

宝钢 RH 精炼炉用耐火材料无铬化的实现

赵明¹⁾ 陈荣荣¹⁾ 沈钟铭¹⁾ 金从进²⁾

1) 宝山钢铁股份有限公司 炼钢厂 上海 201900

2) 宝山钢铁股份有限公司 技术中心 上海 201900

摘要:介绍了宝钢 RH 炉内衬耐火材料无铬化工作及取得的成果,重点涉及下部槽、环流管和浸渍管部位无铬化材料的开发应用过程。近年来,在 RH 槽体内壁上不断尝试了烧成镁尖晶石砖、刚玉-尖晶石和不烧镁尖晶石等材料,最终实现了以不烧镁尖晶石砖为主体,结合部分刚玉-尖晶石浇注料整体浇注浸渍管的方案,实现了对 RH 浸渍管、环流管、下部槽和中上部槽等部位整槽镁铬质耐火材料的替代。工业应用试验表明, RH 精炼炉的寿命业绩和成本消耗均获得进步,至 2012 年底,宝钢炼钢厂全面实现了 RH 精炼炉用无铬耐火材料的工业化应用。

关键词: RH 炉用耐火材料; 镁铬砖; 无铬化

中图分类号: TQ175

文献标识码: A

文章编号: 1001-1935(2013)06-0433-04

DOI: 10.3969/j.issn.1001-1935.2013.06.009

RH 能低成本地满足钢种脱气提高质量实现合理利润的要求,被越来越广泛应用于炼钢精炼脱气处理。宝钢近几年来陆续建设了 5 座 RH 真空处理设备,国内各钢厂增建的大型 RH 设备在 10 座以上。RH 真空精炼技术是一种操作简单、经济有效的二次精炼技术,其功能已发展到脱气净化、吹氧脱碳、造渣脱硫脱磷和合金化,精炼处理时间也从原来较普遍的 10 多分钟发展到近年来的 50 多分钟,相应地,对 RH 精炼炉用耐火材料的要求也越来越高。RH 精炼炉用耐火材料,从采用普通烧成镁铬质发展到直接结合镁铬砖、半再结合或再结合镁铬砖。为应对严苛的使用环境,特别是为了适应 RH 脱硫工艺,在下部槽、环流管等 RH 关键部位应用的高纯再结合镁铬砖中 Cr_2O_3 质量分数高达 24% 以上^[1-3]。

在高温、碱性和氧化气氛的使用环境中,含 Cr_2O_3 的镁铬制品在 Na_2O 、 K_2O 或 CaO 参与作用下,三价铬 Cr^{3+} 能转变为六价铬 Cr^{6+} 。 Cr^{6+} 是一种致癌物,对人体有害且易溶于水,可以以气相存在,在生产使用中会随烟气排入空中污染空气,使用后的残砖中 Cr^{6+} 随雨水溶解、渗入地下而造成水污染^[4]。因此几年来欧美、日韩和台湾等相继出台了禁止或限制含铬制品生产使用的法规,钢铁企业为顺应环保需求,均在积极推进 RH 精炼炉用耐火材料无铬化,尝试了各种可能的技术方法^[4-5]。根据未公开的交流资料,各钢厂尝试过如烧成镁铬质、镁尖晶石质、镁尖晶石钛质和镁

尖晶石铬质砖和不烧低碳镁碳砖等,均未能克服寿命低、成本高的难题。宝钢是国内较早开展这项工作的钢铁企业,通过实践,最终选择了不烧镁尖晶石砖,使得 RH 炉各部位使用寿命相当,生产成本下降,炼钢厂最终实现了耐火材料全面无铬化。

1 耐火材料无铬化研究

RH 炉在真空和高温的条件下,间歇性受到钢水飞溅和冲刷作用,伴有精炼渣侵蚀及温度波动,炉衬材料特别是浸渍管、环流管及下部槽部位,除了冲刷侵蚀外,还有结构剥落和热震剥落,影响程度体现在耐火材料衬使用寿命上^[6-7]。从表 1 所示 RH 精炼炉各部位的寿命可知,环流管和下部槽受到冲刷侵蚀和剥落作用是最强的,经常需要更换,一般都是 3 或 4 套浸渍管配 1 套下部槽砖,10 套下部槽配置 1 套上部槽;下部槽及以下部位耐火材料消耗量大,性能要求高。而实施无铬化应用开发的重点在于环流管(见图 1)。据调查, RH 炉内衬修理的原因有 80% 是环流管损毁。这可能是由于环流管结构易松动,而流动钢水直接冲刷环流管,涡流钻缝现象特别严重,经常造成砖体断裂、渗钢和侵蚀大。环流管考验了无铬化开发的技术能力。

