

· 冶炼与凝固 ·



含铝灰精炼渣的组分对 MgO 耐火材料的侵蚀行为

冯远超¹, 翟敏莉¹, 翟靖涵¹, 贾皓程¹, 朴语蝶¹, 杨杰¹, 孔令种^{1,2}

(1 辽宁科技大学材料与冶金学院, 鞍山 114051; 2 辛集市澳森特钢集团有限公司, 辛集 052360)

摘要:为探究 CaO-SiO₂-Al₂O₃-MgO 系精炼渣中的铝灰添加量对 MgO 耐火材料侵蚀行为的影响,在实验室条件下研究了 MgO 耐火材料在熔渣中的化学侵蚀行为和熔渣在耐火材料中的渗透行为,测定了不同铝灰添加量的精炼渣与 MgO 耐火材料反应后熔渣的成分变化,并利用 XRD、SEM-EDS 等方法深入分析了 MgO 耐火材料的侵蚀机理。结果表明,随着精炼渣中铝灰的增加,炉渣与 MgO 耐火材料中的界面化学反应更加剧烈,对耐火材料造成更严重的化学侵蚀与物理渗透。在反应初期,添加 10% 的铝灰后,精炼渣与 MgO 耐火材料反应优先生成大量 Ca₃Al₂O₆ 相和 MgO·Al₂O₃ 尖晶石。随着铝灰的继续添加,低熔点物相 Ca₂Al₂SiO₇ 与 CaMgSiO₄ 逐渐生成,促进了液渣渗透进入耐火材料内部,增大了固液反应面积,进而加剧了耐火材料的侵蚀。随着铝灰添加量的增加,炉渣的黏度从 0.229 Pa·s 下降至 0.187 Pa·s,渣中 Mg²⁺ 的扩散系数从 3.01×10⁻⁸ cm²/s 增加至 3.06×10⁻⁸ cm²/s,也增强了熔渣对 MgO 耐火材料的侵蚀。

关键词:铝灰; 精炼渣; MgO 耐火材料; 黏度; 扩散系数

DOI:10.20057/j.1003-8620.N260034 **中图分类号:**TF769.2

Erosion Behavior of MgO Refractory Caused by the Components of Refining Slag Containing Aluminum Ash

Feng Yuanchao¹, Zhai Minli¹, Zhai Jinghan¹, Jia Haocheng¹, Piao Yudie¹, Yang Jie¹,
Kong Lingzhong^{1,2}

(1 School of Material and Metallurgy, University of Science and Technology Liaoning, Anshan 114051, China;
2 Xinji Aosen Special Steel Group Co., Ltd., Xinji 052360, China)

Abstract: To investigate the effect of aluminum ash addition on the corrosion of MgO refractories in CaO-SiO₂-Al₂O₃-MgO refining slag, the chemical corrosion behavior of MgO refractories in molten slag and the infiltration behavior of molten slag into refractories were studied under laboratory conditions. The composition evolution of refining slags with different aluminum ash contents after reaction with MgO refractories was determined, and the corrosion mechanism of MgO refractories was systematically analyzed using characterization techniques such as XRD and SEM-EDS. The results demonstrate that with the increase of aluminum ash content in the refining slag, the interfacial chemical reaction between the slag and MgO refractories becomes more intense, leading to more severe chemical corrosion and physical penetration of the refractories. At the initial stage of the reaction, with the addition of 10% aluminum ash, the reaction between the refining slag and MgO refractories preferentially generates a large amount of Ca₃Al₂O₆ phase and MgO·Al₂O₃ spinel. With further addition of aluminum ash, low-melting phases including Ca₂Al₂SiO₇ and CaMgSiO₄ are gradually formed, which promote the penetration of liquid slag into the interior of the refractories, increase the solid-liquid reaction area, and consequently aggravate the corrosion of the refractories. Furthermore, as the aluminum ash content increases, the viscosity of the slag decreases from 0.229 Pa·s to 0.187 Pa·s, while the diffusion coefficient of Mg²⁺ in the slag increases from 3.01×10⁻⁸ cm²/s to 3.06×10⁻⁸ cm²/s, which also enhances the corrosion of MgO refractories by molten slag.

Key Words: Aluminum Ash; Refining Slag; MgO Refractory Material; Viscosity; Diffusion Coefficient

铝灰是铝工业生产过程中产生的一种危险固体废弃物,主要来源于铝电解、熔炼、铸造和再生铝等工艺环节^[1]。根据生产工艺的不同,铝灰在组成成分上存在差异,其主要成分包括金属铝、氧化铝、氟化物以及氯化物等。根据金属铝含量的不同,铝灰通常被分为一次铝灰与二次铝灰。二次铝灰是

一次铝灰经提取处理后或铝精炼加工所产生的废渣,具有金属铝含量低、成分复杂以及含有害物质(如氟化物、氯化物)等特点,资源利用比较困难。过去约 95% 的二次铝灰以陆地填埋或堆积的方式处理^[2]。铝灰在炼钢工业中的应用已有 30 余年的历史。得益于铝灰含有大量的 Al₂O₃ (40%~60%),

基金项目: 国家自然科学基金(52274337, U24A20100, 52474362)

作者简介: 冯远超(2005—),男,本科生; **E-mail:** fengyuanchao2005@qq.com; **收稿日期:** 2026-03-05

通信作者: 孔令种(1986—),男,博士,副教授; **E-mail:** klz_0110@163.com

Editorial Office of Special Steel. OA under CC BY-NC-ND 4.0

目前,二次铝灰最普遍的处置方式是用于制备铝酸钙精炼剂,作为炼钢辅助原料,体现了“以废治废”的循环经济模式^[3-4]。此外,铝灰中还含有部分金属铝,可以用于脱氧。因此,在精炼渣加入铝灰不仅显著改变了渣的化学组成,而且还会对与精炼渣长时间密切接触的耐火材料侵蚀产生复杂而深远的影响^[5-7]。

许多研究者对耐火材料的侵蚀行为进行了研究。Wang 等^[8]指出在 $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-SiO}_2$ 渣中, MgO 溶解受渣中传质控制,该结论也得到了 Chen^[9] 和 Kasimaga^[10] 的支持。Liu 等^[11] 研究发现,在碱度 $R=2.5\sim 3.5$ 的炉渣中, CaO 和 SiO_2 沿碳氧化形成的气孔或表面裂纹渗入 MgO-C 耐火材料中,与 MgO 反应生成大量低熔点 CaO-MgO-SiO_2 化合物,加速了以化学侵蚀为主的蚀损。Park 等^[12] 指出,在静态条件下, CaF_2 可降低渣黏度和 Ca_2SiO_4 层厚度,促进石灰溶解和渣流动性,改善精炼动力学。然而, CaF_2 污染严重,各大行业正寻求 CaF_2 的替代品^[13-14]。据报道^[15-17],在精炼渣中添加铝灰可改变对镁钙耐火材料的侵蚀机制:铝灰内较高的 Al_2O_3 有利于在高温下形成镁铝尖晶石基固溶体($(\text{Mg}, \text{Fe})(\text{Al}, \text{Cr}, \text{Fe})_2\text{O}_4$),使耐火材料在熔渣中的侵蚀由直接溶解转变为较慢的间接溶解。因此,采用铝灰代替渣中部分 Al_2O_3 对耐火材料溶解行为的影响具有重要意义^[18-19]。

本研究通过实验室实验研究了氧化镁耐火材料在含铝灰精炼渣中的溶解行为、熔渣渗透及 MgO 溶解度,并对相关机理进行了分析。

1 实验方法与分析

1.1 实验材料

本研究采用 $\text{CaO-SiO}_2\text{-MgO-Al}_2\text{O}_3(\text{AR})$ 和 $\text{CaO-SiO}_2\text{-MgO-Al}_2\text{O}_3$ (铝灰) 两种渣系,这些矿渣是用 MgO 、 Al_2O_3 、 CaO 和 SiO_2 (国药集团化学试剂,中国) 的化学试剂制备的。将干燥氧化物试剂在球磨机中混合 1 h,混匀后装入石墨坩埚,于氩气气氛下在 $1\,600\text{ }^\circ\text{C}$ 电阻炉(底装料式)中熔融 1 h。熔渣经淬火、破碎、研磨后保存,用于后续实验。使用波长色散 X 射线荧光光谱法(XRF, S4 PIONEER)测得铝灰成分,检测结果见表 1。预熔渣成分含量经 XRF 测定见表 2,并利用 FactSage 8.0 计算各组渣系的黏度。

