

转炉渣与镁质耐火材料的润湿机制

潘贻芳¹, 赵宏欣^{1,2}, 吴 燕³, 李树庆¹, 侯 葵¹, 袁章福³

(1. 天津钢铁集团有限公司技术中心, 天津 300301; 2. 中国科学院过程工程研究所, 北京 100190; 3. 北京大学工学院, 北京 100871)

摘 要: 采用静滴法研究了 2 种情况下转炉渣与炉衬耐火材料的润湿性。当转炉渣与耐火材料直接接触时, 转炉渣不熔化, 当用刚玉坩埚将两者隔开时, 界面处发生反应性润湿, 动态接触角随温度升高而单调减小, 铺展面积随时间成线性增加。渣中 FeO 含量由于镁碳砖基板的碳及中间产物 CO 的还原而降低, 导致炉渣熔化性温度升高而未熔化。液态熔渣沿镁碳砖表面的气孔和裂纹向基体内扩散、渗透, 渣中铁氧化物与镁碳砖体内的 MgO 反应生成含高熔点相的黄色渗透层, 起到保护炉衬的作用, 从而解释了炉渣与耐火材料的粘附机制, 为优化溅渣护炉工艺, 合理调整炉渣成分和选择耐火材料等工艺操作提供理论依据。

关键词: 润湿; 溅渣护炉; 炉渣; 耐火材料

文献标志码: A **文章编号:** 0449-749X(2013)05-0035-06

Wetting Mechanism Between Molten Slag and MgO-C Refractories in Converter

PAN Yi-fang¹, ZHAO Hong-xin^{1,2}, WU Yan³, LI Shu-qing¹,
HOU Kui¹, YUAN Zhang-fu³(1. Technical Center, Tianjin Iron and Steel Group Co., Ltd., Tianjin 300301, China; 2. Institute of Process Engineering, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China;
3. School of Engineering, Peking University, Beijing 100871, China)

Abstract: Wettability between molten slag and MgO-C refractories was investigated by sessile drop method at high temperatures. When the slag was contacted directly with the refractory, the slag stayed infusible. When the slag was separated by a small alumina crucible from the refractory, wettable reaction occurred. Contact angles of molten slag and MgO-C refractory in reactive wetting decreased monotonously with the increase of the temperature, while the area spreading rate linearly increased. FeO in the slag is reduced to Fe by the carbon in substrate or CO in the atmosphere, which results in the increase of the melting point (or softening temperature) of the slag. Molten slag penetrates pores and cracks on the surface of MgO-C refractory, then yellow permeability layer including high melting-point phase which protects the lining of converter is generated by the reaction of Fe₂O₃ in slag and MgO, which provides a theoretical basis for optimizing slag splashing process, controlling the slag composition and selecting refractory.

Key words: wettability; slag splashing; slag; refractory

溅渣护炉技术可使转炉炉龄成倍增长, 耐火材料消耗降低, 转炉作业率提高, 经济效益十分明显, 因而在国内外得以迅速推广^[1-5]。转炉溅渣护炉的效果取决于溅渣层与炉衬间的结合状态。研究炉渣与镁质耐火材料间的润湿性, 不仅能从理论上说明炉渣与转炉炉衬间的粘附机制, 而且为优化溅渣护炉工艺, 合理调整炉渣成分和正确选择耐火材料等

工艺操作提供理论依据。

鉴于目前有关炉渣与镁质耐火材料的粘附机制尚不完全清楚, 本文采用静滴法研究了炉渣与镁质耐火材料间的润湿性。主要考察高温条件下转炉终渣与镁碳砖耐火材料表面的润湿情况, 动态接触角、液滴直径及高度随温度、时间的变化等, 探讨炉渣与镁碳砖耐火材料的结合机制。

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51174008, 21106167); 天津市重大科技攻关项目(07ZCKFGXD3800); 博士后科学基金资助项目(2012M510552)

作者简介: 潘贻芳(1961—), 男, 博士, 教授级高级工程师; E-mail: tgyf@163.com; 收稿日期: 2012-09-04

通讯作者: 袁章福(1963—), 男, 博士, 教授; E-mail: zfyuan@pku.edu.cn

1 试验条件与方法

1.1 试验材料

炉渣与镁质耐火材料的润湿性试验中所需的炉渣与镁碳砖耐火材料来自天钢炼钢厂实际溅渣护炉的转炉终渣与炉衬镁质耐火材料。炉渣成分如表 1 所示,将转炉终渣破碎制成直径 5 mm、高 5 mm 的圆