* 赵明:男,1968 年生,硕士,高级工程师。

E-mail: zmxmq30@baosteel.com

收稿日期:2013-04-10

编辑:柴剑玲

表 1 RH 精炼炉各部位的寿命
Table 1 Lifespan of each part of RH refining furnace

部位	寿命/炉	部位	寿命/炉
热弯管	3 000 ~ 4 000	下部槽环流管	60 ~ 600
上部槽	1 000 ~ 4 000	下部槽侧壁	300 ~ 600
上部槽合金加料口	500 ~ 1 500	浸渍管内壁	60 ~ 180
下部槽底部	300 ~ 600	浸渍管外壁	60 ~ 180

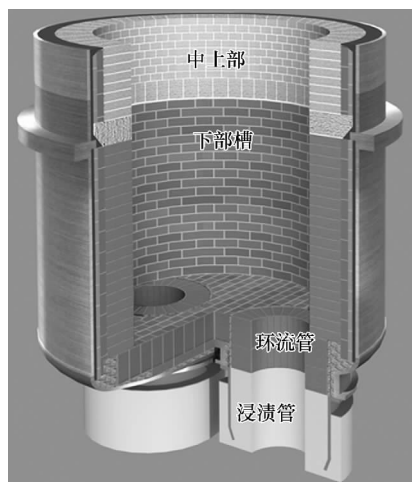


图 1 RH 精炼炉结构
Fig. 1 Structure of RH refining furnace

在宝钢的无铬化推进过程中,分别试用了烧成镁尖晶石锆砖、刚玉尖晶石预制砖或整体管和不开烧镁尖晶石砖,这三种无铬材料都达到了同期镁铬砖的相当水平。前两种无铬材料的制造成本高于镁铬砖的,更值得推广的是不开烧镁尖晶石砖。预制成型的环流管和浸渍管具有整体性良好和更耐脱硫渣的优点,在钢厂处理某些钢种的 RH 炉得到保留。

1.1 烧成镁尖晶石锆砖

尖晶石能赋予制品良好的抗剥落性能,同时 ZrO_2 与侵入的 CaO 生成高温相锆酸钙,在晶间起到了阻止组织劣化的作用,能够提高抗冲刷性及抗渣侵蚀性能,因此,镁尖晶石锆砖具有良好的抗冲刷、抗剥落及抗渣侵蚀性能。烧成镁尖晶石锆砖和高铬镁铬砖的理化性能对比见表 2。

表 2 烧成镁尖晶石锆砖和高铬镁铬砖的理化性能
Table 2 Chemical compositions and physical properties of fired magnesia-spinel-zirconia brick and high chrome magnesia-chrome brick

项 目	实测值	
	镁尖晶石锆砖	高铬镁铬砖
体积密度/($g \cdot cm^{-3}$)	3.12 ~ 3.22	3.28 ~ 3.33
线变化率/%	-0.05 ~ -0.1	+0.3 ~ +0.5
高温抗折强度/MPa (1 450 °C 1 h)	6 ~ 7	4 ~ 8
常温耐压强度/MPa	50 ~ 65	50 ~ 120
$w(Al_2O_3)$ /%	5 ~ 6	5 ~ 6
$w(MgO)$ /%	83 ~ 85	56 ~ 58
$w(ZrO_2)$ /%	8 ~ 10	
$w(Cr_2O_3)$ /%		24 ~ 26

用烧成镁尖晶石锆砖砌筑的下部槽和环流管,其试用过的寿命分别是 200 炉和 100 炉,与同期的镁铬砖相当。观察使用后烧成镁尖晶石锆残砖的外观,见图 2(a),发现无铬砖的渣渗透层很薄,其显微形貌见图 2(b);同时,在无铬砖的表面还观察到明显的热震裂缝,见图 2(a) 中的 B、C 二处。镁锆砖在下部槽或环流管的损毁很大程度上是因为其抗剥落性差。

