

精炼低碳超低碳钢用优质烧成 镁白云石砖的研制与应用

陈 龙 张建伟 姜 楠 盛开泉 王 维 张义先
(辽宁中兴矿业集团有限公司, 海城 114206)

摘 要: 采用 BS55 镁钙砂和大结晶电熔镁砂为原料, 以石蜡和烯烃为复合结合剂制取的烧成镁白云石砖, 具有优良的抗渣性和热震稳定性, 在 AOD 精炼钢包中使用, 其寿命已打破世界最高纪录。

关键词: AOD 炉; 低碳钢; 烧成镁白云石; 复合结合剂; 抗渣性; 热震稳定性

中图分类号: TQ175.71 **文献标识码:** A **文章编号:** 1673-7792 (2014) 04-0016-03

Development and application of high quality fired magnesium dolomite brick for refining low and ultra-low carbon steel

Chen Long Zhang Jianwei Jiang Nan Sheng Kaiquan Wang Wei Zhang Yixian
(Liaoning Zhongxing Mining Group Co., Ltd., Haicheng 114206, China)

Abstract: Fired magnesium dolomite brick was prepared with magnesia-calcium sand of BS55 and large crystal fused magnesia as raw materials and paraffin and olefin as composite binders. This kind of brick had good slag resistance and thermal shock resistance, and was used in AOD refining ladle and had the longest life in the world.

Key words: AOD furnace; Low carbon steel; Fired magnesium dolomite; Composite binder; Slag resistance; Thermal shock resistance

1 前言

烧成镁白云石砖是将镁白云石砂、镁砂和非水系结合剂混合成型烧制而成。由于其成本低于再结合和半再结合镁铬砖以及用后容易处理等原因, 有许多用户还在积极采用。尤其在对含铬砖限制严格的欧洲和日本等发达国家更是呈现急剧增长趋势, 它是当今全球 AOD 炉等精炼低碳超低碳钢设备所用的主要耐火材料。

由于其耐高温侵蚀, 特别是在净化钢水方面具有显著效果, “精炼低碳超低碳钢用优质烧成镁白云石砖”是未来冶金用耐火材料发展方向之一。它对环境湿度敏感, 容易水化, 一直是国内外耐火材料界关注的热点和研究的难点。

2 试验

2.1 主要原料选择

2.1.1 试验用镁白云石砂

白云石脱 CO₂ 后产生大量孔隙, 须经高温死烧方能具有高温体积稳定性和足够的抗水化性, 获得致密白云石砂是制造优质烧成镁白云石砖的先决条件。实验用镁白云石砂采用回转窑油烧 BS-55、MC-40 和竖窑焦烧 CaO-20, 主要理化性能指标列于表 1。

2.1.2 试验用镁砂

原料选择, 不只要考虑到制品致密度、体积稳定性, 更要充分顾及耐侵蚀性和耐剥落性。因此, 选用 97.5 高纯烧结镁砂、97 电熔镁砂、98 电熔镁砂和 98

收稿日期: 2013-12-02

作者简介: 陈 龙 (1978-), 男, 高级工程师

大结晶电熔镁砂进行对比。这几种镁砂理化性能指标列于表2。

表1 典型镁白云石砂的理化性能

| 项目 | 化学成分/% | | | 体积密度 $/(g \cdot cm^{-3})$ | 工艺特点 |
|--------|--------|-------|-----------------|------------------------------|-------|
| | MgO | CaO | $\Sigma(A+S+F)$ | | |
| BS-55 | 41.68 | 56.63 | 1.13 | 3.28 | 回转窑油烧 |
| MC-40 | 41.89 | 56.58 | 1.18 | 3.29 | 海水提炼 |
| CaO-20 | 75.32 | 21.81 | 2.98 | 3.22 | 竖窑焦烧 |

注:A-Al₂O₃;S-SiO₂;F-Fe₂O₃。

表2 试验用镁砂的理化性能

| 项目 | 化学成分/% | | | 体积密度 $/(g \cdot cm^{-3})$ |
|-------------|--------|------|-----------------|------------------------------|
| | MgO | CaO | $\Sigma(A+S+F)$ | |
| 97.5 高纯烧结镁砂 | 97.68 | 1.04 | 1.18 | 3.27 |
| 97 电熔镁砂 | 97.19 | 1.25 | 1.35 | 3.45 |
| 98 电熔镁砂 | 98.20 | 0.66 | 0.78 | 3.48 |
| 98 大结晶电熔镁砂 | 98.21 | 0.73 | 0.85 | 3.51 |

