

菱镁石替代白云石的 转炉造渣冶炼

Substitution of Magnesite for Dolomite in Converter Slagging Smelting

供稿|张本亮^{1,2}, 金进文², 张超杰¹, 张立强¹, 张壬寅², 李家乐¹, 杜振杰² / ZHANG Benliang^{1,2}, JIN Jinwen², ZHANG Chaojie¹, ZHANG Liqiang¹, ZHANG Renyin², LI Jiale¹, DU Zhenjie²

内容导读

在钢铁行业竞争日益激烈的背景下, 如何降低炼钢成本并减少环境污染成为企业关注的重点。传统转炉炼钢中, 轻烧白云石作为主要造渣材料成本较高, 且生产过程伴随环境压力。本研究提出用价格低廉的菱镁石替代白云石进行炼钢造渣, 并系统验证其可行性。菱镁石主要成分为碳酸镁 (MgCO_3), 在 $500\sim 700\text{ }^\circ\text{C}$ 高温下可快速分解为氧化镁 (MgO) 和二氧化碳 (CO_2)。氧化镁不仅能高效中和炼钢过程中产生的酸性物质, 保护转炉内壁, 还能减少渣料消耗量。工业实践显示, 每吨钢的渣料用量减少约 18 kg , 冶炼成本显著降低。同时, 炉渣形成速度加快, 炉衬磨损减少, 设备寿命延长。菱镁石作为菱镁矿开采的副产品, 资源丰富且利用价值低。将其“变废为宝”用于炼钢, 既缓解了尾矿堆积造成的环境污染, 又避免了白云石开采和加工中的生态破坏。经 6 年实际生产验证, 该方案累计创造经济效益约 1.5 亿元, 实现了降本增效与绿色生产的双赢。

随着钢铁市场竞争的不断加剧, 产品效益不断下滑, 各钢铁企业均在竭力地挖潜降本。活性石灰和轻烧白云石作为炼钢厂转炉炼钢的主要造渣料, 其消耗量较大, 是炼钢成本的主要组成部分。菱镁石是菱镁矿开采后的筛下物, 资源丰富^[1], 熔点低, 镁含量高^[2-4], 使用菱镁石替代白云石进行转炉造渣冶炼, 能够大幅降低转炉炼钢成本。菱镁石替代部分白云石造渣通过降低物料喷入量中熔剂的占比, 提高入炉综合品位, 可显著提高产量, 达到降本增效的效果^[5]。菱镁石在加热时分解成氧化镁和二氧

碳, 在 $1400\sim 1800\text{ }^\circ\text{C}$ 锻烧时氧化镁形成方镁石致密块体, 具有很高的耐火度; 在 $2500\sim 3000\text{ }^\circ\text{C}$ 时熔融, 高温煅烧的氧化镁不易与水 and 碳酸结合, 硬度大, 电阻率高^[6]。综合来看, 使用菱镁石替代白云石进行转炉造渣冶炼效果更好, 成本更低。

菱镁石中镁含量高, 用于转炉造渣料还可保护炉衬, 鞍山钢铁厂使用菱镁石尾矿对转炉炉渣进行改质处理, 使炉渣具有较高的熔点和适宜的黏度, 达到了溅渣护炉的要求^[7]。王殿成^[8]通过现场实验研究发现采用菱镁石和锰矿造渣可以保护炉衬, 提高

作者单位: 1. 安徽工业大学冶金工程学院, 安徽 马鞍山 243032; 2. 宁波钢铁有限公司炼钢厂, 浙江 宁波 315807

转炉炉龄。张冠琪等^[5]研究发现,使用菱镁石可以作为熔剂替代部分白云石用于 HIs melt 熔融还原工艺。然而使用菱镁石作为转炉炼钢吹炼造渣料的研究较少,因此本文结合菱镁石的物理化学反应、性能检测和炼钢现场转炉造渣实验,开展菱镁石替代白云石进行转炉造渣冶炼研究,以实现使用菱镁石替代轻烧白云石造渣,从而降低炼钢成本、缓解环境污染。

转炉用菱镁石造渣基本原理

菱镁石的化学成分

菱镁石是一种无水碳酸盐,其主要成分为 MgCO_3 ,含有镁的溶液作用于方解石后,会使方解石变成菱镁石。使用荧光分析法检测得到菱镁石主要化学成分如表 1 所示,可见菱镁石中除了 MgCO_3 ,还有少量 Si、Ca、Al 和 Fe 的氧化物,其质量分数相加不超过 4%。

