

AOD 氧化期渣对镁钙质炉衬侵蚀的影响

陆斌^{1,2} 李冬刚¹ 池和冰¹ 郑宏光¹ 师金红² 陈伟庆²
(1 宝钢股份不锈钢分公司,上海 200431; 2 北京科技大学,北京 100083)

摘要 利用扫描电镜对镁钙砖反应层进行能谱分析,研究了 120 t AOD 氧化期渣碱度(CaO/SiO₂-1.0~3.1)及渣中 TFe(5.0%~20.0%)、MgO(1.7%~12.0%)、Cr₂O₃(8.0%~30.0%)对镁钙质炉衬侵蚀的影响。结果表明,氧化期渣碱度和渣中 TFe 含量是镁钙质炉衬侵蚀的重要影响因素,增加炉渣碱度(CaO/SiO₂≥3),降低渣中 TFe 含量(≤15%)可明显减少对炉衬的侵蚀。渣中含 4%~12% MgO、15%~30% Cr₂O₃ 时对炉衬侵蚀的影响较小。

关键词 AOD 氧化期渣 镁钙炉衬 侵蚀

Effect of AOD Oxidizing Slag on Magnesia-Calcia Lining Erosion

Lu Bin^{1,2}, Li Donggang¹, Chi Hebing¹, Zheng Hongguang¹, Shi Jinhong² and Chen Weiqing²
(1 Special Steel Co, Baosteel Co Ltd, Shanghai 200431; 2 Science and Technology University, Beijing 100083)

Abstract The effect of slag basicity (CaO/SiO₂-1.0~3.1), TFe (5.0%~20.0%), MgO (1.7%~12.0%), Cr₂O₃(8.0%~30.0%) in slag on magnesia-calcia lining of an 120 t VOD unit has been studied by using scanning electron microscope analyzing the energy dispersive spectrum of reaction layer of magnesia-calcia brick. Results showed that the slag basicity and TFe content in slag were the important factors for magnesia-calcia lining erosion; with increasing slag basicity (CaO/SiO₂≥3) and decreasing TFe content in slag (≤15%), the lining erosion decreased obviously; and as MgO content was 4%~12%, Cr₂O₃ was 15%~30%, the effect on lining erosion was minor.

Material Index AOD, Oxidizing Slag, Magnesia-Calcia Lining, Erosion

近年来,镁钙质耐火材料在 AOD 精炼炉上应用已成为发展趋势^[1-6]。本文研究和分析了宝钢股份不锈钢分公司 120 t AOD 氧化期渣对 MgO-CaO 炉衬侵蚀的影响因素。

1 实验方法

从宝钢股份不锈钢分公司 120 t AOD 生产现场取到氧化期渣样(表 1),参照氧化期渣的成分用化学试剂配制成实验所需要的渣料,放入镁钙质(30% CaO)坩埚(内径 40 mm,深 65 mm),于硅钼电热炉加热至 1 600 ℃ 3 h,炉冷。取出坩埚,切开,测量侵蚀厚度。利用扫描电镜对渣和坩埚的反应界面进行能谱分析。

表 1 现场氧化期渣成分和碱度

Table 1 Ingredient and basicity of oxidizing slag in situ

渣成分/%							碱度 (R)
SiO ₂	CaO	MgO	TFe	Cr ₂ O ₃	MnO	Al ₂ O ₃	
12.8	39.9	1.7	9.7	22.5	3.5	0.43	3.12

2 实验结果

2.1 炉渣碱度对镁钙质坩埚侵蚀的影响

由表 2 可以看出,随着炉渣碱度的增大,坩埚侵

表 2 氧化期渣碱度和渣中 TFe、MgO、Cr₂O₃ 含量对镁钙质炉衬侵蚀厚度的影响

Table 2 Effect of oxidizing slag basicity, TFe, MgO, Cr₂O₃ content in slag on magnesia-calcia lining erosion thickness

氧化期渣	碱度(R)	含量/%	坩埚侵蚀厚度/mm
CaO/SiO ₂	1.0		2.28
	2.0		1.40
	3.1		1.38
TFe	3.1	5.0	1.32
		9.7	1.38
		15.0	1.37
		20.0	2.75
MgO	3.1	1.7	1.38
		4.0	1.26
		8.0	1.22
		12.0	1.23
		8.0	1.13
		15.0	1.34
Cr ₂ O ₃	3.1	22.5	1.38
		30.0	1.37

蚀厚度减小;当碱度大于 2 时,侵蚀厚度变化不大。根据图 1、图 2 分析结果可得:

