

## BaO 和 Li<sub>2</sub>O 对 CaO 基脱硫精炼渣熔点和粘度的影响

李桂荣 祝贞学 戴起勋 王宏明  
(江苏大学材料科学与工程学院, 镇江 212013)

**摘要** 以 CaO(bal)-SiO<sub>2</sub> (22.4%)-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (11.6%)-CaF<sub>2</sub> (10%) 精炼渣作为基础渣系, 用 BaO、Li<sub>2</sub>O 替代其中等量的 CaO 含量, 固定 (CaO + RxO)/SiO<sub>2</sub> = 2.5 (RxO 代表 BaO 或者 Li<sub>2</sub>O), 对该脱硫精炼渣系的熔点和粘度进行了研究。结果显示在传统的 CaO 基熔渣中加入 BaO、Li<sub>2</sub>O 可以降低渣系的熔点和粘度, 有效地改善了渣钢反应的动力学条件。当 (BaO, Li<sub>2</sub>O) = 15% 时, 熔渣的熔点分别为 1 267 °C 和 1 185 °C, 远低于不加添加剂时的熔点 1 326 °C, 当温度为 1 475 °C 时, 熔渣粘度分别为 0.98 Pa·s 和 0.51 Pa·s, 远小于不加添加剂时的粘度 1.79 Pa·s, 使渣系具有良好的流动性和熔化性能。

**关键词** CaO 基熔渣 BaO Li<sub>2</sub>O 熔点 粘度

## Effect of BaO and Li<sub>2</sub>O on Melting Point and Viscosity of CaO-Based Refining Fluxes for Desulphuration

Li Guirong, Zhu Zhenxue, Dai Qixun and Wang Hongming  
(School of Materials Science and Engineering, Jiangsu University, Zhenjiang 212013)

**Abstract** The melting point and viscosity of refining fluxes for desulphuration have been studied, of which CaO (balance)-SiO<sub>2</sub> (22.4%)-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (11.6%)-CaF<sub>2</sub> (10%) refining slag was as basic flux, when the ratio of (CaO + RxO)/SiO<sub>2</sub> was fixed at 2.5 (where RxO- BaO or Li<sub>2</sub>O), the BaO or Li<sub>2</sub>O added and replaced equivalent CaO content in flux. The results showed that the melting point and viscosity of fluxes decreased by added BaO or Li<sub>2</sub>O in CaO basic slag effectively to improve the dynamics condition of metal- slag reaction. With 15% BaO or 15% Li<sub>2</sub>O, the melting point of flux was 1 267 °C or 1 185 °C which were far lower than that of flux free additions- 1326 °C, and the viscosity of flux at 1 475 °C was 0.98 Pa·s or 0.51 Pa·s which were also far lower than that of flux free additions- 1.79 Pa·s to make the fluxes had excellent fluidity and melting capacity.

**Material Index** CaO Based Flux, BaO, Li<sub>2</sub>O, Melting Point, Viscosity

精炼渣脱硫是生产超低硫钢 ( $[S] \leq 10 \times 10^{-6}$ ) 的关键技术之一。从热力学分析可知, 在中高碱度 (二元碱度  $CaO/SiO_2 \geq 2.5$ ) 条件下精炼结果是硫的分配比  $L_s$  理论计算值高达 200, 此时就有可能使钢中的硫降到较低水平。但是事实上实测得到的硫平衡含量总是低于理论计算值, 这是因为能否达到热力学决定的平衡条件不仅取决于热力学条件, 很大程度上还决定于脱硫过程的动力学条件, 其限制环节为硫在渣中的扩散和传质速度, 因此研究高效精炼渣的流动性能, 主要是熔点、粘度等熔化物性具有重要意义。

本文在传统的 CaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaF<sub>2</sub> 系脱硫渣系中加入强碱性氧化物 BaO、Li<sub>2</sub>O 作为添加剂, 研究了 BaO、Li<sub>2</sub>O 添加量对熔渣熔点和粘度的影响, 为提高精炼渣的实际脱硫能力并优化其组成提供

