

DOI:10.13228/j.boyuan.issn1005-4006.20250109

废弃镁质涂料在炼钢中再生利用技术研究

吕春风^{1,2}, 贾吉祥^{1,2}, 马永东³, 王海伟^{1,2}, 张维维^{1,2}, 栗 红^{1,2}

(1. 海洋装备金属材料及其应用全国重点实验室, 辽宁 鞍山 114009; 2. 鞍钢集团钢铁研究院, 辽宁 鞍山 114009; 3. 鞍钢集团朝阳钢铁有限公司, 辽宁 朝阳 122099)

摘 要: 将用后中间包镁质涂料回收后经加工处理制成轻烧镁球,研究了用后中间包镁质涂料的再生利用技术。通过对制成的轻烧镁球的性能检测分析以及实验室试验和现场试验表明:用后中间包镁质涂料未烧结部分经回收、加工处理后制成轻烧镁球,其理化性能符合转炉炉料指标要求,形成的炉渣中 MgO 含量比白云石配镁造渣形成的炉渣要高,炉渣碱度也略高。制成的轻烧镁球可向炉渣中提供更多的 MgO,配镁造渣效果较好,完全可以代替轻烧白云石等作为转炉终渣改质剂用于转炉配镁造渣工艺和溅渣护炉工艺,能够充分抑制炉衬中的 MgO 向炉渣中溶解扩散,起到保护炉衬的作用。另外,用后中间包镁质涂料制成的轻烧镁球成渣速度快,与白云石造渣工艺相比成渣速度约提前 1~2 min。用后中间包镁质涂料作为炉料在转炉炼钢中具有较高的再生利用价值。

关键词: 镁质涂料; 再生利用; 轻烧镁球; 配镁造渣; 溅渣护炉

文献标志码: A **文章编号:** 1005-4006(2026)02-0133-08

Recycling and reuse technology of waste magnesia-based coating in steelmaking

LÜ Chunfeng^{1,2}, JIA Jixiang^{1,2}, MA Yongdong³, WANG Haiwei^{1,2},
ZHANG Weiwei^{1,2}, LI Hong^{1,2}

(1. State Key Laboratory of Metallic Material for Marine Equipment and Applications, Anshan 114009, Liaoning, China; 2. Iron and Steel Research Institute of Ansteel Group, Anshan 114009, Liaoning, China; 3. Chaoyang Iron and Steel Co., Ltd., of Ansteel Group, Chaoyang 122099, Liaoning, China)

Abstract: The used magnesia-based coating of the tundish was recycled and processed to make light-burned magnesia balls, and the recycling and utilization technology of the used magnesia-based coating of the tundish was studied. Through the performance testing and analysis of the prepared light-burned magnesia balls, as well as laboratory experiments and field tests, it was shown that the unsintered part of the used magnesia-based coating of the tundish, after being recycled and processed to make light-burned magnesia balls, had physical and chemical properties meet the requirements of the converter charge index. The MgO content in the formed slag is higher than that in the slag formed by using dolomite for magnesia burdening, and the basicity of the slag was also slightly higher. The prepared light-burned magnesia balls could provide more MgO to the slag, and the effect of mixing magnesia to make slag was better. It could completely replace caustic calcined dolomite, etc. as a converter final slag modification agent and be used in the converter magnesia burdening and slag making process and the slag splashing furnace protection process. It could fully inhibit the dissolution and diffusion of MgO in the furnace lining into the slag, playing a role in protecting the furnace lining. In addition, the light-burned magnesia balls made from the used magnesia-based coating of the tundish had a fast slag formation speed. Compared with the dolomite slag making process, the slag formation speed was about 1 to 2 minutes earlier. The used magnesia-based coating of the tundish had a high recycling and utilization value as a charge in converter steelmaking.

Key words: magnesia coating; recycling; light-burned magnesia ball; mixing magnesia to make slag; slag splashing furnace protection

中间包镁质涂料是一种富含氧化镁的耐火材料。用后中间包镁质涂料除了与钢水直接接触的部分发生烧结变质外,其余一半以上未发生本质性改变,氧化镁质量分数高达 87% 以上。但由于中国

