

B₂O₃ 对 CaO 基渣精炼的助熔作用和脱硫的影响

蒋兴元¹ 李波¹ 李桂荣² 黄成兵² 王宏明² 祝贞学² 戴起勋²

(1 宝钢股份不锈钢分公司, 上海 200431; 2 江苏大学材料学院, 镇江 212013)

摘要 使用 RTW-08 熔体物性测定仪通过旋转粘度计法测定了熔渣的粘度。试验结果表明, B₂O₃ 和 CaF₂ 在 46% CaO-10% BaO-11.2% SiO₂-11.6% Al₂O₃ 基础渣系中的助熔效果相当; 在 CaO-SiO₂-10% BaO-11.6% Al₂O₃-10% CaF₂ 基渣的碱度 (CaO + BaO)/(SiO₂ + B₂O₃) 为 2.5 和 2.8 时, 用 B₂O₃ 替代 1/4 SiO₂ 后精炼渣高温熔化性能稳定, 粘度值降低至 0.3 ~ 0.5 Pa·s; 碱度 2.8 时, 含 20.6% SiO₂ 渣剂的脱硫率为 85% (S 含量由 0.008% 降至 0.0016%), 而含 10.3% SiO₂-10.3% B₂O₃ 渣剂的脱硫率为 91.3% (S 含量由 0.008% 降至 0.0007%)。

关键词 B₂O₃ 助熔剂 CaO 基渣 粘度 脱硫

Fluxing Action and Desulphurizing Effect of B₂O₃ on CaO-Based Refining Slag

Jiang Xingyuan¹, Li Bo¹, Li Guirong², Huang Chengbing², Wang Hongming², Zhu Zhenxue² and Dai Qixun²

(1 Stainless Steel Branch, Bao Steel Group, Shanghai 200431;

2 School of Materials Science and Engineering, Jiangsu University, Zhenjiang 212013)

Abstract The viscosity of fluxes was measured by rotational viscometer method with RTW-08 measuring device for properties of matter of molten mass. The test results showed that the fluxing effect of B₂O₃ was equivalent to that of CaF₂ in based slag 46CaO-10BaO-11.2SiO₂-11.6Al₂O₃; and in based slag CaO-SiO₂-10BaO-11.6Al₂O₃-10CaF₂ with basicity (CaO + BaO)/(SiO₂ + B₂O₃) being 2.5 or 2.8, the high temperature fluxing property of refining slag replaced 1/4 SiO₂ with B₂O₃ was stable, of which the viscosity value decreased to 0.3 ~ 0.5 Pa·s, and with basicity 2.8 refining slag containing 20.6SiO₂ the desulphurization rate of molten steel was 85% (S content decreased from 0.008% to 0.0016%), while with slag containing 10.3SiO₂-10.3B₂O₃ the desulphurization rate was 91.3% (S content decreased from 0.008% to 0.0007%)

Material Index B₂O₃ Fluxing Agent, CaO Based Slag, Viscosity, Desulphurization

超纯净钢生产是目前钢铁冶炼的主要研究课题之一, 而合成渣精炼是其中一项重要的冶炼工艺。为了达到较好的脱硫脱磷效果, 保证良好的渣金接触的动力学条件, 使得实际冶金效果接近于理论计算值, 本实验采用 B₂O₃ 作为改质剂, 在不同碱度条件下, 研究 B₂O₃ 在取代 CaF₂ 和 SiO₂ 后的助熔作用和冶金效果。

1 实验方法

熔化性能测定设备主要使用东北大学生产的 RTW-08 熔体物性测定仪, 采用旋转粘度计法来测定熔渣粘度, 升温过程在 MoSi₂ 高温炉内进行, 微机程序控制温度升降, 控温精度 ± 0.5 K, 炉膛控温热电偶为双铂铑 (PtRh30-PtRh6) 热电偶, 测温位置在石墨坩埚的底部。粘度测定时, 铂质测头的旋转速度为 300 r/min。高温平衡实验在真空碳管

