

镁钙系耐火材料在炉外精炼炉上的应用

高心魁

营口青花耐火材料股份有限公司 辽宁大石桥 115100

摘要:综述了镁钙砂、烧成镁钙砖和不烧镁钙碳砖等镁钙系耐火材料的发展现状、生产工艺及性能,介绍了镁钙系材料在AOD炉、VOD炉、LF-VD炉、GOR炉等炉外精炼炉上的应用情况。

关键词:镁钙砂;镁钙砖;镁钙碳砖;炉外精炼炉

中图分类号:TQ175.73

文献标识码:A

文章编号:1001-1935(2012)01-0009-05

镁钙系耐火材料是随着转炉炼钢和炉外精炼的发展而发展起来的。1990年之前,我国以平炉炼钢为主,镁铝炉顶砖、镁质炉墙砖、炉底镁钙铁合成砂是标准耐火材料;占比例较小的炼钢转炉采用焦油白云石砖作炉衬。上世纪70年代,我国加快了转炉炼钢的步伐,鞍钢建成了当时国内最大的150t转炉。为提供炉衬材料,鞍钢大石桥镁矿采用二步煅烧工艺,合成了 $w(\text{CaO})=20\%$ 的镁钙砂,再以石蜡为结合剂制造了镁白云石砖,使转炉炉龄达到1107次。后来,宝钢300t转炉的建设进一步促进了我国镁钙系材料的发展。辽宁镁矿公司从欧洲引进了高纯镁砂的生产线,上海第二耐火厂从日本引进高温隧道窑及镁白云石烧成砖的技术。当时,我国自主生产的高纯镁白云石砖保证了宝钢转炉投产初期调试的需要。近二十年来,特别是近十年来,我国精炼钢的发展,大大促进了镁钙系耐火材料的发展和技术进步。烧成镁钙砖、不烧镁钙碳砖成为不锈钢等特种钢冶炼装置不可缺少且很难替代的耐火材料。

1 镁钙砂

镁钙系耐火材料的原料基础是低杂质、高纯度的菱镁矿和白云石矿经不同的温度轻烧后,再按照一定的质量比压球,在竖窑或回转窑进行煅烧得到的镁钙砂。目前,国内镁钙砂的生产工艺主要有4种,分别为:

(1)焦炭竖窑烧成工艺。将轻烧白云石粉消化与轻烧镁砂粉按质量比共磨,将共磨粉放到混碾机加水搅拌,待水和物料搅拌均匀后压球,自然干燥后,入焦炭竖窑煅烧。

(2)油竖窑烧成工艺。将轻烧白云石粉消化并与轻烧镁砂粉按一定比例共磨,待共磨至足够细后,干压压球,压好的白球干燥后,入重油竖窑进行煅烧。

(3)电熔工艺。以天然菱镁矿和白云石矿为原料,按照一定的比例混配,在2750℃以上的高温下熔融。

(4)回转窑烧成工艺。将白云石破碎为2~8mm的粒度,在燃油回转窑中一步煅烧成1~7mm的粒度料。

各工艺对应的镁钙砂的理化性能见表1和表2。

表1 5种不同MgO-CaO砂原料的化学组成及体积密度
Table 1 Chemical compositions and bulk densities of 5 kinds of MgO-CaO clinkers

项目	化学组成(w)/%							颗粒体积密度/ (g·cm ⁻³)
	MgO	CaO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	l. L.	$\Sigma(A+S+F)^{1)}$	
焦炭竖窑镁钙砂	75.76	21.79	0.55	1.08	0.61	0.21	2.28	3.20
油竖窑镁钙砂	76.68	21.63	0.32	0.61	0.55	0.22	1.48	3.25
电熔镁钙砂	76.79	21.76	0.30	0.54	0.43	0.18	1.27	3.41
焦炭竖窑白云石砂	41.18	56.78	0.52	0.81	0.48	0.23	1.81	3.18
回转窑白云石砂	43.58	54.80	0.40	0.56	0.34	0.32	1.30	3.24