镁矿资源丰富,这些富含氧化镁的用后中间包镁质涂料的回收再利用并未得到充分重视,目前对其处理方式主要是直接废弃,采用掩埋或堆积方法处理掉,造成镁资源的极大浪费,同时对环境也造成了极大破坏。随着国家对环保的要求越来越高,耐火材料的使用企业对用后废弃耐火材料的回收利用愈发重视^[1-2],一些技术先进的企业在用后耐火材料的再生利用方面开展了大量的工作^[3-4],但主要方向为再生耐火材料^[5-7],取得了较好的技术经济效益^[8]。而对于用后中间包镁质涂料再生利用的研究较少,尤其是将用后废弃的中间包镁质涂料用于转炉配镁造渣工艺的研究更少。目前,国内外大、中型转炉炉衬都采用镁碳砖砌筑^[9]。转炉炼钢时,炉衬直接与钢水、炉渣和炉气接触,不断受到物理冲刷、机械撞击与化学侵蚀。为了避免炉渣严重侵蚀炉衬,通常在转炉造渣时加入轻烧白云石、菱镁石或由轻烧镁粉制成的轻烧镁球等来提高炉渣中的氧化镁含量^[10],抑制炉衬中的氧化镁向炉渣溶解扩散,减轻炉衬侵蚀程度,起到保护炉衬^[11],提高炉龄的作用。如果将用后中间包镁质涂料经过简单处理后制成轻烧镁球,在转炉炼钢造渣时加入到转炉

中,代替轻烧白云石、菱镁石或轻烧镁球,有效提高炉渣中的氧化镁含量^[12],实现变废为宝,既节约资源、保护环境,又能降低炼钢成本^[13]。因此,该技术具有重要的研究价值。

1 用后中间包镁质涂料再生制成轻烧镁球的实验室研究

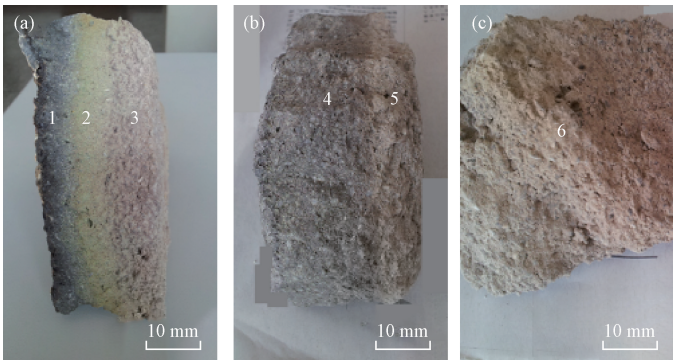
将用后中间包镁质涂料经回收、处理、配料、加工等工序制成轻烧镁球作为炉料用于转炉配镁造渣工艺进行了实验室实验研究。

1.1 实验过程

用后中间包镁质涂料见图 1。由图 1 可见,用后中间包镁质涂料结构层次分明,其中图 1(a)中 1 的黑色层为与钢水直接接触的部分,标号 2 的黄色层为与钢水间接接触的部分;标号 3 和图 1(b)中的标号为 4 的黄灰色层为烧结层部分,质地坚硬;标号 5 和图 1(c)中标号为 6 的灰白色层为未烧结部分,质地疏松。

1.1.1 原料准备

收集用后中间包镁质涂料的未烧结部分(图 1 中标号 5~6)作为原料,其化学成分见表 1。



(a) 标号 1、2、3; (b) 标号 4、5; (c) 标号 6

图 1 用后中间包镁质涂料及其分层结构

Fig. 1 Used tundish magnesia coating and its layered structure

表 1 用后中间包镁质涂料未烧结部分化学成分(质量分数)

Table 1 Chemical composition of unsintered portion of post-tundish magnesia-based coatings						
标号	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	S	TFe	SiO ₂
5	0.98	1.44	87.95	0.034 0	1.490	6.030
6	0.85	1.56	87.76	0.028 0	1.360	5.870

用后中间包镁质涂料的处理加工工艺如下:回收→除杂→破碎→除渣钢→粉碎至小于 1 mm。配料:选择轻烧白云石粉作为配加的原料,轻烧白云石粉粒度要求小于 5 mm。轻烧白云石粉的化学成

分见表 2。

表 2 轻烧白云石粉的化学成分(质量分数)

Table 2 Chemical composition of light-burned dolomite powder				
CaO	MgO	SiO ₂	S	灼烧减量 LOI
44.25	31.36	0.75	0.012	21.84

1.1.2 轻烧镁球的制备

将以上准备好的原料按表 3 的配比进行充分混合,再添加适量水混合后进行手捻造球或圆盘造球

机造球,最后将制备好的料球自然风干 2~3 d,即得到本实验的轻烧镁球。用后中间包镁质涂料和轻烧白云石粉混合后泥料的黏性和成球性能很好,制备的轻烧镁球粒度均匀,不粉化,并具有一定的耐压强度。造球后的料球照片见图 2。

