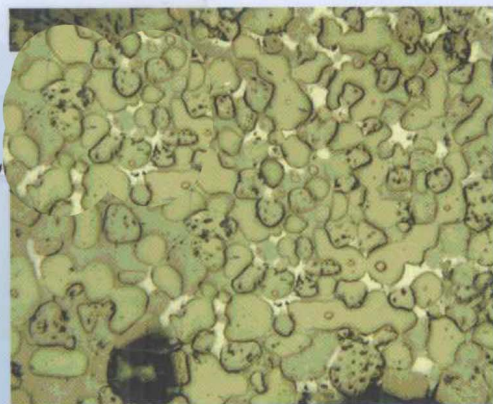


MEI GAI XI 镁钙系
NAIHUO CAILIAO 耐火材料

陈树江 田 琳 李国华 田凤仁 著



冶金工业出版社
Metallurgical Industry Press

镁钙系耐火材料

陈树江 田 琳 李国华 田凤仁 著

冶金工业出版社

2012

内 容 提 要

本书在对镁钙系耐火材料综合论述的基础上,侧重对镁钙系耐火材料防水化这一关键问题进行了深入探讨,对镁钙砂水化动力学研究、镁钙砖与钢水作用机理研究、人工神经网络在镁钙系耐火材料研究开发中的应用等基础理论进行了研究,对镁钙系耐火材料生产工艺及制品也做了较为系统的介绍。

本书对从事碱性耐火材料特别是镁钙系耐火材料研究、开发的工程技术人员有较高的参考价值和较强的实用性。

图书在版编目(CIP)数据

镁钙系耐火材料/陈树江等著. —北京:冶金工业出版社,
2012. 3

ISBN 978-7-5024-5884-3

I. ①镁… II. ①陈… III. ①镁—耐火材料 ②钙—
耐火材料 IV. ①TQ175

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2012)第 030759 号

出 版 人 曹胜利

地 址 北京北河沿大街嵩祝院北巷 39 号, 邮编 100009

电 话 (010)64027926 电子信箱 yjcs@cnmip.com.cn

责任编辑 宋 良 美术编辑 李 新 版式设计 孙跃红

责任校对 石 静 责任印制 张祺鑫

ISBN 978-7-5024-5884-3

北京鑫正大印刷有限公司印刷;冶金工业出版社出版发行;各地新华书店经销

2012 年 3 月第 1 版, 2012 年 3 月第 1 次印刷

169mm×239mm; 12.5 印张; 241 千字; 190 页

39.00 元

冶金工业出版社投稿电话:(010)64027932 投稿邮箱:tougao@cnmip.com.cn

冶金工业出版社发行部 电话:(010)64044283 传真:(010)64027893

冶金书店 地址:北京东四西大街 46 号(100010) 电话:(010)65289081(兼传真)

(本书如有印装质量问题,本社发行部负责退换)

前 言

随着我国对洁净钢、优质钢需求量的不断增加及冶炼条件的日益苛刻,对耐火材料质量要求越来越高,既要满足使用寿命,又要环保、功能化、不污染并能净化钢液。镁钙系耐火材料具有耐高温、抗渣侵、抗热震、高温真空下稳定、净化钢液等优良性能,是冶炼洁净钢、优质钢最合适的耐火材料,也是今后重要的发展方向,受到冶金行业的高度重视。虽然镁钙系耐火材料具有一系列优良性能,但遇水及水气易水化问题,给生产、储存、使用带来很大困难,严重阻碍了该材料的发展,很多人对此既想研究又不知从何入手。在这种情况下,急需有一本能系统、全面介绍镁钙系耐火材料的著作。

本书是作者在多年深入系统研究镁钙系耐火材料基础上形成的,期间完成多项国家攻关项目、省市攻关项目及企业合作项目,通过博士及硕士研究生陈树江、田琳、李国华、张红鹰、马莹、赵伟、罗伟、万巨秋等大量实验研究,归纳总结而成。本书系统、全面地对镁钙系耐火材料进行了论述,深入研究镁钙系耐火材料防水化技术及各种制品性能、结构,理论与实际高度结合,将相图基础知识、动力学、热力学、表面化学、人工神经网络应用到镁钙系耐火材料研究开发中,对开发新型碱性耐火材料有重要指导意义。

书中内容按绪论、镁钙系耐火材料用原料、基础研究、镁钙系耐火材料研究及生产技术几个层次编排。绪论中包括镁钙系耐火材料发展、特性及防水化技术、存在问题、发展方向及应用。原料中包括各种含氧化镁、氧化钙天然原料及合成原料。基础研究包括相图分析、热力学、动力

