

· 试验研究 ·

12CaO·7Al₂O₃ 基精炼渣脱硫试验

曹余良 王攀峰 耿建林 陈德胜 韦士琨
(南京钢铁股份有限公司中厚板卷厂,南京 210035)

摘 要 在试验室用 MoSi₂ 井式电阻炉试验研究了 12CaO·7Al₂O₃ 的预熔工艺和含 10%~20% BaO、2%~6% MgO、1%~3% Li₂O、(12CaO·7Al₂O₃)/SiO₂=8~10 的 12CaO·7Al₂O₃ 基精炼渣对成分为(%)0.23C、1.29Mn、0.44Si、0.026P、0.023S、0.04Mo、0.02Cr、0.06Cu 的低碳钢的脱硫能力。结果表明,12CaO·7Al₂O₃ 基预熔精炼渣具有较好的脱硫能力,在 1590℃ 加入量为 3% 的条件下,能将钢液中的硫含量从 0.030% 降低到 0.006%,脱硫率 80.00%。通过运用正交方法对渣成分进行优化,得出 12CaO·7Al₂O₃ 基精炼渣的优化渣系为:15% BaO、4% MgO、3% Li₂O、(12CaO·7Al₂O₃)/SiO₂=9。

关键词 12CaO·7Al₂O₃ 精炼渣 脱硫 二次精炼

A Test on Desulphurization of 12CaO·7Al₂O₃ Based Refining Slag

Cao Yuliang, Wang Panfeng, Geng Jianlin, Chen Desheng and Wei Shikun
(Medium and Heavy Plate Coil Plant, Nanjing Iron and Steel Co Ltd, Nanjing 210035)

Abstract The pre-melting process of 12CaO·7Al₂O₃ and the desulphurizing ability of 12CaO·7Al₂O₃ based refining slag containing 10%~20% BaO, 2%~6% MgO, 1%~3% Li₂O and (12CaO·7Al₂O₃)/SiO₂=8~10 on low carbon steel liquid (%: 0.23C, 1.29Mn, 0.44Si, 0.026P, 0.023S, 0.04Mo, 0.02Cr, 0.06Cu) have been tested and studied by a MoSi₂ shaft type electric resistance furnace in laboratory. Results show that the 12CaO·7Al₂O₃ based pre-melting refining slag has better desulphurizing ability, with adding 3% slag at 1590℃, the sulphur content in liquid can decrease to 0.006% from 0.030%, i. e. the ratio of desulphurization is 80.00%. With optimization of slag ingredient by using orthogonal method, it is obtained that the optimizing slag series of 12CaO·7Al₂O₃ based refining slag is 15% BaO, 4% MgO, 3% Li₂O and (12CaO·7Al₂O₃)/SiO₂=9.

Material Index 12CaO·7Al₂O₃, Refining Slag, Desulphurization, Secondary Refining

铝酸钙渣系是近年来发展起来的新型精炼渣系,其成分均匀,熔点低,熔速快,可缩短精炼时间,主要用于 LF 钢水脱硫、去除夹杂物而净化钢液^[1]。铝酸钙基精炼渣是以 12CaO·7Al₂O₃ 为主要成分,再合理配加一定量的发泡剂、促熔剂和脱硫剂以及二氧化硅等组合而成,是具有很强脱硫能力的精炼渣。同时由于该精炼渣系 12CaO·7Al₂O₃ 有较高含量,并且能吸收大量的铝脱氧产物,尤其适合于铝脱氧钢和包括薄板等在内的品种钢,因此在国外发展较快,国内已逐渐开始投入使用^[2]。

1 实验设备及原辅材料

1.1 实验设备

预熔及脱硫实验装置(图 1)包括:RJ2-8-16 型 MoSi₂ 井式电阻炉,发热元件为硅钼棒;DRZ-9 型调节式测温控制器;氮气保护系统及氮气流量控制器;601-2 型电热恒温干燥箱;刚玉坩埚(100 mL)及高纯石墨坩埚(外套)数件;Φ6 mm 石英取样管数根。