炉内完成。钢种选用上钢一厂 LATS 精炼后的钢样, 其初始硫含量为 0.008%。

实验用原料均以分析纯试剂配制, 因 BaO 有较好的脱硫效果^[1], 所以在基础渣系中配加 10% BaO, 选择 CaO-BaO-SiO₂-Al₂O₃-CaF₂ 作为基础渣系, 固定 Al₂O₃ 含量 11.6%, 在比较 B₂O₃ 和 CaF₂ 助熔效果时, 将 B₂O₃ 作为助熔剂。当碱度定义为 (CaO + BaO)/SiO₂, 数值为 2.5; 比较 B₂O₃ 替代 SiO₂ 的助熔效果时, 将 B₂O₃ 看作精炼渣中的酸性氧化物, 当碱度定义为 (CaO + BaO)/(SiO₂ + B₂O₃), 数值为 2.5 和 2.8。

2 实验结果和分析

2.1 B₂O₃ 和 CaF₂ 助熔效果的比较

表 1 是 B₂O₃ 和 CaF₂ 助熔效果对比表。对应

表 1 B₂O₃ 和 CaF₂ 助熔效果对比

Table 1 Comparison of fluxing effect between fluxing agent B₂O₃ and CaF₂

序号	B ₂ O ₃ / %	CaF ₂ / %	熔化性温度/ ℃	粘度/Pa·s	
				1 200 ℃	1 300 ℃
1	21.2	0	1 106.4	0.53	0.32
2	18.7	2.5	1 105.4	0.51	0.33
3	16.2	5.0	1 115.5	0.52	0.32
4	13.7	7.5	1 115.7	0.75	0.61
5	11.2	10	1 114.6	0.53	0.41

注:1 其他成分: CaO = 46%, BaO = 10%, SiO₂ = 21.2%, Al₂O₃ = 11.6%, 碱度[(CaO) + (BaO)]/SiO₂ = 2.5。

2 熔化性温度是指 45°切线和粘度-温度曲线的切点横坐标温度值,表示熔渣可自由流动的温度。

的基础渣系成分(%)为 46CaO-10BaO-22.4SiO₂-11.6Al₂O₃,调整渣中 B₂O₃ 和 CaF₂ 比例,对 B₂O₃ 和 CaF₂ 的助熔效果进行比较。由表 1 可见,当(B₂O₃)为 11.2% ~ 21.2% 时,熔化性温度在 1 105 ~ 1 115 ℃波动,随 B₂O₃ 含量变化温度波动幅度小;而且总体看,当越过熔化性温度点后,粘度值比较稳定,均小于 1 Pa·s,数值范围在 0.32 ~ 0.75 Pa·s,与 B₂O₃ 和 CaF₂ 的相对含量关系不大,所以在上述基础渣系中可以用 B₂O₃ 替代 CaF₂ 作为助熔剂使用,可减少 CaF₂ 对炼钢环境带来的危害。

2.2 B₂O₃ 取代 SiO₂ 后的粘度特征

图 1(a)是碱度 2.5 时,基础渣系成分(%)为 46CaO-22.4SiO₂-10BaO-11.6Al₂O₃-10CaF₂,将 B₂O₃ 作为酸性氧化物来替代一定量 SiO₂ 后对应的精炼渣粘度图。