耐火材料取自纯 MgO (纯度 $\geq 99.99\%$, 国药化学试剂有限公司) 化学试剂粉末,经压块烧结后加工

表 1 铝灰的 X 射线荧光检测结果(质量分数)

Table 1 Composition of aluminum ash by X-ray fluorescence detection

	Al_2O_3	MgO	SiO_2	K_2O	CaO	Cl	F	Na_2O
	66.46	10.63	3.66	2.54	2.62	7.64	1.3	2.77

表 2 预熔渣成分(质量分数)

Table 2 Composition of pre-melted slag

编号	CaO	SiO_2	MgO	$\text{Al}_2\text{O}_3(\text{AR})$	铝灰占比
I	51.22	5.81	7.54	35.43	—
II	51.31	6.44	9.28	32.97	10
III	51.47	6.66	9.91	31.96	15
IV	51.94	7.32	11.82	28.92	30

成 $\phi 8\text{ mm}\times 80\text{ mm}$ 尺寸,重量为 $25\text{ g}\pm 0.02\text{ g}$ 的耐火材料棒。

1.2 实验装置与步骤

本实验在高温 MoSi_2 电阻管式炉中进行,装置图如图 1 所示。本实验采用 MoSi_2 加热炉,通过 O 形环密封。采用两个 B 型热电偶进行控温与测温。升温过程中(升温速率为 $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$),向炉管内通入高纯氩气($>99.999\%$, 流量为 $1\text{ L}/\text{min}$),以排尽炉管内空气。将插有 MgO 耐火材料棒的石墨片盖在刚玉坩埚上方,并确保 MgO 耐火材料棒以恒定的高度(实验结果表明 MgO 耐火材料棒与石墨片的摩擦力足够大)插入渣液面以下约 20 mm 处。炉温达到 $1\,600\text{ }^\circ\text{C}$ 后,将盛有预熔渣和 MgO 耐火材料棒的刚玉坩埚(外套石墨坩埚)置入炉内。保温 60 min 后,将 MgO 耐火材料棒取出空冷,进行成分检测。具体实验方案见表 3。为消除 Al_2O_3 坩埚对实验结果的潜在影响,实验中采用 Mo 片作为隔断层,以避免精炼渣与 Al_2O_3 坩埚直接接触。同时,为保持 MgO 耐火材料棒处于 Al_2O_3 坩埚中心位置,采用通孔的石墨片来固定 MgO 耐火材料棒。

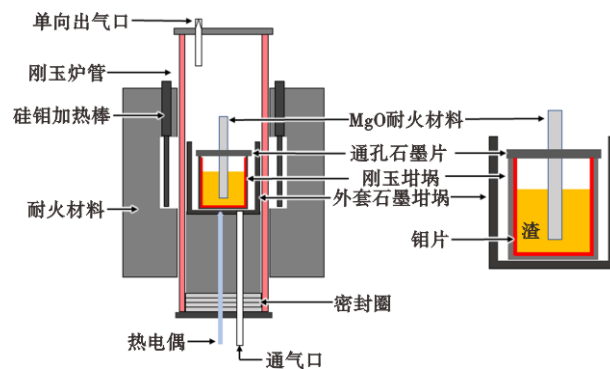


图 1 实验装置

Fig. 1 Experimental setup

表 3 实验方案
Table 3 Experimental design

实验编号	渣号	时间/min	温度/℃
A1	I	30	1 600
A2	I	60	
A3	I	90	
B1	II	30	
B2	II	60	
B3	II	90	
C1	III	30	
C2	III	60	
C3	III	90	
D1	IV	30	
D2	IV	60	
D3	IV	90	

1.3 检测方法与手段

利用 X 射线衍射仪(XRD, D8 ADVANCE)分析了反应后 MgO 耐火材料反应界面的物相组成,并使用波长色散 X 射线荧光光谱法测量了终渣的化学组成。对样品进行了打磨抛光,采用扫描电子显微镜(SEM, Zeiss EVO18)和电子能谱(EDS, Quantax XFlash)分析了反应后的耐火材料的微观形貌和成分。选用图像识别软件对耐火材料的挂渣层进行观测,在挂渣层区域取 10 个位置监测其厚度,取平

均值作为挂渣层平均厚度。液渣含量的求取方法与挂渣层厚度的求取方法类似,选用图像识别软件测定识别场区内的液渣面积,取其面积占总识别场区的百分比作为液渣含量百分数。

2 实验结果

2.1 变渣后耐火材料挂渣层厚度的变化

图 2 为 MgO 耐火材料与 4 组实验渣反应 30 min 后的微观形貌图(实验编号分别为 A1、B1、C1、D1)。由图 2 可以看出,在反应时间为 30 min 后,随着渣中铝灰添加量从 0% 增至 30%, MgO 耐火材料表面的挂渣层逐渐变薄,表明 MgO 耐火材料的侵蚀程度加剧。在 10% 铝灰添加量时,挂渣层平均厚度显著降低;而当铝灰添加量继续增至 30% 时,挂渣层平均厚度缓慢减小。总体来看,渣中铝灰添加量对 MgO 耐火材料的侵蚀行为影响较大。

图 3 为 MgO 耐火材料反应与 III 渣反应不同时间后的微观形貌(实验编号为 C1、C2、C3)。由图 3 可以看出,当铝灰添加量为 15% 时,随着反应时间由 30 min 增加到 60 min, MgO 耐火材料受到的侵蚀程度逐渐增大,挂渣层平均厚度呈现降低的趋势,这说明反应时间同样影响着 MgO 耐火材料的寿命。

图 4 是 MgO 耐火材料与精炼渣反应后的耐火材

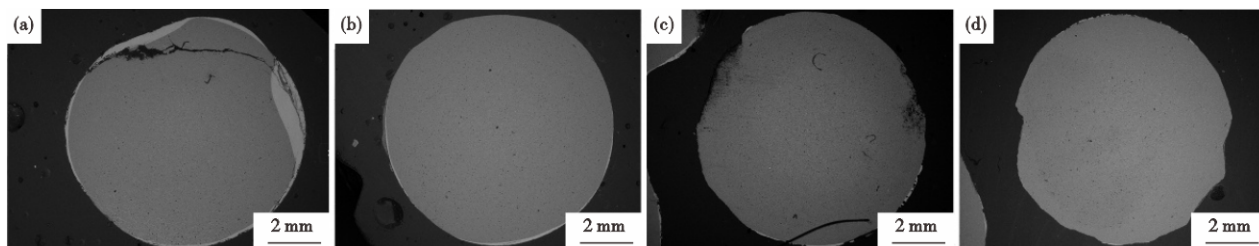


图 2 MgO 耐火材料反应后微观形貌:(a)铝灰添加量=0%, (b)铝灰添加量=10%, (c)铝灰添加量=15%, (d)铝灰添加量=30%
Fig. 2 Microstructure of MgO refractory material after reaction : (a) Aluminum ash addition=0%, (b) aluminum ash addition=10%, (c) aluminum ash addition=15%, (d) aluminum ash addition=30%

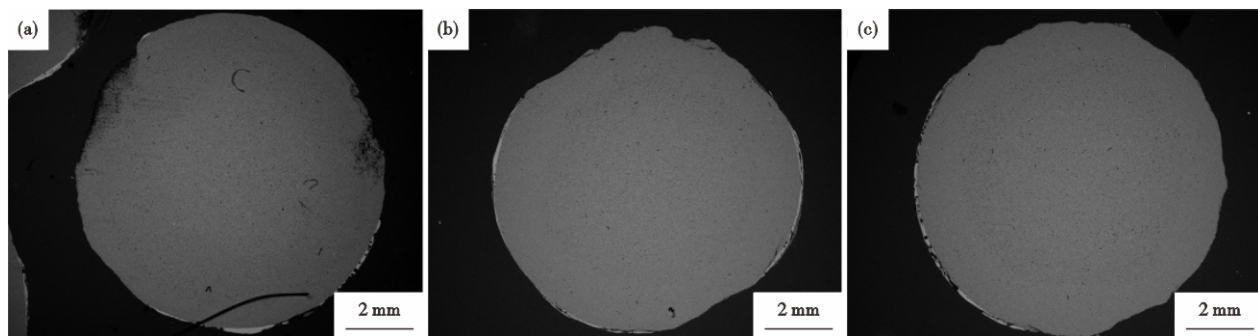


图 3 MgO 耐火材料反应后微观形貌:(a)30 min, (b)60 min, (c)90 min
Fig. 3 Microstructure of MgO refractory material after reaction : (a) 30 min, (b) 60 min, (c) 90 min