1)为Al₂O₃、SiO₂、Fe₂O₃的质量分数之和。

由表1可见,颗粒体积密度由小到大依次为:焦炭竖窑白云石砂<焦炭竖窑镁钙砂<回转窑白云石砂<油竖窑镁钙砂<电熔镁钙砂;Al₂O₃、SiO₂、Fe₂O₃杂质含量的总和由小到大依次为:电熔镁钙砂<回转

窑白云石砂<油竖窑镁钙砂<焦炭竖窑白云石砂

* 高心魁:男,1943年生,教授级高级工程师。
E-mail:gaoxinkui@sina.com
收稿日期:2011-06-24

编辑:周丽红

<焦炭竖窑镁钙砂。由表2可见,抗水化性能由强到弱依次为:回转窑白云石砂(不破碎)>焦炭竖窑镁钙砂(破碎)>电熔镁钙砂(破碎)>焦炭竖窑白云石砂(破碎)>回转窑白云石砂(破碎)。

表2 5种不同的MgO-CaO砂在0.15 MPa, 120℃水化2h后的水化率

Table 2 Hydration rates of 5 kinds of MgO-CaO clinkers hydrated at 120℃ under 0.15 MPa for 2 h

镁钙砂种类	水化率/%	镁钙砂种类	水化率/%
焦炭窑镁钙砂	38.56	焦炭窑白云石砂	57.94
油窑镁钙砂	42.24	回转窑白云石砂	59.69
电熔镁钙砂	46.36	回转窑白云石砂 ¹⁾	32.19

1)不破碎,直接筛分出5~2 mm的颗粒料,而其他的白云石砂是由块状的镁钙砂破碎并筛分出5~2 mm的颗粒料。

2 烧成镁钙砖的制备、性能及其在炉外精炼炉上的应用

2.1 生产工艺要点

镁钙砖是以白云石砂、镁钙砂、镁砂为原料,以无水结合剂混练,高压成型,高温烧成而制备的。其生产工艺要点:

- 1)原料的MgO和CaO分布要均匀,杂质少,颗粒体积密度高;
- 2)自动称量,保证配比的准确性,科学确定MgO与CaO质量比;
- 3)选择性能好的无水结合剂;
- 4)适宜温度混练泥料,高压成型,双面加压;

表3 烧成镁钙砖的典型性能
Table 3 Typical properties of fired MgO-CaO bricks

性能	QMG15	QMG20	QMG25	QMG30	QMG40	QMG50	
化学组成(w)/%	MgO	80.9	76.9	70.9	66.9	56.9	44.0
	CaO	17.0	21.0	27.0	31.0	41.0	54.0
	Al ₂ O ₃	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	Fe ₂ O ₃	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7
	SiO ₂	0.7	0.7	0.7	0.7	0.6	0.6
体积密度/(g·cm ⁻³)	3.03	3.03	3.03	3.03	3.0	2.93	
显气孔率/%	13	12	12	13	13	12	
耐压强度/MPa	80	90	80	80	80	70	
荷重软化开始温度/℃	1 700	1 700	1 700	1 700	1 700	1 700	
高温抗折强度/MPa	2.5~4.5	2.5~4.5	2.5~4.5	2.5~4.5	2.5~4.5	2.5~4.5	
加热永久线变化/%		-0.2		-0.3		-0.4	
热膨胀率/%	800℃	0.8~1.0	0.8~1.0	0.8~1.0	0.8~1.0	0.8~1.0	0.8~1.0
	1 200℃	1.35~1.60	1.35~1.60	1.35~1.60	1.35~1.60	1.35~1.60	1.35~1.60
	1 600℃	1.8~2.0	1.8~2.0	1.8~2.0	1.8~2.0	1.8~2.0	1.8~2.0

MgO、CaO含量的变化影响镁钙砖的高温使用性能,其影响见表4。由表4可知,MgO含量越高,抗FeO、Fe₂O₃、Al₂O₃渣侵蚀和抗水化性能越强;CaO含量越高,抗高SiO₂渣的能力越强,高温蠕变越大,抗剥落性能和脱硫、脱磷的效果越好,但抗水化性能和