柱体。转炉炉衬镁碳砖耐火材料的理化性能如表 2 所示。

表 1 转炉终渣成分(质量分数)

CaO	SiO ₂	MgO	Al ₂ O ₃	MnO	P ₂ O ₅	FeO
52.69	16.00	9.01	1.64	2.07	1.35	17.24

表 2 镁碳砖的理化指标

Table 2 Physical and chemical properties of magnesia-carbon refractory

项目	w(C)/%	w(MgO)+w(C)/%	气孔率/%	体积密度/(g·cm ⁻³)	耐压强度/MPa	抗折强度(1400℃×30 min)/MPa
MT18A	≥18	≥90	≤4	≥2.90	≥30	≥9

1.2 试验装置

通过测量动态接触角来研究炉渣与镁碳砖耐火材料基板的润湿性。在本实验室自行研制的静滴法测量高温熔体表面性质综合测量仪上进行试验。该装置主要包括加热融化系统、成像系统和图形处理计算系统。润湿性试验装置示意图如图 1 所示。

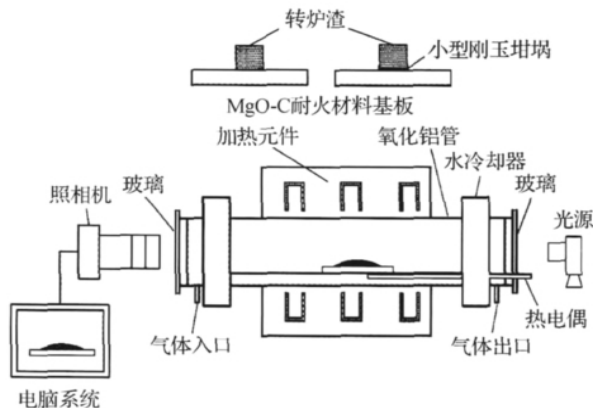


图 1 静滴法测量熔体表面性质装置示意图

Fig.1 Diagram of measurement apparatus of surface properties for melts with sessile drop method

1.3 试验步骤

润湿性试验在 2 种情况进行:1)炉渣直接与镁碳砖基板接触;2)炉渣与镁碳砖基板用很小的刚玉坩埚隔开,保证熔渣中 Al₂O₃ 质量分数增加不超过 3%。

试验前首先将炉渣样品打磨,并用无水乙醇进行超声清洗,除去样品表面的污垢。试验镁碳砖基板打磨平整也使用无水乙醇进行超声清洗,并在马弗炉中高温烘干以去除气体与杂质。

试验时将制好的渣样放置在镁碳砖基板上,利用料舟送入水平的加热设备中,打开一侧光源,在炉

口调整样品位置保持试样和基板水平。设定升温速率为 10 K/min,启动温度程序,温度到达设定值后保温 30 min。拍摄得到的图片经处理后,由计算机软件计算其接触角。

润湿性试验后,样品的界面利用 Leica DM4000 M 型光学显微镜观察其金相组织,利用 JSM-6460LV 型的扫描电子显微镜观察形貌和 EDS 检测元素分布。

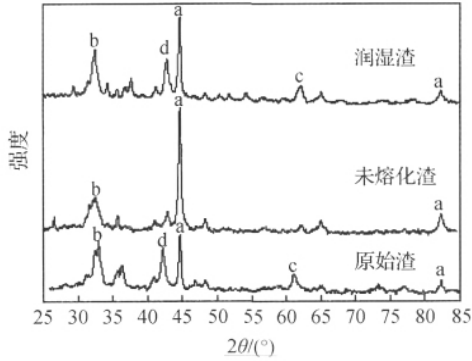
2 试验结果与讨论

2.1 转炉渣与镁质耐火材料的润湿行为

试验研究了在 2 种情况下转炉终渣与镁碳砖耐火材料的润湿行为,并测量了润湿过程中的动态接触角和熔渣的铺展直径。在试验温度下转炉终渣与镁碳砖直接接触时,随着温度的升高及时间的增加,转炉渣没有熔化,炉渣形状没有发生任何变化, $\theta=90^\circ$ 。而转炉终渣用小而薄的刚玉坩埚与镁碳砖基板在升温过程中隔开时,在 1783 K 时转炉终渣则与镁碳砖耐火材料润湿性良好,转炉渣熔化后均匀的铺展在镁碳砖基板上,随着时间的增加,铺展面积增加,接触角逐渐变小。

