

精炼合成渣对盛钢桶耐火材料的侵蚀分析

闫献忠

(河北钢铁集团舞阳钢铁有限责任公司第一炼钢厂 河南省平顶山 462500)

【摘要】盛钢桶内衬材料常采用镁碳砖、白云石砖等,此类材料在长期使用中经过不断优化已经较为完善,但在抗渣侵蚀性能等方面还需进一步提升,从而提高相关部位耐火材料的使用寿命。使用镁碳砖等材料时,受合成渣侵蚀,需要经常进行喷补、中期换渣线等操作,产生了额外的投入,盛钢桶下线时间也将延长,对于企业生产是十分不利的。基于此,为提升盛钢桶渣线内衬等部位的寿命,本文分析了精炼合成渣对盛钢桶耐火材料的侵蚀情况,并在此基础上探究通过优化合成熔剂来提高盛钢桶耐火材料使用寿命的途径。

【关键词】精炼合成渣;盛钢桶;耐火材料;抗渣侵蚀

DOI: 10.18686/jyyxx.v3i7.50490

近年随着耐火材料的优化、创新,盛钢桶渣线等部位耐火材料的寿命显著提升。以镁碳砖为例,电熔镁砂、烧结镁砂的纯度较高,易被石墨包覆,因此制成的镁碳砖能防止钢水、合成渣渗入其中,添加金属粉等抗氧化剂还能避免石墨氧化。但精炼合成渣依然会对镁碳砖产生侵蚀,这是由于镁碳砖抗氧化性能差,如当炉渣与含有 MgO 颗粒的砖直接接触,可能因化学反应导致镁碳砖溶解。特别是包衬、渣线等位置,因盛钢桶内衬直接与钢水、炉渣、大气接触,且在高温环境下,极易导致耐火材料在热化学侵蚀、热物理应力等混合作用下被严重侵蚀。热化学反应是其中主要的侵蚀因素,当盛钢桶中精炼合成渣含有的 MgO 未完全饱和,就会导致含 MgO 的镁碳砖衬砖与合成渣中的 MgO 颗粒发生溶解反应。近几年,对盛钢桶渣线耐火材料抗侵蚀问题进行了多元研究,高端镁碳砖被研发和广泛应用,为了避免不饱和 MgO 合成渣的影响,国内外研发了由镁铝、镁钙及相关成分复合的耐火砖,以替代镁碳砖,但这些耐火材料应用于盛钢桶渣线等部位也存在一些缺陷,如由镁铝晶石制成的耐火材料导热系数高,但隔热性差,易导致盛钢桶炉壳温度过高,镁钙材料抗水化性能较差,不利于工业应用,因此目前尚未研发出使用效果能达到且完全替代镁碳砖的耐火材料^[1]。而本文依然针对常用的镁碳砖耐火材料,尝试通过使用含钙镁铝酸盐的熔剂使炉渣变性的方法,提高合成渣 MgO 含量,以大幅降低 MgO 与耐火材料溶解的驱动力和速度,最终减少合成渣对盛钢桶耐火材料的侵蚀,提升盛钢桶渣线等位置耐火材料的使用寿命。

1 镁碳砖耐火材料的介绍

镁碳砖以高温镁砂、电熔镁砂为主要原料,添加碳素材料、结合剂制成。上世纪七十年代镁碳砖由日本九州耐火公司研发,之后迅速在全世界掀起了耐火材料的新革命。发明之初,镁碳砖主要适用于高功率及超高功率电炉的内衬部位,使炉衬寿命由 2~3 天提升到 2~3 周,大幅提升了电炉炼钢的效率。之后,该材料被逐渐应用于吹转炉供气嘴等部位,发展至今该材料已可全面应用于转炉所有部位。镁碳砖是一种含碳复合型耐火材料,其既拥有镁砂较好的抗渣侵蚀性能,又利用石墨自身具有的高导热性、低膨胀性,应用石墨材料也弥补了镁砂易剥落的缺点,这些优势使其广泛应用于盛钢桶渣线等位置。具体而言,

镁碳砖具有以下优良性能:

(1) 耐高温能力优秀: MgO 熔点为 2825℃,石墨熔点超过 3000℃,高温条件下镁碳砖无共熔化合物,使其具有优异的耐高温性能。

(2) 抗渣侵蚀性能好: 镁砂对碱性渣、高铁渣有极好的抗侵蚀性能,加之合成渣对石墨润湿角较大,不易导致熔渣侵入镁碳砖损坏其性能。

(3) 抗热震性良好: 镁碳砖材料抗热震较为稳定,这与石墨等主要原料的导热系数及热膨胀系数等因素有关,镁碳砖因含有石墨,导致整体导热系数高、热膨胀系数和弹性模量较低。

