

调质剂对 LATS 精炼渣熔点与脱硫能力的影响

李 波

(宝钢股份不锈钢分公司炼钢厂, 上海 200431)

摘 要 为减少 LATS-OB 精炼浸渍罩粘渣及提高浸渍罩寿命, 分别用 CaO-CaF_2 、 $\text{CaO-B}_2\text{O}_3$ 及 Li_2O 作为钢包渣的调质剂进行调质实验。熔渣半球点法的熔点测试结果表明, 采用 $\text{CaO/CaF}_2 = 1$ 或 2, $\text{CaO/B}_2\text{O}_3 = 1$ 或 2 和 Li_2O 作调质剂能显著降低钢包渣的熔点; 渣-金平衡试验表明, 调质后的钢包渣可使钢中的硫含量进一步降低。

关键词 LATS 精炼 钢包渣 调质剂 熔点 脱硫能力

Effect of Modifying Agent on Melting Point and Desulphurizing Capacity of LATS Refining Slag

Li Bo

(Steelmaking Shop, Stainless Steel Branch, Baosteel Group, Shanghai 200431)

Abstract The CaO-CaF_2 , $\text{CaO-B}_2\text{O}_3$ and Li_2O were respectively used as modifying agent adding to ladle slag to decrease slag adhesion of LATS-OB refining immersion cover and increase service life of cover. Test results of melting point of slag measured by hemisphere method showed that using $\text{CaO:CaF}_2 = 1 \sim 2$, $\text{CaO: B}_2\text{O}_3 = 1 \sim 2$ or Li_2O as modifying agent could remarkably decrease melting point of ladle slag. And metal-slag equilibrium test indicated that the sulphur content in steel further decreased by ladle slag added modifying agent.

Material Index LATS Refining, Ladle Slag, Modifying Agent, Melting Point, Desulphurizing Capacity

宝钢股份不锈钢分公司采用 150 t LATS (Ladle Alloying Treatment Station) 钢包合金化精炼工艺对碳钢进行吹氩、合金成分调整及吹氧升温处理, 合金收得率高, 钢水成分和温度命中率较高, 为连铸提供了钢水保证。该工艺及设备示意图见图 1, 操作过程为: 破渣降罩 → 吹氩搅拌 → 合金化调整成分, 采用加铝吹氧升温的方式进行温度调整。

目前精炼浸渍罩粘渣的问题比较突出, 造成浸渍罩增重增粗, 给操作带来诸多不利因素, 并降低使用寿命。国内外解决该问题的措施为: (1) 减少出钢下渣; (2) 钢包渣调质处理。由于目前难以完全控制出钢下渣, 宝钢针对钢包渣的物理化学性能开展了试验研究, 实验以 CaO-CaF_2 、 $\text{CaO-B}_2\text{O}_3$ 及 Li_2O 为调质剂对钢包渣进行调质处理, 以降低钢包渣的熔点, 减少因熔点高导致的粘渣。

1 实验方案

熔点测试: 取正常生产状况下的 LATS-OB 精炼后的钢包渣, 粉碎去除残存的铁珠后充分研磨, 按比例配加调质剂后研细混匀, 然后制成 $\Phi 2 \text{ mm} \times 3 \text{ mm}$ 的料柱, 在 SJY 型影像式烧结点试验仪上测定半球点温度。

所用调质剂为: CaO-CaF_2 (质量分数比 CaO/

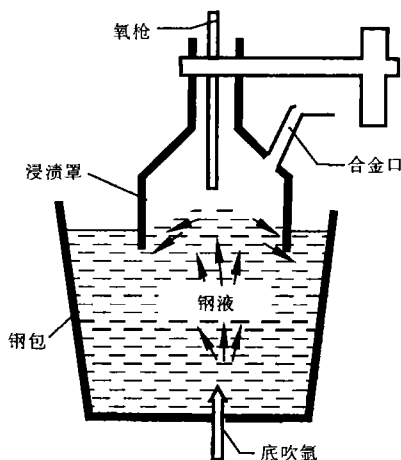


图 1 LATS 精炼示意图
Fig. 1 Schematic of LATS refining system

$\text{CaF}_2 = 1$ 或 2), $\text{CaO-B}_2\text{O}_3$ (质量分数比 $\text{CaO/B}_2\text{O}_3 = 1$ 或 2) 及 Li_2O 。