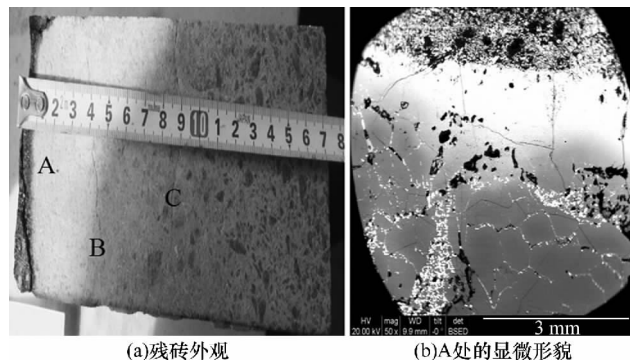


图 2 烧成镁尖晶石锆砖的残砖形貌
Fig. 2 Residual fired magnesia-spinel-zirconia brick

1.2 刚玉-尖晶石浇注料

浇注料作为预制块,在浸渍管上日本有过应用^[8]。采用浇注料的优势是可以整体制作大型预制件的管体,从结构上消除砌筑砖缝,从而杜绝管体工作层渗钢,减少浸渍管下端口掉砖等。宝钢开发的整体浇注技术已扩展到环流管。图 3 为整体预制成型的环流管和浸渍管。



图 3 整体预制成型的管体结构
Fig. 3 Precasting circulation pipe and snorkel

刚玉-尖晶石无铬浇注料的理化性能见表 3。此浇注料的主原料为白刚玉、富铝尖晶石超微粉和尖晶石。采用富铝尖晶石超微粉作基质结合材料促进烧结,加入质量分数不低于 7%,使材料的抗钢水冲刷性、抗热震性和耐钢渣侵蚀性良好;且具有极低的线变化率(见表 3),高温体积稳定,因此预制件在实际

使用中无明显开裂或剥落。刚玉-尖晶石预制件的耐脱硫处理能力强于镁铬砖的, 在其他情况下的寿命与镁铬砖相当。

表 3 刚玉-尖晶石浇注料的理化性能
Table 3 Chemical compositions and physical properties of corundum-spinel castables

项 目	实测值
体积密度/($g \cdot cm^{-3}$)	3.20 ~ 3.33
线变化率/%	-0.2 ~ +0.5
高温抗折强度/MPa(1 450 °C 1 h)	18 ~ 23
常温耐压强度/MPa(110 °C 24 h 烘干后)	72 ~ 125
$w(Al_2O_3 + MgO)$ /%	97 ~ 98
$w(MgO)$ /%	2 ~ 10

采用刚玉-尖晶石浇注料预制件砌筑下部槽侧壁进行试验, 发现除下降管正面的钢水冲击处熔蚀外, 无铬材料的损速率略大于镁铬砖, 其他各部位相当; 而且用后的无铬材料热面平整, 无结构剥落或热剥落, 变质层薄, 见图 4。



图 4 下部槽第一次更换环流管时的槽壁刚玉-尖晶石材料
Fig.4 Corundum-spinel materials used in lower vessel walls

1.3 不烧镁尖晶石砖

RH 炉衬用镁尖晶石无铬砖, 其主要原料是镁砂(占 85% ~ 92%, 质量分数)和富铝尖晶石(占 8% ~ 15%, 质量分数), 采用压砖机压制成型, 生产工艺类似于镁碳砖。富铝尖晶石以超微粉的形式加入, 超细粉表面活性高, 具有结合作用, 替代常规的无机结合剂; 又可利用超微粉的活性烧结和富余 Al_2O_3 的反应烧结特性, 使材料在高温使用过程中逐步烧结形成致密的组织结构和良好的使用特性。表 4 示出了不烧镁尖晶石砖的理化性能。

表 4 不烧镁尖晶石砖的理化性能
Table 4 Chemical compositions and physical properties of unfired magnesia-spinel brick