(1) 高碱度(R=3.1)的氧化期渣侵蚀后的镁钙坩埚反应层未发现游离的 CaO,反应层中的 CaO 已完全反应生成 CaO-SiO₂-Cr₂O₃。

(2) 低碱度(R=1.0)的氧化期渣也未发现游离

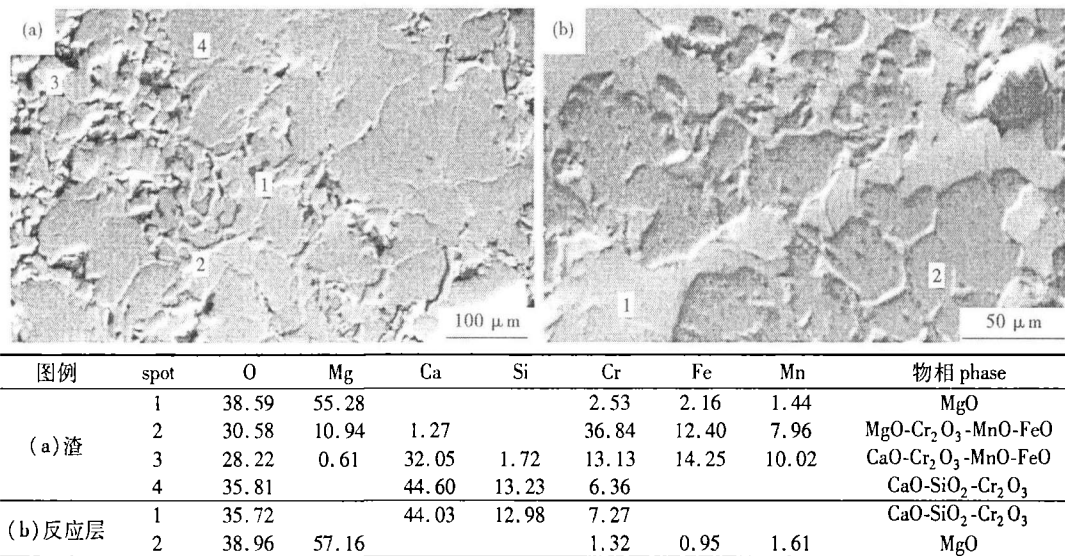


图 1 R = 3.1、TFe = 9.7% 的炉渣 (a) 和镁钙质炉衬反应层 (b) 的形貌, SEM
Fig. 1 Morphology of slag (R- 3.1, TFe- 9.7%) (a) and reacting layer of magnesia-calcia lining (b), SEM

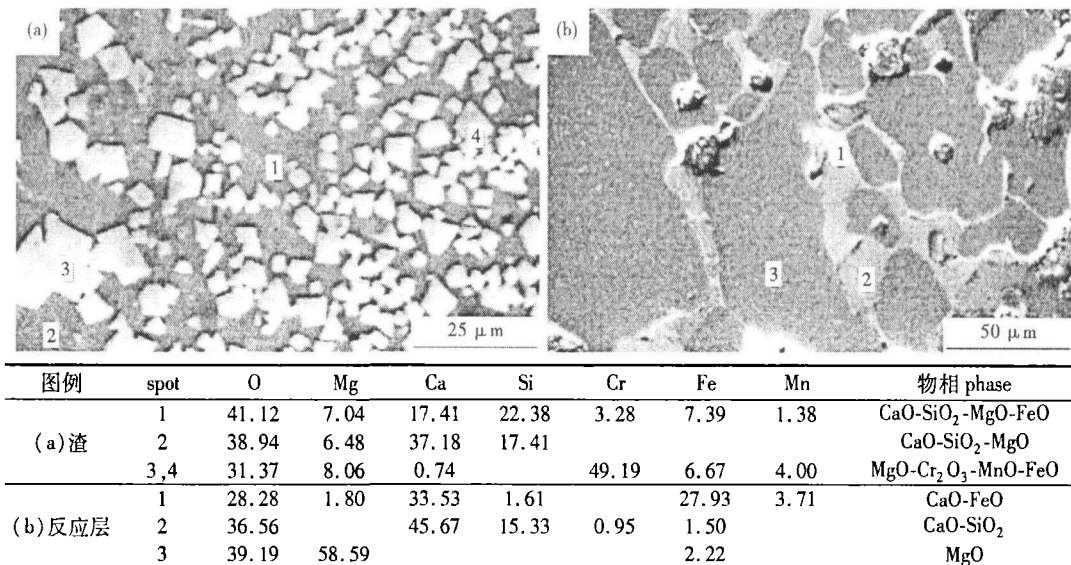


图 2 R = 1.0、TFe = 9.7% 的炉渣 (a) 和镁钙质炉衬反应层 (b) 的形貌, SEM
Fig. 2 Morphology of slag (R- 1.0, TFe- 9.7%) (a) and reacting layer of magnesia-calcia lining (b), SEM