学、防水化技术研究及人工神经网络应用等。镁钙系耐火材料研究及生产技术包括定型镁钙耐火材料(包括烧成与不烧),不定型镁钙系耐火材料(包括镁钙涂抹料、浇注料和干打料)。可供从事耐火材料研究、开发、设计、生产和应用的工程技术人员参考,也可供大专院校相关专业的师生参考。

北京科技大学孙加林教授和中国建筑材料研究院袁林教授级高工对本书进行了认真审阅,提出了许多宝贵意见和建议;辽宁营口青花集团耐火材料有限公司潘波博士,提供了一些素材,在此一并表示感谢。

限于自身的水平,书中难免出现这样或那样不合适的地方,恳请读者提出指正。本书的出版如能为同行提供一些启发和帮助,将十分欣慰。

本书由辽宁科技大学学术专著出版基金资助出版。

作 者

2011 年 12 月

目 录

1 绪论	1
1.1 镁钙系耐火材料的发展	1
1.2 镁钙系耐火材料的特性	3
1.3 镁钙系耐火材料的防水化技术	3
1.4 镁钙系耐火材料的水化测试方法	4
1.5 镁钙系耐火材料存在的问题及发展方向	5
1.5.1 镁钙系耐火材料存在的问题	5
1.5.2 镁钙系耐火材料的发展方向	6
1.6 镁钙系耐火材料的应用	7
1.6.1 镁钙系耐火材料在转炉炼钢中的应用	8
1.6.2 镁钙系耐火材料在连铸中的应用	9
1.6.3 镁钙系耐火材料在炉外精炼中的应用	10
1.6.4 镁钙系耐火材料在水泥窑中的应用	15
2 镁钙系耐火材料原料	17
2.1 天然含 MgO、CaO 矿物	17
2.1.1 菱镁矿石	17
2.1.2 方解石与石灰石	17
2.1.3 水镁石	18
2.1.4 海水镁与盐湖镁	18
2.1.5 白云石	19
2.2 镁砂、钙砂与白云石砂	19
2.2.1 镁砂	19
2.2.2 钙砂	19
2.2.3 白云石砂	20
2.3 合成镁钙砂	20
2.3.1 合成镁白云石砂	20
2.3.2 合成高钙镁钙砂	23

2.3.3 合成镁钙锆砂	27
3 镁钙系耐火材料基础研究	32
3.1 与 MgO、CaO 相关的相图	32
3.1.1 CaO - MgO 二元系	32
3.1.2 CaO - MgO - R 三元系	37
3.1.3 CaO - MgO - Fe ₂ O ₃ - Al ₂ O ₃ - SiO ₂ 五元系	40
3.2 镁钙系耐火材料热力学及动力学	42
3.2.1 镁钙系耐火材料脱硫热力学分析	42
3.2.2 镁钙系耐火材料脱硫反应动力学研究	45
3.2.3 镁钙系耐火材料水化反应动力学研究	50
3.3 镁钙系耐火材料防水化技术研究	57
3.3.1 添加剂研究	58
3.3.2 合成镁钙砂表面改性研究	70
3.3.3 煅烧温度的影响	79
3.4 镁钙系耐火材料与钢液作用机理研究	80
3.4.1 不同耐火材料与钢液的作用	80
3.4.2 镁钙耐火材料与钢液中硫的作用	84
3.5 人工神经网络在镁钙系耐火材料研究中的应用	89
3.5.1 人工神经网络的应用	89
3.5.2 ANN 的基本原理	90
3.5.3 合成镁钙砂抗水化性预测	93
3.5.4 BP 网络模型的学习训练方法	98
3.5.5 对 BP 网络模型的检验	99
4 镁钙系耐火材料研究及生产技术	101
4.1 定形镁钙系耐火材料	101
4.1.1 烧成镁钙系耐火材料	101
4.1.2 烧成镁钙锆耐火材料	107
4.1.3 烧成镁钙质耐火材料生产工艺	129
4.1.4 不烧镁钙系耐火材料	131
4.1.5 不烧镁钙碳耐火材料	140
4.2 不定形镁钙系耐火材料	145
4.2.1 镁钙浇注料	146
4.2.2 镁钙涂抹料	166

