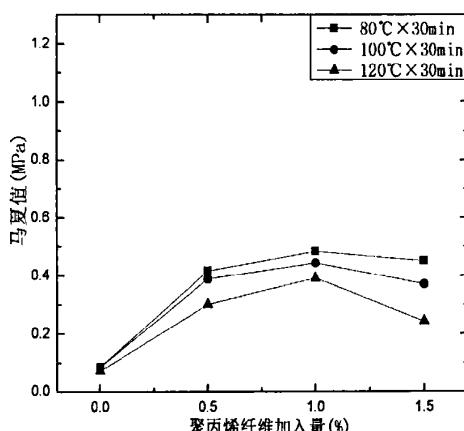


图 5.1 不同聚丙烯纤维加入量的炮泥的马夏值

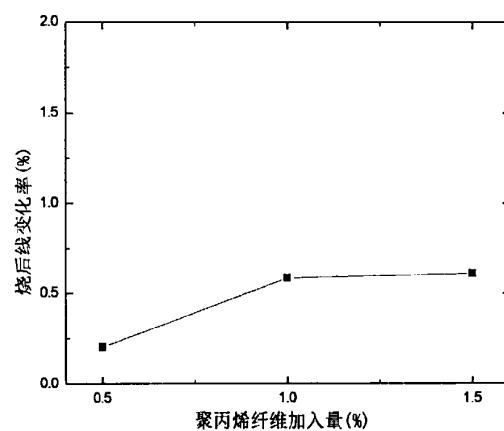


图 5.2 不同聚丙烯纤维加入量的炮泥的烧后线变化率

Fig. 5.1 The Marshall value of taphole clay with different addition amount of polypropylene fiber

Fig. 5.2 The linear expansion of taphole clay with different addition amount of polypropylene fiber

图 5.1 为炮泥分别在 80℃、100℃ 的 120℃ 下马夏值与聚丙烯纤维加入量的关系曲线。由图 5.1 可知，随着聚丙烯纤维加入量的增加，炮泥的马夏值先增大后减小，开始变化较大，1.0~1.5% 处变化较平缓。这是由于聚丙烯纤维与炮泥骨料和基质的相互作用，阻碍炮泥中微粒的相互运动，导致炮泥的马夏值升高，塑性降低。

5.2.2 烧后线变化率

图 5.2 炮泥烧后线变化率随聚丙烯纤维加入量的变化曲线, 可以看到, 随着聚丙烯纤维加入量的增加, 炮泥的烧后线变化率增加, 且都为正值, 即均发生了体积膨胀。

5.2.3 显气孔率和体积密度

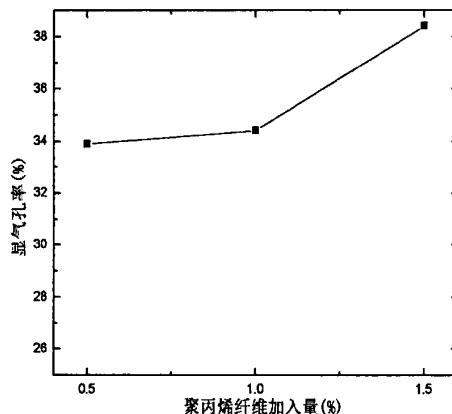


图 5.3 不同聚丙烯纤维加入量的炮泥的气孔率

Fig. 5.3 The apparent porosity of taphole clay with different addition amount of polypropylene fiber

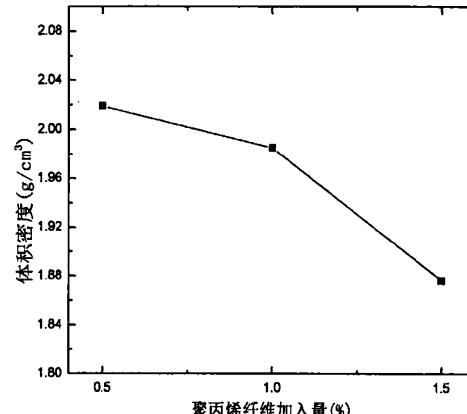


图 5.4 不同聚丙烯纤维加入量的炮泥体积密度

Fig. 5.4 The bulk density of taphole clay with different addition amount of polypropylene fiber

图 5.3 为炮泥气孔率随聚丙烯纤维加入量的变化曲线, 由图 5.3 可知, 随着聚丙烯纤维加入量的增加, 炮泥气孔率增大。这是因为聚丙烯纤维通过烧蚀后留下孔洞来提供气孔率, 聚丙烯纤维加入量越多, 留下的孔洞就越多, 显气孔率也就越大。对照图 2.5 可知, 加入聚丙烯纤维后炮泥的显气孔率均比加入焦炭时高。因此聚丙烯纤维可以代替焦炭为炮泥提供气孔率。