的 CaO, 反应层中的 CaO 已完全反应生成大量的 CaO-SiO₂ 和少量的 CaO-FeO。

2.2 渣中 TFe 含量对镁钙质坩埚侵蚀的影响

由表 2 可以看出, 当渣中含 5% ~ 15% TFe 时, 坩埚的侵蚀厚度基本不变; 当含 20% TFe 时, 侵蚀厚度明显增大。由图 1、图 3 分析结果可得:

(1) 当氧化期渣碱度相同时 (R = 3.1), 高 TFe 含量 (20%) 的氧化期渣未发现游离的 CaO, 反应层中的 CaO 已完全反应生成大量的 CaO-SiO₂-Cr₂O₃ 和少量的 CaO-Cr₂O₃-MnO-FeO。

(2) 低 TFe 含量 (9.7%) 的氧化期渣未发现游离的 CaO, 反应层中的 CaO 已完全反应生成 CaO-

SiO₂-Cr₂O₃。

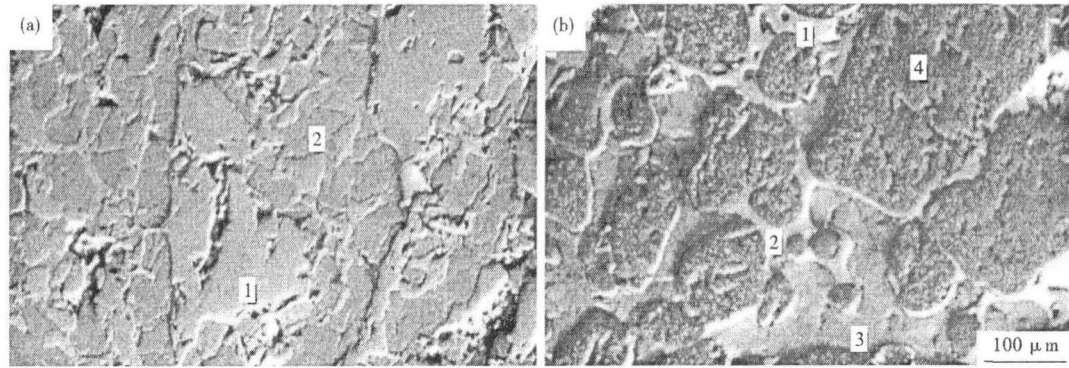
2.3 渣中 MgO 和 Cr₂O₃ 含量对镁钙质坩埚侵蚀的影响

由表 2 可以看出, 炉渣碱度为 3.1 渣中 MgO ≥ 4% 时, 侵蚀厚度有所减小, 渣中含 4% ~ 12% MgO 时, 侵蚀厚度无明显变化; 炉渣碱度为 3.1 时, 当渣中 Cr₂O₃ 含量大于 15% 时, 侵蚀厚度增加, 渣中 Cr₂O₃ 含量在 15% ~ 30% 之间, 侵蚀厚度无明显变化。

3 镁钙质炉衬 (坩埚) 侵蚀因素的分析

3.1 炉渣碱度

低碱度 AOD 炉渣对镁钙质坩埚侵蚀严重的原因: (1) 当炉渣碱度低时, 渣中无足够的 CaO 与



图例	spot	O	Mg	Ca	Si	Cr	Fe	Mn	物相 phase
(a)渣	1	30.84	11.03	0.94		38.90	14.82	3.46	MgO-Cr ₂ O ₃ -MnO-FeO
	2	35.23		42.89	11.96	9.40	0.52		CaO-SiO ₂ -Cr ₂ O ₃
(b)反应层	1	29.47	11.87	1.49		26.64	24.46	6.07	MgO-Cr ₂ O ₃ -MnO-FeO
	2	28.14	0.69	31.83	1.72	12.64	18.92	6.05	CaO-Cr ₂ O ₃ -MnO-FeO
	3	35.59		43.58	12.67	8.16			CaO-SiO ₂ -Cr ₂ O ₃
	4	38.65		55.75		2.02	2.66	0.91	MgO