1.2 原辅材料

(1)钢铁料:采用龙门钢厂原料,制成 Φ30 mm ×

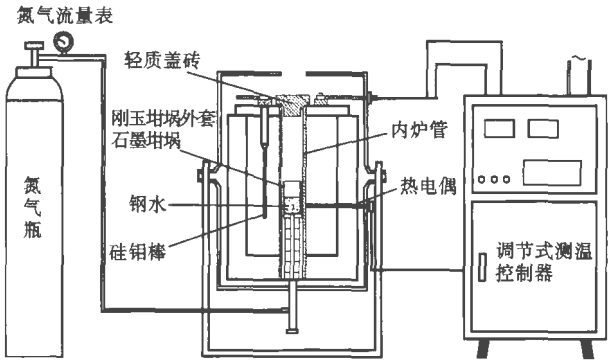


图 1 实验装置示意图
Fig. 1 Sketch of experimental device

表 1 试验钢的化学成分/%
Table 1 Chemical composition of test steel /%

C	Si	Mn	P	S	Mo	Cr	Cu
0.23	0.44	1.29	0.026	0.023	0.04	0.02	0.06

40 mm 的柱状,化学成分见表 1;(2)增硫剂:硫化亚铁;(3)精炼渣:石灰、氧化钡、二氧化硅、氧化镁、氧化锂、三氧化二铝;(4)脱氧剂:铝丝。

将精炼渣原料分别破碎,筛分成为小于 0.15 mm 的粒状粉末;各类化学药品也分别过筛,密封保存。

2 实验方案与方法

本实验首先预熔配制基础料 $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$,再配加一定量的 BaO 、 SiO_2 、 MgO 、 Li_2O ,采用正交实验方法,研究分析各成分对精炼渣脱硫的影响。以精炼渣脱硫“三高一低”(高碱度、高温、高流动性、低氧化性)的有利条件为目标,参考精炼渣的研究状况^[1~3],将实验中影响预熔渣脱硫性能的其他因素的变化区间确定如下:

精炼渣脱硫温度为 $1\,590\text{ }^\circ\text{C}$;加渣量 3% (钢样质量百分比);精炼渣中 $(12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3)/\text{SiO}_2$ 为 8~10;精炼渣中 BaO 、 MgO 、 Li_2O 含量分别为 10%~20%、2%~6%、1%~3%。

上述各成分,均为渣中的质量分数。采用 $\text{L9}(3)^4$ 正交设计方案。因素水平见表 2。

表 2 精炼渣实验因素水平表
Table 2 Factor-level table for test refining slag

因素	水平 1	水平 2	水平 3
$R[(12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3)/\text{SiO}_2]$	8	9	10
$A(\text{BaO})/\%$	10	15	20
$B(\text{MgO})/\%$	2	4	6
$C(\text{Li}_2\text{O})/\%$	1	2	3

(1) 预熔烧结实验。按 $\text{CaO}:\text{Al}_2\text{O}_3$ 分子比 12:7 配比,混合均匀后放入刚玉坩埚内,再将刚玉坩埚放入井式电阻炉内开始升温预熔,待物料完全熔化,恒温 30 min。预熔完成,取出坩埚急冷。

(2) 脱硫实验^[3]。在井式电阻炉中进行,首先将钢样放入 100 mL 刚玉坩埚内,外套石墨坩埚,置于井式电阻炉高温带内。炉内通入纯度为 99.9% 的氮气保护,当炉温升到 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 时打开氮气阀从炉底通入氮气,流量为 $5\text{ L}/\text{min}$ 。实验步骤如下:

①温度升至 $1\,590\text{ }^\circ\text{C}$,保温 30 min,待钢样全部熔化,按钢水成分设计要求加入一定量的硫化亚铁进行增硫,控制钢水的初始硫含量约为 0.030%。用石英管搅拌 10 s 后保温 5 min,取初始钢水样 R_0 (R_0 为原始钢样编号)。

②预脱氧铝丝加入量应为钢水量的 0.027 65%^[4],考虑到本实验过程的损耗及动力学条件较差,故铝丝的插入量为 0.5%,搅拌 10 s。

③用铁夹将纸包好精炼渣迅速加入钢液,之后立刻用石英管加以搅拌,搅拌 10 s 后迅速取出,以免石英管将精炼渣带出。

④加入精炼渣 3 min 后,取钢水样(编号 S_1),然后在加入精炼渣后第 5、7、10、15、20、25、30 min 各取一次钢水样,记为 $S_2 \sim S_8$ 。

⑤将电阻炉降温冷却至 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 以后取出刚玉坩埚,重新放入已经装入钢样并且经过预热的刚玉坩埚,再开始升温至 $1\,590\text{ }^\circ\text{C}$,开始下一组数据的实验。

3 实验结果与分析讨论

3.1 预熔精炼渣的矿相分析

CaO 与 Al_2O_3 混合物料的预熔温度为 $1\,510 \sim 1\,520\text{ }^\circ\text{C}$,烧结恒温时间为 30 min,经过预熔处理后产物显乳白色,并略带淡绿色,上层有大量疏松的气孔。