图 5.4 为炮泥体积密度随聚丙烯纤维加入量的变化曲线, 由图 5.4 可知, 随着聚丙烯纤维加入量的增加, 炮泥体积密度减小, 在 0.5~1.0% 变化较平缓, 1.0~1.5% 处变化相对较大。因为气孔率增加了, 所以体积密度降低了。对照第二章的图 2.4 的数据, 这里的体积密度要高很多。这是因为使用了密度较大的矾土代替了密度较轻的焦炭, 因而虽然气孔率比第二章的高, 密度依然很大。

5.2.4 常温抗折强度和耐压强度

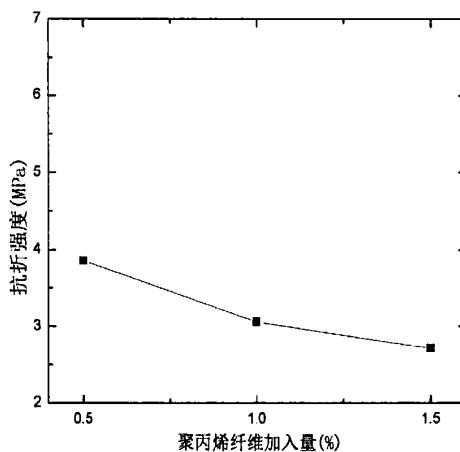


图 5.5 不同聚丙烯纤维加入量的炮泥的抗折强度

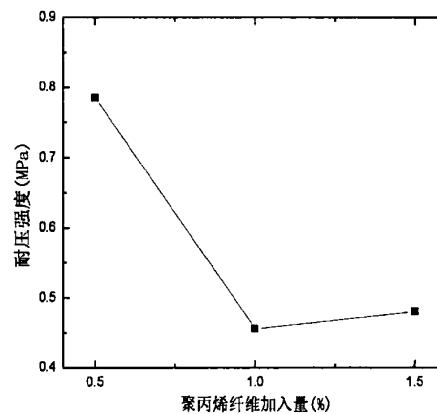


图 5.6 不同聚丙烯纤维加入量的炮泥的耐压强度

Fig. 5.5 The flexural strength of taphole clay with different addition amount of polypropylene fiber

Fig. 5.6 The compression strength of taphole clay with different addition amount of polypropylene fiber

图 5.5 为炮泥抗折强度随聚丙烯纤维加入量和变化曲线, 由图 5.5 可知, 随着聚丙烯纤维加入量的增加, 炮泥抗折强度逐渐减小。

图 5.6 为炮泥耐压强度随聚丙烯纤维加入量的变化曲线, 由图 5.6 可知, 随着聚丙烯纤维加入量的增加, 炮泥耐压强度先减小后小幅增大。

这是由于气孔率增大, 导致其抗折强度和耐压强度降低。

5.2.5 炮泥的化学成分

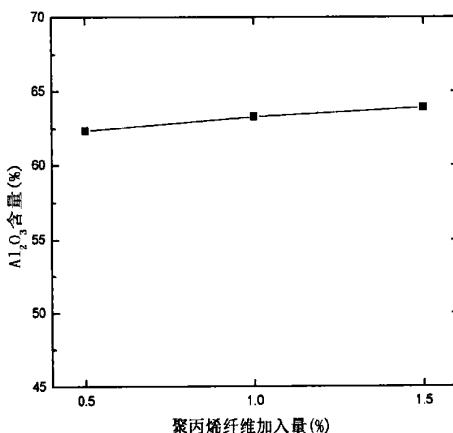


图 5.7 不同聚丙烯纤维加入量的炮泥的 Al₂O₃含量

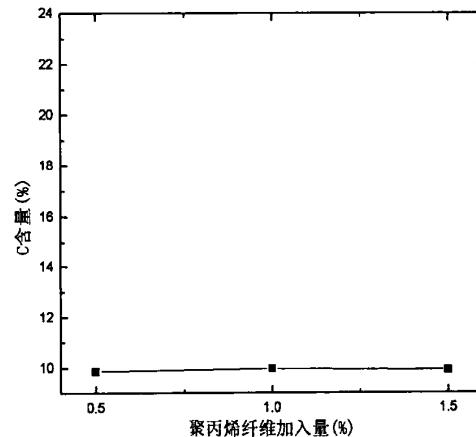


图 5.8 不同聚丙烯纤维加入量的炮泥的 C 含量

Fig.5.7 The Al₂O₃ content of taphole clay with different addition amount of polypropylene fiber