料挂渣层厚度变化情况。由图4(a)可知,随铝灰添加量由0%增加至30%,挂渣层平均厚度总体呈降低趋势。铝灰添加量从0%增至10%,厚度降低最为显著,由615 μm 急剧减小至120 μm 。由图4(b)可知,反应时间从30 min增加到60 min,挂渣层平均厚度由113.35 μm 降低到110.34 μm ;反应时间从60 min增加90 min,挂渣层平均厚度显著降低,由

110.34 μm 降低到75.61 μm 。

2.2 耐火材料反应后的微观形貌

MgO 耐火材料与熔渣相互作用会造成渣中 MgO 含量的增加,对此已有研究证实^[20-21]。图5展示了 MgO 耐火材料与不同铝灰添加量的精炼渣反应界面的 SEM 图像。由图5可见,MgO 耐火材料的侵蚀层出现较多因颗粒脱落形成的黑色空隙,导致

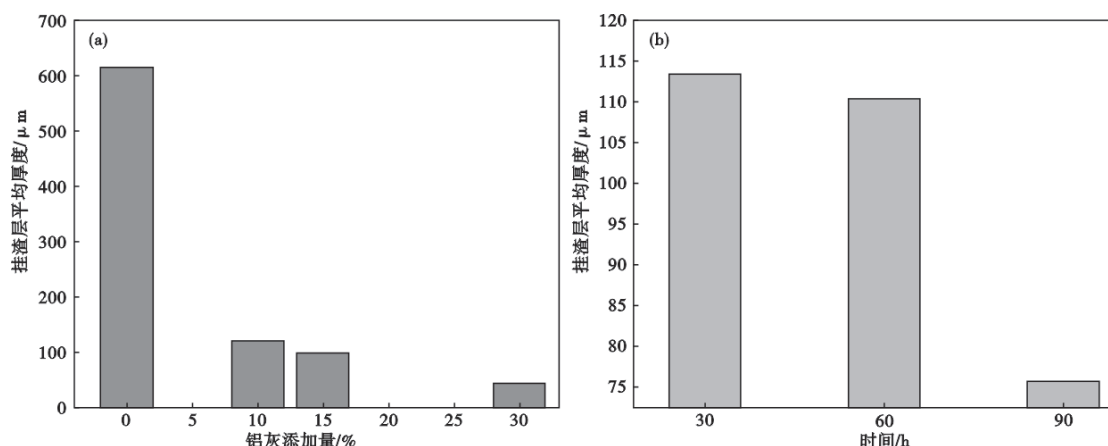


图4 MgO耐火材料挂渣层厚度的变化:(a)随铝灰添加量变化,(b)随反应时间变化

Fig. 4 Variation of slag layer thickness of MgO refractories : (a) with variation of aluminum ash addition content, (b) with variation of reaction time

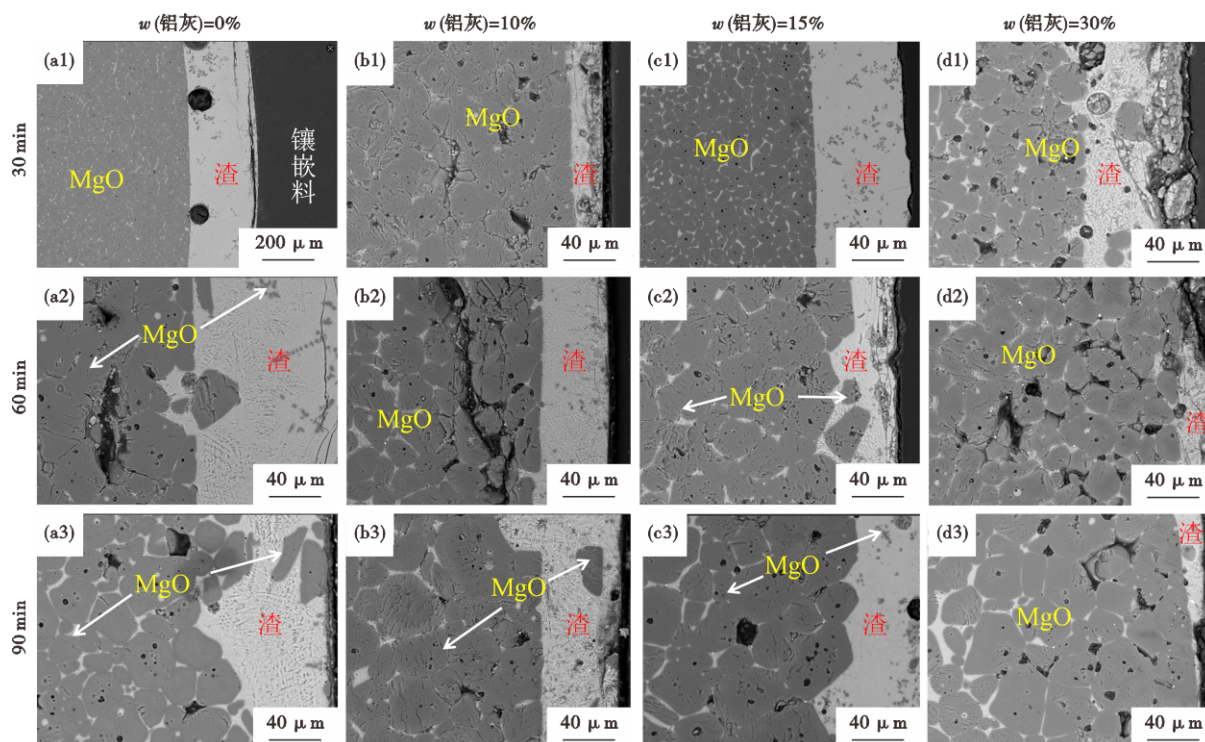


图5 耐火材料和精炼渣反应界面的SEM图像:(a1~a3)A1, A2, A3;(b1~b3)B1, B2, B3;(c1~c3)C1, C2, C3;(d1~d3)D1, D2, D3

Fig. 5 SEM images of the reaction interface between refractory and refining slag : (a1~a3) A1, A2, A3; (b1~b3) B1, B2, B3; (c1~c3) C1, C2, C3; (d1~d3) D1, D2, D3

液渣渗透进入耐火材料内部。当反应时间为30 min时,耐火材料和熔渣之间的反应边界相对平滑,MgO耐火材料脱落的颗粒相对较少,如图5(a1)、5(b1)、5(c1)和5(d1)所示;但随着渣中铝灰添加量增多,耐火材料的侵蚀程度明显加重。当反应时间超过60 min时,大量MgO颗粒从耐火材料上被侵蚀剥离;同样可以看出,耐火材料的侵蚀程度随着反应时间的延长明显加重。

通过图像分析软件统计分析了渗透进入MgO耐火材料内部的液渣的面积,结果如图6所示。随着渣中铝灰添加量和反应时间的增加,MgO耐火材料中的液渣含量总体呈上升趋势。其中,添加30%铝灰的精炼渣对MgO耐火材料的渗透量明显较多,说明该渣系对MgO耐火材料的侵蚀行为非常严重。

为明确MgO耐火材料与精炼渣反应后侵蚀层

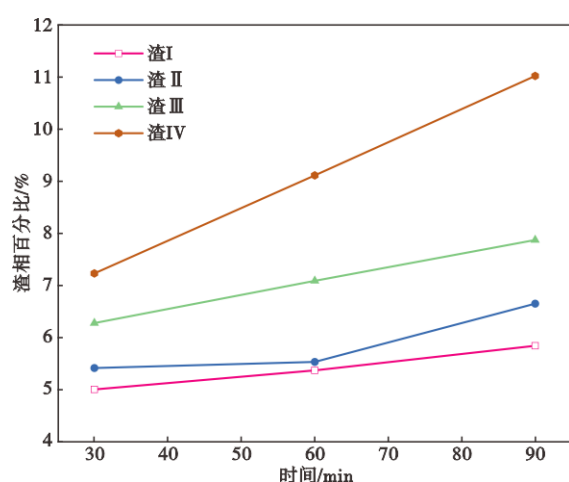


图6 MgO耐火材料内部渗透渣液的含量

Fig. 6 The content of liquid slag penetrated into MgO refractory material

中产生的物相,测定了B2和D2实验试样的物相组成,检测结果如图7所示。两试样中形成的矿物相基本相同,主要包括 MgAl_2O_4 尖晶石相、 $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ 相、 Al_2O_3 相、 CaMgSiO_4 相,以及少量 $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ 相和 CaF_2 相。将图7(a)和图7(b)对比可知,随着渣中铝灰添加量增多(B2→D2),反应界面生成了更多的 CaMgSiO_4 相、 $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ 相。虽然未对全部实验组所得样品进行XRD检测,但通过B2、D2所得样品的检测结果,可知反应界面的物性类型基本一致,但其含量随着MgO耐火材料的侵蚀程度而变化。