4.2.3 镁钙干式料	172
5 烧成镁钙砖生产及应用实际	177
5.1 MgO - CaO 合成砂制备	177
5.1.1 实验用原料及性能指标	177
5.1.2 实验结果及分析	177
5.2 合成镁钙砖制备	179
5.2.1 合成镁钙砖工艺流程及说明	179
5.2.2 实验结果及分析	180
5.3 两种砂生产的镁钙砖用后情况比较	182
5.3.1 砌筑概况	182
5.3.2 残砖取样情况	182
5.3.3 实验结果及分析	183
参考文献	189

1 绪 论

随着钢铁工业的发展及对洁净钢需求量的增加,炼钢技术日益趋向高级化和洁净化,冶炼条件日益苛刻,对耐火材料的质量要求越来越高,既要满足使用寿命,又要环保、具有功能化,不污染钢液,能净化钢液。因此,迫切需要开发具有耐高温性、良好抗渣侵性、耐结构剥落性、净化钢液等特性的耐火材料,以适应各种苛刻的使用条件。

钢的洁净度与耐火材料的材质、品种、质量和使用密切相关。一般耐火材料对钢液或多或少都会造成一定污染,不适应洁净钢冶炼的要求。而镁钙系耐火材料不仅不污染钢液,还有净化钢液的功能,同时具有良好的耐高温性、抗渣性、耐热震性、高温真空下的稳定性,是一种优质的碱性耐火材料,是冶炼洁净钢最合适的耐火材料,受到钢铁企业普遍重视。随着我国不锈钢和洁净钢生产的快速发展,镁钙系耐火材料进入了新的发展阶段。

我国白云石、镁白云石、镁砂资源相当丰富,纯度高,分布广,几乎每个省都发现有白云石资源;菱镁矿资源储量达 35 亿吨,占世界总量 22.5%,位居世界第一,具有开发镁钙系耐火材料得天独厚的优势。工业开发出抗水化性优良镁钙砂及其系列制品,对生产优质钢有重要实际意义,具有显著的经济效益和社会效益。

目前,精炼钢包的 AOD、VOD 炉用烧成镁钙砖、不烧镁钙砖、不烧镁钙碳砖,连铸中间包内衬用镁钙系涂抹料、喷涂料、镁钙系干式料,钢包用镁钙系浇注料,大型干法水泥窑烧成带用烧成镁钙砖、镁钙锆砖等,得到成功的应用。可以预期未来这一类材料将有更广泛的应用前景。

1.1 镁钙系耐火材料的发展

20 世纪 50 年代以前:白云石作为一种矿物,首先由多洛米欧于 1799 年识别出来;1856 年 Bessemer 发表了近代炼钢法;1872 年英国 George、Snelus 就试验使用了石灰耐火材料,因 CaO 易水化而失败。从 1878 年开始,人们将天然白云石作为一种耐火材料,用于酸式转炉的内衬,其目的是从铁中去除磷,但 20 世纪 30 年代前还没有生产出满意的烧成砖。从第二次世界大战后开始正式生产白云石耐火材料,但产量很少。

20 世纪 50 年代:出现氧气顶吹转炉炼钢法,稳定性白云石耐火材料用于转

炉炉衬,曾起过积极作用,但生产的白云石砖质量与20世纪30年代生产的差不多,常发生水化和粉化。对含游离CaO耐火材料曾有一阵研究热,但没有达到工业开发效果,随后又冷了下来。

20世纪60~70年代:进入60年代,碱性转炉炼钢法在全世界范围内迅速取代原来占主导地位的平炉炼钢法,作为炼钢用的镁钙系耐火材料变得十分重要,许多研究者又继续对镁钙系耐火材料进行了研究,特别是在联邦德国、波兰和东欧的一些国家以及意大利、西班牙等国;到了70年代,对镁钙系耐火材料进行了工业试验和应用,并导致了新工艺的出现。

20世纪80~90年代:从80年代开始,日本开发了氧化钙砖并用于炼钢,随后研究逐渐多了起来。随着钢铁冶炼技术的不断进步,钢材质量不断提高,洁净钢、优质钢需求量增多。这一阶段各国已普遍采用了连铸炼钢技术,特别是炉外精炼技术,对耐火材料质量要求越来越高,除要求耐火材料能承受各种苛刻的使用条件外,还不能污染钢液,因而镁钙系耐火材料显示出了其他耐火材料无法相比的优良特性,得到了进一步广泛开发。