表 3 轻烧镁球的原料配比

原料	质量分数/%		
	1 号	2 号	3 号
用后中间包镁质涂料	25	50	75
轻烧白云石粉	75	50	25



图 2 制备的轻烧镁球

Fig. 2 Rrepared light-burned magnesia balls

对制备的转炉配镁造渣用轻烧镁球进行了理化性能检测,同时选取了常规使用的轻烧镁球与其进行对比分析,结果见表 4。

表 4 轻烧镁球的理化性能

项目	轻烧镁球				指标要求
	1 号	2 号	3 号	常规使用	
体积密度/(g·cm ⁻³)	1.67	1.86	2.14	1.97	1.6~2.0
w(MgO)/%	45.27	70.18	73.09	77.52	≥70
w(CaO)/%	9.74	3.06	1.17	3.58	<3
w(SiO ₂)/%	2.06	3.38	4.69	2.26	<2
(灼减 LOI)/%	16.38	10.92	5.46	9.98	<25

结果表明,制备的轻烧镁球理化性能中,1 号、2 号的体积密度在指标要求范围内,1 号接近于指标下限,2 号与常规使用的轻烧镁球接近,而 3 号的体积密度略高于指标要求。分析认为,由于实验室试

验的造球方法为手捻造球,造球过程中对球体施加的压力有限,无法与工业上专门生产轻烧镁球设备施加的压力相比^[14],因此球体的体积密度较低,但均满足指标要求。制备的轻烧镁球中,2 号除 SiO₂ 成分略高于指标要求外,其他成分和性能都达到了指标要求,与常规使用的轻烧镁球相当。分析认为,用后中包镁质涂料中含有一定量的 SiO₂,因此采用其制备的轻烧镁球内也含有一定量的 SiO₂,2 号轻烧镁球中 SiO₂ 含量虽然高于指标要求,但高出较少,对轻烧镁球的使用并不会造成影响。综合考虑各项指标,2 号轻烧镁球较为适合转炉配镁造渣的使用要求。

轻烧镁球使用时除要求粒度均匀、不粉化外,还要求具有一定的常温耐压强度,便于运输及贮存。对制备的轻烧镁球晾干后进行强度测试,随机取 5 个轻烧镁球,将其依次放入电子万能试验机压板中心上进行施压,直至试样破裂,记录最大破坏载荷,再根据压强公式计算耐压强度,取 5 个试样的算术平均值即为该批次轻烧镁球的常温耐压强度,结果见表 5。

表 5 制备的轻烧镁球的常温耐压强度

项目	轻烧镁球				指标要求
	1 号	2 号	3 号	常规使用	
常温耐压强度/MPa	26	29	28	33	>30

由表 5 可见,采用用后中间包镁质涂料制备的转炉配镁造渣用轻烧镁球的强度一般,主要原因是采用手捻成球的球体致密度一般,而且未加粘结剂,与常规使用的轻烧镁球相比耐压强度低 4~7 MPa。若采用工业专业设备生产含用后中间包镁质涂料的轻烧镁球,生产时对泥料施加较大压力,并加入粘结剂,可大幅提高料球强度指标,一定能够满足运输和加料要求。

1.1.3 实验室配镁造渣实验

将装有废钢块的坩埚放入高温管式电阻炉中通电加热,待废钢块完全熔化后,向钢液中加入造渣材料(冶金石灰、SiO₂、铝矾土等),并用石英管不断搅拌,观察渣料的熔化状况。待渣料完全融化后,向渣料中加入由用后中间包镁质涂料制备的轻烧镁球进行配镁造渣。待加入的轻烧镁球完全融化后,高温管式电阻炉断电。待坩埚完全冷却后取出坩埚,并对坩埚内的炉渣进行化学成分分析。

该实验过程中高温管式电阻炉全程底吹氩气保护,防止钢水氧化,保障配镁造渣实验的高温非氧化气氛。

1.2 实验结果

实验共进行了 3 炉,分别采用制备的 1 号、2 号和 3 号轻烧镁球进行配镁造渣。实验后对炉渣的主要化学成分进行了分析,结果见表 6。

表 6 炉渣的化学成分(质量分数)					
项目	CaO	SiO ₂	MgO	MnO	Al ₂ O ₃
1 号	42.40	10.89	6.54	2.17	1.38
2 号	39.04	11.12	8.42	1.97	2.51
3 号	45.33	13.88	11.83	2.30	1.83

为了保护炉衬,防止炉衬被侵蚀,炼钢炉渣中应含有一定量的氧化镁,氧化镁的含量和饱和度通常受温度、压力和炉渣组成的影响^[15],在炼钢炉的气氛下,通常要求炉渣中氧化镁质量分数在 8%~12%^[16],氧化镁饱和度在 10%左右。由表 6 可见,加入 1 号自制轻烧镁球的炉渣中 MgO 质量分数为 6.54%,含量较低,炉渣中氧化镁未达到饱和状态。加入 2 号、3 号自制轻烧镁球的炉渣中 MgO 质量分数分别为 8.42%和 11.83%,含量较高,炉渣中的氧化镁达到了饱和状态,能够起到抑制炉衬中 MgO 向炉渣溶解扩散、减轻炉衬侵蚀程度、保护炉衬的作用。