了依据。

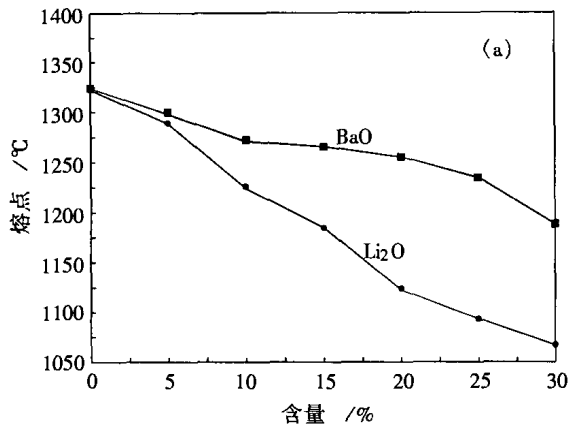
### 1 实验方案及方法

实验选用基础渣系为 CaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaF<sub>2</sub>, 所用原料均为化学纯试剂配制, 其质量百分含量 (%) 为: CaO 56, SiO<sub>2</sub> 22.4, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 11.6, CaF<sub>2</sub> 10, 固定二元碱度  $CaO/SiO_2$  为 2.5, 然后保持其他组分不变, 在基础渣系中分别加入 BaO、Li<sub>2</sub>O 替代等量的 CaO, BaO、Li<sub>2</sub>O 质量分数在 0% ~ 30% 范围内变化。用东北大学生产的 RTW-08 熔体物性测定仪, 采用旋转柱体法测定粘度, 实验过程先将渣温升到 1 475 °C, 再进行降温测定粘度-温度 ( $\eta$ -t) 曲线。熔点的测定在 RDS-04 全自动炉渣熔点熔速测定仪上进行, 采用的是半球法 (试样高度降到一半时的温度点)。

## 2 实验结果与分析

### 2.1 BaO、Li<sub>2</sub>O对熔点的影响

图1(a)是BaO、Li<sub>2</sub>O含量对熔点的影响图。由图可知:



(1) 随着BaO、Li<sub>2</sub>O加入量的增大,精炼渣熔点总体呈下降的趋势,但随BaO含量的增大精炼渣熔点下降的趋势比较缓慢,而Li<sub>2</sub>O含量在15%以内随其成分的增大熔点下降速度较快,当Li<sub>2</sub>O

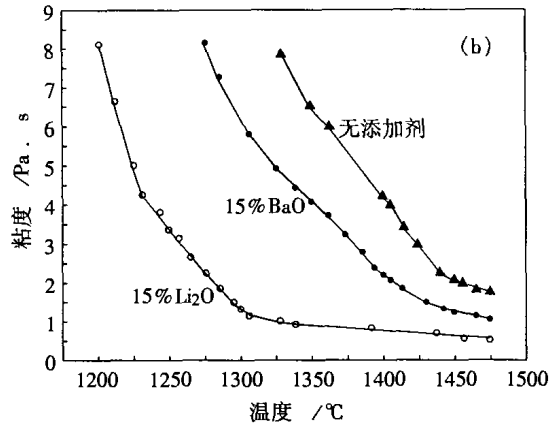


图1 BaO、Li<sub>2</sub>O对精炼渣熔点(a)和对CaO基精炼渣粘度(b)的影响

Fig.1 Effect of BaO and Li<sub>2</sub>O on melting point (a) and viscosity (b) of CaO based refining flux

含量大于15%后熔点下降趋势变缓与BaO相似。

(2) 当BaO和Li<sub>2</sub>O为15%时,渣的熔点分别为1 267 °C和1 185 °C,远低于不加添加剂时的熔点1 326 °C。

(3) 钢包炼钢要求渣系的熔点低于炼钢温度,两种渣系均满足此要求,并且在BaO和Li<sub>2</sub>O加入量为5%时,两种渣系的熔点均小于不加添加剂时的1 326 °C,远低于炼钢温度。但Li<sub>2</sub>O成本较高,建议其添加量小于15%。

二者熔点降低的原因主要有以下两个方面:

(1) 添加剂BaO自身的熔点为1 918 °C、Li<sub>2</sub>O熔点为1 270 °C,而CaO的熔点为2 576 °C<sup>[1,2]</sup>,低熔点物质取代高熔点物质能够有效降低精炼渣熔点值。