表 1 菱镁石主要化学成分(质量分数) %

MgCO_3	SiO_2	CaO	Al_2O_3	Fe_2O_3	H_2O
95.0~96.5	1.20~1.35	1.20~1.30	0.20~0.90	0.30~0.33	≤0.15

高温下菱镁石化学性能表征

为研究菱镁石加入转炉后在高温下的化学反应特征,对菱镁石试样进行了热重(TG)分析和差示扫描量热(DSC)分析,结果如图 1 与图 2 所示。从菱镁石热重曲线可以看出,菱镁石试样升温过程中,在 500~700℃ 发生质量降低现象,质量损失率为 43.13%。同时由差示扫描量热分析曲线可以看

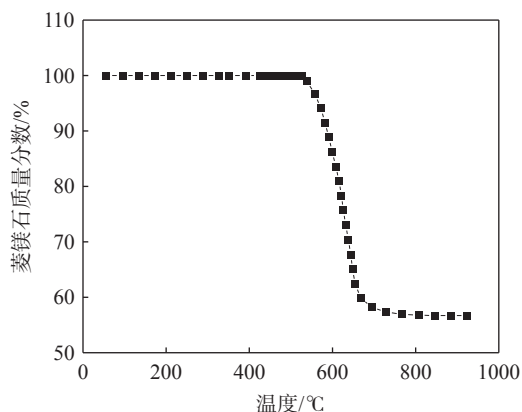


图 1 菱镁石热重分析曲线

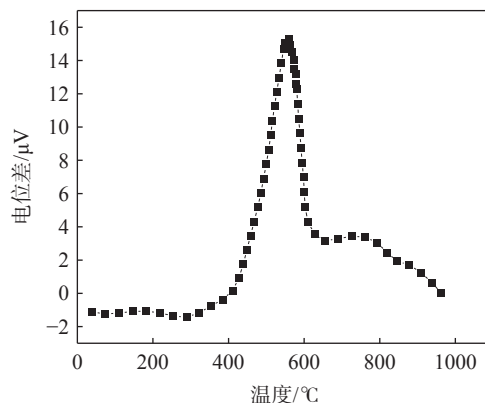
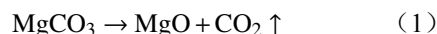


图 2 菱镁石差示扫描量热曲线

出,菱镁石试样在 500~700℃ 发生吸热反应。因此,可以推测,菱镁石在 500~700℃ 发生分解反应,主要化学成分 MgCO_3 分解产生活性 MgO 和 CO_2 气体,化学反应如式(1)所示:

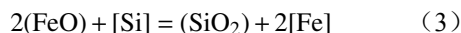


在转炉炼钢过程中,入炉铁水温度基本在 1320℃ 以上,因此菱镁石加入转炉后能够迅速发生分解反应生成 MgO 和 CO_2 气体, MgO 可以中和酸性的 SiO_2 ,起到快速保护碱性炉衬的作用,反应如式(2)所示:



菱镁石造渣冶炼原理

转炉炼钢过程通过向熔池供氧去除金属液中的杂质元素,氧气与金属液中杂质元素的反应主要为间接氧化反应,即氧气射流先与熔池内 Fe 反应生成 FeO , FeO 再与除 Fe 元素以外的各元素反应,生成氧化物,常见间接氧化反应如式(3)~(5)所示:



转炉冶炼过程的氧化反应产物 SiO_2 生成量较大且为酸性,容易侵蚀碱性炉衬,因此需加入碱性造渣料以中和该酸性反应产物。转炉冶炼过程中常用石灰作为造渣辅料,并使用白云石替代部分石灰造渣,以保持渣中有一定含量的 MgO ,减轻初期酸性渣对炉衬的侵蚀,提高炉衬寿命。另外,在溅渣护炉操作时,通过加入适量的生白云石或轻烧白云石保持渣中的 MgO 含量达到饱和或过饱和状态,使终渣黏度达到出钢后溅渣护炉的要求。

菱镁石中镁含量高,并且在 500~700 °C 发生分解反应产生活性 MgO 和 CO₂ 气体,具有较好的反应动力学条件,不仅能够提高化渣速度,还能够满足转炉造渣对 MgO 需求。