2 用后中间包镁质涂料再生制成轻烧镁球的现场试验研究

将实验室用后中间包镁质涂料再生制成轻烧镁球及其配镁造渣实验的研究结果在现场转炉上进行试验和优化,进一步完善试验方案,最终使“用后中间包镁质涂料再生用于转炉配镁造渣”的工艺得到应用和效果达到最佳化。

2.1 实验过程

2.1.1 轻烧镁球的制备

根据实验室研究结果,现场采用 2 号用后中间包镁质涂料再生制成的轻烧镁球的配比进行造球,为了使球体具有一定的强度,球体加工制备采用常规生产轻烧镁球的设备对原料进行压球,工艺和球体大小与正常生产、使用的轻烧镁球相同或相当。对制备的轻烧镁球进行化学成分和性能检验(MgO 含量、灼减、体积密度等),结果见表 7。

结果表明,制备的轻烧镁球的化学成分基本达

到指标要求,氧化镁质量分数达到了 68%,有利于转炉配镁造渣工艺炉渣中氧化镁含量的提高。轻烧镁球的体积密度为 1.88 g/cm³,完全满足转炉造渣的要求,相比于实验室采用手捻造球或圆盘造球机造球制备的轻烧镁球的体积密度 1.6~1.8 g/cm³有了一定的提高,这是由于专业生产设备对泥料施加的压力增大,球体的致密度增加,保证了制备的轻烧镁球的体积密度达到指标要求。

表 7 制备的轻烧镁球的化学成分和性能						
Table 7 Chemical composition and properties of prepared light-burned magnesium balls						
项目	体积密度/ (g·cm ⁻³)	质量分数/%				
		MgO	CaO	SiO ₂	灼减	S
指标要求	1.6~2.0	≥70	<3	<2	<25	<0.015
检测值	1.88	68	2.8	3.15	23.4	0.010

配镁造渣用轻烧镁球使用时要求熔化速度快且球体要具有一定的强度^[17]。随机取 2 个批次制备的轻烧镁球(a、b 批次),对制备的轻烧镁球晾干后进行常温耐压强度测试,同时采用高温物性测试仪进行熔点测试,结果见表 8。

表 8 轻烧镁球的熔点和强度		
Table 8 Melting point and strength of light-burned magnesia balls		
项目	轻烧镁球	
	a 批次	b 批次
熔点/℃	1 423	1 425
常温耐压强度/MPa	31	33
落下强度(从 3 m 高处落下)	不破裂	不破裂

由表 8 可见,2 个批次制备的轻烧镁球的强度指标和熔化指标区别不大,采用用后中间包镁质涂料制备的转炉配镁造渣用的轻烧镁球熔点较低,强度较高,不易破碎。轻烧镁球加入炉内可迅速熔化,熔化速度快。制备的轻烧镁球的强度完全满足运输和加料要求,与实验室采用手捻或圆盘造球机制备的轻烧镁球的强度相比有很大提高。

2.1.2 现场配镁造渣实验

针对 260 t 转炉炼钢造渣操作,采用由用后中间包镁质涂料制备的轻烧镁球对转炉内的炉渣进行配镁造渣,研究配制的轻烧镁球对提高炉渣中氧化镁含量的效果和造渣的情况。常规生产中 260 t 转炉配镁造渣操作时,根据炉渣具体情况选择加入

适量的轻烧白云石或轻烧镁球等来提高炉渣中的氧化镁含量^[18]。通常将炉渣中的氧化镁质量分数控制在 8%左右,即可起到抑制炉衬中 MgO 向炉渣溶解扩散、减轻炉衬侵蚀程度的作用^[19]。

本次试验共进行了 3 炉。并与采用现行轻烧白云石等造渣工艺的炉次数据作对比,以便合理地考核各项经济技术指标。试验加头批料时,一次性将本试验的轻烧镁球通过专用料仓加入炉内,其加入量和试验具体情况见表 9。

由表 9 可见,试验过程中轻烧镁球的加入量为 1.5~1.7 t/炉,每炉试验对终渣进行了取样,对所取样品进行了化学成分分析。

表 9 转炉配镁造渣试验情况

Table 9 Slagging test with magnesium addition in converter

分类	炉罐号	轻烧镁球/t	轻烧白云石/t	石灰/t
试验炉次	1786	1.48	—	7.18
	1788	1.67	—	7.10
	1789	1.63	—	7.07
对比炉次	2061	—	4.18	5.90
	2062	—	4.24	5.90
	2063	—	3.92	5.82