图 2 为不同测试条件转炉渣的 XRD 图谱。润湿与未熔化的情况下物相与原转炉终渣物相基本保持一致。而未熔化的情况即炉渣与镁碳砖直接接触, α -Fe 的衍射峰强度明显增加,FeO 的衍射峰强度减弱,说明炉渣与镁碳砖基板中发生化学反应,渣与碳是不润湿的,渣中 FeO 被镁碳砖中的碳还原,导致渣中 Fe 含量增加,FeO 含量降低。FeO 含量的降低导致了炉渣熔点的升高。文献[5]指出,转炉渣中 TFe 质量分数增加 1%,熔化温度降低 10 K。结果显示,实验室条件下炉渣与镁碳砖直接接触时

不熔化。而用小刚玉坩埚隔开,阻止了升温过程中镁碳砖中的碳与炉渣的直接接触,熔化的渣滴与镁碳砖中 MgO 润湿性良好,导致炉渣铺展比较完全。



a— α -Fe; b— Ca_2SiO_4 ; c—FeO; d— Ca_3SiO_4 。

图 2 转炉渣的 XRD 图谱

Fig. 2 XRD spectra of slag sample

炉渣开始熔化后接触角随温度的升高而迅速降低。在所测的温度区间内,根据试验测量值拟合得到熔渣在镁碳耐火材料上的平均接触角和温度的关系式如下。

$$\theta_{\text{ave}} = 1.189 \times 10^5 - 131.48T + 0.036T^2, \quad R = 0.991 \quad (1)$$

在 1783~1800 K 的温度区,随着温度的升高,熔渣在镁碳砖基板上迅速铺展,熔渣与基板的接触面积快速增加,渣滴高度也相应降低较快;在 1800~1813 K 的温度区,接触面积变化缓慢,基本处于稳定状态。

根据试验测量值拟合得到熔渣在镁碳砖基板迅速铺展阶段(1783~1793 K)的铺展直径(D/mm)及熔渣高度(H/mm)与温度(T/K)的关系为:

$$D = -785 + 0.44T, \quad R = 0.984 \quad (2)$$

$$H = 276 - 0.153T, \quad R = 0.984 \quad (3)$$

设熔渣在镁碳砖上均匀铺展,则根据铺展直径关系式,由面积计算公式 $S = \pi/(4D^2)$ 可得面积与温度的关系式:

$$S = 0.152T^2 - 542T + 4.84 \times 10^5 \quad (4)$$

温度对熔渣与镁质耐火材料的润湿性影响试验结果显示,随着温度的升高,转炉熔渣在镁碳砖上润湿性良好,接触角迅速减小,液滴高度降低,铺展面积迅速增加。

试验温度 1783 K 时转炉终渣的铺展过程中,由于铺展过程中熔滴中 FeO 部分被镁碳砖耐火材料中的碳还原生成 CO,CO 气泡产生泡沫渣导致铺展

过程熔滴表面不平整。

转炉终渣的铺展过程大致可分为 3 个阶段。第 1 阶段迅速铺展阶段,熔渣与耐火材料的接触角迅速减小,铺展面积迅速增加,熔渣高度的变化显著。随着铺展的进行,熔渣的铺展直径迅速增加很快,同时熔渣的高度快速降低。第 2 阶段缓慢铺展阶段,接触角缓慢减小,熔滴的铺展面积增加缓慢,熔渣高度降低的速度趋于平稳。第 3 阶段平衡阶段,铺展终了接触角达到稳定状态,随时间增加不再变化,熔滴高度和铺展面积几乎不变。

1783 K 时炉渣与镁碳砖间的铺展过程有 3 个阶段:1)转炉终渣熔化后迅速铺展,在 150 s 内接触角迅速由最初 90° 降至 30° 左右;2)在 150~325 s 时间内,熔渣铺展比较缓慢,接触角平缓变化;3)在 325~500 s,铺展达到平衡状态,接触角几乎不再发生变化,最终平衡值为 21° ,此角度即为该温度下的转炉渣与镁碳砖的平衡接触角 θ_{eq} 。