菱镁石替代轻烧白云石造渣冶炼工业实践

菱镁石造渣冶炼实验

冶炼情况

某炼钢厂在 1[#]~3[#] 210 t 转炉对 Q345 和 Q235 等典型钢种进行了大规模采用菱镁石替代白云石和部

分石灰进行转炉造渣的实验,总实验量为 23 炉钢,约 5000 t 钢水。实验结果表明采用菱镁石替代白云石和部分石灰进行转炉造渣冶炼过程整体情况良好,未发生溢渣、返干等异常现象。实验过程中造渣料加入量和炉渣成分等指标与使用石灰+轻烧白云石的原工艺指标对比如表 2 所示,可以看出使用菱镁石替代白云石后,终渣中 MgO 质量分数由 9.84% 提高到 10.27%,终渣碱度 R 由 3.86 降低至 3.66。实验过程中发现,使用菱镁石替代白云石和部分石灰进行转炉造渣时,成渣速度快,钢水质量与传统使用石灰和轻烧白云石造渣的钢水质量相比无任何差异。

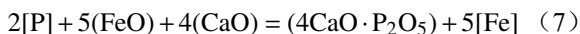
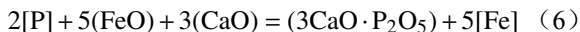
表 2 菱镁石使用前后转炉平均每炉造渣指标对比

造渣料	石灰/kg	轻烧白云石/kg	菱镁石/kg	溅渣用轻烧镁球/kg	溅渣用生白云石/kg	MgO 质量分数/%	碱度, R
石灰+轻烧白云石	5893	5953		482		9.84	3.86
石灰+菱镁石	6500		2637		1188	10.27	3.66

使用石灰和轻烧白云石进行转炉造渣时,吨钢轻烧白云石使用量为 30 kg,而使用菱镁石替代白云石和部分石灰进行转炉造渣时,吨钢菱镁石使用量为 12 kg。转炉冶炼过程中,加入的造渣料越多,则熔化造渣料需要的热量就越多,因此使用菱镁石替代白云石和部分石灰造渣,可以大幅降低转炉冶炼过程中的物理热损失,提高了转炉富余热量,进而可以增加转炉过程中污泥球等固体废弃物的加入量,进一步降低炼钢工序成本。

脱磷效果

脱磷是转炉冶炼过程的主要任务之一,脱磷反应如式 (6)~(7) 所示。石灰是脱磷的主要辅料,钢液中的磷元素被氧化生成的产物 P₂O₅ 不稳定,需要与 CaO 结合生成 3CaO·P₂O₅ 或 4CaO·P₂O₅ 才能防止脱磷产物分解回到钢液中^[9-10]。



转炉冶炼供氧中后期向炉内加入硅铁和菱镁石,并适当提高枪位。此时加入的 SiO₂ 与炉渣中的 CaO 反应形成 2CaO·SiO₂,炉渣中的 2CaO·SiO₂ 可与 P₂O₅ 结合提高炉渣在后期的脱磷能力并防止回磷。与此同时,菱镁石可迅速分解形成 MgO 并释放 CO₂ 气体,既能增加动力学条件促进 2CaO·SiO₂ 生成并与 P₂O₅ 结合,还能起到保护炉衬的效果,防

止加入的硅侵蚀炉衬。

轻烧白云石主要化学成分如表 3 所示,结合表 1 菱镁石主要化学成分和表 2 菱镁石使用前后转炉造渣指标对比数据,可知使用菱镁石替代轻烧白云石后,转炉渣中氧化钙含量减少,碱度降低。对约 5000 t 钢水在采用菱镁石替代轻烧白云石进行转炉造渣后的脱磷情况进行了统计,结果如图 3 所示。采用菱镁石替代轻烧白云石造渣后,转炉脱磷率仅从 86.8% 降低至 86.4%,基本与原工艺使用石灰和轻烧白云石进行转炉造渣的脱磷率持平,对品种钢的冶