由图 2 得知, CaO 与 Al_2O_3 经过预熔后的物相主要为 $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 与 $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$,其中 97% 为 $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$,只有极少量为 $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 。这也表明该配比关系的 CaO 与 Al_2O_3 经过 $1\,510 \sim 1\,520\text{ }^\circ\text{C}$ 预熔处理后,已能大量生成 $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$,基本满足实验要求。

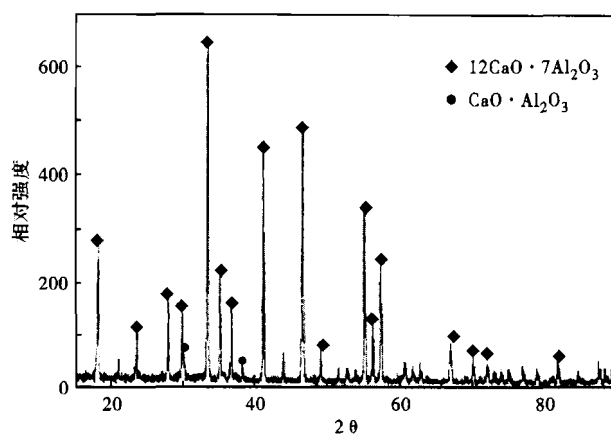


图 2 预熔渣 X-衍射图谱
Fig. 2 X-ray diffraction curve of premelted slag

3.2 $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 基无氟精炼渣脱硫实验

$12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 基无氟精炼渣脱硫正交实验结果见表 3。

3.2.1 $(12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3)/\text{SiO}_2$ 对脱硫率的影响

由表 3 可知, R 因素的各水平所对应的脱硫率均值 K^0 走势如图 3(a) 所示。

由图 3(a) 可知,随着渣中 R 的增大,脱硫率逐渐增大。在 R 小于 9 时,脱硫率随该比值的增大迅速增加,当 R 大于 9 时,随着该比值的增大脱硫率增加速率明显减缓。在精炼渣系中,对脱硫起主要作用的是 Ca^{2+} , Ca^{2+} 本身作为反应的原料直接参与脱硫反应,它与钢中硫反应生成 CaS ,因而随着渣中

表 3 正交实验分析表
Table 3 Orthogonal test analysis table

实验号	R[(12CaO·7Al ₂ O ₃)/SiO ₂]	A(BaO)/%	B(MgO)/%	C(Li ₂ O)/%	脱硫率(η _s)/%
1	8	10	2	1	58.06
2	8	15	4	2	70.97
3	8	20	6	3	70.00
4	9	10	4	3	71.88
5	9	15	6	1	67.67
6	9	20	2	2	76.67
7	10	10	6	2	70.97
8	10	15	2	3	80.00
9	10	20	4	1	72.41
K ₁ ⁰	66.343	66.970	71.577	66.047	
K ₂ ⁰	72.073	72.880	71.753	72.870	
K ₃ ⁰	74.460	73.027	69.547	73.960	
极差 N	8.117	6.057	2.206	7.913	
主次顺序		R>C>A>B			
优水平	R ₃	A ₃	B ₂	C ₃	
优组合		R ₃ A ₃ B ₂ C ₃			

R 的增加,脱硫率增大。但当 *R* 达到一定的值时,随着渣中 *R* 的继续增大,使得渣中 12CaO·7Al₂O₃ 过饱和而析出固相物质,从而使熔渣的粘度增大;同时渣-钢界面脱硫产物 CaS 固体富集量的增加,渣-钢间有效反应界面面积减小,脱硫反应的动力学条件恶化,渣-钢界面硫的扩散速度成为限制性环节,使脱硫率增大速率减缓。

由于本实验的精炼渣中的主要成分是 12CaO·7Al₂O₃,而 CaO 在 12CaO·7Al₂O₃ 中含量较大,因此,在一定程度上,*R* 可以反映出渣的碱度,随着该比值的增大,渣的碱度也随之增大,由脱硫反应的热力学可知^[5],炉渣碱度高,游离 CaO 多,或 *a*_(O²⁻) 增大,有利于精炼渣的脱硫。但过高的碱度,常常出现炉渣黏度增加,反而降低脱硫效果。因此,根据本实验结果,考虑工业生产的实际情况,建议 12CaO·