渣-金平衡试验: 从生产现场取 LATS-OB 处理后的钢样和渣样, 测定钢样中的初始硫含量, 并在渣样中按比例加入调质剂制得调质渣, 然后将钢样量和调质渣量按 10:1 加入到刚玉坩埚, 在 MoSi_2 高温炉中进行渣-金间硫平衡的实验, 熔炼过程中从炉管底部通入 Ar 气保护, 在 $1600 \text{ }^\circ\text{C}$ 下恒温 40 min 后, 粘渣取金属样, 用 CS-8610 型红外碳硫分析仪测定

钢中硫含量。

调质剂配制:

- (1) CaO-CaF₂ (CaO/CaF₂ = 1 或 2), 调质剂: 钢包渣 = 1:9;
- (2) CaO-B₂O₃ (CaO/B₂O₃ = 1 或 2), 调质剂: 钢包渣 = 1:9;
- (3) Li₂O 调质剂: 钢包渣 = 1:15。

2 结果及分析

从渣的组成(表 1)可知,由于 LATS 处理前,钢水已经用铝脱氧,渣中 Al₂O₃ 的含量很高,造成渣熔点较高,且 LATS 处理过程采用铝热法升温,Al₂O₃

表 1 LATS 钢包渣的成分和性能
Table 1 Ingredient and properties of LATS refining slag

项目	渣样成分/%			熔点/℃	η _{1500℃} / (Pa·s)
	CaO + MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂		
LATS 前	42.97	41.93	15.10	1 399	4.5
LATS 后	32.71	55.80	11.49	1 439	6.5
挂渣层	26.12	64.70	9.18	1 650	-

的含量进一步升高,导致渣熔点高,粘渣层的成分证实了这一点。

2.1 调质剂对钢包渣熔点的影响

从图 2(a)可知,CaO-CaF₂ 对 LATS 钢包渣具有较明显的助熔作用。当调质剂的加入量达到 10%,

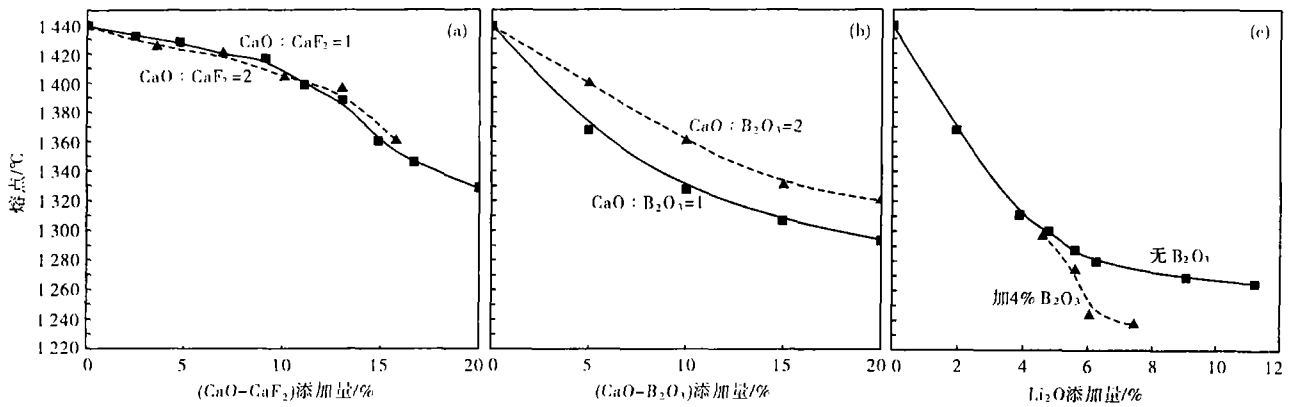


图 2 CaO-CaF₂ (a), CaO-B₂O₃ (b) 和 Li₂O (c) 对钢包渣熔点的影响
Fig. 2 Effect of CaO-CaF₂ (a) CaO-B₂O₃ (b) and Li₂O (c) on melting point of ladle slag