2.2 实验结果

轻烧镁球配镁造渣工艺与轻烧白云石等造渣工艺的终渣化学成分和过程炉渣情况见表 10 和图 3。

表 10 转炉终渣化学成分和过程炉渣情况

Table 10 Chemical composition of final slag and process slag conditions in converter

分类	炉罐号	开吹后 5 min 碱度	来渣时间/ min,s	终渣成分(质量分数)/ %					
				Al ₂ O ₃	TFe	CaO	SiO ₂	MgO	碱度 R
试验炉次	1786	1.3	3,59	1.31	20.90	46.71	11.35	11.91	4.1
	1788	1.0	4,21	1.33	19.83	44.48	11.47	11.95	3.9
	1789	1.2	4,50	1.42	20.02	45.39	12.06	11.84	3.8
对比炉次	2061	1.1	4,48	1.01	18.59	45.73	14.27	7.81	3.2
	2062	0.9	5,30	1.12	18.53	45.88	14.37	7.66	3.2
	2063	1.2	5,55	1.02	18.53	45.58	14.10	8.16	3.2

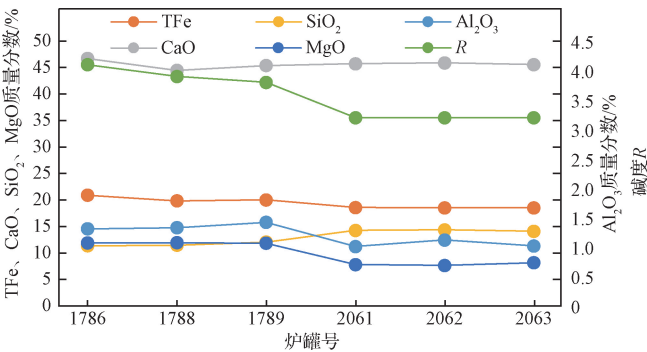


图 3 转炉终渣化学成分对比分析

Fig. 3 Comparative analysis of chemical composition in converter final slag

由表 10 可见,采用由用后中间包镁质涂料制备的轻烧镁球配镁造渣,开吹后 5 min 取样分析其渣碱度为 1.0~1.3,来渣时间为 4~5 min。而轻烧白云石造渣开吹 5 min,渣碱度为 0.9~1.2,来渣时间为 5~6 min。轻烧镁球与白云石造渣工艺相比约提前 1~2 min 来渣,这主要是因为开吹头批料一次性加入 1.5 t/炉左右的轻烧镁球,其在 1 200~1 300 ℃即可立即崩裂,增加反应表面积,渣中足够的 MgO 能够缩小高熔点 C₂S(硅酸二钙)区^[20],同时扩大液相区,MgO 进入未溶石灰表面的 C₂S 晶格内,取代了一些 Ca²⁺,从而使石灰的 C₂S 壳的结构

发生变化^[21],有利于石灰的快速溶解而提前化渣,且渣的流动性良好。由表 10 和图 3 的终渣成分、碱度的对比可见,采用轻烧镁球配镁造渣的终渣中 MgO 含量比白云石配镁造渣的要高,炉渣碱度也略高,由此可以看出,轻烧镁球向炉渣中提供了更多的 MgO,配镁造渣效果良好。

轻烧镁球主要成分为活性 MgO,轻烧白云石主要成分为 CaO 和 MgO 的混合物,在配镁造渣过程中前者效果优于后者,主要原因在于渣中 MgO 溶解度和渣相结构的优化。以下结合 CaO-SiO₂-MgO 三元相图进行阐述。