Fig.5.8 The C content of taphole clay with different addition amount of polypropylene fiber

图 5.7 为加入不同量聚丙烯纤维的炮泥的 Al₂O₃ 含量的变化曲线, 可以看到, 随着聚

丙烯纤维加入量的增加, 炮泥的 Al_2O_3 含量逐渐升高, 变化不是很明显。

图 5.8 为加入不同量聚丙烯纤维的炮泥的 C 含量的变化曲线, 可以看到, 随着聚丙烯纤维加入量的增加, 炮泥的 C 含量基本不变。

聚丙烯纤维仅能略微增加炮泥组分中的 C 的含量, 因而对炮泥的 Al_2O_3 和 C 含量没有明显的影响。

5.3 本章小结

(1) 聚丙烯纤维的加入会降低炮泥的塑性, 随着聚丙烯纤维加入量的增加, 炮泥塑性降低。

(2) 聚丙烯纤维的加入会增大炮泥的烧后线变化率。随着聚丙烯纤维加入量的增加, 炮泥的烧后线变化率增大。

(3) 聚丙烯纤维的加入会增大炮泥的显气孔率, 降低炮泥的体积密度。随着聚丙烯纤维加入量的增加, 炮泥的显气孔率增大, 体积密度减小。

(4) 聚丙烯纤维的加入会降低炮泥的常温抗折强度和耐压强度。随着聚丙烯纤维加入量的增加, 炮泥的常温抗折强度和耐压强度均降低。

(5) 聚丙烯纤维的加入量对炮泥的 Al_2O_3 和 C 含量没有明显的影响。

第六章 全文总结

(1) 加入高吸油树脂和高吸水树脂均能提高炮泥的塑性的稳定性，高吸油树脂总体上比高吸水树脂好。

(2) 3-1mm 焦炭是导致炮泥塑性不稳定的主因，使用矾土代替焦炭后，炮泥马夏值对焦油加入量的敏感度最小，即塑性的稳定性最好。1-0mm 焦炭对炮泥的马夏值、显气孔率和体积密度没有明显的影响。随着 1-0mm 焦炭加入量的增加，炮泥的常温抗折强度先减小后增大；常温抗折强度先增大后减小； Al_2O_3 含量减小；C 含量增大。

(3) 聚丙烯纤维的加入能够提高炮泥的透气性，降低炮泥的塑性、抗折强度和耐压强度，随着聚丙烯纤维加入量的增加，炮泥的显气孔率增大，体积密度减小，塑性、抗折强度和耐压强度降低。

参考文献

- [1] Ohtsubo Y, Fujitake Y, Suzuki T. Development of blast furnace tap hole mix[C]. Japan: Proc. of unitecr'03, osaka, 2003: 388~391.
- [2] Vydrina Zh A, Dyankova L V, Novikov V S. The introduction of anhydrous taphole clay in large blast furnaces[J]. Metallurg, 1982, 10, 10-17.
- [3] 谢华玲. 有水炮泥的研制与应用总结[J]. 四川冶金, 2003(2).
- [4] 韩行禄. 不定形耐火材料[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2005. 11.
- [5] 廉波. 高炉泥炮堵口故障的研究与分析[J]. 黑龙江科技信息, 2009(18): 24.
- [6] 王筱留. 钢铁冶金学[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2004(2): 20.
- [7] 王平, 炼铁设备[M], 北京: 冶金工业出版社, 2006, 2.
- [8] 甘菲芳, 李泽亚, 王峰, 等. 树脂结合新型炮泥的实验研究[C]. 2003 年全国不定形耐火材料学术会议论文集, 2003: 76~79.
- [9] 李真才, 张文新, 敖进清, 等. 攀钢高炉新型炮泥的研究[J]. 四川冶金, 2001(1): 7~9.
- [10] 蔡昌旺, 朱伟俊. 梅钢高炉无水炮泥制作[J]. 江西冶金, 29 (4): 8~9.
- [11] 杨开保, 汪雷, 惠志刚, 等. 马钢 2500m³ 高炉用无水炮泥的研制[J]. 马钢科研, 1996(2): 15~21.
- [12] 卢世葵. 宝钢高炉出铁口铁棒埋入法操作要点[J]. 炼铁, 1994, (1): 14~16.
- [13] 杨士岭, 董英. 高炉铁口无水炮泥强度及其特性的分析试验[J]. 山东冶金, 3 3 (1): 38~40.
- [14] 顾立德. 特种耐火材料[M], 北京: 冶金工业出版社, 2006, 3.
- [15] 下村兴治. 树脂系炮泥[J]. 国外耐火材料, 1992, 11: 31~36.
- [16] 田晓耕. 焦油加工扩产改造设计[D]. 大连, 2008.
- [17] 严昌龙. 提高无水炮泥质量的探讨[J]. 梅山科技, 1992(3): 29~30.
- [18] 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.
- [19] Stevenson P, Heb Qi. Slug flow in a blast furnace tap hole[J]. Chemical engineering and processing 2005, 44, 1094~1097.
- [20] Wells L J, Nightingale S A, Spinks G M . The effect of temperature on the extrusion behavior of a polymer/ceramic refractory paste[J]. journal of materials science, 2005, 40, 315-321.
- [21] Kitamura M, Nakamura R, Sumimura H. Evaluation method for drilled-ability of tap-hole clay[J]. J. Tech. assoc. refract. japan, 2002, 22(3), 277.
- [22] Kurunov I F, Loginov V N, Tikhonov D N. Methods of extending a blast-furnace campaign[J]. Translated from metallurg, 2006, 12, 34~39.
- [23] 李军希. 高炉炮泥的发展及现状[J]. 河南冶金. 2003, 11(3): 16~26.
- [24] 陈守平, 甘菲芳. Si₃N₄ 在高炉出铁口炮泥中的应用[J]. 宝钢技术, 1995, (2): 54~58.
- [25] 魏军从, 涂军波. 高炉用无水炮泥的研究和应用[J]. 耐火材料, 2006, (1): 78~79.