表4为反应后终渣的成分检测结果。与预熔渣的成分(见表2)相比,终渣中CaO和 Al_2O_3 含量显著降低, SiO_2 含量略有降低,而MgO含量明显上升,表明高温下熔渣与MgO耐火材料发生了剧烈的界面反应。随着铝灰占比从0%提高至30%,CaO降幅扩大、MgO增幅提升,说明铝灰的加入加剧了熔渣对MgO耐火材料的侵蚀与溶解,同时铝灰引入的 Al_2O_3 参与生成钙铝酸盐($\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$)与镁铝尖晶石(MgAl_2O_4),进一步消耗了渣中CaO与 Al_2O_3 。

表4 反应后终渣成分(质量分数)

编号	CaO	SiO_2	MgO	Al_2O_3 (AR)	铝灰占比
I	50.57	5.25	10.15	34.03	—
II	50.43	6.31	11.08	32.18	10
III	50.19	6.36	11.91	31.54	15
IV	50.26	7.02	13.97	28.75	30

为进一步确定MgO耐火材料与精炼渣反应后侵蚀层中物相的构成,本研究在XRD分析基础上,对反应界面进行了SEM-EDS面扫描分析。图8-10

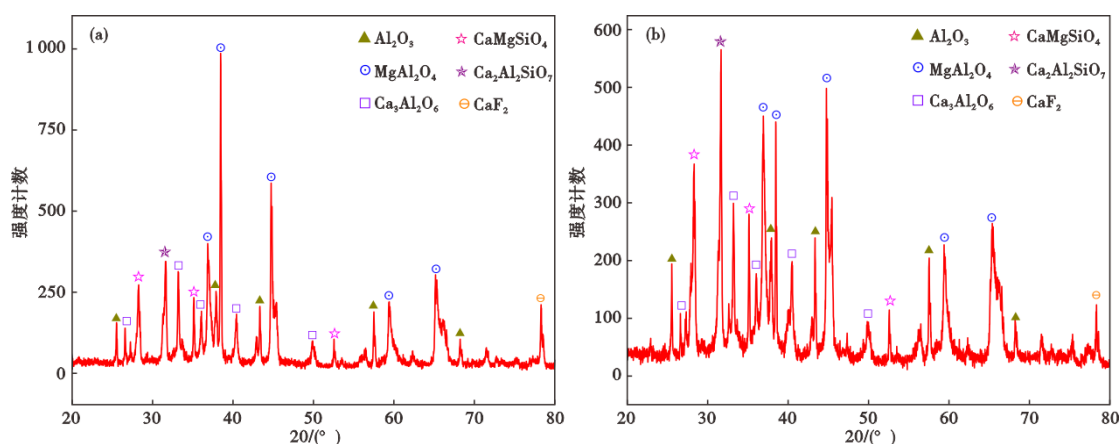


图7 反应后MgO耐火材料的XRD扫描结果:(a)B2实验组试样,(b)D2实验组试样

Fig. 7 XRD patterns of MgO refractory after reaction : (a) B2 experimental group sample, (b) D2 experimental group sample

为不同反应时间($t=30, 60, 90$ min)下 MgO 耐火材料与含铝灰精炼渣的反应界面的元素面扫描结果(实验编号为 D1、D2、D3)。在反应 30 min 时,界面反应层主要含 Ca、Al、Si 元素,其中 Ca、Al 元素出现的区域要比 Si 元素出现的区域更广,说明渣中的 Ca、Al 元素更易与耐火材料中发生化学反应;F、Cl 元素含量极少,可忽略不计。此外,这些元素主要富集于耐火材料边界上,内部几乎没有,结合 XRD 检测结果,可得侵蚀层物相以 $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ 相和 MgAl_2O_4 尖晶石相为主。随反应时间延长至 60 min,如图 8 所示, Ca、Al 元素向 MgO 耐火材料内部渗透, Si 元素开始在反应界面富集,表明反应界面处新生成了 $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ 相。随着反应时间进一步增加, Ca、Al、Si 元素皆在 MgO 耐火材料内部富集,表明 CaMgSiO_4 相

逐渐生成。

图 11-14 是实验 A2-D2 组反应 60 min 后耐火材料反应界面处的元素面扫描图。未添加铝灰时,如图 11 所示, MgO 耐火材料-炉渣的界面反应层主要由 Ca 和 Al 元素组成, Si 元素含量较少。此时, MgO 耐火材料内部孔隙结构较为均匀, 孔隙率较低, 致密性较好。随着铝灰添加量的增加, 如图 12~14 所示, 在反应界面上以及内部均检测出 Ca、Si 和 Al 元素。受到侵蚀后, MgO 耐火材料溶解于渣中而导致渣相中 Mg 元素含量逐渐增多, 耐火材料内部的孔隙率明显增加, 甚至部分孔隙出现连通现象, 导致耐火材料的致密性显著降低。

结合 EDS 面扫图与 $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-(MgO)}$ 三元相图可推断出^[22-23], 侵蚀层主要物相为 $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{O}_6$ 和

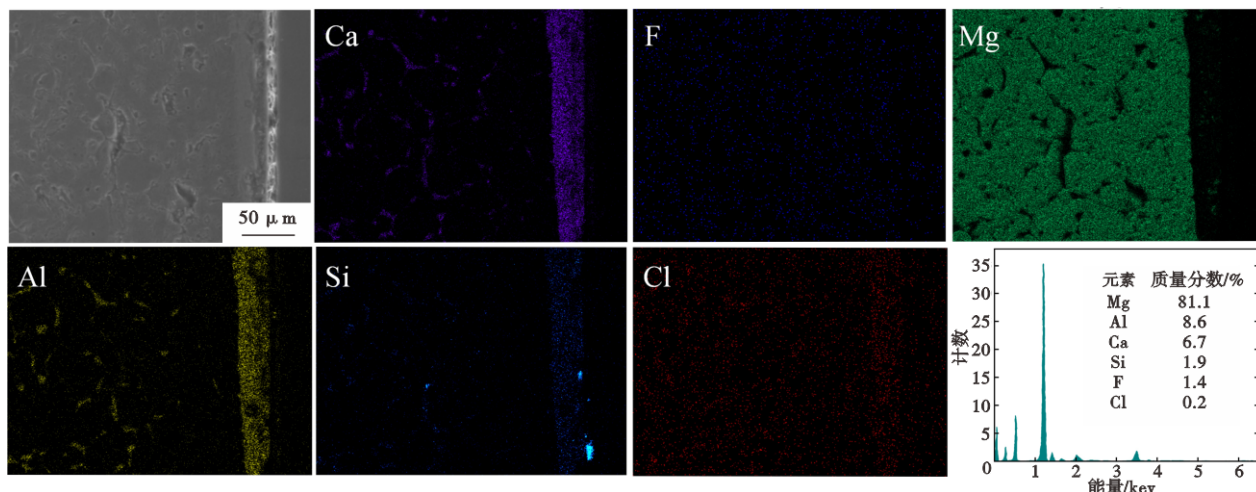


图 8 反应 30 min 后耐材边界上元素面扫图(实验编号 D1)

Fig. 8 Elemental mapping images at the interface of the refractory material after 30 min of reaction (Experiment D1)