项 目	实测值
体积密度/($g \cdot cm^{-3}$)	3.13 ~ 3.33
线变化率/%	0.3 ~ 1.1
高温抗折强度/MPa(1 450 °C 1 h)	2 ~ 3
常温抗折强度/MPa(1 000 °C 3 h 处理后)	6 ~ 8
$w(Al_2O_3 + MgO)$ /%	95 ~ 97
$w(MgO)$ /%	85 ~ 92

从图 5 中可看出, 镁尖晶石无铬砖和镁铬砖的热膨胀性能差异不大, 因此作为整槽砌筑的无铬砖衬在结构上是稳定的。镁尖晶石砖与镁铬砖相比, 其主要不足之处是 Al_2O_3 成分向渣中熔入速度较快; 其次是当选用高纯合成镁砂生产镁尖晶石砖时, 基质需采用超微粉, 否则难以获得良好的结合组织。从图 6 中可看出渣蚀面积随砖中 Al_2O_3 含量的增加而增大。

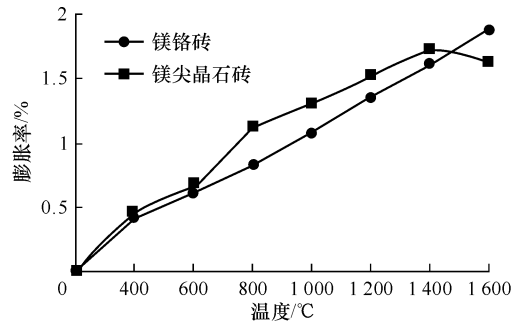


图 5 镁尖晶石砖与镁铬砖的热膨胀性能
Fig. 5 Thermal expansivity of magnesia-spinel brick and magnesia-chrome brick

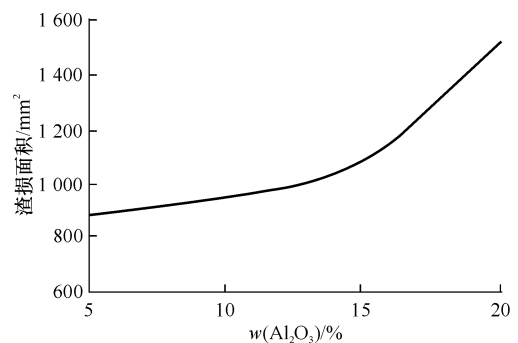


图 6 镁尖晶石砖抗渣性能与 Al_2O_3 含量的关系
Fig. 6 Slag resistance of magnesia-spinel brick vs alumina content

不烧镁尖晶石随着使用次数增加, 砖体经高温烧结使组织结构致密化, 熔损速率趋于稳定并下降。镁铬砖具有良好的性能和耐渣蚀性, 适合于作为 RH 真空精炼装置内衬, 但它们损毁是熔渣渗透导致结构剥落, 随使用次数增加而结构剥落会加剧。通过对比 120 炉使用以后下部槽冲击区残砖的厚度发现, 无铬砖残厚略大于镁铬砖的, 而且无铬砖在使用过程中未观察到明显的剥落损坏发生, 表明该无铬材料可在 RH 真空设备炉衬的冲刷严苛部位替代镁铬砖。

2007 年开始, 钢厂在 RH 炉以下部槽、环流管和浸渍管为主体部位进行无铬化试验, 从烧成镁尖晶石砖、刚玉浇注料制品过渡到不烧镁尖晶石, 2008 年实现了整槽不烧镁尖晶石无铬耐火材料衬, 2011 年 RH 精炼炉用耐火材料中无铬耐火材料约占 15%, 2012 年下半年全面推广无铬耐火材料。2013 年开始, 宝钢炼钢厂的 5 台 RH 炉内衬耐火材料全面实现整槽无铬化, 不再使用镁铬砖。

2 无铬化耐火材料的应用实绩

无铬耐火材料在宝钢的工业应用业绩见表 5,其中无铬耐火材料寿命统计的是 2013 年上半年的,镁铬耐火材料寿命是 2012 年上半年。上部槽使用周期长,数据少,未纳入统计表中。表 5 中数据表明,在已经得到应用的 RH 炉中,无论管体还是槽体,其无铬化耐火材料都已达到与传统镁铬耐火材料相当的应用实绩,特别在环流管和浸渍管实现无铬化后,基本消除了春季异常率上升的现象。