5)适宜的高温烧成制度(热工和压力曲线);

6)制品的浸蜡处理和防水化包装。

2.2 性能

为了满足炉外精炼各个部位的不同使用要求,镁钙砖逐步发展为系列产品。不同牌号烧成镁钙砖的典型性能见表3。

(1)抗渣性:镁钙砖抗高SiO₂渣侵蚀性能强。侵入砖中的炉渣与砖中的CaO反应生成C₂S、C₃S,使熔渣黏度提高,抑制了炉渣的进一步渗透,防止形成厚的变质层。

(2)抗热震性:炉外精炼炉通常是间歇操作,温度变化剧烈,耐火材料常因热震而损毁。由于镁钙砖含有游离CaO,在高温下蠕变大,具有较大的塑性,可以缓冲因温度波动产生的热应力,加上使用时不会产生厚的变质层,所以,镁钙砖具有良好的抗热震性,适合于炉外精炼中温度变化剧烈的工作环境。

(3)高温真空下的稳定性:炉外精炼大都是在高温真空下进行的,由于高纯镁钙砖在高温真空下很稳定,质量损失速度很小,这点明显优越于镁铬砖,更适用于使用在具有高温真空工作环境的炉外精炼中。

(4)净化钢液:镁钙砖存在游离CaO,易与钢液中的S、P等杂质反应,使其转移到炉渣中,具有除杂质,净化钢液功能,此外游离CaO具有很低的氧势,适合冶炼低氧钢。这是其他耐火材料无法比拟的显著特性,在冶炼纯净钢、特殊钢时是首选的最佳耐火材料^[1]。

抗FeO、Fe₂O₃、Al₂O₃侵蚀的性能越差。因此,应根据炉外精炼炉不同部位的使用条件,合理选择镁钙砖中的m(MgO)/m(CaO)。

必须指出的是,当选料和配料的差别大时,即使砖中m(MgO)/m(CaO)相同,镁钙砖的性能也会有较

大的变化。将3种CaO质量分数皆为20%的镁钙砖在6t AOD炉(FS工厂)进行对比试验。试验用砖为:MG20A——标准镁钙砖, MG20B——强化基质后的镁钙砖, MG20C——在MG20B中引入添加剂的镁钙砖。冶炼钢种为1Gr18Ni9Ti。

表4 MgO、CaO含量的变化对镁白云石砖性能的影响
Table 4 Influence of MgO/CaO ratio on properties of MgO-CaO bricks

CaO 含量高	MgO 含量高
w(CaO)10% → 60%	w(CaO)60% → 10%
w(MgO)90% → 40%	w(MgO)40% → 90%
抗高硅渣、脱硫、脱磷有利	抗FeO、Fe ₂ O ₃ 、Al ₂ O ₃ 、MnO能力强
抗渗透能力强	抗渗透能力差
抗剥落性好	抗剥落性变差
抗氧化铁能力差	抗氧化铁能力强
加热永久线变化大	加热永久线变化小
水化倾向加重	水化倾向变轻

将每种砖砌在风眼区域第3层和第4层各10块,炉役结束时,逐块测量残砖厚度,并计算每种砖的平均蚀损率,结果见图1。由图1可见,强化基质的与有添加剂的镁钙砖的抗渣侵蚀性能较强。因此,应根据使用条件的不同,选用适宜的原料,调整MgO、CaO含量,并强化工艺装备及质量管理,才能生产出高性能的镁钙砖。