图 3 R = 3.1、TFe = 20.0% 的炉渣 (a) 和镁钙质炉衬反应层 (b) 的形貌, SEM

Fig. 3 Morphology of slag (R = 3.1, TFe = 20.0%) (a) and reacting layer of magnesia-calcia lining (b), SEM

FeO 反应,使渣中 FeO 与砖表面的 CaO 反应生成低熔点 $2\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$, 导致反应层的熔损增加;

(2) 碱度低的炉渣中 MgO 的饱和溶解度高,当渣中 MgO 含量未达到饱和时,镁钙坩埚中的 MgO 就会向渣中扩散溶解。

3.2 渣中 FeO

当氧化期渣碱度相同时 ($R = 3.1$), 渣中含 TFe 5% ~ 15% 时, 镁钙砖表面的 CaO 与渣中 Cr₂O₃、SiO₂ 反应生成 CaO-Cr₂O₃-SiO₂, 砖表面 MgO 基本不参与反应, 因此侵蚀厚度基本不变; 但当渣中 TFe 达 20% 时, 镁钙砖表面的 CaO 和 MgO 都会与渣中的 FeO、Cr₂O₃、MnO、SiO₂ 发生反应生成 CaO-SiO₂-Cr₂O₃、MgO-Cr₂O₃-MnO-FeO 和 CaO-Cr₂O₃-MnO-FeO, 导致镁钙砖反应层完全变质, 侵蚀厚度明显增大。

3.3 渣中 MgO

1600 °C 氧化渣碱度 1.0、2.0 和 3.1 时所测得的 MgO 饱和溶解度 (%) 分别为 17.84、12.42、5.59。对于高碱度 ($R = 3.1$)、低 TFe (9.7%) 的 AOD 氧化期渣, 当渣中 MgO ≥ 4% 时, 对炉衬侵蚀影响较小。这是因为高碱度 ($R = 3.1$)、低 TFe (9.7%) 的 AOD 氧化期渣仅与镁钙坩埚表面的 CaO 反应, 而基本不与 MgO 反应, 所以砖中的 MgO 蚀损是向渣中的扩散溶解过程。而高碱度渣的 MgO 饱和溶解度较低, 所以氧化渣中 MgO ≥ 4% 时, 对炉衬侵蚀的影响较小。但当渣中 MgO 为 1.7% 时 (此时渣中 MgO 饱和溶解度较高), 对炉衬侵蚀有所增加。

3.4 渣中 Cr₂O₃

氧化期渣中 Cr₂O₃ 为 15% ~ 30% 时, Cr₂O₃ 与坩埚反应主要生成 CaO-SiO₂-Cr₂O₃, 根据 CaO-SiO₂-Cr₂O₃ 三元相图^[7], 此种物相的熔点较高, 所以对镁钙炉衬侵蚀的影响不大。

4 结论

(1) 在低碱度和渣中高 TFe 的情况下, 对镁钙炉衬的侵蚀显著增加。为减少 AOD 氧化期熔渣对镁钙炉衬的侵蚀, 应控制渣碱度 ≥ 3, 渣中 TFe ≤ 15%, 渣中 MgO 4% ~ 12%。

(2) 当氧化期渣碱度较高时, 渣中 Cr₂O₃ 的含量对镁钙炉衬侵蚀的影响不大。

参考文献

- 张朝霞. 优质镁钙砖在 AOD 精炼炉上的应用. 耐火材料, 2004, 38 (1): 57
- 卫战业. AOD 炉用耐火材料的选择与应用. 耐火材料, 2002, 36 (4): 225
- 胡玉亭, 冯明全, Zhai Y, 等. 太钢新改造的 3 座 AOD 转炉投产及其先进的工艺控制技术. 钢铁, 2005, 40(4): 83
- 张朝霞, 赵伟, 高文军. AOD 精炼炉用镁钙砖的研制与使用. 辽宁建材, 2005(4): 14
- 张朝霞. 影响 AOD 炉耐火材料寿命的因素及其分析. 太钢科技, 2004(2): 23
- 王庆贤, 毕研虎, 孟庆云. 不锈钢冶炼用不烧镁钙砖的研制和应用. 耐火材料, 2003, 37(6): 323
- 陈家祥. 炼钢常用图表数据手册. 北京: 冶金工业出版社, 1984

陆斌 (1963-), 男, 工程师, 1986 年上海大学毕业, 不锈钢品种研究与开发。

收稿日期: 2007-07-04