(2) 由相图可知,当CaO分别被等量的BaO、Li<sub>2</sub>O替代后,渣中的CaO含量降低,高熔点的硅酸盐2CaO·SiO<sub>2</sub>(熔点2 130 °C)<sup>[3]</sup>含量减少了;而且BaO、Li<sub>2</sub>O能与精炼渣中的SiO<sub>2</sub>成分生成低熔点相2BaO·SiO<sub>2</sub>(熔点1 760 °C)和2Li<sub>2</sub>O·SiO<sub>2</sub>(熔点小于900 °C)<sup>[2]</sup>,因此整个渣系的熔点降低了。

### 2.2 BaO、Li<sub>2</sub>O含量对粘度的影响

选择BaO、Li<sub>2</sub>O添加15%的精炼渣来研究其粘度特性,图1(b)是对应粘度-温度曲线。由图可

见,在CaO基熔渣中分别用等量的BaO、Li<sub>2</sub>O替代CaO后,降低了渣系的粘度,而且同样添加量的情况下,Li<sub>2</sub>O对粘度的降低程度大于BaO。

含Li<sub>2</sub>O渣系在1 280 ~ 1 475 °C温度范围内时,粘度小于2 Pa·s,温差范围195 °C,图1(b)显示当温度高于1 310 °C后存在一个粘度变化相对平缓的曲线段,满足精炼渣对稳定粘度的要求,熔渣具有较好的流动性;含BaO渣系在1 405 ~ 1 475 °C时满足粘度小于2 Pa·s的要求,温差范围70 °C;而无添加剂的CaO渣系满足要求的温度范围很窄,在1 450 ~ 1 475 °C,只有25 °C的温差范围。通过比较可知,BaO、Li<sub>2</sub>O的加入能使渣系在较大温差范围内满足粘度的要求,在炼钢过程中即使温度有波动也能满足要求,稳定性较好,且Li<sub>2</sub>O效果比BaO更好。

由图1(b)可得:当温度为1 475 °C时,含BaO、Li<sub>2</sub>O熔渣的粘度分别为0.98 Pa·s和0.51 Pa·s,远小于不加添加剂时的粘度1.79 Pa·s,粘度数值分别降低了45.3%和71.5%,精炼渣系流动性得到良好改善,满足了炼钢温度条件下对熔渣粘度特性的要求。

分析降低粘度的原因可从离子静电势角度入手,表1是精炼渣中常用离子的静电势和离子半径。由表1可见,Ba<sup>2+</sup>和Li<sup>+</sup>的静电势比Ca<sup>2+</sup>小,

表 1 精炼渣中常用离子的静电势和离子半径数据  
Table 1 Data of ionic radius and electrostatic potential often used in refining fluxes

项目	Ba <sup>2+</sup>	Li <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	SiO <sub>4</sub> <sup>4-</sup>
离子半径/Å	1.43	0.68	1.06	2.79
静电势/I	1.40	1.47	1.89	1.44

注:静电势 I 是离子电荷数与离子半径(Å)的比值。

对 O<sup>2-</sup> 的极化力比 Ca<sup>2+</sup> 弱, O<sup>2-</sup> 较易脱离 Ba<sup>2+</sup>、Li<sup>+</sup> 的束缚, 向硅氧络离子转移<sup>[4-6]</sup>。根据熔渣离子结构理论, 炉渣熔化后, 渣中离子的活动性较大, 各离子能自由移动, 静电势数值接近的离子容易结成离子对, Ba<sup>2+</sup>、Li<sup>+</sup> 离子的静电势与 SiO<sub>4</sub><sup>4-</sup> 的静电势非常接近, 因此容易和 SiO<sub>4</sub><sup>4-</sup> 形成离子对, 就阻止了 Ca<sup>2+</sup> 和 SiO<sub>4</sub><sup>4-</sup> 结合生成其他高熔点固态质点, 尤其 Li<sup>+</sup> 离子半径小, 活动能力强, 和 SiO<sub>4</sub><sup>4-</sup> 离子对的结合提供良好动力学条件, 从而降低了熔点的粘度。