2.1.3 结合剂选择

镁白云石砂是半稳定性原料。含有大量的游离氧化钙,遇水或水汽极易粉化,因此结合剂选择是制砖工艺中的关键。试验选用了两种物质:石蜡、石蜡和烯炔两者共用。向石蜡中加入少量烯炔可以降低石蜡熔点,进而取得降低设备温度、减少结合剂加入量、泥料容易成型、成品显气孔率有所降低、体积密度和荷重软化温度略有提高等一系列优良效果。

因此,确定选用石蜡与丙稀复合做为优质烧成镁白云石砖的结合剂。

2.2 试验内容

2.2.1 抗渣试验

采用回转抗渣法检测试样的抗渣性能。将被检测的砖切成具有梯形断面形状(上底56mm,下底80mm,高50mm)。试验用AOD炉渣的化学组成列于表3。

表3 试验用AOD炉渣的化学组成/%

| SiO ₂ | CaO | CaF ₂ | MgO | Al ₂ O ₃ | Cr ₂ O ₃ | MnO | Fe ₂ O ₃ | $\frac{m(CaO)}{m(SiO_2)}$ |
|------------------|-------|------------------|------|--------------------------------|--------------------------------|------|--------------------------------|---------------------------|
| 36.75 | 55.13 | 2.49 | 4.19 | 0.97 | 0.11 | 0.15 | 0.21 | 1.5 |

为了加重对试样的侵蚀程度,每隔30min将回转炉的渣倒掉换新渣,每次加渣0.6kg,试验温度为1750℃,时间为4h。试验后计算每个试样的相对侵蚀指数。

$$\text{相对侵蚀指数} = \frac{\text{侵蚀指数 } a}{\text{侵蚀指数 } N} \quad (1)$$

式中:侵蚀指数 a 为具体样侵蚀指数;侵蚀指数 N

为基准样侵蚀指数。

$$\text{侵蚀指数 } a = (L_0 - L_1) / L_0 \times 100 \quad (2)$$

式中: L_0 为试验前试样厚度; L_1 为试验后试样残余厚度。

相对侵蚀指数代表试样受侵蚀的程度,相对侵蚀指数越小,抗渣侵蚀性能越好。

初期抗渣试验主要集中在不同镁白云石砂的选择上(表4、图1和图2),随后对市售各种典型烧成镁白云石砖也进行了对比(图3)。

表4 抗渣试验

| 配方序号 | CaO 源 | MgO 源 |
|------|--------|---------|
| 1# | BS-55 | 大结晶电熔镁砂 |
| 2# | CaO-20 | 大结晶电熔镁砂 |
| 3# | MC-40 | 大结晶电熔镁砂 |

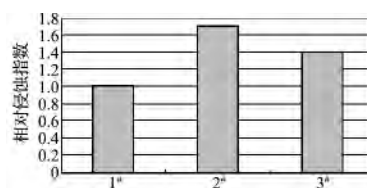


图1 不同CaO源样品相对侵蚀指数比较

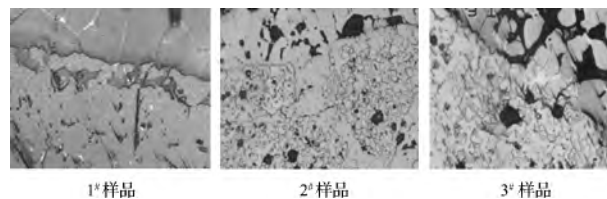


图2 抗渣试样显微结构

从表4和图1可见,在3种镁白云石砂中,抗渣性以回转窑油烧BS-55最好,MC-40较差,竖窑焦烧CaO-20最差。从图2可见,熔渣对1#样的侵蚀局限于表面,熔渣对2#样和3#样的侵蚀已经穿过晶界,颗粒解体,主晶相散落渣中,其中2#最甚。

2.2.2 热震试验

热震稳定性的检测采用高频感应炉法。具体检测过程为:先将钢液用高频感应炉加热到1600℃,再将干燥好的试样(70mm×70mm×70mm)放到钢液中浸泡15min,随后将试样取出,用空气压缩机强制性风冷2min,风压为0.15MPa,风冷后再将试样放到钢液中,如此反复直至试样剥落50%为止。每个试样如此反复的次数即为其热震稳定性能具体数值指标,数值越大,热震稳定性能就越好。