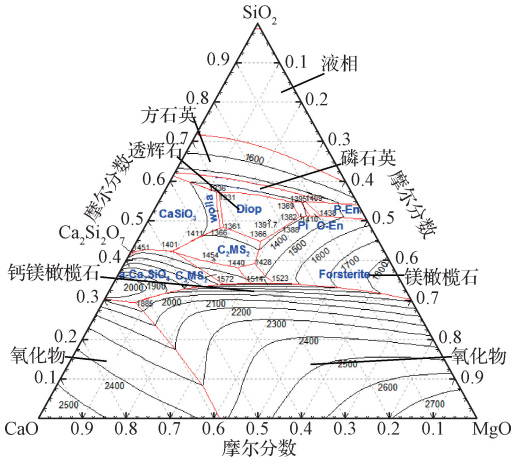


图 4 CaO-SiO₂-MgO 三元相图

Fig. 4 Ternary phase diagram of CaO-SiO₂-MgO

炼钢中理想的终渣通常位于高碱度、低熔点、良好流动性的区域。为了保护炉衬，渣中需要溶解一定量的 MgO。在 CaO-SiO₂-MgO 相图中，这个目标区域大致位于 Ca₂SiO₄（硅酸二钙）初晶区及其附近。轻烧白云石含有大致等量的 CaO 和 MgO，当轻烧白云石加入炉内时，其含有的 CaO 会迅速溶解进入渣相，提高渣的碱度。如果原始渣碱度已经较高，继续加入 CaO（来自白云石）会将渣的成分点推向 CaO 初晶区。在高 CaO 含量（高碱度）区域，MgO 的溶解度显著降低，相图中显示，靠近 CaO 顶点的区域，MgO 的饱和溶解度曲线（液相面）非常靠近 CaO-SiO₂ 边。这意味着在高碱度渣中，渣能容纳的溶解态 MgO 量非常有限。轻烧白云石加入的 MgO 总量（加上炉衬溶解的 MgO）很容易超过该高碱度区域渣所能溶解的 MgO 饱和浓度，结果导致过饱和的 MgO 以固体颗粒形式析出。这些析出的固体 MgO 颗粒会使渣的黏度急剧升高，流动性变差。虽然渣中总 MgO 含量可能很高（包括溶解态和未溶解态），但真正起到保护炉衬作用的是溶解态的 MgO。

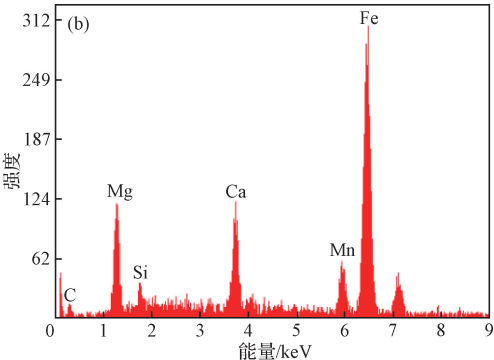
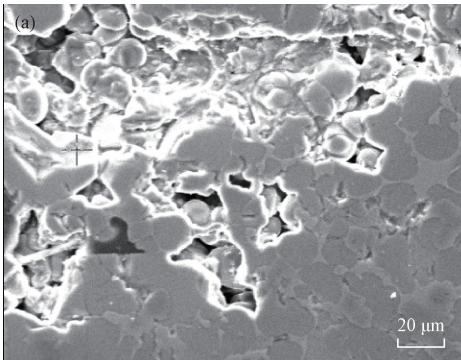


图 5 轻烧镁球造渣的终渣形貌和典型组成成分

Fig. 5 Morphology and typical composition of final slag from slagging with light-burned magnesite balls

轻烧镁球主要提供高活性的 MgO（质量分数通常大于 80%），几乎不含 CaO。石灰（CaO）通常作为独立的原料加入，用于精确控制碱度。CaO 和 MgO 的加入是分离的，通过控制石灰的加入量，可以精确地将渣的成分点控制在目标区域（如 Ca₂SiO₄ 初晶区）。在目标的高碱度渣区域，MgO 的溶解度高于靠近 CaO 顶点的区域。相图中，Ca₂SiO₄ 初晶区上方（向 MgO 顶点方向）的 MgO 饱和溶解度曲线位置相对较高。这意味着在这个区域，渣可以溶解更多的 MgO 而不会饱和析出。因此，在达到相同溶解态 MgO 浓度的目标时，所需的总 MgO 加入量相对较少，MgO 的利用率更高。由于加入的 MgO 能够有效地溶解在渣中（避免了大量固体 MgO 析出），渣能保持较低的黏度和良好的流动性，这对于钢-渣反应动力学、防止卷渣、保证炉渣发泡性都非常有利。溶解在渣中的 MgO 与炉衬砖中的 MgO 达到（或接近）饱和平衡状态，显著减缓了炉衬 MgO 向渣中的溶解速度，从而更好地保护了炉衬。

高碱度渣中 MgO 溶解度有限，且在高 CaO 区域溶解度更低。轻烧白云石将 CaO 和 MgO 耦合加入，其 CaO 的加入会将渣推向高 CaO、低 MgO 溶解度区域，导致其自带的 MgO 极易过饱和析出，恶化渣性。轻烧镁球实现了 CaO（通过石灰加入）和 MgO 加入的解耦，可以独立控制碱度，将渣稳定在 MgO 溶解度相对较高的目标区域（如 Ca₂SiO₄ 区），使加入的 MgO 更有效地溶解。因此，轻烧镁球配镁造渣的核心优势在于，通过解耦 CaO 和 MgO 的加入，使渣的成分点落在 MgO 溶解度更高、冶金性能更好的区域，避免了轻烧白云石因耦合加入导致渣进入 MgO 低溶解度区域而引发的过饱和析出和渣性恶化问题，从而实现了更好的造渣效果。