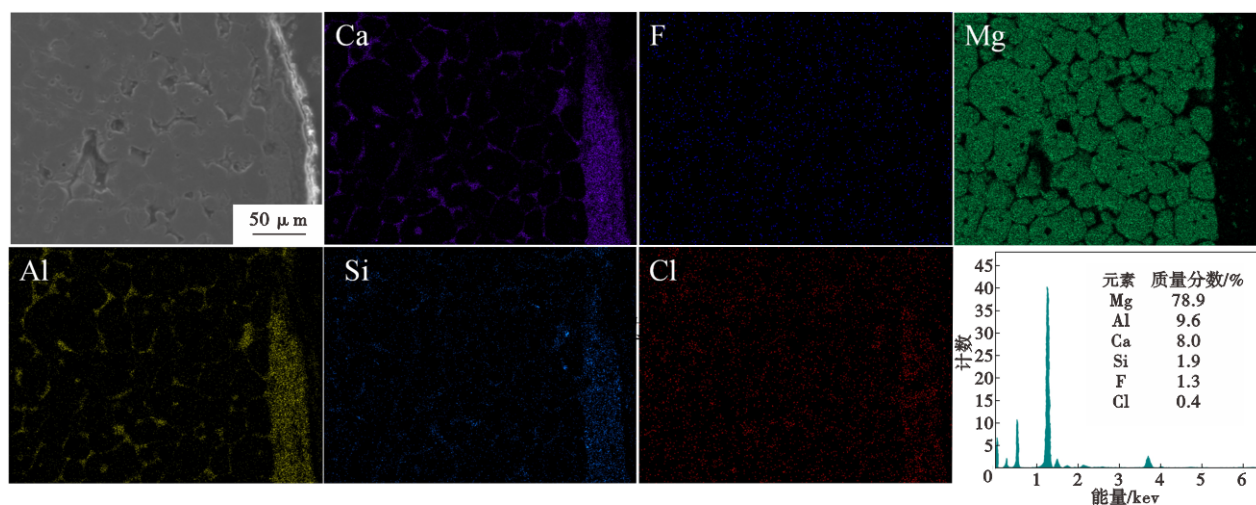


图 9 反应 60 min 后耐材边界上元素面扫图(实验编号 D2)

Fig. 9 Elemental mapping images at the interface of the refractory material after 60 min of reaction (Experiment D2)

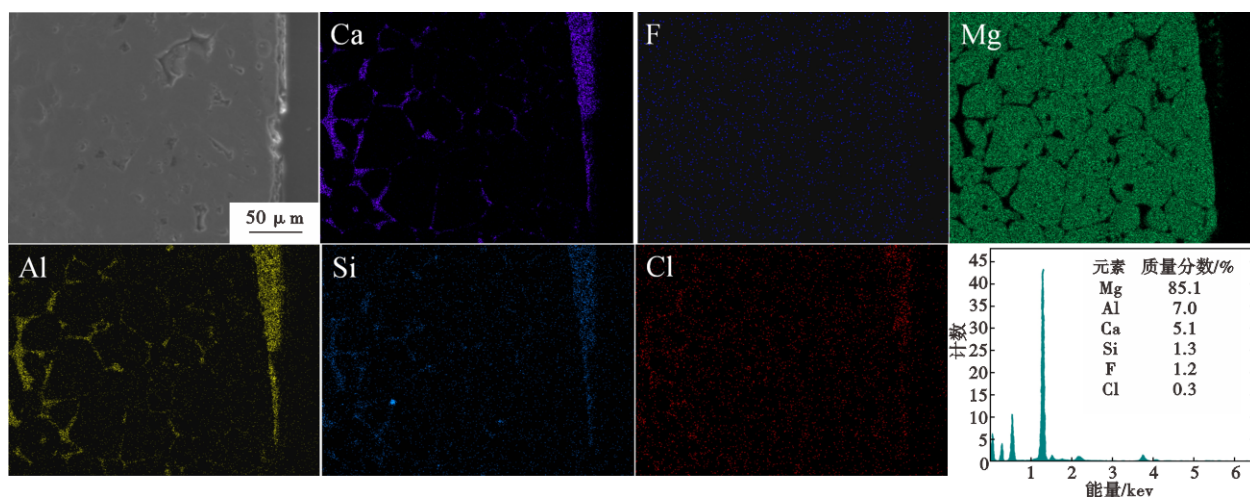


图 10 反应 90 min 后耐材边界上元素面扫图(实验编号 D3)

Fig. 10 Elemental mapping images at the interface of the refractory material after 90 min of reaction (Experiment D3)

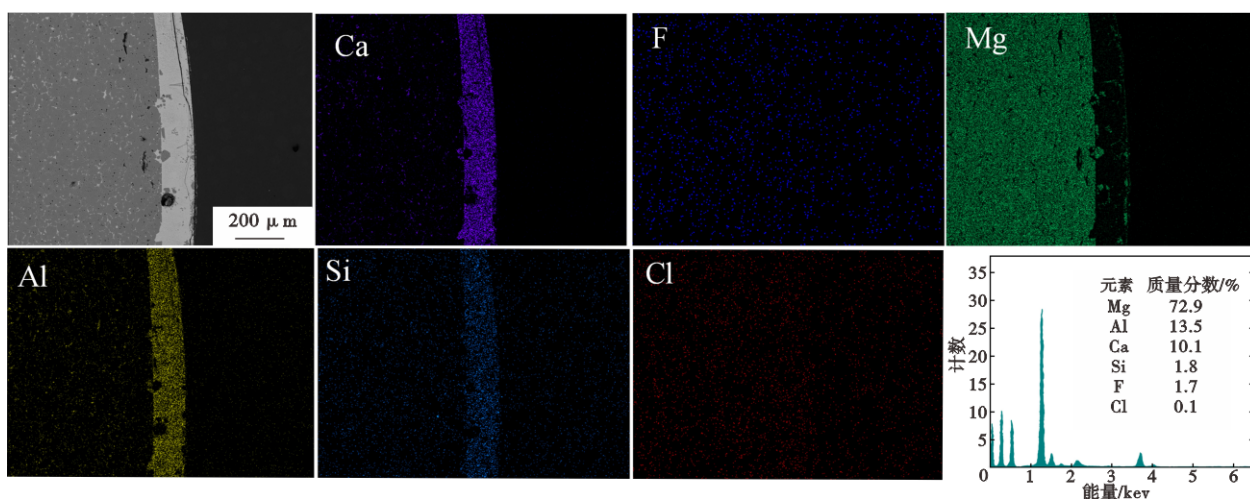


图 11 反应 60 min 后耐材边界上元素面扫图(实验编号 A2)

Fig. 11 Elemental mapping images at the interface of the refractory material after 60 min of reaction (Experiment A2)

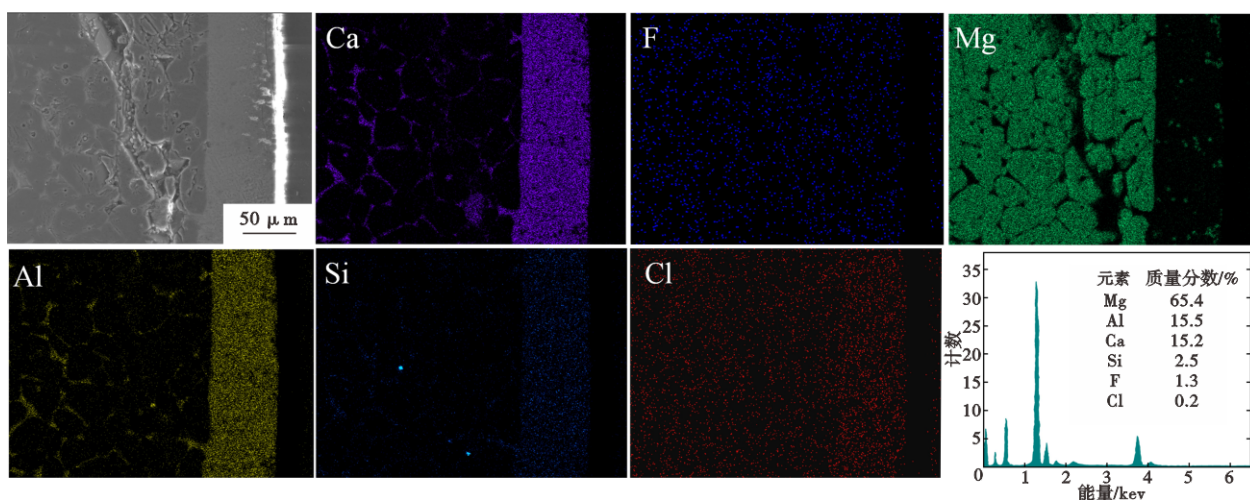


图 12 反应 60 min 后耐材边界上元素面扫图(实验编号 B2)

Fig. 12 Elemental mapping images at the interface of the refractory material after 60 min of reaction (Experiment B2)