- [26] 王成, 吴晓, 朱遂宾, 等. 环保型炮泥的研制[J]. 河北冶金, 2006: 103~105.
- [27] 巴春秋译. 高炉用出铁口炮泥的致密化研究[J]. 国外耐火材料, 2002(3): 19.
- [28] 黄国斌, 徐守厚, 姚金浦. TA-3 系列炮泥的研究与改进[J]. 宝钢技术, 1995, (2): 45~48.
- [29] 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(6): 59~60.
- [30] 桂明玺. 炮泥料中的 SiO_2 含量对结合性的影响[J]. 国外耐火材料, 1999, 9: 44~47.
- [31] Ohtsubo Y, Fujitake Y, Hachimura K. Tar viscosity and its effect on taphole clay characteristics[J]. Japanese, Taikabutsu (Refractories). 2001, 53(3), 120.
- [32] Dhshima R. Improvement of resin bonded taphole mud[J]. Japanese: Taikabutsu (Refractories). 1993, 45(9): 536-537.
- [33] Kageyama T, Maruyama K, Kitamura M. Development of taphole clay for protection of bottom of blast furnace[J]. Japanese, Taikabutsu (Refractories). 2004, 56(3), 108.
- [34] 蔡昌旺, 朱伟俊. 梅钢高炉无水炮泥生产实践[J]. 甘肃冶金, 2009, 31(1): 85~86.
- [35] 杨开保, 汪雷. 高炉用无水炮泥的研制[J]. 筑炉材料, 1996(1): 62.
- [36] 王华, 戴永年. 氮化硅在冶金工业中的应用[J]. 云南冶金, 1995, (6): 32~34.
- [37] 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.
- [38] 钱之荣, 范广举. 耐火材料实用手册[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1992.
- [39] 陈炳庆. 新型炮泥的研制[J]. 宝钢技术, 1998(1): 24~28.
- [40] 杜明玺译. 氮化硅铁在高炉出铁用炮泥中的性状[J]. 国外耐火材料, 1998, (12): 41~44.
- [41] 董晓春, 管山吉, 刘苗. 大型高炉用出铁口炮泥的现状与发展[J]. 耐火材料, 2007, 41(增刊): 68~70.
- [42] 占华生, 孙加林, 陈俊红, 等. 含氮化硅铁的 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC-C}$ 炮泥的研制[J]. 耐火材料, 2005, 39(4): 309~310.
- [43] 陈俊红, 王福明, 孙加林, 等. 氮化硅铁对炮泥高温抗折强度及抗渣性的影响[J]. 耐火材料, 2006, 40(6): 443~445.
- [44] 徐国涛, 王悦, 张洪雷. 高炉炮泥的显微结构分析[J]. 武钢技术, 2006, 44(4): 4~7.
- [45] 田宝山. 2500m³ 高炉炮泥碾制实践[J]. 黑龙江冶金, 2009, 29(2): 13~15.
- [46] 魏军从, 涂军波, 陈嘉庚. 高炉有水炮泥的研制[J]. 河北理工学院学报, 2004, 26(2): 99~101.
- [47] Parr C, Wöhrmeyer C, and Iiyama M. Interactions between silica fume and cac and methods to optimize castable placing properties[J]. Refractories application and news, 2007, 4(12).
- [48] 龙春安. 高炉铁口炮泥和主沟泥的新进展[J]. 鞍钢技术, 1991(4): 4~9.
- [49] Otsubo F, Kitazawa Y, Sugawara M. Binder kind's influence on the filling characteristic of taphole clay[J]. Krosaki harima technical report, 2006(154): 45~50.
- [50] Ohtsubo Y, Fujitake Y, Kawasaki K. effect of the viscosity of tar on the hardening behavior of taphole clay[J]. The technical association of refractories, 2002, 3: 278.
- [51] 吴广富, 寇绍儒, 刘兰田. 提高铁口无水炮泥质量的措施[J]. 炼铁, 1990(5), 41~44.
- [52] Tondeur M, Radal J P, Gondolf M. Development of a new binding system for low liquid, environmentally