表 3 轻烧白云石主要化学成分(质量分数) %

MgO	SiO ₂	CaO	S
≥46.0	≤3.00	≥46.0	≤0.06

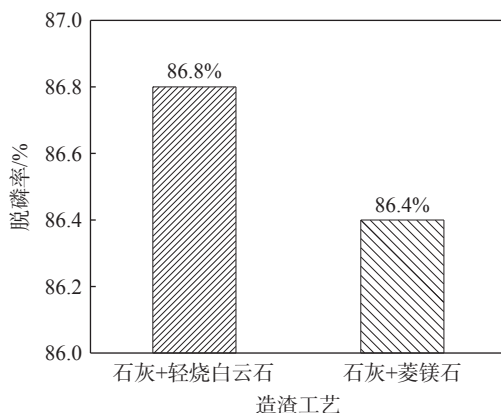


图 3 菱镁石替代轻烧白云石工艺前后转炉脱磷率对比

炼生产几乎没有不利影响。

炉衬侵蚀情况

通过转炉造渣实验发现,使用菱镁石替代白云石和部分石灰进行造渣不影响转炉冶炼工艺,并且能大幅降低转炉炼钢成本。因此某厂对所有钢种均采用菱镁石替代白云石和部分石灰进行转炉造渣,2017年10月正式投用,迄今为止已成熟应用近6年。在菱镁石替代白云石和部分石灰进行转炉造渣工艺的持续应用期间,转炉补炉频次和补炉用料量如图4和图5所示,发现使用菱镁石后,炉衬侵蚀情况好于使用石灰和轻烧白云石进行转炉造渣的情况,转炉补炉频次和补炉用料量均有所降低。

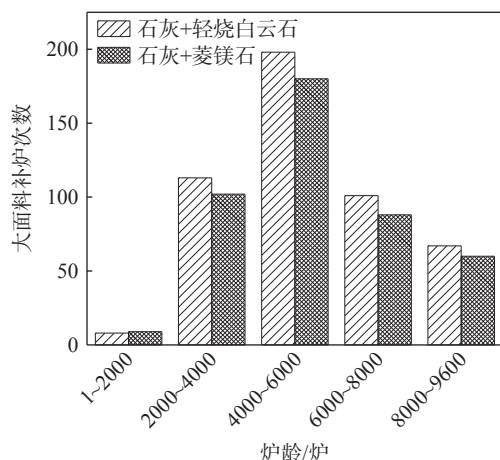


图4 菱镁石替代白云石前后转炉补炉频次

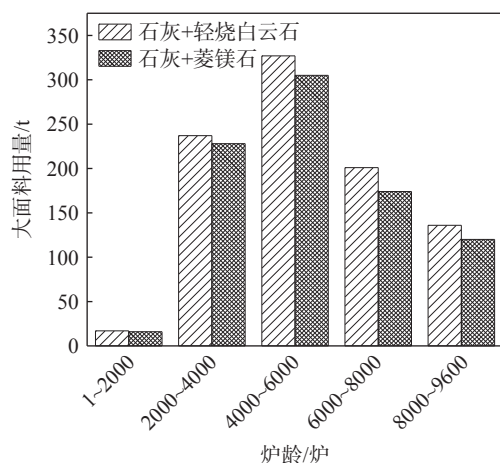


图5 菱镁石替代白云石前后转炉补炉用料量

菱镁石替代轻烧白云石造渣冶炼效益评估

菱镁石作为菱镁矿的筛下尾料,资源丰富,价

格便宜,对于耐火材料来说等同于废料,几乎没有使用价值,而将菱镁石用于转炉造渣冶炼,可变废为宝,具有较好的经济效益和社会价值。

在使用菱镁石替代轻烧白云石造渣时,随着渣中MgO含量的增加炉渣熔点升高80~90℃,黏度明显降低,炉渣的流动性明显提高。相比Ca渣型,Mg-Ca渣型炉渣中碱性氧化物与酸性氧化物结合及造渣效果更好。由某厂实际生产数据可知,Ca渣型炉底温度升高至正常温度(650℃)需要25d;Mg-Ca渣型炉底温度升温迅速,仅用5d炉底温度便由283℃达到了650℃。可见使用Mg-Ca渣型比Ca渣型更能迅速提高炉底温度。从MgO、CaO与SiO₂反应分析,MgO分子量为40,CaO分子量为56,当1mol的MgO和CaO与SiO₂结合生成MgO·SiO₂和CaO·SiO₂物质的质量分别为100和116g,因此采用Mg-Ca渣型的成渣量会有所降低,从而有利于提高生产效率^[5,11-12]。

某厂采用辽宁菱镁石的价格比轻烧白云石低;MgO质量分数在40%以上,比轻烧白云石高。在保证终渣指标的前提下,菱镁石造渣使用量吨钢为12kg,远低于吨钢白云石造渣使用量30kg,从而大幅降低转炉渣带走的物理热,进而减小转炉物理热损失,进一步降低炼钢工序成本。某厂自2015年5月份开始试用菱镁石替代轻烧白云石造渣冶炼,经过7个月的实验跟踪,发现在保证既有工艺指标和钢水质量的前提下,菱镁石可以完全替代轻烧白云石使用,并且可以产生巨大的经济效益。自2017年10月15日正式持续投入使用,2019年起该厂全面采用菱镁石替代轻烧白云石,单位成本由原42.5元/t降低至36.1元/t,每吨钢节约成本6.4元/t,按年均产钢量约400万吨算,每年节省成本约为2500万元,经济效益显著。