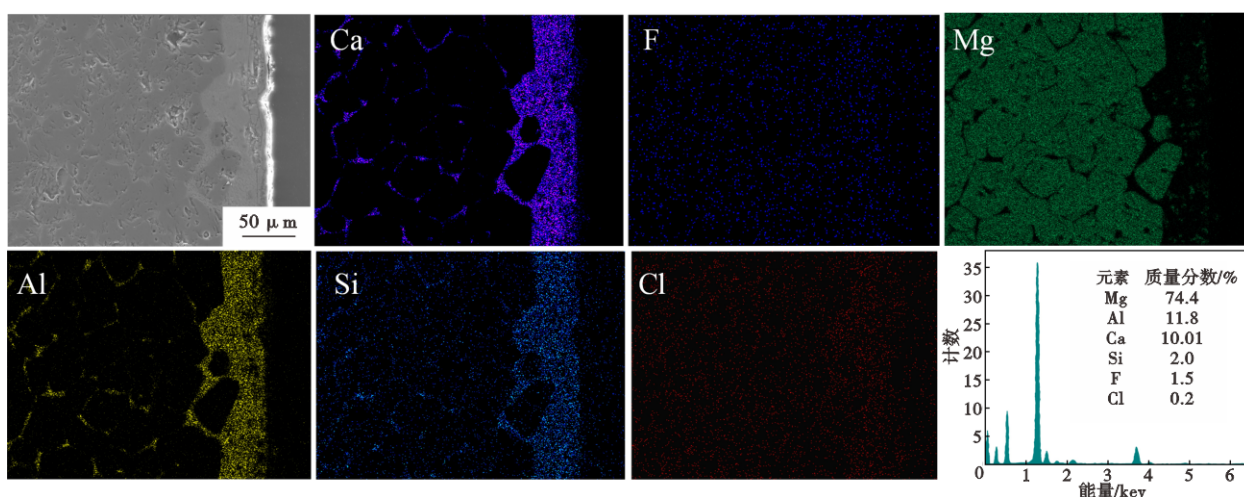


图 13 反应 60 min 后耐材边界上元素面扫图(实验编号 C2)

Fig. 13 Elemental mapping images at the interface of the refractory material after 60 min of reaction (Experiment C2)

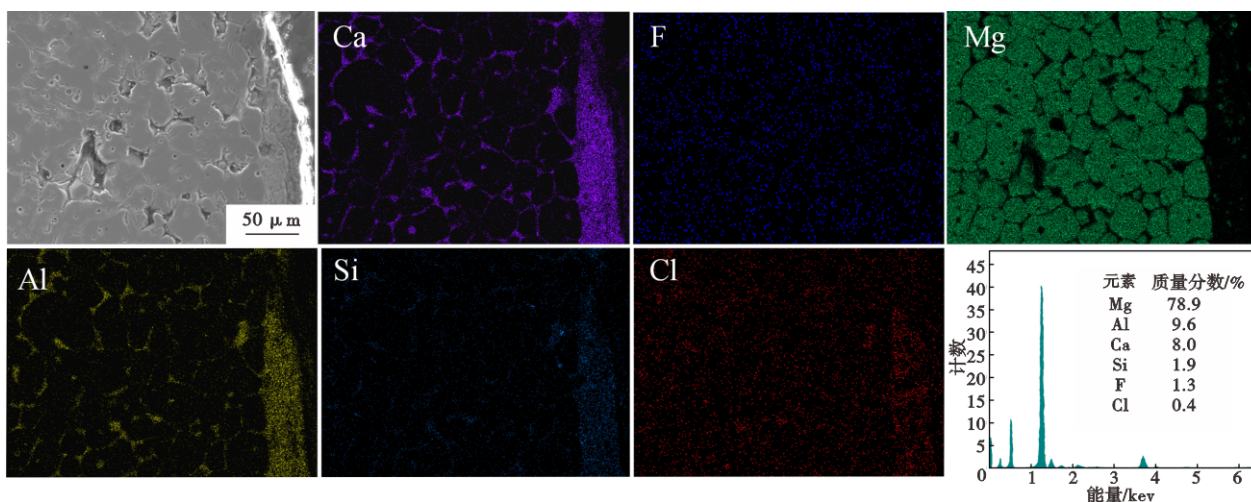


图 14 反应 60 min 后耐材边界上元素面扫图(实验编号 D2)

Fig. 14 Elemental mapping images at the interface of the refractory material after 60 min of reaction (Experiment D2)

MgAl₂O₄尖晶石。前人研究^[24]同样指出,由于渣中 Al₂O₃与 MgO 耐火材料发生侵蚀反应,侵蚀层中以 CaO-Al₂O₃固溶体为主,这与本研究结果一致。MgO 耐火材料内部侵蚀严重,内部结构非常疏松,形成了大量 Ca₃Al₂O₆相和 CaO-Al₂O₃-MgO-SiO₂的液渣渗透进入,进一步加剧了 MgO 耐火材料的侵蚀行为。

2.3 精炼渣黏度变化及离子扩散

采用 FactSage 8.0 计算了不同铝灰添加量下炉渣的黏度,假定所有氧化物仅通过自身含量改变熔渣黏度^[25]。由表 5 可知,随着铝灰添加量从 0% 增至 30% 时,精炼渣黏度由 0.229 Pa·s 降低到 0.189 Pa·s。这一现象与冯丹阳^[18]的研究结果相符。这可能归因于 Al₂O₃对硅氧网络的解聚作用:Al₂O₃作为网络形成子,参与网络结构的形成,能够破坏硅氧网络

结构并将其解聚为较小的结构单元,从而降低了熔体的聚合度并提升流动性^[26]。在此基础上,黏度(η)与粒子扩散系数(D)之间遵循斯托克斯-爱因斯坦(Stokes-Einstein)关系^[27],如式(1)。

$$D = \frac{K_s T}{6\pi\eta r} \quad (1)$$

式中, K_s 是波尔兹曼常数,为 1.38×10^{-23} J/K; T 是绝对温度, K; η 为介质黏度, Pa·s; r 是扩散粒子的流体动力学半径, m。

计算得到四组熔渣在 1 600 °C 时渣中 Mg²⁺的扩散系数。随着熔渣中铝灰添加量从 0% 增加至 30%, Mg²⁺的扩散系数从 3.01×10^{-8} cm²/s 增加至 3.06×10^{-8} cm²/s。铝灰加入导致黏度下降后,无论是耐火材料溶解的 Mg²⁺向渣中扩散,还是渣中的 Ca²⁺、Al³⁺

等侵蚀离子向耐火材料界面的迁移,其扩散速率都会加快^[28]。HENDERSON等^[29]的研究结果也表明,扩散速率对渣系的黏度具有很强的依赖性。

表5 1600℃时Mg²⁺在液渣中的黏度和扩散系数
Table 5 Viscosity and diffusion coefficient of Mg²⁺ in liquid slag at 1600℃

编号	黏度/(Pa·s)	Mg ²⁺ 的扩散系数/(cm ² /s)
I	0.229	3.01×10 ⁻⁸
II	0.207	3.03×10 ⁻⁸
III	0.199	3.05×10 ⁻⁸
IV	0.187	3.06×10 ⁻⁸

3 分析与讨论

3.1 变渣后挂渣层厚度变化

提高铝灰添加量会增强MgO耐火材料的侵蚀,这主要是因为铝灰可以改变精炼渣的物理性质(如降低黏度)并加快传质过程(如提高扩散系数),从而影响了熔渣对耐火材料的侵蚀动力学^[30-31]。由表5可知,随着铝灰添加量的增加,黏度逐渐降低,这有助于熔渣更顺利地向MgO耐火材料内部毛细孔道渗透,进而增大了固-液反应界面面积。当反应时间为30 min,铝灰添加量从0%增至10%时,熔渣性质发生了显著变化。即使是少量铝灰(≤10%)的添加,也导致黏度和扩散阻力大幅下降,见表5。这一变化可能使MgO耐火材料的溶解过程由界面化学反应控制转变为扩散控制,使得氧化镁的溶解过程显著加快。在扩散控制阶段,溶解速率与扩散系数呈正相关^[32-33],这进一步导致侵蚀行为加剧。因此,挂渣层厚度出现断崖式下降,厚度从615 μm剧烈减小至120 μm,如图4所示。当铝灰添加量从10%进一步提高至30%时,熔渣性质的变化趋于平缓,致使黏度下降和扩散系数的提升幅度均减小,见表5。同时随着渣中Al₂O₃含量的持续升高,使得熔渣与处于MgO饱和状态的耐火材料之间的化学势差(即溶解驱动力)减小^[34],这一抑制作用抵消了侵蚀的促进效应,从而测出挂渣层厚度从120 μm缓慢减小至44 μm。