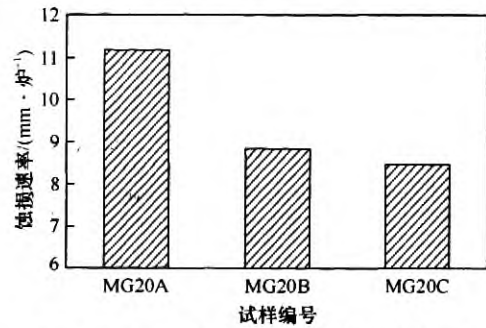


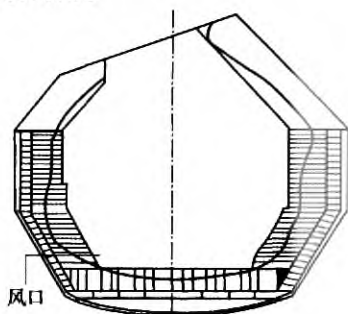
图1 CaO含量相同的3种镁钙砖的蚀损
Fig.1 Erosion of three MgO-CaO bricks with the same CaO content

2.3 在AOD炉、VOD炉、GOR炉的应用

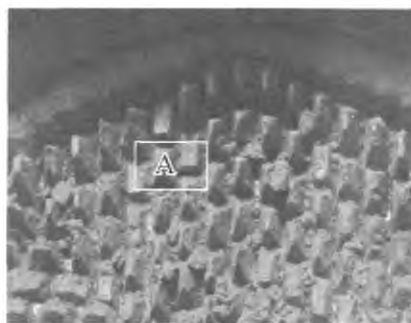
2.3.1 在AOD炉上的应用

AOD法是氩氧脱碳法,它是冶炼不锈钢的方法之一,其冶炼特点:1)冶炼温度高(>1700℃);2)间歇式操作,炉衬工作面温度波动大;3)由于喷吹大量的高压气体(O₂、Ar),造成熔融金属涡流的剧烈搅动;4)经历脱碳、还原、脱硫3个阶段,对应的炉渣由酸性到碱性变化,而酸性渣对镁钙砖的侵蚀程度大。

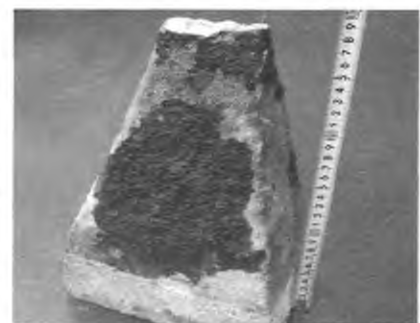
AOD炉的蚀损情况见图2。由图2可见,风眼区蚀损最为严重,风眼侧炉底砖蚀损后为尖角铅笔头状。因此,风眼及风眼区是AOD炉最关键的部位。



(a) 蚀损曲线图



(b) 风眼侧炉底砖蚀损图



(c) 在图(b)A处呈尖角铅笔头状

图2 AOD蚀损曲线图及风眼区蚀损图

Fig.2 Erosion profile of AOD lining and erosion state of bottom bricks in tuyere area

针对风眼区的蚀损机制及镁钙砖的特性,风眼区适合采用抗剥落性与抗侵蚀性皆好的高钙镁钙砖(CaO质量分数为30%~40%),而其他部位可以采用CaO含量较低的镁钙砖。AOD炉用砖的典型配置见图3。

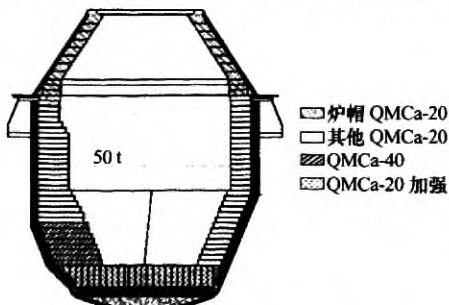


图3 某钢厂50t AOD炉配砖图

Fig.3 Bricks configuration in AOD furnace(50 t)

对于30t以上的大型AOD炉,全使用镁钙砖时,其炉龄100~200次;而对于30t以下的小型AOD炉,风口区用镁铬砖,其他部位用镁钙砖,其炉龄为30~60次。

2.3.2 在VOD炉上的应用

VOD法是真空吹氧脱碳法,其适用于冶炼超低碳、超低氮特种不锈钢。由于VOD炉在真空下作业,其冶炼条件比AOD炉更为严酷,在所有精炼炉中,VOD炉的使用寿命最低。VOD炉用砖典型配置见图4。