图 3 是在镁碳砖上 1783 K 时转炉熔渣直径及高度随时间的变化。在 1783 K 时,炉渣熔化后随着时间的增加,在 237 s 内熔渣在镁碳砖基板上迅速铺展,铺展直径快速增加,熔渣高度也相应降低较快;在 300~500 s 铺展直径变化缓慢,基本处于稳定状态。根据试验测量值拟合得到 1783 K 熔渣在镁碳砖基板迅速铺展阶段(0~237 s)的铺展直径及熔渣高度与时间的关系为:

$$D = 5.07 + 0.02t, \quad R = 0.990 (t < 237 \text{ s}) \quad (5)$$

$$H = 5.20 - 0.01t, \quad R = 0.985 (t < 237 \text{ s}) \quad (6)$$

设熔渣在镁碳砖上均匀铺展,则根据铺展直径关系式,由面积计算公式可得面积与时间的关系式:

$$S = 3.8 \times 10^{-4}t^2 + 0.175t + 20.17 \quad (7)$$

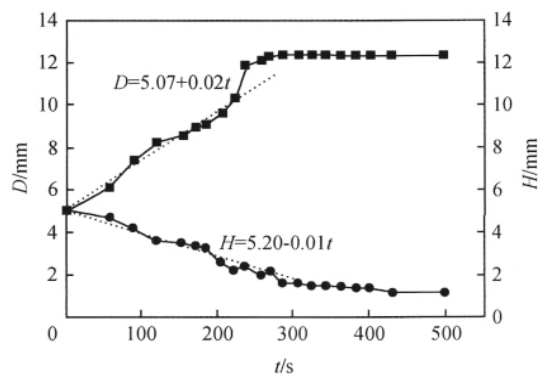


图 3 在镁碳砖上熔渣直径及高度随时间的变化

Fig. 3 Relationship between width and height of molten slag and time on magnesia-carbon refractory

对式(7)求导,可得铺展面积变化的速率与时间的关系:

$$dS/dt = 7.6 \times 10^{-4}t + 0.175 \quad (8)$$

2.2 转炉渣与镁质耐火材料的界面特性

2.2.1 未熔化的转炉渣

图 4 是未熔化的转炉渣光学显微照片。在实验室条件下,炉渣与镁碳砖耐火材料直接接触时,随着温度升高及时间增加炉渣没有熔化。炉渣及渣与耐火材料界面上均有较多的金属 Fe 分布。这是由于在炉渣与含碳材料系统中,铁氧化物的还原认为是影响润湿性的主要反应^[6-8]。炉渣与含碳耐火材料接触时势必会发生氧化物的还原,特别是渣中 FeO 的还原^[9]:



碳的气化反应产生的中间气相 CO 与熔融铁氧化物发生间接还原:

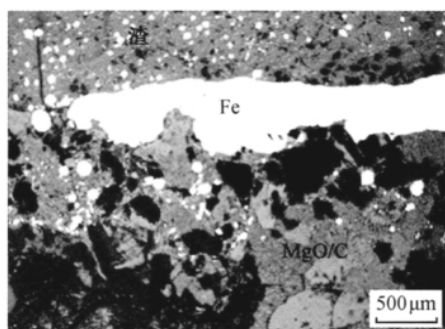


图 4 未熔化的转炉渣的光学显微照片

Fig. 4 Optical microscope of unmelted converter slag

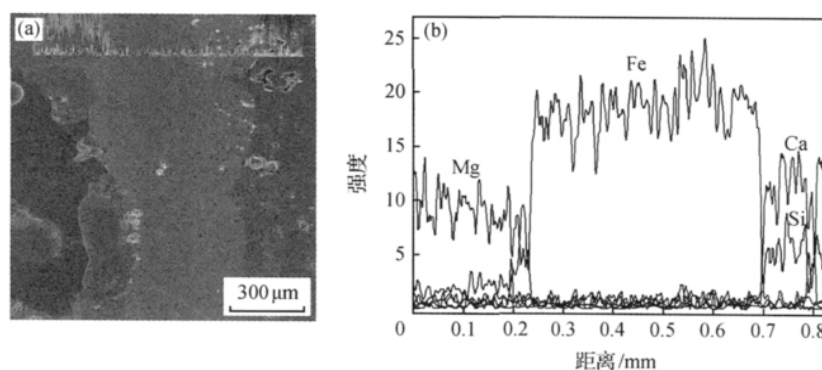
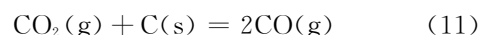
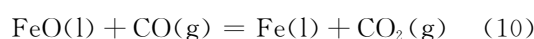