由图 1 可见,当渣系中不含 B₂O₃,酸性氧化物只有 SiO₂ 时精炼渣熔化性能差,1 400 ℃的粘度为 3.2 Pa·s,而用 B₂O₃ 取代 1/4 SiO₂,即在精炼渣中添加 5.6% 的 B₂O₃,助熔效果较好,1 400 ℃的粘度降低为 0.28 Pa·s,下降幅度 91.4%。尤其当 B₂O₃ 替代 SiO₂ 达到一半后,即替代量 ≥ 11.2% 后,熔化性能得到明显改善。B₂O₃ 含量为 11.2% ~ 22.4% 时,随着 B₂O₃ 替代量增加,精炼渣熔化性温度(注:粘度-温度曲线和 45°切线的交点温度,表示熔渣可自由流动的温度)有所升高,11.2% 时熔化性温度为 1 125 ℃,16.8% 时熔化性温度为 1 162 ℃,22.4% 时熔化性温度为 1 210 ℃,但是都小于常规冶炼温度,不影响其发挥助熔作用。

尤其值得注意的是: B₂O₃ 含量为 11.2% ~ 22.4% 时,当熔渣温度高于熔化性温度以后,含硼精炼渣粘度数值稳定,而且随 B₂O₃ 含量的波动

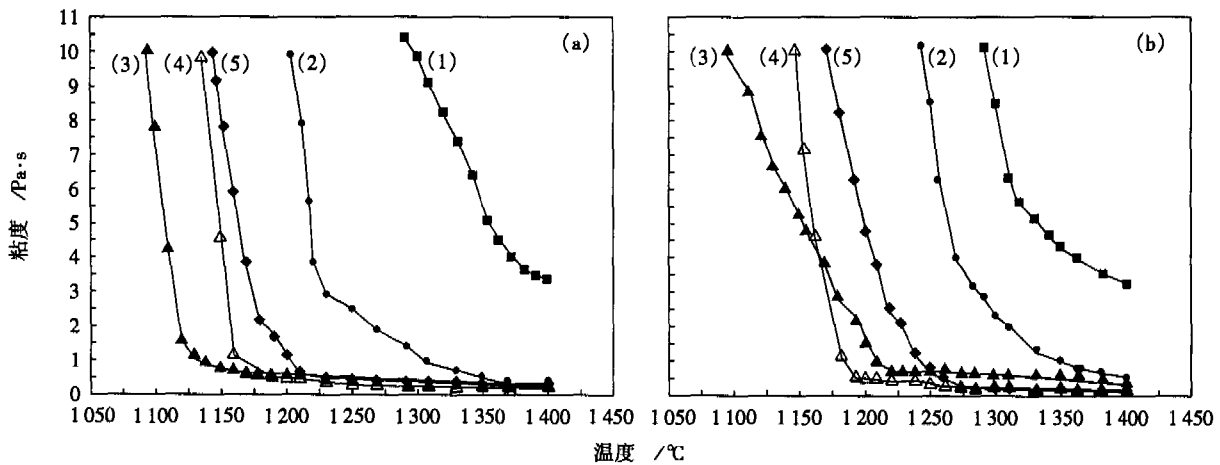


图 1 碱度 2.5 (a)和 2.8 (b)时 B₂O₃ 取代 SiO₂ 后精炼渣粘度

(a): (1)- 22.4%SiO₂, 0%B₂O₃; (2)- 16.8%SiO₂, 5.6%B₂O₃; (3)- 11.2%SiO₂, 11.2%B₂O₃; (4)- 5.6%SiO₂, 16.8%B₂O₃; (5)- 0%SiO₂, 22.4%B₂O₃; 其他成分- 46% CaO, 10% BaO, 11.6% Al₂O₃, 10% CaF₂;

(b): (1)- 20.6%SiO₂, 0%B₂O₃; (2)- 15.5%SiO₂, 5.2%B₂O₃; (3)- 10.3%SiO₂, 10.3%B₂O₃; (4)- 5.2%SiO₂, 15.5%B₂O₃; (5)- 0%SiO₂, 20.6%B₂O₃; 其他成分- 47.8% CaO, 10% BaO, 11.6% Al₂O₃, 10% CaF₂;

Fig. 1 Viscosity of refining slag replaced SiO₂ by B₂O₃ with basicity 2.5 (a) and 2.8 (b)