我国在含游离CaO耐火材料研究方面起步较晚,但发展较快。20世纪70年代,首先完成了二步法制取镁白云石砂的研究,随后相继建成了镁白云石、白云石耐火制品生产线。

在原料方面,由过去单一的焦炭竖窑一步煅烧白云石熟料,发展成二步煅烧白云石熟料、人工合成二步煅烧镁白云石熟料及电熔镁白云石熟料,并采用多种煅烧方法,如烧油竖窑、隧道窑、回转窑等,生产的镁钙砂质量不断提高。

在制品方面,由过去单一的沥青结合白云石砖,发展为轻烧油浸白云石砖、沥青结合镁白云石砖,到烧成镁白云石砖和镁钙砖、不烧镁钙砖、无水树脂结合镁白云石碳砖等。

“七五”期间,镁碳砖在我国得到大力开发和推广,取得重要成果,我国制订出碱性耐火材料镁质、镁钙质并举的总体战略思想。

“八五”期间,国家把合成优质镁钙砂和优质镁钙碳系列耐火材料制品研究列为重点科技攻关项目,并取得了一些成果。

“九五”期间,重点进行工业化应用研究,适合于特殊需要的防水化的高质量合成镁钙砂及镁钙制品正在研究开发中。

“十五”期间,重点是镁钙系耐火材料推广应用。如钢包内衬镁钙系浇注料,连铸中间包内衬镁钙系干式料,AOD、VOD精炼钢包用高钙镁钙砖及大型干法水泥窑烧成带用镁钙砖等,同时进行着深入的基础理论研究。

“十一五”期间,主要是镁钙系耐火材料的绿色生产,进一步提高某些品种防水化性能,扩大应用领域。

1.2 镁钙系耐火材料的特性

镁钙系耐火材料是以 MgO、CaO 为主要成分的耐火材料，属碱性耐火材料，具有如下一些特性：

(1) 耐高温性。主要成分 MgO、CaO 均为高熔点（分别为 2800℃ 和 2570℃）氧化物，两者共熔温度也在 2300℃ 以上。这类材料具有良好的耐高温性。

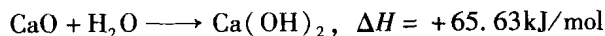
(2) 抗渣性。镁钙系耐火材料具有良好的抗渣性，特别是随着渣碱度的提高，炉渣侵蚀量迅速下降，侵入砖中的炉渣与砖中的 CaO 反应生成 C_2S 、 C_3S ，使炉渣黏度变高，润湿角增大，阻碍炉渣向砖内部渗透，不致形成厚的胶质层。对于低碱度炉渣，镁钙砂中的 CaO 先行溶解，使渣高碱度化、高黏度化而更难溶解，镁钙砂颗粒能提高抗渣性。

(3) 抗热震性。镁钙系耐火材料含有较多游离 CaO，在高温下，蠕变大，塑性好，可以缓冲因温度波动产生的热应力，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。

(4) 高温真空下的稳定性。高纯镁白云石砖在高温真空下很稳定，失重速率很小，这一点明显优越于镁铬砖，更适于用在具有高温真空工作环境的炉外精炼中。

(5) 净化钢液。镁钙系材料中含有较多游离 CaO，易与钢液中的 [S]、[P] 等夹杂物反应，使其迁移到炉渣中，具有除杂质、净化钢液功能。这是其他耐火材料无法与之相比的显著特性，在洁净钢、特殊钢冶炼中是首选的最佳耐火材料。

(6) 易水化性。氧化钙遇水或水气就会生成氢氧化钙



这是一个自发的反应，只要遇水或水气，反应就是不可避免的。由于 CaO 的水化生成 $Ca(OH)_2$ 在 [001] 方向膨胀，使镁钙砂粉化，砖出现裂纹或开裂。

1.3 镁钙系耐火材料的防水化技术

虽然镁钙系耐火材料具有一系列优良性能，但其易水化性，限制了该材料的应用，要大力开发镁钙系耐火材料，必须解决水化问题，目前，国内外研究镁钙系耐火材料的防水化方法大致包括：