图 5 未熔化凝固试样的 SEM 图及线扫描

Fig. 5 SEM micrographs and linear scanning analysis of the solidified sample

2.2.2 可熔化的转炉渣

图 6 是熔化的转炉渣的光学显微照片。用很小的刚玉坩埚隔开炉渣样与镁碳砖基板,防止了升温过程中渣中 FeO 被镁碳砖耐火材料中碳还原,炉渣在 1783 K 时熔化,并在镁碳砖耐火材料上铺展较



(FeO) 含量是影响炉渣熔化性温度的主要因素之一,因为在众多可提供 O^{2-} 的氧化物中,(FeO) 的熔点较低约为 1350°C ,在熔渣中很容易离解出 O^{2-} ,使复杂的 $\text{Si}_x\text{O}_y^{2-}$ 解体变成简单离子。另外 (FeO) 还可与高熔点的 (CaO) 和 (SiO_2) 结合形成低熔点的化合物或固溶体以及复合化合物,如假硅灰石和铁橄榄石等,这些物质的熔点范围为 $1200 \sim 1450^\circ\text{C}$,故使炉渣的熔点和黏度降低。

炉渣碱度为 3 时,渣中 TFe 与熔化温度的关系式^[10]为:

$$T = 1625 - 23w(\text{TFe}) + 0.27w(\text{TFe})^2 \quad (12)$$

当 $w(\text{FeO})$ 小于 5% 时,对熔化性温度影响较小, $w(\text{FeO})$ 大于 5% 时, $w(\text{FeO})$ 对炉渣的熔化性温度影响非常大,在此区间每增加 1%,熔化性温度下降 10K 以上。因此在本润湿试验中,炉渣 $w(\text{FeO}) = 17.24\%$ 与 $w(\text{C}) = 18\%$ 的镁碳砖接触,(FeO) 被还原,(FeO) 含量降低,炉渣的熔化性温度显著升高,从而导致转炉渣未熔化。

未熔化试样凝固后的 SEM 图及线扫描如图 5 所示。未熔化的渣样与镁碳砖耐火材料界面处铁元素的强度最高,说明界面处存在还原反应,(FeO) 含量的降低,引起炉渣熔化性温度升高,导致炉渣未熔化,这与前面分析结果一致。其余元素几乎没有发生变化。

好。这是由于熔融渣中部分 (FeO) 也被镁碳砖中碳还原,并产生 CO 形成泡沫渣,表面脱碳后的镁碳砖内产生空隙,有利于炉渣渗透进入耐火材料空隙,润湿耐火材料中的 MgO 颗粒,形成高熔点保护层。

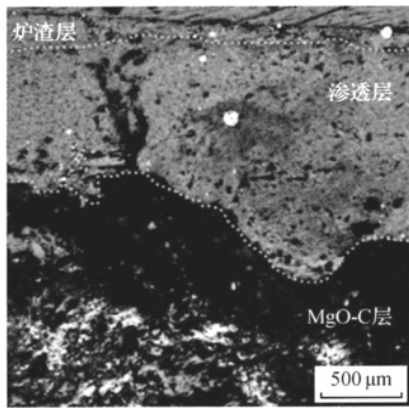


图 6 熔化的转炉渣的光学显微照片
Fig. 6 Optical microscope of melted converter slag

熔融炉渣在镁碳砖耐火材料上铺展后可以观察到 3 层: 炉渣层、渗透层(黄色)和 MgO-C 层(即耐火材料)。炉渣层即炉渣铺展、扩散、渗透后残留的炉渣。渗透层即为熔渣与耐火材料中 MgO 颗粒润湿后形成的高熔点保护层。最内层为未反应的耐火材料层。

熔化试样凝固后的 SEM 图及线扫描如图 7 所示。熔化的渣样与镁碳砖耐火材料界面处铁元素的强度明显减少, 说明界面处(FeO)的还原程度降低, (FeO)含量变化相对较小, 对炉渣熔化性温度影响不大, 炉渣在熔点附近温度熔化并在镁碳砖基板上铺展良好, 与前面分析结果一致。