利用配有 PHOENIX 型 X-射线能谱仪的 QUAN-TA 400 型扫描电镜对试验所取的终渣试样的微观形貌及成分进行了观察和分析，结果见图 5、图 6。

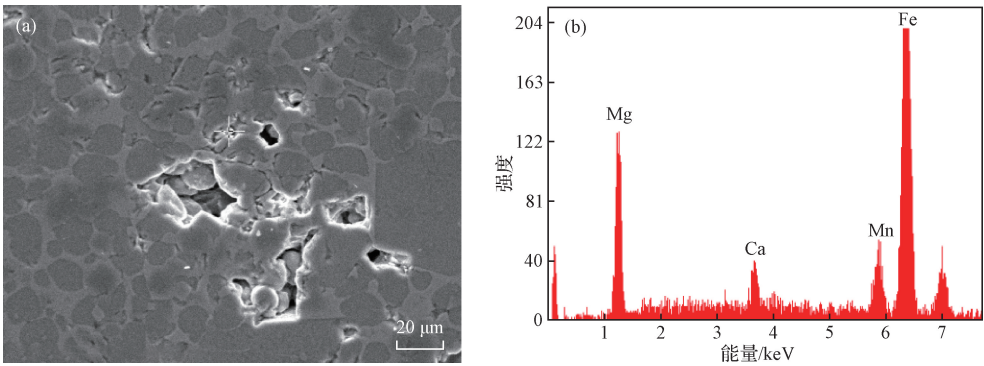


图 6 轻烧白云石造渣的终渣形貌和典型组成成分

Fig. 6 Morphology and typical composition of final slag from slagging with lightly calcined dolomite

采用荷兰帕纳科公司生产的 X'PERT PRO X 光衍射仪对终渣的物相组成及含量进行了测定,设备采用 Cu 靶、管电压为 40 kV、管电流为 40 mA,测定结果见表 11。

表 11 轻烧镁球和白云石造渣工艺终渣矿物组成

Table 11 Mineral composition of final slag in slagging process using light-burned magnesita balls and dolomite

分类	炉罐号	矿物组成(质量分数)/%				
		硅酸二钙	硅酸三钙	RO 相	方镁石	铁酸钙
试验炉次	1786	20~30	50~60	2~5	4~7	<5
	1788	15~25	60~70	3~7	5~8	<5
	1789	15~30	50~60	3~6	5~8	<5
对比炉次	2061	55~65	10~20	5~8	<5	<5
	2062	50~70	15~20	5~10	<5	<5
	2063	50~60	10~20	2~5	<5	<5

由图 5、图 6 和表 11 可见,经对终渣试样的微观观察和成分分析以及物相分析可知,轻烧镁球配镁造渣的终渣主要物相为硅酸三钙($3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$)、硅酸二钙($2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$),并发现有游离的方镁石(MgO)及其衍生物镁橄榄石、尖晶石等以及铁酸钙存在^[22],各相伴有 RO 相;白云石配镁造渣终渣主要物相为硅酸二钙($2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$),其中硅酸二钙中固溶了一定量的方镁石以及铝酸钙。二者的区别在于白云石配镁造渣的终渣中硅酸二钙较多,而轻烧镁球配镁造渣的终渣中硅酸三钙较多,并且含有较多游离的方镁石(MgO)及其衍生物镁橄榄石、尖晶石等存在,说明轻烧镁球配镁造渣工艺可向炉渣中提供更多的氧化镁,提高渣中氧化镁的活度,促进高熔点镁硅酸盐(如镁蔷薇辉石、镁橄榄石)生成,提高渣系黏度和熔点。

3 结论

通过将用后中间包镁质涂料再生制成轻烧镁球用于转炉配镁造渣工艺的实验室研究和现场试验研究可见,将废弃的中间包镁质涂料作为二次资

源回收利用,替代部分传统镁质造渣剂,可实现冶金固废的高值化利用,同时减少固废对环境造成的污染。另外,从经济性和冶金效果上看,利用中间包镁质涂料配镁造渣,废弃涂料成本远低于新的镁质原料,而且应用后具有提高碱度、来渣快等冶金效果的提升。研究表明:用后中间包镁质涂料再生制成的轻烧镁球完全可以代替轻烧白云石等用于转炉配镁造渣工艺中,可向渣中提供足够的 MgO ,充分抑制炉衬中的 MgO 向炉渣中溶解扩散,起到保护炉衬的作用。