渣的熔点从未调质时的 1 439 ℃ 降低到 1 400 ℃,且随着调质剂加入量增加,其熔点降低幅度增加。特别是当调质剂加入量为 15% 左右时,渣熔点降低到 1 360 ℃ 以下,此时渣的熔点温度低于 LATS 正常精炼结束浸渍罩提升前的浸渍罩罩裙温度。因此,当浸渍罩提升时,LATS 钢包渣处于液态,抑制了钢包渣在浸渍罩罩裙上的凝结,即减少了浸渍罩粘渣。

此外,调质剂中 CaO 与 CaF₂ 的两种对比对熔点的影响差别不大,该结果说明可以用等量的 CaO 代替部分 CaF₂,在起到相同助熔作用的同时,降低了 CaF₂ 的加入量,减少了 CaF₂ 对环境的不利影响,而 CaO 的加入,对提高炉渣的脱硫磷能力都有利。对于 CaO-CaF₂ 的助熔机理分析如下:从浸渍罩粘渣的组成可知,渣中有大量高熔点的 Al₂O₃,使渣的熔点升高,CaO 和 CaF₂ 均可以与渣中 Al₂O₃ 结合成低熔点的共晶体^[1],CaO-Al₂O₃ 的共晶温度为 1 405 ℃,而 CaF₂-Al₂O₃ 的共晶温度为 1 395 ℃,两者相差不大,所以助熔效果也基本相当。

从图 2(b)可知,CaO-B₂O₃ 降低钢包渣熔点的作用更加明显,当 CaO-B₂O₃ 加入量超过 5% 后,渣熔点降低到 1 400 ℃ 以下,并且随着添加量的增加,熔点连续降低。当 CaO: B₂O₃ = 1、添加量为 15% 时,渣熔点降低到 1 307 ℃,有利于减少浸渍罩挂渣。B₂O₃ 的熔点约 450 ℃,有利于渣中 CaO、Al₂O₃ 等物质的溶解,使得渣系熔点降低;同时,B₂O₃ 可与渣中多种氧化物形成低熔点共晶物^[2],如 MgO · B₂O₃ (熔点 988 ℃)、CaO · B₂O₃ (熔点 1 100 ℃) 等,也使得渣熔点降低。

Li₂O 是碱性比 CaO 更强的氧化物,从图 2(c) 可知,Li₂O 降低钢包渣熔点的作用非常明显,加入 2% 左右的 Li₂O,就可使钢包渣熔点从 1 439 ℃ 降低到 1 360 ℃ 左右,当渣中 Li₂O 含量 ≥ 5% 后,渣的熔点低于 1 300 ℃,该温度已完全低于正常 LATS 精炼时浸渍罩罩裙温度,从而可有效减少钢包渣在浸渍罩上的凝结,即减少了浸渍罩罩裙挂渣量。

但当 Li₂O 添加量超过 6% 以后,熔点曲线趋于

平缓,说明继续增加 Li_2O 量对降低熔点的作用减弱,在这种情况下,加入4%的 B_2O_3 可使钢包渣的熔点进一步降低。

2.2 调质剂对钢包渣脱硫能力的影响

从表2可知,调质处理后的钢包渣不会引起钢水的回硫,而且可以使钢水中的硫含量进一步降低。所采用的调质剂中, CaO 、 Li_2O 可以提高渣的碱度,在降低渣熔点、提高流动性能的同时,提高了渣的脱硫能力,与文献[3,4]报道一致。值得指出的是:虽然 B_2O_3 是酸性物质,但从试验结果来看,加入适量 B_2O_3 有利于提高渣的脱硫能力,渣中加入 $\text{CaO}:\text{B}_2\text{O}_3 = 1$ 的调质剂,钢的脱硫率为40%~50%;

表2 调质剂对钢中硫含量的影响

Table 2 Effect of ladle slag with modifying agent on sulphur content in steel

调质剂种类	钢水初始硫含量/ %	处理后钢中硫含量/ %	脱硫率/ %
$\text{CaO}:\text{CaF}_2 = 1$	0.022 0	0.009 0	59.09
	0.022 0	0.008 0	63.64
$\text{CaO}:\text{CaF}_2 = 2$	0.003 8	0.003 0	21.05
	0.003 9	0.003 0	23.08
$\text{CaO}:\text{B}_2\text{O}_3 = 1$	0.004 0	0.002 0	50.00
	0.004 0	0.002 4	40.00
$\text{CaO}:\text{B}_2\text{O}_3 = 2$	0.004 0	0.003 4	15.00
	0.004 0	0.003 6	10.00
Li_2O	0.006 0	0.003 4	43.33
	0.006 0	0.004 2	30.00
	0.004 8	0.002 9	39.58
	0.004 8	0.003 3	31.25