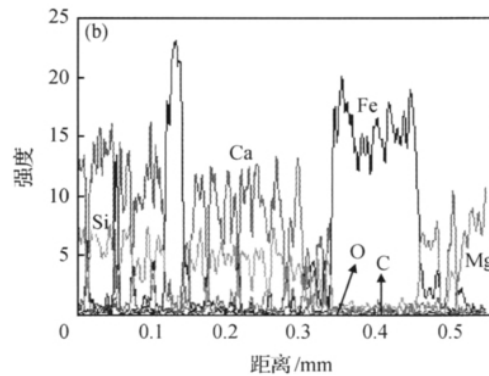
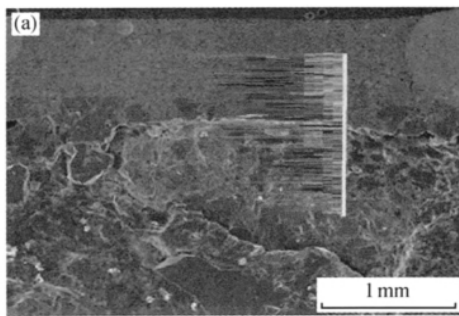


图 7 铺展后凝固试样的 SEM 图及线扫描
Fig. 7 SEM micrographs and linear scanning analysis of the solidified sample

2.3 粘附及护炉机制分析

从前面所述的转炉渣与镁碳砖的润湿行为及界面性质分析, 炼钢过程中镁碳砖中石墨与气相或炉渣相中的氧接触时, 发生氧化脱碳反应, 形成气孔或裂纹, 在镁碳砖表面形成脱碳层, 降低了炉衬耐火材料的强度, 易受到炉渣的侵蚀。

从 MgO-Fe₂O₃ 的二元相图^[11]可知, MgO 和 Fe₂O₃ 二者以任何比例均可互溶形成连续固溶体。当 Fe₂O₃ 质量分数大于 10% 时, 液相出现的温度大于 1600 °C, MgO 与 Fe₂O₃ 能生成铁酸镁(MF), 此化合物又能与 MgO 生成固溶体, 2 种物质都是高熔点耐火材料。

溅渣过程中液态熔渣沿镁碳砖表面的气孔和裂纹向镁碳砖机体内扩散、渗透, 镁碳砖中裸露的粗颗粒镁砂与炉渣润湿性良好, 两者之间结合较好。渣中 Fe₂O₃ 和 FeO 与镁碳砖机体内的 MgO 反应生成含高熔点相的黄色渗透层, 充填在大颗粒镁砂间, 渗透层比衬砖表面脱碳层更致密, 熔点比较高, 有效地

抑制了高温氧化渣(或炉气)向砖内扩散渗透, 避免了镁碳砖基体内碳被进一步氧化, 从而起到保护炉衬的作用。这与文献[11]的现场试验及矿相分析结果吻合。

3 结论

1) 当转炉渣与镁碳砖耐火材料直接接触, 随着温度的升高及时间的增加, 渣中(FeO)被镁碳砖基板表面的碳及中间产物 CO 还原, (FeO)降低, 导致炉渣的熔化性温度升高而未熔化。当转炉渣与镁碳砖耐火材料隔离时, 抑制了(FeO)的还原, 炉渣在 1783 K 时熔化。

2) 接触角随温度的升高而下降, 1783~1800 K 熔渣与基板的接触直径快速增加, 渣滴高度也相应降低较快。

3) 未熔化的转炉渣中及渣与耐火材料界面上均有较多的金属铁分布, 证明了还原反应的存在。

4) 熔融炉渣在镁碳砖耐火材料上铺展后可以

看到 3 层: 炉渣层、渗透层和 MgO-C 层, 液态熔渣沿镁碳砖表面的气孔和裂纹向转机体内扩散、渗透, 渣中 Fe_2O_3 与镁碳砖机体内的 MgO 反应生成含高熔点相 $MgO \cdot Fe_2O_3$ 的黄色渗透层。

参考文献:

[1] Luomala M, Fabritius T, Virtanen E, et al. Physical Model Study of Selective Slag Splashing in the BOF[J]. ISIJ International, 2002, 42(11): 1219.