(4) 高温蠕变低: 相比以往应用的其他耐火材料,镁碳砖高温蠕变性较低,这是由于镁碳砖由石墨、镁砂细粉易网状结构组成,使得镁砂骨料间以牢固的碳相结合,不易出现骨料滑移,加之高温环境下 MgO 与 C 无共熔点,不会产生液相。

镁碳砖的优良性能,使其可以在盛钢桶渣线等位置取代镁铬砖等材料的应用。早期盛钢桶渣线采用镁铬砖与电熔再结合镁铬砖等耐火材料,以往的实际应用表明在相应部位应用镁碳砖相比其具有更好使用效果。

但镁碳砖最明显的缺点在于抗氧化性能差,对其使用性能影响颇大。为弥补该缺陷,国内外研究者从耐火材料制造、合成渣精炼等方面进行了多元、深入的研究。如日本某耐火材料企业研究了镁碳砖碳含量、抗氧化剂种类等对镁碳砖的抗氧化性能及抗渣侵蚀性的影响,发现添加一定量的鳞片石墨及一定量的以镁铝合金为原料的抗氧化剂,能使制得的镁碳砖具有更好使用效果,相比不添加抗氧化剂的镁碳砖,其损毁速率可下降 20~30%^[2]。

2 含钙镁铝酸盐合成渣溶剂的介绍

为取得液态精炼炉渣,以往常采用萤石、铝土矿、石灰等材料来制备,但涉及到不够环保的问题,加之此方法易形成低粘度的炉渣,导致对盛钢桶造成较强的侵蚀。因此,许多炼钢企业开始利用钙镁铝酸盐来制成合成熔剂,此类熔剂具有制得的炉渣制均匀、液态化充足等优点,能从钢水中吸取大量非金属杂质、持续脱硫。近年来由钙镁铝酸盐制备的合成熔剂被作为无尘填料应用于炉渣合成。

该类填料主要化学成分有 CaO、MgO、Al₂O₃、SiO₂、FeO、TiO₂,不含氟、碳等杂质,水、二氧化碳的含量极少。

MgO 含量可达 12.5%，相关实验发现偏高的 MgO 含量对脱硫等冶炼效果无负面影响。含钙镁铝酸盐的熔剂，其熔化性状与含铝酸钙合成熔剂熔化性状几乎相同，1345℃下的钙镁铝酸盐几乎呈现液态，1360℃时其开始流淌，1360℃高温下仅需 1 分钟便可呈现均匀液态渣。相比含铝酸钙的合成熔剂，其优点在于从加入该溶剂后炉渣中 MgO 的含量快速升高^[3]。

3 利用含钙镁铝酸盐熔剂精炼合成渣对盛钢桶耐火材料侵蚀的实验研究

3.1 热化学计算

向盛钢桶内注入钢水、加入熔剂后，炉外精炼的开始阶段，炉渣原始成分一般存在 3~7% 的 MgO。由炉渣碱度 B、盛钢桶内温度 T 及炉渣 FeO、CaF₂ 含量对精炼的影响分析可知，炉渣碱度定义为：

$$B = \frac{\text{CaO}}{\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2}$$

当炉渣碱度处于 0.7~1.5，温度处于 1500~1620℃的情况下，炉渣中 MgO 的饱和溶解状况的公式为：

$$(\% \text{MgO})_{\text{饱和}} = \frac{8.2}{B} + 0.06(\% \text{FeO}) + 0.2(\% \text{CaF}_2) + 0.019(T - 1500)$$

实验中表明每类典型的单独炉渣的实际生产中相关数据与计算数据基本吻合。由 MgO 饱和溶解的公式可知，当炉渣含有 CaF₂ 时，若其影响轻微，则炉渣碱度及温度将强烈影响 MgO 的饱和浓度，FeO 的浓度对 MgO 饱和的影响十分小。相关实验表明，1550℃时典型炉渣 MgO 含量为 6~11%，1600℃时炉渣 MgO 含量为 7~12%，表明多数典型炉渣存在 MgO 未饱和的情况，且镁碳砖中 MgO 成分存在被溶解的问题，这就导致了镁碳砖这一耐火材料被侵蚀。而采用含钙镁铝酸盐的合成熔剂时，炉渣 MgO 的初期浓度与其饱和程度间的差值迅速被缩小，且在炉渣内分布分布，而向盛钢桶内炉渣中添加镁砂、氧化镁等材料，很难保证其均匀分散，因此后者容易造成不均匀侵蚀的情况。