(1)用后中间包镁质涂料再生制成的轻烧镁球的各项理化指标均满足转炉配镁造渣的工艺要求;

(2)本研究制成的轻烧镁球配镁造渣工艺与轻烧白云石等配镁造渣工艺对比分析表明,用后中间包镁质涂料制成的轻烧镁球来渣块,与白云石造渣工艺相比约提前 1~2 min 来渣, MgO 含量相比白云石配镁造渣较高,炉渣碱度也略高,轻烧镁球向炉渣中提供了更多的 MgO ,配镁造渣效果较好;

(3)白云石配镁造渣的终渣中硅酸二钙较多,而轻烧镁球配镁造渣的终渣中硅酸三钙较多,并且

含有较多游离的方镁石(MgO)存在,轻烧镁球配镁造渣工艺可向炉渣中提供更多的氧化镁。

参考文献:

[1] 刘百臣. 废弃耐火材料资源化的研究与实践[J]. 工业加热, 2007, 36(6): 68.

[2] 王成. 废弃耐火材料的再生利用[J]. 江苏冶金, 2003 (6): 56.

[3] FANG H, SMITH J D, PEASLEE K D. Study of spent refractory waste recycling from metal manufacturers in Missouri[J]. Resources, Conservation and Recycling, 1999, 25 (2): 111.

[4] 姜华. 宝钢用后耐火材料的技术研究与综合利用[J]. 宝钢技术, 2005(3): 9.

[5] 张国栋, 刘海啸, 罗旭东, 等. 镁质含碳耐火材料回收再利用研究[J]. 武汉理工大学学报, 2010, 32(22): 192.

[6] 陈树江. 用后耐火材料再利用及发展[C]//2011 年全国镁盐行业年会暨环保·阻燃·镁肥研讨会论文集. 营口, 2011: 234.

[7] 曹雨桐, 马北越, 付高峰, 等. 用后含碳耐火材料的再利用研究现状[J]. 耐火与石灰, 2020, 45(6): 26.

[8] 黄世谋, 杨源, 薛群虎. 废弃耐火材料再生利用研究进展[J]. 耐火材料, 2007, 41(6): 460.

[9] 刘景林. 世界炼钢生产和镁质耐火材料的现状及其发展趋势[J]. 国外耐火材料, 2002, 27(4): 3.

[10] 蔡伟, 杨利彬, 王东, 等. 大型复吹转炉造渣工艺工业试验[J]. 钢铁钒钛, 2012, 33(4): 47.

[11] 崔健, 杨文远. 宝钢 300 t 转炉溅渣护炉工艺研究[J]. 钢铁, 1998, 33(10): 15.

[12] KLEY G, BRENNEIS R, ADAMCZYK B, et al. Thermochemical treatment-technologies for recovery and utilisation of materials[J]. The Chinese Journal of Process Engineer-Ing, 2006, 6(2): 75.

[13] BENNETT J P, KWONG K S. An overview of recycling refractory materials[J]. Industrial Ceramics, 2004, 24(3): 7.

[14] 胡四海, 刘良兵, 龚仕顺. 轻烧镁球的试验研制[J]. 武钢技术, 2010, 48(3): 13.

[15] ZHANG L. Behavior of MgO in BOF slag and its effect on refractory corrosion: a review[J]. Metallurgical and Materials Transactions, 2022, 53B(2): 789.

[16] LIU C. Industrial application of magnesia-bearing flux in 120-ton BOF at Baosteel: slag formation and refractory life extension[J]. Steel Research International, 2023, 94(3): 22.

[17] 李燕萍, 姚晓东. 轻烧镁球团用于转炉配镁造渣工艺的研究与应用[J]. 本钢技术, 1997, 44(6): 9.

[18] 刘青. 转炉溅渣护炉中镁碳渣系的形成与控制[J]. 工程科学学报, 2019, 41(2): 31.

[19] 张树勋. 镁质熔剂在转炉造渣工艺中的优化实践[J]. 炼钢, 2020, 36(3): 45.

[20] ZHANG J. The role of magnesium in BOF slag formation and its impact on refractory life[J]. Ironmaking and Steelmaking, 2017, 44(6): 77.

[21] SEETHARAMAN S. Optimization of slag composition in BOF steelmaking using MgO-Based additives[J]. Metallurgical and Materials Transactions, 2016, 24B(3): 7.

[22] 李小明, 王新华, 朱荣. MgO 含量对转炉渣矿物组成及冶金性能的影响[J]. 炼钢, 2021, 37(4): 1.