[2] Mills K, Su Y, Fox A, et al. A Review of Slag Splashing [J]. ISIJ International, 2005, 45(5): 619.

[3] 徐静波, 佟溥翹. 复吹转炉在溅渣下的长寿复吹效果[J]. 炼钢, 2002, 18(3): 6.

[4] 徐培江, 王冰民, 崔庆成, 等. 溅渣护炉在炼钢生产中的应用 [J]. 冶金丛刊, 2004(4): 19.

[5] Zhong L, Zhu Y, Jiang M, et al. Cold Modelling of Slag Splashing in LD Furnace by Oxygen Lance With Twisted Nozzle Tip [J]. Steel Research International, 2005, 76(9): 611.

[6] Sahajwalla V, Khanna R, Mehta A. Influence of Chemical

Compositions of Slag and Graphite on the Phenomena Occurring in the Graphite/Slag Interfacial Region[J]. Metallurgical and Materials Transactions B, 2004, 35(1): 75.

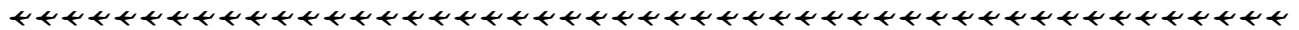
[7] Mehta A, Sahajwalla V. Coal-Char/Slag Interactions During Pulverised Coal Injection in a Blast Furnace; Reaction Kinetics and Wetting Investigations[J]. ISIJ International, 2003, 43(10): 1512.

[8] Mehta A, Sahajwalla V. Influence of Composition of Slag and Carbonaceous Materials on the Wettability at the Slag/Carbon Interface During Pulverised Coal Injection in a Blast Furnace[J]. Scandinavian Journal of Metallurgy, 2003, 29(1): 17.

[9] Pan W, Sano M, Hirasawa M, et al. Kinetics of Carbon Oxidation Reaction Between Molten Iron of High Carbon Concentration and Iron Oxide Containing Slag[J]. ISIJ International, 1991, 31(4): 358.

[10] 宋佳强. 钢渣梯级利用的应用基础研究[M]. 西安: 西安建筑科技大学, 2007.

[11] 王维邦. 耐火材料工艺学[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1994.



(上接第 10 页)

3) 混合矿中各单种矿的烧结基础特性之间存在着一定的互补关系, 但混合矿的烧结基础特性不能简单地由单种矿烧结基础特性的线性加和来确定。

参考文献:

[1] 吴胜利, 刘宇, 杜建新, 等. 铁矿石的烧结基础特性之新概念 [J]. 北京科技大学学报, 2002, 24(3): 254.

[2] Debrincat D, Loo C E, Hutchens M F. Effect of Iron Ore Particle Assimilation on Sinter Structure [J]. ISIJ Int, 2004, 44 (8): 1308.

[3] Loo C E. A Perspective of Goethitic Ore Sintering Fundamentals [J]. ISIJ Int, 2005, 45(4): 436.

[4] Otomo T, Takasaki Y, Kawaguchi T. Properties of Core Ore in Quasi-Particles Required for Large Amounts Usage of Limo-

nitic Ores in Iron Ore Sintering Process [J]. ISIJ Int, 2005, 45 (4): 532.

[5] Loo C E. A Perspective of Goethitic Ore Sintering Fundamentals[J]. ISIJ Int, 2005, 45 (4): 436.

[6] 吴胜利, 戴宇明, Dauter Oliveira, 等. 基于铁矿粉高温特性互补的烧结优化配矿[J]. 北京科技大学学报, 2010, 32(6): 719.

[7] 阎丽娟, 吴胜利, 尤艺, 等. 各种铁矿粉的同化性及其互补配矿方法[J]. 北京科技大学学报, 2010, 32(3): 299.

[8] Yang L X, Davis L. Assimilation and Mineral Formation During Sintering for Blends Containing Magnetite Concentrate and Hematite/Pisolite Sintering Fines [J]. ISIJ Int, 1999, 39 (3): 239.

[9] Wu S L, Kasai E, Omori Y. Effect of the Constitution of Granules on Coalescing Phenomenon and Strength After Sintering [C]//Proceedings of the 6th International Iron and Steel Congress. Nagoya: ISIG, 1990: 15.