(1) 表面处理。

1) 用磷酸处理镁钙砂，使砂表面生成磷酸盐化合物覆盖表面，隔绝空气，起到防水化作用。

2) 用一定浓度的有机硅溶液润湿镁钙砂表面, 然后干燥, 在砂表面形成覆盖层, 起到防水化作用。

3) 将 CO_2 和水气通过镁钙砂和镁钙砖表面, 形成碳酸盐化合物覆盖层, 起到防水化作用。

4) 在镁钙砖表面喷涂一层无水有机物、脱水沥青、无水树脂等保护膜, 使砖表面不与大气接触, 起到防水化作用。

(2) 添加物。在制造镁钙砂时, 加入少量添加物, 如 BaO 、 SrO 、 Al_2O_3 、 B_2O_3 、 Y_2O_3 、 SiO_2 、 TiO_2 、 ZrO_2 、 CaF_2 、稀土氧化物及复合物等。这些添加物与 CaO 作用, 或生成低熔点物质, 或生成固溶体, 改善微观结构, 促进烧结, 起到防水化作用。

(3) 烧结法。高温烧成或二步煅烧, 使 CaO 晶粒长大, 充分烧结, 致密化, 减少粒界面积, 起到防水化作用。

(4) 密封包装。将制品用手工包装、热塑包装、抽真空包装等, 尽量不使制品表面与大气接触, 起到防水化作用。

(5) 生产工艺控制。从材料生产工艺的各个环节把关, 尽量减少镁钙砂或砖坯的水化, 如选用高密度原料、砖料预热、无水结合剂、合理颗粒级配、轻烧油浸、浸蜡等, 起到防水化作用。

上述各种防水化方法都能不同程度减轻镁钙系耐火材料的水化问题, 目前普遍采用添加剂法, 抽真空包装或浸蜡处理。从防水化实效来讲, 一般都采取综合方法, 从原料到成品都要考虑水化问题。

1.4 镁钙系耐火材料的水化测试方法

目前, 测试水化的方法, 大致有如下几种:

(1) 蒸压法。试样在一定温度和水气压力条件下, 与水蒸气反应一定时间后, 测定试样质量增加率和粉化率。计算公式如下:

$$\text{质量增加率 (增重率)} = \frac{m_2 - m_1}{m_1} \times 100\% \quad (1-1)$$

式中 m_1 ——试样水化前质量, g;

m_2 ——试样水化后质量, g。

$$\text{粉化率} = \frac{m}{m_1} \times 100\% \quad (1-2)$$

式中 m_1 ——试样水化前质量, g;

m ——试样水化后小于 1mm 部分的质量, g。

(2) 煮沸法。试样在煮沸条件下, 与热水反应一定时间后, 测定试样质量增加率。

(3) 恒温恒湿法。试样在恒温恒湿箱中,一定温度和湿度下,经一定时间后,测定质量增加率。

(4) 自然放置法。试样自然放在大气或水中,经一定时间后,测定质量增加率。

(5) 成型体观察法。从试样成型体外表观察裂纹、龟裂等变化情况,衡量水化程度大小。

具体采用哪种方法,应根据实际情况而定。第一种方法,条件比较苛刻,短时间可看出结果;后两种方法,反应比较慢,长时间能看出结果。笔者认为,采用第二、第三种方法较好。

1.5 镁钙系耐火材料存在的问题及发展方向

虽然镁钙系耐火材料具有一系列优良特性,同时它也具有极难解决的问题:遇水易水化、膨胀而粉化。解决好水化问题,会使这一材料有更好的应用前景。

1.5.1 镁钙系耐火材料存在的问题

目前镁钙系耐火材料生产和使用中的问题为:

(1) 防水化技术研究。

水化仍然是影响镁钙系耐火材料应用的核心问题。水化问题不解决,就无法得到应用。这里所说的水化,包括生产中水化,储存运输中水化和使用中水化。目前还没有完全抗水化的合成镁钙砂,镁钙砂及其制品不能长时间储存和运输,多多少少存在水化造成的损坏问题。虽然经过多年研究,采用多种抗水化措施,但这一问题还是没有得到彻底解决。抗水化还是一个重大研究课题。

(2) 抗水型镁钙砂的工业生产。

我国目前生产的合成镁钙砂虽然也采用二步煅烧工艺,但是以压坯隧道窑煅烧或压球竖窑煅烧制得的,致命的弱点是经粉碎后,颗粒几乎全部形成新表面,多棱角,抗水化性差,给储存、运输、生产和使用造成了很大困难,难以推广应用。回转窑生产比较理想,但成本较高,也难以推广。优质抗水型镁钙砂生产厂家少,生产能力有限,不能满足需要。能否大量工业生产出抗水化性能优良的合成镁钙砂,对这一类材料的推广应用将起重要作用。

(3) 镁钙系不定形耐火材料的工业应用。

遇水不水化的含游离 CaO 的镁钙系散状材料,如转炉、电炉喷补料,电炉炉底料,中间包喷涂料、涂抹料等,我国只有部分应用,还没有完全工业化,与发达国家比有一定差距。特别是在钢包工作衬浇注料方面,还没有工业应用,需要进一步深入研究。