3 结构与性能分析

优质烧成镁白云石砖和普通烧成镁白云石砖的显微结构示于图 3。前者硅酸盐相极少,并且主要存在于晶内,骨料与基质致密结合,基质中微细气孔均匀分布。白云石颗粒中方钙石与方镁石晶体细小直接结合;电熔镁砂颗粒中方镁石晶体硕大直接结合,晶界较直,解理缝笔直。其显微结构特点决定了该材料兼具耐高温侵蚀和剥落等一系列优良性能。而后者硅酸盐相很多,并且主要赋存于晶间,骨料与基质结合不够致密,基质中气孔裂纹较多。因此其耐高温侵蚀和剥落等一系列性能都较差。

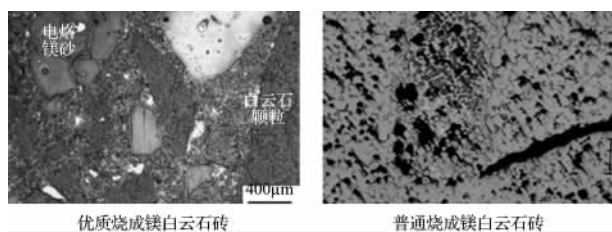


图 3 镁白云石砖显微结构

根据以上研究结果生产出的优质烧成镁白云石砖,其检验结果列于表 5,同时也将国内外同类产品检验结果列于表 5 进行比较。

表 5 1#和 2#优质镁白云石砖性能检验结果

| 项目 | 1# | 2# | 美国 | 中国 | |
|--------------------------------|--------|--------|-------|-------|------|
| 化学组成 / % | | | | | |
| MgO | 69.4 | 72.5 | 73.58 | 56.57 | |
| CaO | 27.05 | 22.3 | 23.70 | 41.42 | 20.3 |
| SiO ₂ | 0.25 | 0.5 | 1.31 | 0.94 | |
| Fe ₂ O ₃ | 0.5 | 0.36 | 0.78 | 0.60 | |
| Al ₂ O ₃ | 0.3 | 0.22 | 0.63 | 0.47 | |
| Σ(A+S+F) | 1.05 | 1.18 | 2.72 | 2.01 | 3.3 |
| 物理性能 | | | | | |
| 体积密度 / (g·cm ⁻³) | 3.11 | 3.11 | | | |
| 显气孔率 / % | 4.0 | 4.7 | | | |
| 耐压强度 / MPa | 47.2 | 47.9 | | | |
| 使用性能 | | | | | |
| 相对侵蚀指数 | 0.53 | 0.51 | 1.0 | 2.4 | 3.3 |
| 热震稳定性 | 17, 15 | 16, 13 | 15, 9 | | 9, 6 |

王晓阳 编辑

从表 5 中可以看出,优质烧成镁白云石砖 3 项杂质含量都在 1.5% 以下,美国镁白云石砖 3 项杂质含量都在 2.0% 以上,而中国其它镁白云石砖 3 项杂质含量达到 3.0% 以上。优质烧成镁白云石砖的相对侵蚀指数是美国的 25%~50%,是我国其它镁白云石砖的 16%。优质烧成镁白云石砖的抗剥落次数明显优于美国 LWB 的同类产品,是国内普通镁白云石砖的两倍以上。

4 应用前景

“精炼低碳超低碳钢用优质烧成镁白云石砖”经过国内外多家钢厂 AOD 炉试用,取得了比目前国际知名的美国镁白云石砖更好的使用效果。例如,在日本住友金属工业株式会社和歌山制铁所 180t AOD 炉,优质烧成镁白云石砖寿命为 279 次,打破美国镁白云石砖寿命 269 次的世界最高记录。

本产品主原料镁白云石砂,是天然白云石由超高温回转窑以重油为燃料一次烧制而成。相比传统的焦炭或白煤烧制方式,不仅减少了燃料对镁白云石砂的污染,同时也减少了污染物的排放。

采用优质镁白云石砖可以提高钢包的使用寿命,减少钢包能耗和废气排放量,减少修炉次数,降低吨钢成本。钢水在钢包炉内停留期间,由于优质镁白云石砖中游离氧化钙的作用而降低了钢材内部非金属夹杂物的数量和尺寸,使钢水质量得到改善。本产品耐高温侵蚀和剥落,特别是对净化钢水有显著作用,为钢铁企业节能减排、降低成本、提高质量创造了条件。该产品在国内外市场具有巨大需求,是未来冶金用耐火材料发展方向之一,具有良好的发展前景。

征 订 启 事

《耐火与石灰》编辑部,现存有 2007~2013 年《耐火与石灰》期刊合订本,每套 40 元,欢迎订购。