综上所述,使用菱镁石替代轻烧白云石造渣,具有巨大的经济效益和社会价值。能够降低钢铁企业炼钢工序成本,提高企业竞争力;缓解菱镁矿尾料对东北环境资源的污染^[13-14];减轻生产轻烧白云石带来的巨大环境污染,减少矿山的开采,保护植被。

结束语

(1) 菱镁石主要成分为MgCO₃,在500~700℃

发生分解反应，产生活性 MgO 和 CO₂ 气体，可以快速造渣保护炉衬；

(2) 使用菱镁石替代白云石和部分石灰进行转炉造渣，成渣速度快，炉衬侵蚀轻，且脱磷效果和钢水质量均无异常；

(3) 菱镁石价格比轻烧白云石低，使用菱镁石替代白云石和部分石灰进行转炉造渣，减少吨钢渣料消耗 18 kg 左右，可大幅降低炼钢成本；

(4) 使用菱镁石替代白云石和部分石灰进行转炉造渣还可以缓解菱镁矿尾料对环境的污染，并减轻生产轻烧白云石带来的环境污染。

参考文献

- [1] 颜文琴, 杨浩, 卢俊鹏, 等. 菱镁矿、白云岩冶炼金属镁的现状与发展方向. 江苏建材, 2023(4): 35
- [2] 王耀武, 彭建平, 狄跃忠, 等. 以菱镁石为原料铝热还原炼镁的实验研究. 真空科学与技术学报, 2013, 33(7): 704
- [3] 傅大学, 王耀武, 彭建平, 等. 菱镁石和白云石的煅烧条件对球团密度及还原过程的影响. 真空科学与技术学报, 2014, 34(1): 60
- [4] 王越, 纪尹, 穆倩, 等. 酸溶-电感耦合等离子体原子发射光谱法测定白云石和菱镁石中主微量元素. 中国无机分析化学, 2023, 13(7): 729
- [5] 张冠琪, 陈庆孟, 王金霞, 等. 菱镁石在 HIs melt 熔融还原工艺中的应用. 河北冶金, 2022(1): 48
- [6] 程辉, 张晓斌, 张建东, 等. 菱镁石在生产锰硅合金中的应用. 铁合金, 2010, 41(2): 1
- [7] 齐晓峰, 李静, 闫欣, 等. 利用菱镁石尾矿优化溅渣护炉改质剂. 中国稀土学报, 2012, 30(专辑): 756
- [8] 王殿成. 菱镁石、锰矿造渣工艺与转炉炉令. 鞍钢技术, 1979(2): 1
- [9] 朱山, 张琳, 李松. 基于 FactSage 计算优化转炉脱磷工艺的基础研究. 四川大学学报(自然科学版), 2022, 59(5): 123
- [10] 周朝刚, 胡锦榛, 艾立群, 等. 炼钢转炉脱磷的研究进展及展望. 钢铁研究学报, 2021, 33(3): 183
- [11] 王晓哲, 郭晶, 刘东辉, 等. 轻烧菱镁石粉对低硅含镁球团矿孔隙和强度的影响. 材料与冶金学报, 2021, 20(1): 23
- [12] 高强健, 姜鑫, 沈峰满, 等. 轻烧菱镁石制备与表征及其对球团生球质量的影响. 东北大学学报(自然科学版), 2017, 38(3): 370
- [13] 赵金桐, 姚玉增, 付建飞, 等. 辽宁海城-大石桥菱镁矿矿区生态环境变化的遥感评价. 中国矿业, 2022, 31(4): 71
- [14] 白永俊. 辽东裂谷菱镁矿的成矿环境、分布规律及矿床成因. 地质找矿论丛, 2020, 35(2): 161

作者简介: 张本亮 (1978—), 男, 高级工程师, 浙江省宁波人, 宁波钢铁有限公司从事炼钢生产技术工作。
通信地址: 浙江宁波北仑霞浦临港二路 168 号宁波钢铁有限公司, E-mail: zhangbeniang@ningbosteel.com。