(4) 高效结合剂的生产。

一般镁钙制品生产,用石蜡为结合剂,制品表面还要浸蜡、浸油,在生产和使用过程中常常造成污染,给环境带来危害。对生产镁钙系耐火制品所用结合剂,除要求在制砖时起结合剂作用,不能带进水分外,在储存过程中还能起防水化作用,特别是对环境不能产生污染。目前急需开发优质、低价、无污染结合剂。

(5) 基础研究。

目前对优质合成镁钙系耐火材料防水化技术缺少深入研究,对不同 CaO 含量镁钙系耐火材料与钢液作用机理缺少系统的研究。

1.5.2 镁钙系耐火材料的发展方向

镁钙系耐火材料今后的发展方向为:

(1) 发展高 CaO 含量的镁钙系耐火材料。

镁钙系耐火材料具有一系列优良性能,特别是具有净化钢液功能, CaO 含量高的镁钙系耐火材料对钢液的净化效果优于 CaO 含量低的镁钙耐火材料。因此,从净化钢液的角度考虑,应开发 CaO 含量高于 30% 的高钙镁钙耐火材料,用于各种精炼设备。另外,我国的天然白云石资源比较丰富,应尽可能多地利用天然白云石,发展高 CaO 含量的镁钙系耐火材料,特别是发展纯白云石耐火材料。

(2) 开发高档镁钙系耐火材料。

目前,我国生产的镁钙耐火材料还不能完全满足炼钢工业的需要。如 AOD 炉的风口及附近区域,有些钢厂在这些部位仍使用镁铬砖或国外进口的镁钙砖。因此,应尽快开发适用于 AOD 炉风口区等关键部位的高档镁钙砖。选用高纯度、高密度的优质镁钙原料,通过适当添加剂、优化生产工艺等,提高镁钙砖的耐高温腐蚀性、耐机械磨损性和热震稳定性等高温性能。

(3) 开发连铸中间包用干式镁钙捣打料。

连铸中间包是连铸工艺的最后—个容器,钢液通过中间包进入结晶器,如果中间包中耐火材料污染了钢液,将无法排出。因此,为了满足洁净钢冶炼的需要,必须开发镁钙系耐火材料,只要妥善解决施工及烘烤技术,干式镁钙捣打料会广泛应用于连铸中间包工作衬。

(4) 开发钢包用镁钙质浇注料。

由于含游离 CaO 的耐火材料易水化,使它的生产和使用受到很大的限制。特别是以水为载体的镁钙质不定形耐火材料,由于水化问题没有解决,一直没得到广泛应用。要继续深入开展镁钙耐火原料的防水化技术的科技攻关,该项技术一旦突破,就能够开发镁钙质浇注料,在各种精炼钢包中将具有很大的应用市场。

(5) 开发水泥窑用镁钙耐火材料。

目前,许多国家已在水泥回转窑烧成带和过渡带等区段广泛使用镁钙砖,取代镁铬砖,避免了因使用镁铬砖对环境造成污染。无铬化是今后的发展趋势,根

据我国的国情，利用我国丰富的天然白云石资源，开发水泥回转窑用镁钙砖，具有重要意义。

(6) 开发镁钙耐火材料系列产品。

根据不同的使用条件，开发不同使用性能及不同氧化钙含量的镁钙系耐火材料，使之形成系列化。随着镁钙系耐火材料性能的不断提高，应用领域将逐步扩大。

今后发展的总体方向是：工业生产抗水化性优良、高纯、高密、不同 CaO 含量的合成镁钙砂；应用合成的镁钙砂生产出具有良好使用效果的烧成和不烧镁钙系绿色耐火材料；开发优质、低价、无污染结合剂；采取综合防水化措施，将开发的镁钙系耐火材料应用于冶炼洁净钢、特殊钢的精炼炉及连铸中间包中；加强用后镁钙系耐火材料再利用研究。

1.6 镁钙系耐火材料的应用

由于镁钙系耐火材料具有一系列优良性能，特别是具有净化钢液的功能，已成为耐火材料中一个重要的系列品种，非常适于现代冶炼技术发展及苛刻的冶炼条件对耐火材料的要求，其用量将越来越大。镁钙系耐火材料原料资源丰富，奠定了发展该系列耐火材料的坚实基础。目前，镁钙系耐火材料主要用于连铸中间包内衬、炉外精炼钢包 AOD、VOD 炉、电炉、转炉及大型干法水泥窑烧成带中等。未来这一类材料将有更广泛的应用前景。