国外某钢厂80t VOD炉全用镁钙砖,其中渣线用QM30,包壁、包底用QM20。精炼时间为60min。采用镁钙砖的炉龄为40~50次,而采用其他砖的炉龄大多为10~20次。

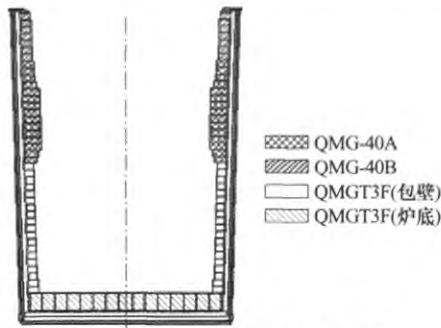


图4 某钢厂90 t VOD炉配砖图
Fig. 4 Bricks configuration in VOD furnace(90 t)

2.3.3 在GOR转炉上的应用

GOR转炉主要冶炼中、低档不锈钢。镁钙砖用在GOR转炉上的配置见图5。典型的用户是四川西南不锈钢公司65 t GOR和福建德盛镍业70 t GOR, 前者的平均炉龄150次, 后者的平均炉龄为160次。

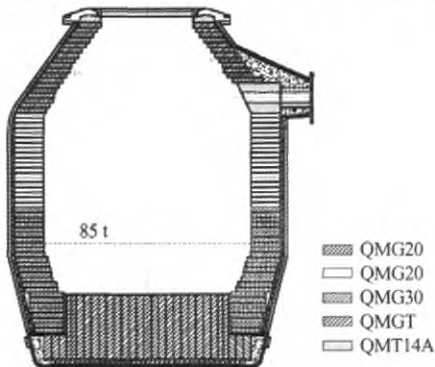


图5 某钢厂85 t GOR炉配砖图
Fig. 5 Bricks configuration in GOR furnace(85 t)

表5 不烧MgO-CaO-C砖的典型性能
Table 5 Typical properties of unfired MgO-CaO-C bricks

项目	化学组成(w)/%						常温耐压强度/MPa	显气孔率/%	体积密度/(g·cm ⁻³)
	MgO	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	C			
LF渣线	61.96	24.22	0.87	0.51	0.64	10.40	42	2.0	2.94
LF包壁、炉底	62.81	25.40	0.73	0.70	0.69	7.98	56	1.1	2.97
LF-VD包壁	75.53	15.17	0.87	0.63	0.84	5.40	70	2.9	3.02
GOR炉底	57.61	27.84	1.74	1.07	0.99	11.00	49	1.4	2.98

700℃时, MgO-C砖的热应力比MgO-CaO-C砖大, 因此, MgO-CaO-C砖缓冲热应力的能力好于MgO-C砖^[2]。

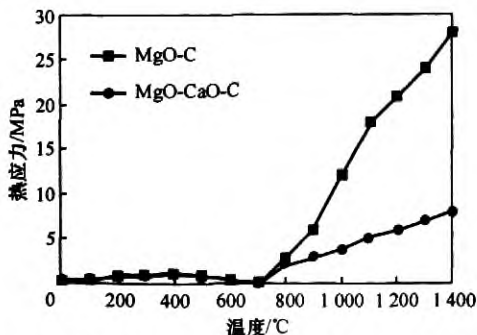


图6 MgO-C砖与MgO-CaO-C砖热应力与温度的关系图
Fig. 6 Thermal stress vs temperature of MgO-C bricks and MgO-CaO-C bricks

3 不烧镁钙碳砖的制备、性能及其在炉外精炼炉上的应用

3.1 制备要点

不烧镁钙碳砖以白云石砂、镁钙砂、镁砂、石墨为原料, 其制备工艺与MgO-C砖大致相同, 其关键技术在于防水化处理。原料须充分干燥, 以无水热塑酚醛树脂为结合剂, 成型后, 砖的表面涂上一层防水化膜后入干燥窑在220℃进行热处理, 出窑后还得进行浸蜡和抽真空热塑包装。