3.2 实验方法及流程

使用感应炉在实验室条件下研究不同合成熔剂对盛钢桶渣线等部位侵蚀情况的试验。盛钢桶渣线耐火材料采用含 12% 含量碳的镁碳砖，其氧化物组分还有 MgO、CaO、SiO₂、Fe₂O₃、Al₂O₃ 等，将镁碳砖做成扇形砖，砌筑盛钢桶侧壁。为比较不同合成熔剂的助熔方法及对使用不同熔剂时整个精炼过程对耐火材料的侵蚀情况，本次实验分 A、B、C、D 四组，实验变量为合成熔剂，四组分

别使用含钙镁铝酸盐熔剂、含铝酸钙+MgO 铝酸钙混合熔剂、含铝酸钙熔剂、CaF₂，加入熔剂后炉渣内溶剂量分别控制为 20%、20%+2%、20%、5%，控制四组实验中钢锭成分、重量及加热过程等环境条件一致。

实验流程：向盛钢桶内加入 15 kg 钢锭，钢锭含有 C、Si、Mn、P、S、Al 等杂质。将钢锭块迅速加热到 1600℃，钢锭融化，钢水表面逐渐形成 480 g 左右的炉渣。然后向不同实验组加入相应剂量的熔剂，以 A 组为例，需加入含钙镁铝酸盐的熔剂 120 g，以控制加入溶剂后炉渣内溶剂量占总体重量的 20%。预试验中，炉渣精炼过程保持 60 min，试验表明 A 组经过 30 min 反应后 MgO 浓度几乎完全饱和。每经过 30 min，将全部炉渣排掉，更换炉渣、添加熔剂。整个实验将持续 6 h，整个试验阶段钢水一直在盛钢桶内，温度保持为 1600℃。经过该组实验后，将扇形镁碳砖锯开，检查其被侵蚀情况。然后用相同的扇形镁碳砖重新砌筑盛钢桶，向其中加入成分、质量相同的钢锭，添加不同熔剂，充分相关操作进行 B、C、D 组的实验。所有实验使用钢棒采渣样，以检测耐火材料受不同侵蚀情况时炉渣化学成分的变化。

3.3 实验结果讨论与研究结果

实验表明，A 组含钙镁铝酸盐的熔剂能使液体渣被快速产出，相比 C 组液体渣中 MgO 总浓度要高出 2%，B 组渣 MgO 几乎完全未能转为液相。通过对不同时段不同组渣样的分析，显示 30 min 时 A 组 MgO 含量开始提高，而其他组观察到 MgO 含量提升的时间依次延长，且 MgO 浓度的提升速度依次放缓，这表明四组实验中镁碳砖受侵蚀的速度依次增加，而镁碳砖受侵蚀深度显示 CaF₂ 引起最严重的侵蚀，含钙镁铝酸盐熔剂引起的侵蚀十分轻微。

综上，合成渣精炼将对盛钢桶耐火材料造成侵蚀，这将影响耐火材料的使用寿命和生产效率，而炉渣成分、耐火材料、熔剂的不同都将影响耐火材料被侵蚀的程度。本文主要研究了使用含钙镁铝酸盐熔剂时典型炉渣精炼对盛钢桶镁碳砖耐火材料的侵蚀情况，实验表明相同条件下，使用含钙镁铝酸盐熔剂相比使用铝酸钙、CaF₂ 等熔剂，能大幅减少对镁碳砖耐火材料的侵蚀，延长其使用寿命。

作者简介：闫献忠（1986.5—），男，河南平顶山人，助理工程师，研究方向：减少钢包渣线侵蚀，提高钢包渣线使用寿命。

【参考文献】

- [1] 陈松林，孙加林，袁学韬，等. 镁碳砖的制备工艺参数与抗 RH 炉渣侵蚀的相关性[J]，北京科技大学学报，2009，31（2）：207-214.
- [2] 王少立. 合成渣对钢包耐火材料使用寿命的影响[J]，耐火与石灰，2010，35（5）：35-38.
- [3] 张会芳，黄洪亮，郁雯，等. 再结合镁碳耐火材料性能的研究[J]，河北建筑工程学院学报，2012，30（2）：10-13+19.