随着钢液洁净度的增加，钢材的各种性能也显著提高，这也加速了洁净钢的开发与应用。目前洁净钢的生产主要集中在两个方面：(1) 尽量减少钢中夹杂元素的含量；(2) 严格控制钢中夹杂物的数量、尺寸、分布、形状和类型。对于始终与钢液有着紧密接触的耐火材料，不仅要适应日益苛刻的冶炼条件，还应尽量减少带入钢液中的外来夹杂物，这越来越受到钢铁冶炼方面的高度重视。因此，选择适合的耐火材料，是未来的一个重要研究方向。

炼钢的一般过程为：铁水预处理→转炉（电炉）→二次精炼→连铸。对钢液污染最显著的环节是后两个环节。在这两个环节中，钢包和中间包是钢液最后经过的耐火材料容器。钢包的主要作用是盛放钢液、控制夹杂物形态、调整成分和调节温度。随着连铸技术的发展，出钢温度的提高，钢液在钢包中停留时间的延长以及钢包的多功能化，对耐火材料的要求越来越高。以前耐火材料使用叶蜡石，由于其 SiO_2 含量高，在冶炼过程中会增加钢液的总氧含量。这是由于耐火材料中的 SiO_2 会引起钢中的 $[\text{Al}]$ 氧化所致： $3\text{SiO}_2 + 4[\text{Al}] \rightarrow 3[\text{Si}] + 2\text{Al}_2\text{O}_3$ 。有资料表明，当降低耐火材料中的 SiO_2 含量后，由耐火材料引起的钢液总氧含量从 11×10^{-6} 降低到 5×10^{-6} 。高铝质耐火材料会向钢液中引入 Al_2O_3 夹杂，成为永久性夹杂，造成对钢液的污染。因此，防止钢液再氧化和夹杂物上浮技术是

很重要的。随着钢液的净化,耐火材料材质将从酸性、中性向碱性变化。这种演变过程,必将有利于推广使用性能优良的镁钙系耐火材料。

1.6.1 镁钙系耐火材料在转炉炼钢中的应用

镁钙系耐火材料在转炉上应用的部位主要是炉底、熔池和前后两个大面。自20世纪60年代以来,我国研制了各种镁质白云石烧成砖,在转炉上实行了多种镁钙系耐火材料综合砌炉,取得了很好的效果,提高了转炉的炉龄,增加了钢的产量。80年代后期,我国开始大量应用镁碳砖,使镁钙系耐火材料受到强烈冲击。不可否认,镁碳砖是一种性能更为优异的耐火材料,但与之相比,镁钙系耐火材料也有一定的优势:它价格低,一般是镁碳砖的 $1/3 \sim 1/2$,该材料中的 CaO 与炉渣中的 SiO_2 反应能生成高熔点矿物 $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 和 $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$,使炉渣变稠,容易在炉衬上形成挂渣层,从而保护炉衬,同时也使炉衬工作面更容易与补炉料黏结在一起,提高了补炉效果。我国研制的合成镁白云石熟料及烧成油浸砖形成了规模。在转炉中使用的多种镁钙系耐火材料综合砌筑,取得了前所未有的效果。1983年,首钢与洛阳耐火材料研究院合作研制成功无水树脂结合镁白云石碳砖,应用在首钢30t转炉的炼池、耳轴、渣线及炉帽等部位,取得平均炉龄大于1350炉结果。1987年始,上海二耐与山东镁矿合作生产的烧成油浸镁白云石砖,用于宝钢300t转炉上,平均炉龄达1105炉,超过日本进口同类产品水平(1030炉)。1992年,鞍山焦耐院与太钢大关山白云石矿合作生产全电熔镁白云石碳砖,在太钢50t转炉上使用,平均寿命1537炉,最高达2038炉。日本特别注重对镁钙碳系列产品的研究和开发,认为优质镁白云石碳砖的使用效果并不比优质镁碳砖差,利用优质镁碳砖和镁钙碳砖综合砌炉,使大型转炉炉衬寿命达到2000~3000炉,吨钢单耗降到了1kg。近些年,日本对合成镁钙砂进行处理,研制了具有抗水化性及抗侵蚀性、抗热震性的镁钙系浇注料、喷补料。1997年,宝钢钢包衬试用烧成镁钙砖,包衬平均寿命达到47炉。俄罗斯新利佩茨克钢铁股份公司,开发成功白云石耐火材料生产及包衬制作工艺,1993年时,原先180t钢包传统包衬平均寿命采用耐火黏土、石英黏土及莫来石时分别为8.2炉、7.7炉及16.3炉;1995年采用焦油白云石后,包衬寿命达到42.7炉,最高寿命达55炉,且脱硫率高达60%左右,耐材吨钢成本减少50%~60%。美国伯利恒钢铁公司雀点钢厂两座280t转炉,16个300t钢包,采用树脂结合高纯白云石砖内衬时,最高使用寿命为115次。美国托马斯钢铁公司小型工厂45t钢包衬,砌筑贝克尔公司生产的镁钙耐火材料,其寿命创造了美国的非正式记录。日本名古屋钢厂已在270t钢包渣线处投入使用了镁钙质浇注料,近来在此基础上,引入5%~10% Al_2O_3 ,又开发出了 $\text{MgO} - \text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3$ 系浇注料,提高了渣渗透性,改善了热震稳定性。焦油白云石耐火材料在一些国家(如日本)虽然最近