3.2 性能

为了适合炉外精炼技术的发展, MgO-CaO-C砖也逐步发展成系列产品。由于MgO-CaO-C砖的种类较烧成镁钙砖复杂, 下面仅针对典型的炉外精炼炉LF、LF-VD、GOR等, 列出其使用的MgO-CaO-C砖的性能, 见表5。

除具备镁钙砖的特性外, 镁钙碳砖相比镁碳砖来说, 具有更好的真空稳定性、抗热震性。

(1) 真空稳定性: CaO在高温真空下的分解压远小于MgO, 且CaO与C在高温真空下反应的平衡压力小于MgO与C的, 前者比后者低2个数量级。因此, MgO-CaO-C砖比MgO-C砖在高温下更为稳定, 其更适用于高温真空下的冶炼条件。

(2) 抗热震性: MgO-C砖与MgO-CaO-C砖的热应力与温度关系图见图6。从中可见, 当温度高于

MgO-CaO-C砖的性能同时取决于CaO的含量及其引入方式、C的含量。CaO含量越高, 抗剥落性能越强, 净化钢液的效果越好; C含量越高, 抗渣侵蚀和抗剥落性能越强。当冶炼超低碳钢时, 要求熔池部位的砖C含量低, 否则会污染钢水, 但C含量低, 抗剥落性能差。为了弥补这一缺陷, 须提高CaO的含量。

3.3 在LF炉、LF-VD炉、VOD炉、GOR炉的应用

3.3.1 在LF或LF-VD炉上的应用

LF是以电弧加热为主要技术特征的炉外精炼方法, 主要用于精炼不锈钢和特殊钢。高温、精炼时间长, 熔渣侵蚀严重, 抽真空处理, 吹氩搅拌, 间歇式操作, 使用环境苛刻。镁钙碳砖具有良好的高温体积稳定性、抗热震性及抗高碱度渣性, 因能适应LF炉或

LF-VD 炉的使用条件而被广泛使用。LF-VD 炉用砖典型配置见图7。熔池及炉底采用镁钙碳砖,也有渣线采用镁钙碳砖的,如 LF 炉。

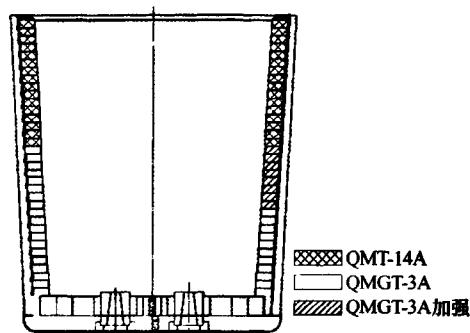


图7 某钢厂 LF-VD 炉配砖图
Fig.7 Bricks configuration in a LF-VD furnace

镁钙碳砖在 LF 炉或 LF-VD 炉有良好的使用效果:镁钙碳砖(见表5)在某钢厂 180 t LF 钢包的渣线、包壁与炉底的使用过程中具有好的抗热震性和抗侵蚀性能,平均炉龄 50 次左右;而采用镁钙砖作内衬时,剥落严重,平均炉龄仅 35 次左右。镁钙碳砖在某钢厂 LF-VD 炉使用时,平均寿命高达 100 次。

3.3.2 在 VOD 炉上的应用

镁钙碳砖主要用在 VOD 炉的炉底与熔池部位(见图4)。与镁铬砖相比,镁钙碳砖的耐用性较高。

这是因为镁钙碳砖中含有石墨,在本质上抗熔渣侵蚀性强,难于发生结构剥落;还因为含有 CaO,抗低碱度熔渣的侵蚀性好。日本有资料表明,VOD 精炼钢包炉用镁钙碳砖中 C 的质量分数可控制在 2%~6%。

3.3.3 在 GOR 炉底的应用

镁钙碳砖用在 GOR 炉底(见图5)。镁钙碳砖在四川西南不锈钢 65 t GOR 和福建德盛 70 t GOR 炉底使用效果好,前者单套炉底的寿命始终保持在 100 次左右,总寿命高达 161 炉,与炉身寿命同步。