3.2 铝灰添加量对耐火材料侵蚀的影响

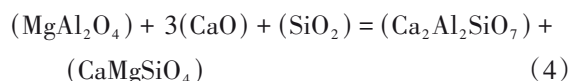
精炼渣对MgO耐火材料的侵蚀主要源于化学反应引起的溶解^[8]。如图11所示,未加铝灰时,在渣A2与MgO耐火材料的交界处没有形成新的相。然而,当渣中含有铝灰时,熔渣在毛细管力的作用下通过MgO耐火材料表面的气孔、裂纹渗透,导致耐火材料内部结构发生变化,并生成各种物相,包

括Ca₃Al₂O₆相、MgAl₂O₄尖晶石相、CaMgSiO₄相及Ca₂Al₂SiO₇相,如图7所示。虽然侵蚀反应生成了大量高熔点MgAl₂O₄尖晶石相($T_m=2\ 135\ ^\circ\text{C}$),理论上可增强MgO的耐火材料抗渣性。然而,SEM结果表明,如图5所示,尖晶石的形成并未有效封闭气孔,炉渣仍可沿孔隙继续渗透。此外,炉渣在渗透过程中会溶解MgO耐火材料,导致耐火材料的直接侵蚀不断加重。

由图7可知,当铝灰添加量增至30%时(B2→D2),界面物相组成未发生改变,但渣中析出大量低熔点物相CaMgSiO₄($T_m=1\ 390\ ^\circ\text{C}$)和低熔点Ca₂Al₂SiO₇($T_m=1\ 520\ ^\circ\text{C}$)相(相关反应如式(2)-(5)所示^[35]),而高熔点MgAl₂O₄尖晶石相衍射峰减弱。低熔点物相的大量析出,一方面可能源于Al₂O₃和MgAl₂O₄溶入渣中后与CaO、SiO₂反应生成CaMgSiO₄。另一方面,铝灰增加使渣中CaF₂含量上升,显著降低熔渣黏度(与Han等^[36]关于CaF₂降低黏度的观察一致),加速对耐火材料的渗透和溶解侵蚀。黏度的下降促使熔渣更易渗入耐火材料深层,加剧物理侵蚀^[18]。



$$\Delta G^\theta = -20\ 258 - 8.332T \quad (3)$$



$$\Delta G^\theta = -214\ 859.76 - 19.55T \quad (5)$$

通过热力学计算得到式(3)和式(5)的吉布斯自由能(ΔG)分别为-32.34 kJ/mol和-243.2 kJ/mol,均为负值,表明在实验条件下均可自发进行。式(5)的吉布斯自由能更小,说明其反应趋势更强,该结论与SEM分析结果一致。SEM面扫结果显示,渣B2的面扫区域结构比渣D2更为致密,这有利于提高抗渣性,表明铝灰的添加改变了精炼渣与MgO耐火材料之间的反应机理。另一方面,当耐火材料中的MgO与熔渣中的Al₂O₃、CaO等组元接触时发生氧化反应,形成更多的孔隙以及裂纹,进而促进熔渣的渗透。图5和图6中的结果也支持这一点。此外,通过图7-13的面扫图可知,当渣中存在足够量Al₂O₃时,MgO和SiO₂并不会直接反应生成Mg₂SiO₄。这意味着只有在Al₂O₃被大量反应形成CaO-Al₂O₃固溶体后,耐火材料中的MgO才有可能与渣中的SiO₂反应形成镁硅酸盐相(CaMgSiO₄)。

3.3 耐火材料侵蚀机理

综上所述,铝灰的添加加剧了精炼渣对MgO耐

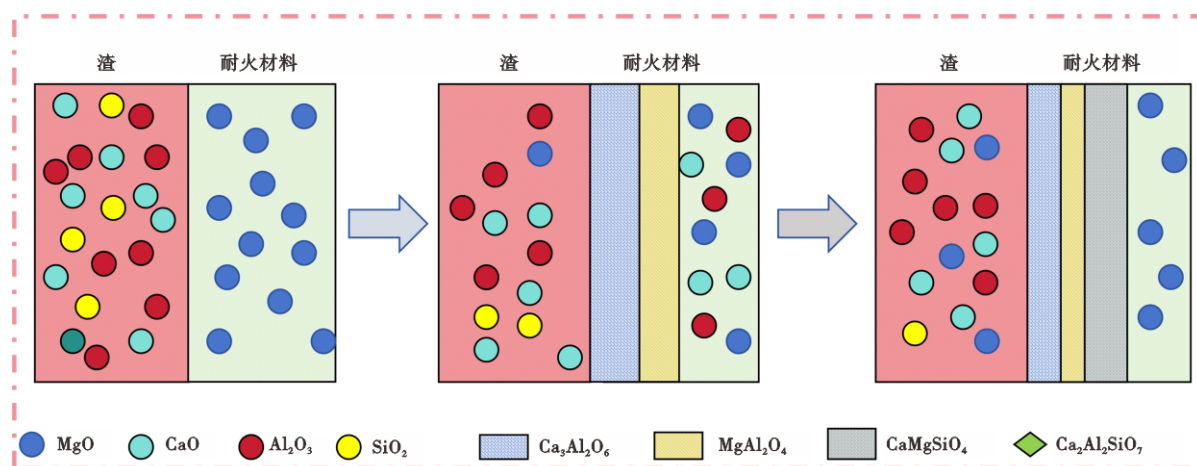


图 15 MgO 耐火材料侵蚀模型
Fig. 15 MgO refractory erosion mode

火材料的侵蚀,该过程是物理渗透和化学侵蚀共同作用的结果,侵蚀机理如图 15 所示。在反应初期时,渣与 MgO 耐火材料的反应界面上形成了一层厚度较大的初始挂渣层,对 MgO 耐火材料起到了暂时的保护作用。随着反应时间延长,熔渣成分有更充分的时间扩散至耐火材料发生侵蚀,从而导致挂渣层厚度减少,侵蚀反应达到相对平衡。随着反应时间进一步增加,挂渣层厚度急剧下降,侵蚀行为进入加速阶段。长时间的侵蚀使耐火材料的表面形成了结构疏松的蚀变层,熔渣向 MgO 耐火材料内部毛细孔道渗透,进而增大了固-液反应界面面积。渣与耐火材料反应生成的多孔层结构在熔渣的冲刷和溶解作用下侵蚀更严重。因此,在精炼渣的侵蚀下,耐火材料的侵蚀损伤累积越严重,致使初始挂渣层的保护作用逐渐丧失,侵蚀逐渐加重。

4 结论

在实验室条件下,采用高纯度 MgO 棒模拟耐火材料,研究了 1 600 °C 时不同成分 CaO-SiO₂-Al₂O₃-MgO 精炼渣对 MgO 耐火材料的侵蚀行为,主要结论如下。

1) 铝灰添加量升高与反应时间延长,均会使 MgO 耐火材料挂渣层厚度减小、侵蚀程度加剧。在反应 30 min 条件下,随渣中铝灰添加量由 0% 提升至 30%,耐火材料挂渣层整体持续变薄,侵蚀加剧。铝灰添加量 15% 时,随反应时间从 30 min 延长至

90 min,挂渣层厚度逐步降低,侵蚀程度不断加重;且 60~90 min 的厚度下降幅度明显高于 30~60 min。

2) MgO 耐火材料与精炼渣反应后,侵蚀层出现明显的颗粒脱落及黑色空隙,为液渣渗透提供通道,导致耐火材料的致密性下降;铝灰添加量增加和反应时间延长均会加剧侵蚀,表现为挂渣层减薄、颗粒脱落增多、孔隙率上升。反应后侵蚀层物相主要为 MgAl₂O₄ 尖晶石相、Ca₃Al₂O₆ 相、Al₂O₃ 相、CaMgSiO₄ 相及少量 Ca₂Al₂SiO₇ 相、CaF₂ 相;随铝灰添加量增多,CaMgSiO₄ 相、Ca₂Al₂SiO₇ 相含量增加。

3) 炉渣中的 CaO、Al₂O₃ 和 SiO₂ 等组分与 MgO 耐火材料在界面发生化学反应,是造成化学侵蚀的主要因素。反应初期,铝灰添加量为 10% 时,CaO、Al₂O₃ 主要富集于 MgO 耐火材料边界,并与 MgO 耐火材料反应生成 Ca₃Al₂O₆ 与 MgAl₂O₄ 尖晶石,这在一定程度上增强了耐火材料的抗侵蚀性。但随着铝灰添加量的增多,渣中的 CaO 和 SiO₂ 与 MgAl₂O₄ 反应生成低熔点相 Ca₂Al₂SiO₇ 与 CaMgSiO₄,从而加剧了 MgO 耐火材料的侵蚀。

4) 随着铝灰添加量从 0% 增加至 30%,Mg²⁺ 的扩散系数由 3.01×10⁻⁸ cm²/s 显著增大至 3.06×10⁻⁸ cm²/s,熔渣黏度显著降低,从而加速了熔渣离子的传质过程。这不仅加快了耐火材料溶解出的 Mg²⁺ 向渣体深处的扩散,同时也促使熔渣更易渗透进入耐火材料内部毛细孔道,增大了固-液反应界面面积,进而加剧了侵蚀反应。

参考文献

[1] 王 斌,张 哲,李晓蕊,等. 铝灰的综合处理及资源化利用

研究[J]. 有色矿冶, 2025, 41(1): 47-50.