表 5 宝钢 RH 无铬耐火材料的工业应用业绩
Table 5 Industrial application results of chrome-free refractories of Baosteel

RH 炉号	管体平均寿命/炉		下部槽平均寿命/炉	
	无铬	镁铬	无铬	镁铬
1 [#]	103.67	96.17	241.20	249.50
2 [#]	98.30	97.33	525.00	528.33
3 [#]	61.20	51.33	205.70	174.00
4 [#]	81.50	73.67	312.50	250.80
5 [#]	91.60	95.57	263.80	277.83

宝钢的无铬化耐火材料应用至今,使用寿命不逊色于高档镁铬耐火材料,技术上明确具备了替代镁铬耐火材料的能力。由于采用不烧机压工艺,无铬砖约能降低 5%~8% 的成本,具有一定的市场竞争优势。

3 结语

在 RH 炉耐火材料内衬上,宝钢成功开发并应用无铬耐火材料,所开发的三种无铬材料均能全面替代镁铬砖并在关键部位获得了与镁铬砖相当的使用寿命,其中不烧无铬砖在耐火材料生产效率、成本和环保、质量稳定性方面表现出明显优势:

(1) 烧成镁尖晶石锆砖作为替代镁铬砖在 RH 上应用,存在着使用后剥落的现象,成本上也不具优势。

(2) 刚玉浇料料虽然也不具有成本优势,但采用整体浇注成型的工艺,能有效解决环流管内侧部渗钢和浸渍管掉砖缺损等脱硫冶炼工艺中的问题。

(3) 不烧镁尖晶砖以低成本高稳定性的特性在 RH 炉所有部位取得良好业绩,并已在宝钢股份炼钢厂的 5 台 RH 炉上全面替代高铬镁铬砖,得到常规化应用。

随着镁铬砖的全面替代,宝钢 RH 精炼炉无铬耐火材料降低了耐火材料生产过程能耗,提升了钢铁绿色制造水平,显著降低了采购成本。

参考文献

- [1] 王诚训. 炉外精炼用耐火材料[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1996: 40-42.
- [2] 崔学正. 提高 RH 脱气下部槽寿命的技术[J]. 国外耐火材料, 1998, 24(2): 84-89.
- [3] 陆美亚. 译. RH 和 RH-OB 真空脱气装置用碱性耐火材料的蚀损[J]. 国外耐火材料, 1989, 15(12): 695-707.
- [4] 周菲菲. RH 精炼炉用无铬耐火材料的研究现状和发展趋势[J]. 上海金属, 2012(3): 33-38.
- [5] 廖建国. 译. RH 设备用耐火材料的不定形化技术[J]. 国外耐火材料, 1998, 24(8): 443-444.
- [6] 刘以智. 译. RH 真空脱氧装置的耐火材料[J]. 国外耐火材料, 1988, 14(12): 345-356.
- [7] 王元化. 译. 钢水真空处理用耐火材料[J]. 国外耐火材料, 1987, 13(11): 45-55.
- [8] 刘素健. 译. 不定形预制块在 RH 浸渍管上的应用[J]. 国外耐火材料, 1997, 23(11): 635.

Realization of chrome-free refractories for RH degasser/Zhao Ming, Chen Rongrong, Shen Zhongming, Jin Congjin//Naihuo Cailiao. -2013, 47(6): 433

Abstract: The work and achievement on chrome-free lining for RH degasser of Baosteel were introduced, mainly involving the development and application of chrome-free materials for lower vessels, circulation pipes and snorkels. In recent years, Baosteel tried to use magnesia-spinel-zirconia, corundum-spinel and unfired magnesia-spinel materials, etc. for RH vessel lining, finally adopted unburned magnesia-spinel brick as main body, combining some integrally casting corundum snorkels, to substitute the magnesia-chrome refractories on RH snorkel, circulation pipe, lower vessel, medium and upper vessel, etc. Industrial application results showed that the RH refining furnace life was extended, the cost consumption was decreased. By the end of 2012, Baosteel Steel-making Plant comprehensively implemented industrial application of chrome-free refractories for RH degasser.

Key words: RH refractories; magnesia-chrome brick; chrome-free refractories

First author's address: Steel-making Plant, Baoshan Iron & Steel Co., Ltd., Shanghai 201900, China