(a)- (1) 22.4%SiO₂, 0%B₂O₃; (2) 16.8%SiO₂, 5.6%B₂O₃; (3) 11.2%SiO₂, 11.2%B₂O₃; (4) 5.6%SiO₂, 16.8%B₂O₃; (5) 0%SiO₂, 22.4%B₂O₃; other content- 46% CaO, 10% BaO, 11.6% Al₂O₃, 10% CaF₂;

(b)- (1) 20.6%SiO₂, 0%B₂O₃; (2) 15.5%SiO₂, 5.2%B₂O₃; (3) 10.3%SiO₂, 10.3%B₂O₃; (4) 5.2%SiO₂, 15.5%B₂O₃; (5) 0%SiO₂, 20.6%B₂O₃; other content- 47.8% CaO, 10% BaO, 11.6% Al₂O₃, 10% CaF₂;

小,一般在 $0.3 \sim 0.5 \text{ Pa}\cdot\text{s}$, 如此熔化性能的精炼渣, 可保证在高温熔炼时有较低而稳定的粘度值, 较好的渣金反应动力学条件, 有助于促进脱硫脱磷平衡反应充分进行。

图 1(b) 是碱度 2.8 时, 在成分 (%) 为 $47.8\text{CaO}-20.6\text{SiO}_2-10\text{BaO}-11.6\text{Al}_2\text{O}_3-10\text{CaF}_2$ 基础渣系中用 B_2O_3 替代 SiO_2 的精炼渣粘度图。当渣系中不含 B_2O_3 , 酸性氧化物只有 SiO_2 时精炼渣熔化性能差, $1400 \text{ }^\circ\text{C}$ 时的粘度为 $3 \text{ Pa}\cdot\text{s}$, 而用 B_2O_3 取代 $1/4$ 的 SiO_2 , 即在精炼渣中添加 5.2% 的 B_2O_3 时, 助熔效果较好, $1400 \text{ }^\circ\text{C}$ 时的粘度降低为 $0.43 \text{ Pa}\cdot\text{s}$, 下降幅度 86.5% 。可见, B_2O_3 在 2.5 碱度的精炼渣中取代一定比例 SiO_2 后, 助熔效果要更好些, 原因在于低熔点的 B_2O_3 ($450 \text{ }^\circ\text{C}$) 改质剂在精炼渣中有双重作用:

(1) 作为酸性氧化物替代 SiO_2 , 保证一定的精炼渣碱度;

(2) 作为精炼渣的助熔剂^[2]。

图 1(a) 中 B_2O_3 绝对量是 5.6% , 而图 1(b) 中 B_2O_3 绝对量是 5.2% , 所以碱度较低时的助熔效果要更好些。

碱度从 2.5 增加到 2.8 后, 在同等取代比例条件下, 熔化性温度升高。 $10.3\% B_2O_3$ 时熔化性温度为 $1210 \text{ }^\circ\text{C}$, $15.5\% B_2O_3$ 时熔化性温度为 $1190 \text{ }^\circ\text{C}$, $20.6\% B_2O_3$ 时熔化性温度为 $1250 \text{ }^\circ\text{C}$, 都比图 1(a) 的对应熔化性温度值要高, 原因主要是碱度 $(\text{CaO} + \text{BaO})/(\text{SiO}_2 + \text{B}_2\text{O}_3)$ 升高导致粘度值增加^[3], 此时 B_2O_3 起到酸性氧化物的作用。另外, B_2O_3 在渣中绝对配加量少, 助熔效果没有充分发挥, 但是都小于常规冶炼温度, 并不影响发挥其高温助熔作用。

同样需要指出的是: B_2O_3 含量为 $10.3\% \sim 20.6\%$ 时, 当熔渣温度高于熔化性温度以后, 含硼精炼渣粘度数值较稳定, 而且随 B_2O_3 含量波动的影响小, 大体仍停留在 $0.3 \sim 0.5 \text{ Pa}\cdot\text{s}$, 与 B_2O_3 和 SiO_2 的具体配比没有关系, 这与图 1(a) 的结论相近。