- friendly taphole clay[C]. Berlin: Unitecr'99. proc. unified int. tech. conf. on refractories. 6th biennial world congress/42nd int. colloq. On refractories, 1999, 9: 55~58.
- [53] Schutz J, Fries R, Inoue F. Modern pollution-free taphole-mixes (non-tar/non-resin in taphole mixes[J]. Global development of refractories. 1995, 10(1): 137~143.
- [54] Cummins J A, Nightingale S A, Mackay I N. Development of an improved quick-curing high-strength resin-bonded blast-furnace taphole clay[C]. Proceedings of the 2nd international conference on refractories(Tokyo), 1987, 1(1). 133-46.
- [55] Dash S R. Development of improved tap hole clay for blast furnace tap hole[J]. Ceramic engineering. 2009, 5.
- [56] Schutz J, Dunnes T, Shiraishi K. Hybrid tap-hole mix material[C]. Berlin: Unitecr'99. proc. unified int. tech. conf. on refractories. 6th biennial world congress/42nd int. colloq. On refractories, 1999, 9(6): 49~51.
- [57] Perez J L, Takeda K, Shiraishi K. Development of non-polluting taphole mixture[J]. Refractories applications and news, 2004, vol. 9 No. 1, January/February.
- [58] Qinglin H E, Zulli P, Tanzil F. Flow characteristics of a blast furnace taphole stream and its effects on trough refractory wear[J]. Iron steel inst jpn. 2002, 42(3), 235~242.

致 谢

本论文是在导师聂建华副教授的悉心指导下完成的。导师渊博的专业知识，严谨的治学态度，精益求精的工作作风，诲人不倦的高尚师德，严以律己、宽以待人的崇高风范，朴实无华、平易近人的人格魅力对我影响深远。不仅使我树立了远大的学术目标、掌握了基本的研究方法，还使我明白了许多待人接物与为人处世的道理。本论文从选题到完成，每一步都是在导师的指导下完成的，倾注了导师大量的心血。在此，谨向导师表示崇高的敬意和衷心的感谢！

本论文的实验主要是在湖南东森冶金材料有限公司完成的，在这里要感谢湖南东森冶金材料有限公司总经理罗燕宇给我实习和实验的机会，使我积累了宝贵的人生经验。同时还要感谢东森冶金材料有限公司的陈力、刘天礼、罗勇、张如春、刘纯钢、李炎平、张惠兰、李瑞金、彭宝祥、朱媛、张诗琴、陈琼，他们在工作和生活上都给了我极大的帮助。

感谢培养教育我的武汉科技大学，学校里浓厚的学术氛围，舒适的学习环境我将终生难忘！感谢课题组的梁永和教授和朱新伟博士，他们为我实验工作的顺利进行贡献了大量宝贵的意见和辛勤的汗水。梁老师言传身教、治学严谨、平易近人；朱老师知识渊博、细致耐心、认真务实。他们对我的帮助和交流开拓了我的科研视线，也增加了我的生活阅历。在此向他们表示衷心的感谢。感谢对我倾囊赐教、鞭策鼓励的系诸位师长，诸位恩师的谆谆训诲我将铭记在心。

在这里我还要感谢重点实验室的许聚良老师以及检测中心的尹玉成老师等，他们为我论文的顺利完成提供了大量的帮助和意见，谢谢你们。

我还要感谢我实验室的师兄师弟师妹以及我的同班同学们，两年来你们已经成为了我学习、工作和生活的重要组成部分，是你们使我的研究生生活更加精彩。在此，希望你们未来的人生能够更加精彩纷呈！