而加入 $\text{CaO}:\text{B}_2\text{O}_3 = 2$ 的调质剂,钢的脱硫率为10%~15%。最近的研究结果^[2,3]认为,加入 B_2O_3 有利于促进 CaO 的溶解,并提高 CaO 的活度;同时, B_2O_3 对降低钢包渣的熔点和粘度的效果比较明显,调质后钢包渣的热稳定性好。因此,加入 CaO 的同时配加 B_2O_3 ,对提高 CaO 的脱硫能力十分有利。

3 结论

(1)采用 $\text{CaO}:\text{CaF}_2 = 1$ 或 2、 $\text{CaO}:\text{B}_2\text{O}_3 = 1$ 或 2 及 Li_2O 作调质剂,可明显降低 LATS 精炼钢包渣的熔点,在添加量相同的情况下,助熔效果的强弱顺序为: $\text{Li}_2\text{O} > \text{CaO}-\text{B}_2\text{O}_3 (\text{CaO}:\text{B}_2\text{O}_3 = 1) > (\text{CaO}-\text{B}_2\text{O}_3 (\text{CaO}:\text{B}_2\text{O}_3 = 2) > \text{CaO}:\text{CaF}_2 = 1$ 或 2。

(2)所采用的调质剂能提高钢包渣脱硫能力,可以使钢水中的硫含量进一步降低。

参考文献

- 1 黄西祐. 钢铁冶金原理. 北京:冶金工业出版社,2004
- 2 蒋兴元,李波,李桂荣,等. B_2O_3 对 CaO 基渣精炼的助熔作用和脱硫的影响. 特殊钢,2006,27(3):17
- 3 Tasuku Hamano, Fumitaka Tsukihashi. The Effect of B_2O_3 on Dephosphorization of Molten Steel by $\text{FeO}_x-\text{CaO}-\text{MgO}_{\text{und}}-\text{SiO}_2$ Slags at 1 873 K. ISIJ International, 2005, 45(2): 159
- 4 李桂荣,祝贞学,戴起勋,等. BaO 和 Li_2O 对 CaO 基脱硫精炼渣熔点和粘度的影响. 特殊钢,2005,26(4):16

李波(1972-),男,工程师,博士研究生,从事精炼技术研究与开发。

收稿日期:2006-12-05

《特殊钢》来稿须知

为缩短来稿出版周期,及时刊登作者论文,请按以下要求来稿:

- (1)来稿5 000~7 000字,一式两份(打印稿,无须磁盘);
- (2)作者单位应书写全称,有多个作者单位时,均应注明每一单位所在的城市和邮编;
- (3)摘要约200字,包括过程(材料)、方法和结果,并有必要的数据;
- (4)凡是研究材料的稿件,必须列出试验材料化学成分的百分数,不得用字符、少许、适量等字样表示元素含量,替代具体成分;
- (5)英文缩写词(含常用)第一次在文中出现应列出全称;
- (6)文中第一次出现的符号(含常用),应说明含义;
- (7)附上第一作者技术工作简历(性别、出生年份、大学学历、职称、研究领域)及中英文图题、表题;
- (8)如为数码照片,请用优质纸(如铜版纸)打印(半栏照片宽 ≤ 77 mm,通栏照片宽 ≤ 160 mm);
- (9)若本研究成果获得过奖励或属国家、省、部级有关基金资助项目,在文末注明项目名称和编号;
- (10)为及时与作者取得联系,请注明作者(或联系人)的职称、详细通讯地址、邮编及联系电话;
- (11)期刊参考文献书写格式:作者(不超过3人须全部列出,3人以上者,列出作者人数不得少于3位)。文题.刊名,年,卷(期):页码,不可缺项。中文和英文期刊的刊名均应书写全称,不用缩写和简称。