10 年用量有所减少,但在西方各国一直是钢厂用得最广的材料。如德国、英国、瑞典、加拿大、波兰等,在铸钢和钢液炉外精炼用钢包中,广泛应用了镁钙耐火材料砖衬。

在很长一段时间里,镁钙材料还在转炉的某些部位使用,如一些转炉的炉底,前后两个大面等侵蚀轻和易补炉的部位。现在,尽管镁钙系耐火材料在炉衬上已基本不用了,但含 CaO 的喷补料和前后大面的修补料正逐渐扩大使用。

1.6.2 镁钙系耐火材料在连铸中的应用

连铸是现代炼钢的一个重要环节,连铸比率的高低在某种程度上反映了炼钢的水平,同时也是影响炼钢质量和生产效率的一个重要因素。中间包是钢液经过的最后一个耐火材料容器,它的冶金作用受到了广泛的重视。中间包工作衬用耐火材料与钢液和渣的物理和化学侵蚀而形成的夹杂物一旦进入结晶器,很容易进入铸坯,对钢的最终质量有很大影响。连铸中间包担负着许多功能,包内钢液的成分和纯净度必须保持不变,因此,对耐火材料质量要求越来越高。如对中间包涂料而言,既要求其不能污染钢液,又要具有良好的抗渣侵蚀性、保温性等。研制优质耐火材料,对提高中间包寿命,降低耐火材料消耗,提高生产率和连铸坯质量,十分重要。

中间包工作层所用材料尤为关键。一般工作层使用的材料包括硅质绝热板、碱性涂抹料、干式振动料。硅质绝热板仅在少数钢厂使用,使用寿命较低,对钢的内部质量有不利影响,已淘汰。为提高钢液洁净度和中间包寿命,出现了以 MgO 为主要化学组成的碱性中间包工作衬。随着 CaO 防水化技术的日益成熟,含 CaO 的碱性中间包工作衬开始在生产中得到应用,因此中间包用耐火材料应首选含游离 CaO 的碱性材料。游离的 CaO 对钢液有净化作用,有助于脱除硫、磷等夹杂,对冶炼所需的高碱度渣的侵蚀和渗透抵抗能力好,其应用比率逐渐提高。镁钙质涂料已开始在国内某些钢厂使用,显示出一定优越性。干式振动料是最近几年才推广应用的,但发展很快,施工方便,适应性强,尤其是使用寿命较高。在干式料中引入 CaO ,要比在浇注料、涂抹料中引入容易得多,可以避免 CaO 的水化问题,为镁钙质材料在中间包上的应用开辟了空间,可望成为将来中间包工作衬的主要耐火材料。

于萍霞等研制的镁钙质中间包涂料在宝钢的工业试验结果表明,该涂料施工性能好,烘烤不裂,抗钢液和熔渣侵蚀,易解体,不污染钢液。钢铁研究总院研制的镁钙质涂料,在某钢厂 23t 中间包上使用,取得良好效果。攀钢耐火材料有限责任公司研制的中间包镁钙喷涂料, CaO 的来源采用石灰石和合成镁钙砂混合,在攀钢 40t 中间包上使用效果良好。辽宁科技大学田凤仁、陈树江等研制的防水型优质镁钙涂抹料,在抚顺钢厂实验取得良好效果。日本在连铸中间包中采