2.3 B_2O_3 取代 SiO_2 后的脱硫效果

脱硫热力学结论表明: 高碱度有利于脱硫, 所以在碱度 2.8 时选择两组数据进行脱硫平衡实验。基础渣系成分 (%) 为 $47.8\text{CaO}-10\text{BaO}-$

$11.6\text{Al}_2\text{O}_3-10\text{CaF}_2$, 初始硫含量 $[\text{S}]_i$ 为 8×10^{-5} 。图 1(b) 曲线 1 的精炼渣中含 $20.6\% \text{SiO}_2$, 没有 B_2O_3 , 终点硫含量 $[\text{S}]_f$ 为 1.6×10^{-5} , 脱硫率为 80% ; 图 1(b) 曲线 3 精炼渣中含 $10.3\% \text{SiO}_2$ 和 $10.3\% B_2O_3$, 终点硫含量 $[\text{S}]_f$ 为 0.7×10^{-5} , 脱硫率为 91.3% 。原因在于动力学条件得到了改善, 熔化性温度从 $1375 \text{ }^\circ\text{C}$ 下降到 $1217 \text{ }^\circ\text{C}$, 降低了 $158 \text{ }^\circ\text{C}$, 降幅为 11.5% ; $1300 \text{ }^\circ\text{C}$ 粘度从 $8.45 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ 下降到 $0.52 \text{ Pa}\cdot\text{s}$, 降幅为 93.8% 。

3 结论

(1) 选择 $46\% \text{CaO}-10\% \text{BaO}-11.2\% \text{SiO}_2-11.6\% \text{Al}_2\text{O}_3$ 作为基础渣系, 采用 B_2O_3 作为助熔剂替代 CaF_2 , 发现 B_2O_3 和 CaF_2 在精炼渣中的助熔效果相当, 因此, 可用 B_2O_3 替代 CaF_2 作为环保型助熔剂。

(2) 采用 $\text{CaO}-\text{SiO}_2-10\% \text{BaO}-11.6\% \text{Al}_2\text{O}_3-10\% \text{CaF}_2$ 作为基础渣系, B_2O_3 作为酸性氧化物, 在碱度 $(\text{CaO} + \text{BaO})/(\text{SiO}_2 + \text{B}_2\text{O}_3)$ 为 2.5、2.8 时研究 B_2O_3 替代 SiO_2 后精炼渣的熔化性能, 结果表明, B_2O_3 替代 $1/4$ 的 SiO_2 后可大幅度降低粘度, 降幅分别为 91.4% 和 86.5% 。

(3) 富硼精炼渣的高温熔化性能稳定, 当熔渣温度高于熔化性温度后, 粘度值稳定在 $0.3 \sim 0.5 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ 。

(4) 碱度 2.8 时, 含 $20.6\% \text{SiO}_2$ 渣剂的脱硫率为 85% , 而含 $10.3\% \text{SiO}_2$ 和 $10.3\% B_2O_3$ 的渣剂的脱硫率为 91.3% , 其主要原因是改善了脱硫反应的动力学条件。

本研究课题为江苏省高校自然科学基金(项目号: 04BJK430022)

参考文献

- 1 李素芹, 朱 荣, 王新华, 等. 含 BaO 渣系精炼极低硫钢的动力学. 北京科技大学学报, 2003, 25(6): 520
- 2 李桂荣, 王宏明, 李敬生, 等. 含 B_2O_3 无氟连铸保护渣物理性能的研究. 特殊钢, 2005, 26(3): 12
- 3 Li Guirong. The Effect of Strong Basic Oxide on Property of CaO-based Flux. Journal of Iron and Steel Research International, 2003, 10(3): 6

蒋兴元(1969-), 男, 高级工程师, 从事炼钢及二次精炼等研究。