4 结语

镁钙系耐火材料具有优越的高温真空稳定性、抗热震性、抗高碱度渣侵蚀及渗透性以及净化钢液的性能。应根据炉外精炼炉不同部位的使用条件选择合理的镁钙砂作为原料,并确定合理的 MgO、CaO 及碳含量,这样就能在炉外精炼炉上达到很好的使用效果。

参考文献

- [1] 陈肇友. 化学热力学与耐火材料[M]. 北京:冶金工业出版社, 2005:431-452.
- [2] 桂明玺,译. 不烧 MgO-CaO-C 砖的机械性质[J]. 国外耐火材料, 1987, 12(8):67-69.

Application of MgO-CaO refractories in secondary refining furnaces/Gao Xinkui//Naihuo Cailiao. - 2012, 46(1):9

Abstract: The development status, production technology and properties of MgO-CaO refractories were reviewed, covering MgO-CaO clinkers, fired MgO-CaO bricks and unfired MgO-CaO-C bricks. The applications of MgO-CaO refractories in secondary refining furnaces including AOD, VOD, LF-VD and GOR were introduced.

Key words: magnesia calcia clinker; magnesia calcia brick; magnesia calcia carbon brick; secondary refining furnace

Author's address: Yingkou Qinghua Refractories Co., Ltd., Dashiqiao 115100, Liaoning, China

· 研究动态 ·


MgO 质透气砖的研制

目前使用的 $Al_2O_3-Cr_2O_3$ 质钢包透气砖存在两大问题:一是钢水渗透后影响透气效果,二是 Cr_2O_3 对环境有害。为此,日本 Rozai 公司研制了一种 MgO 质透气砖。

试验原料有电熔镁砂、锆英石粉、烧结氧化铝、水合氧化镁、黏土、木质素磺酸钙、木屑和球状聚苯乙烯。试验设计了锆英石粉质量分数分别为 8%、10%、12% 的试样以及加入木屑和球状聚苯乙烯调整透气性的试样,经配料,混练,185 MPa 液压成型,竖窑中 1650 °C 保温 5 h 烧成后,检测试样的体积密度、显气孔率、耐压强度、抗剥落性、抗侵蚀性和相组成,并与 $Al_2O_3-Cr_2O_3$ 质透气砖进行对比。

结果表明:1)随着锆英石粉加入量的增加,试样的显气孔率逐渐减小,耐压强度逐渐增大;2)添加木屑和聚苯乙烯球后,试样的显气孔率增大,耐压强度减小;3)MgO 质透气砖试样的主要物相为方镁石、尖晶石、斜锆石和镁橄榄石;4)MgO 质透气砖之间的抗剥落性差异不大,但明显好于 $Al_2O_3-Cr_2O_3$ 质透气砖的;5)MgO 质透气砖的蚀损厚度不到 $Al_2O_3-Cr_2O_3$ 质透气砖的 1/10,渗透厚度也比 $Al_2O_3-Cr_2O_3$ 质透气砖的减小约一半。总之,新研制的 MgO 质透气砖的抗剥落性、抗侵蚀性和抗钢水渗透性均比 $Al_2O_3-Cr_2O_3$ 质透气砖更好,可望达到无需吹氧清洗的效果。(张艳利 编译)

镁钙系耐火材料在炉外精炼炉上的应用

作者: [高心魁, Gao Xinkui](#)
作者单位: [营口青花耐火材料股份有限公司 辽宁大石桥115100](#)
刊名: [耐火材料](#) 
英文刊名: [Refractories](#)
年, 卷(期): 2012, 46(1)

参考文献(2条)

1. [陈肇友](#) [化学热力学与耐火材料](#) 2005
2. [桂明玺](#) [不烧MgO-CaO-C砖的机械性质](#) 1987(08)

本文链接: http://d.g.wanfangdata.com.cn/Periodical_nhcl201201002.aspx