- [2] 宋舒情. 二次铝灰安全高效制备铝酸钠熟料及其净化污水技术[D]. 长沙: 中南大学, 2023.
- [3] 王日昕, 曾邦兴, 曾思琪, 等. 铝灰渣综合治理现状和制备尖晶石材料进展[J]. 江西科学, 2025, 43(4): 782-792.
- [4] 余 剑, 闫飞飞, 潘 锋, 等. 铝工业危废铝灰的高效处置新技术[J]. 绿色矿冶, 2024, 40(5): 25-33.
- [5] Li A, Zhang H, Yang H. Evaluation of aluminum dross as raw material for high-alumina refractory [J]. *Ceramics International*, 2014, 40(8): 12585-12590.
- [6] 韩金珊, 左正平, 赵洪亮, 等. 二次铝灰处置及利用现状及其在炼钢中的应用[J]. 中国冶金, 2022, 32(5): 16-24.
- [7] 徐平坤. 铝灰在耐火材料中的应用[J]. 再生资源与循环经济, 2019, 12(4): 21-24.
- [8] Wang H, Caballero R, Sichen D. Dissolution of MgO based refractories in CaO-Al₂O₃-MgO-SiO₂ slag[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2018, 38(2): 789-797.
- [9] Chen L, Malfliet A, Jones P T, et al. Influence of Al₂O₃ level in CaO-SiO₂-MgO-Al₂O₃ refining slags on slag/magnesia-dolomite refractory interactions[J]. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 2019, 50(4): 1822-1829.
- [10] Kasimagwa I, Brabie V, Jönsson P G. Slag corrosion of MgO-C refractories during secondary steel refining [J]. *Ironmaking & Steelmaking*, 2014, 41(2): 121-131.
- [11] Liu J, Sheng H, Yang X, et al. Research on the wetting and corrosion behavior between converter slag with different alkalinity and MgO-C refractories[J]. *Oxidation of Metals*, 2022, 97(1): 157-166.
- [12] Park J H, Suk M O, Jung I H, et al. Interfacial reaction between refractory materials and metallurgical slags containing fluoride [J]. *Steel Research International*, 2010, 81(10): 860-868.
- [13] Nakada H, Nagata K. Crystallization of CaO-SiO₂-TiO₂ slag as a candidate for fluorine free mold flux [J]. *ISIJ International*, 2006, 46(3): 441-449.
- [14] Huo Y, Gu H, Huang A, et al. Characterization and mechanism of dissolution behavior of Al₂O₃/MgO oxides in molten slags [J]. *Journal of Iron and Steel Research International*, 2022, 29(11): 1711-1722.
- [15] McLean A, Yang Y, Barati M. Refining fluxes for metallurgical melts based on waste materials of the aluminium industry [J]. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy*, 2017, 126(1-2): 106-115.
- [16] Jeon J, Kang Y, Park J H, et al. Corrosion-erosion behavior of MgAl₂O₄ spinel refractory in contact with high MnO slag [J]. *Ceramics International*, 2017, 43(17): 15074-15079.
- [17] 俞新宇. 预处理二次铝灰及制备铝镁尖晶石耐火材料[D]. 包头: 内蒙古科技大学, 2022.
- [18] 冯丹阳. 铝灰和稀土精矿对精炼渣改质性能的影响[D]. 包头: 内蒙古科技大学, 2022.
- [19] 刘 朋. 铝灰制备聚合氯化铝的工艺研究[D]. 成都: 成都理工大学, 2022.
- [20] Hao G, Deng Z, Wei C, et al. Degradation behavior of MgO-based refractory by CaO-SiO₂-Al₂O₃-MgO-TiO₂ system ladle slags [J]. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 2023, 54(6): 3203-3215.
- [21] Luz A P, Leite F C, Brito M A M, et al. Slag conditioning effects on MgO-C refractory corrosion performance [J]. *Ceramics International*, 2013, 39(7): 7507-7515.
- [22] Takeda O, Okawara T, Sato Y. Development of a new viscometer based on rotating crucible method and viscosity measurement of SiO₂-CaO-CaF₂ system [J]. *ISIJ International*, 2012, 52(9): 1544-1549.
- [23] Yan P, Webler B A, Pistorius P C, et al. Nature of MgO and Al₂O₃ dissolution in metallurgical slags [J]. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 2015, 46(6): 2414-2418.
- [24] Yang G, Yuan C, Liu C, et al. Effect of MgO-Cr₂O₃ and MgO-MgAl₂O₄-based refractories on refractory-steel interface reaction and cleanliness of pipeline steel [J]. *Journal of Iron and Steel Research International*, 2024, 31(4): 849-860.
- [25] Bale C W, Bélisle È, Chartrand P, et al. Reprint of: FactSage thermochemical software and databases, 2010-2016 [J]. *Calphad*, 2016, 55: 1-19.
- [26] 孙晓磊. 铝灰还原富钒渣过程中熔渣黏度及结构特性[D]. 沈阳: 东北大学, 2022.
- [27] Huang F, Liu C, Maruoka N, et al. Dissolution behaviour of MgO based refractories in CaO-Al₂O₃-SiO₂ slag [J]. *Ironmaking & Steelmaking*, 2015, 42(7): 553-560.
- [28] 全正煌. 含稀土氧化物方镁石-镁铝尖晶石耐火材料制备及其抗铜熔渣侵蚀性能[D]. 武汉: 武汉科技大学, 2022.
- [29] Henderson J, Yang L, Derge G. Self-diffusion of aluminum in CaO-SiO₂-Al₂O₃ melts [J]. *Transactions of the metallurgical society of AIME*, 1961, 221(1): 56-60.
- [30] 张立峰, 任 英. 精炼渣的夹杂物容量的概念及其应用[J]. 钢铁, 2023, 58(2): 47-60.
- [31] Lao Y, Li G, Gao Y, et al. Wetting and corrosion behavior of MgO substrates by CaO-Al₂O₃-SiO₂-(MgO) molten slags [J]. *Ceramics International*, 2022, 48(10): 14799-14812.
- [32] 文甜洁. 电渣重熔过程钢液流动现象和非金属夹杂物行为的研究[D]. 北京: 北京科技大学, 2021.
- [33] Li R, Wang X, Gao X, et al. Dissolution mechanism and computational model for controlling dissolution rate of alumina particles in CaO-SiO₂-Al₂O₃-MgO slag [J]. *Ceramics International*, 2024, 50(5): 8249-8259.
- [34] 齐 詹, 成日金, 武献民, 等. CaO-SiO₂-Al₂O₃-MgO-FeO 渣对 Al₂O₃ 的溶解[J]. 钢铁, 2024, 59(2): 65-74.
- [35] Shen Y, Xing Y, Jiang P, et al. Corrosion resistance evaluation of highly dispersed MgO-MgAl₂O₄-ZrO₂ composite and analysis of its corrosion mechanism: A chromium-free refractory for RH refining kilns [J]. *International Journal of Minerals, Metallurgy, and Materials*, 2019, 26(8): 1038-1046.
- [36] Han J S, Kang J G, Shin J H, et al. Influence of CaF₂ in calcium aluminate-based slag on the degradation of magnesia refractory [J]. *Ceramics International*, 2018, 44(11): 13197-13204.