另外, BaO 的分子量为 153, 远远大于 CaO 的分子量 56, 当用等质量的 BaO 代替 CaO 后实际带入熔渣的(O<sup>2-</sup>)的摩尔数减少了, 这将抵消一部分(O<sup>2-</sup>)解体硅氧络离子的作用, 因此 BaO 的加入对粘度降低的程度较低; 而 Li<sub>2</sub>O 的分子量为 28, 小于 CaO 的分子量 56, 当用等质量的 Li<sub>2</sub>O 代替 CaO 时, 实际带入熔渣的(O<sup>2-</sup>)的摩尔数增加了, 这与前面所分析的一致, 有利于硅氧络离子的解体, 降低熔渣的粘度, 因此 Li<sub>2</sub>O 的加入可以很大程度的降低熔渣的粘度, 改善了渣钢反应的动力学条件。

由图 1(b)可见, 当温度较低时, 随着温度的升高, 精炼渣的粘度都呈明显的下降趋势, 当温度较高时, 粘度无明显变化, 曲线趋于水平。粘度是反应熔渣结构最敏感的因素, 粘度的变化反映了熔渣结构的变化, 在熔融精炼渣中, 若有较大的阴离子团或者不熔的固态质点出现, 将会极大地增加熔渣粘度, 增加的程度取决于阴离子团和固态质点的半径和数量。

在 CaO 基精炼渣系中硅氧络离子的尺寸远大于阳离子的尺寸, 移动时需要的粘流活化能也最大<sup>[7]</sup>, 因此 Si<sub>x</sub>O<sub>y</sub><sup>-</sup> 成为熔渣中主要的粘滞流动单元, 它的解体或聚合直接影响熔渣粘度的变化, 所以当温度升高时, 具有粘流活化能的质点数增多, 质点的热振动加强或质点的键分裂, 就会使硅

氧络离子解体, 成为尺寸较小的流动单元, 因而粘度下降; 当温度达到一定程度, 硅氧络离子解体程度较大后, 粘度随离子解体而引起的下降趋势就较小, 曲线就会趋于平缓。

### 2.3 熔点和粘度的关系

由图 1 可知熔点和粘度的变化趋势一致, 粘度随熔点的升高而增大, 因为当熔点变高, 渣系易进入非均相, 出现固态质点, 流动性变差, 粘度降低。

## 3 结论

(1) 添加剂含量在 0% ~ 30% 范围内时, 随着 BaO、Li<sub>2</sub>O 含量的增加, 相应熔渣的熔点和粘度不断降低。当 BaO 和 Li<sub>2</sub>O 为 15% 时, 熔渣的熔点分别为 1 267 °C 和 1 185 °C, 远低于不加添加剂时的熔点 1 326 °C, 当温度为 1 475 °C 时, 含 BaO、Li<sub>2</sub>O 熔渣的粘度分别为 0.98 Pa·s 和 0.51 Pa·s, 远小于不加添加剂时的粘度 1.79 Pa·s, 使渣系具有良好的流动性, 满足了炼钢的要求。

(2) 通过比较可以发现在 CaO 基熔渣中加入 BaO、Li<sub>2</sub>O, 可以很好地改善渣钢反应的动力学条件, Li<sub>2</sub>O 具有比 BaO 更好的效果, 建议 Li<sub>2</sub>O 的添加量小于 15%。

国家自然科学基金项目(50474037), 江苏省高校自然科学基金项目(04BJK430022)

### 参考文献

- 1 王忠英. BaO 渣系对高铬钢液同时脱磷脱硫的研究. 炼钢, 1997, 13(2): 36
- 2 陈家祥. 炼钢常用图表数据手册. 北京: 冶金工业出版社, 1984. 177
- 3 Turkdogan E T. Physical Chemistry of High Temperature Technology. New York. 1980. 5
- 4 李桂军, 杜德信, 迟景灏. Li<sub>2</sub>O 在保护渣中的作用. 钢铁钒钛, 1996, 17(4): 17
- 5 Li Guirong. Effect of Strong Basic Oxide (Li<sub>2</sub>O, Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O, and BaO) on Property of CaO-Based Flux, Journal of Iron and Steel Research, 2003(10): 6
- 6 王宏明, 杨吉春, 李桂荣, 等. Li<sub>2</sub>O 对 CaO-SiO<sub>2</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MnO<sub>2</sub>-MgO-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 系钢包渣变性处理的实验研究. 包头钢铁学院学报, 2001, 20(2): 105
- 7 黄希祐. 钢铁冶金原理(3). 北京: 冶金工业出版社, 2000. 211

李桂荣(1976-), 女, 博士研究生, 从事炼钢工艺研究。

收稿日期: 2005-01-19