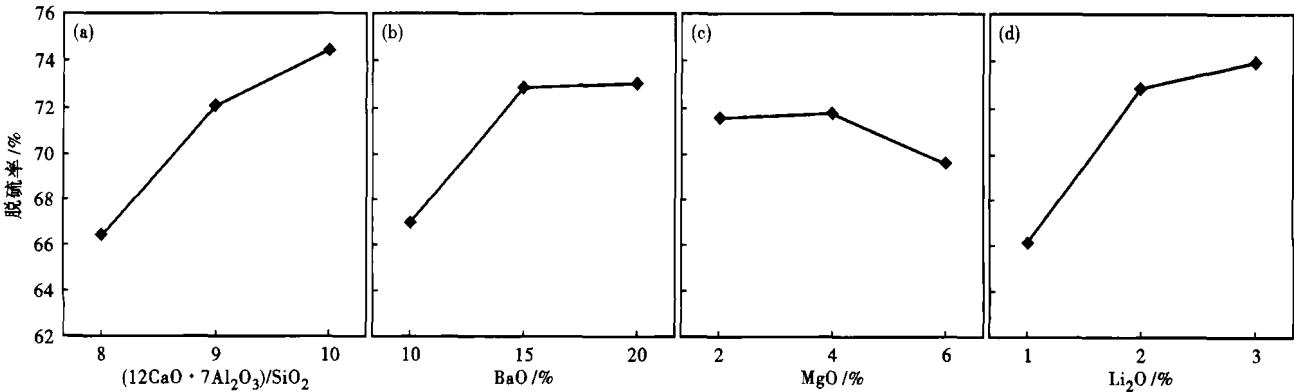


图 3 (12CaO·7Al₂O₃)/SiO₂ (a)、BaO (b)、MgO (c)、Li₂O (d) 对钢液脱硫率的影响
Fig. 3 Effect of (12CaO·7Al₂O₃)/SiO₂ (a), BaO (b), MgO (c) and Li₂O (d) on ratio of desulphurization of liquid

7Al₂O₃ 基精炼渣中合适的 (12CaO·7Al₂O₃)/SiO₂ 的比值为 9。

3.3.2 BaO 对脱硫率的影响

由表 3 可知,渣中 BaO 因素的各水平所对应的脱硫率均值 *K*⁰ 走势如图 3(b) 所示。

从图 3(b) 可以看出,与 (12CaO·7Al₂O₃)/SiO₂ 对脱硫率的影响相同,随着渣中 BaO 含量的增加,脱硫率逐渐增大,在 (BaO) 小于 15% 时,脱硫率随 BaO 含量的增加迅速增加,当 (BaO) 大于 15% 时,随着渣中 BaO 含量的增大脱硫率增加速率减缓。研究表明^[6],BaO 和 CaO 都有较好的脱硫效果,从热力学上分析,BaO 的脱硫能力比 CaO 强;从离子结构理论分析,BaO 在渣液中的离子半径较 CaO 大,离子间吸引力较小,且分子中离子百分数也比 CaO 高,导致 BaO 更容易释放出氧离子。

因此,随着 (BaO) 的增加,精炼渣的脱硫能力增

强。但 BaO 的相对分子质量为 153,远大于 CaO 的 56,当 BaO 加入量较多时,参与脱硫反应的氧化物总的物质的量反而减小,而脱去等物质量的硫所需 BaO 和 CaO 物质的量相同,所以,脱硫率的增加速率降低。有实验结果表明^[7],在精炼渣中加入适量的 BaO,可以明显的提高精炼渣的脱硫能力,对精炼渣的性能有调质的作用。

根据本实验结果,建议 12CaO·7Al₂O₃ 基精炼渣中合适的氧化钡添加量为 15%。

3.3.3 MgO 含量对脱硫率的影响

同理,渣中 MgO 因素的各水平所对应的脱硫率均值 *K*⁰ 走势如图 3(c) 所示。

由图 3(c) 可见,精炼渣加入量为钢水质量 3% 时,随着渣中 MgO 含量的增大,脱硫率先增加后迅速减小。(MgO) 小于 4% 时,脱硫率随 (MgO) 的增大略有增加,当 (MgO) 大于 4% 时,随着 (MgO) 的增

大脱硫率急剧降低。研究表明^[8], MgO 对硫分配比 L_s 有较大的影响, 随着渣中 MgO 含量的增加, L_s 也不断提高。这是因为 MgO 为碱性物质, 与硫具有一定的结合能力, 它能降低渣中 a_{SiO_2} , 使得 $a_{\text{O}^{2-}}$ 增大。但是渣中 MgO 含量过高会提高渣的熔点, 使渣迅速稠化, 从而渣中粘度升高, 恶化脱硫的动力学条件。

另外, 由热力学分析可知, MgO 和 CaO 都有脱硫能力, 但在相同的条件下, CaO 的脱硫能力远大于 MgO。一般认为, 在精炼渣中加入适量的 MgO 并不是为了脱硫的需要, 主要是为了防止精炼渣对炉衬的侵蚀, 从而起到保护炉衬的作用。但是, 精炼渣中 MgO 的含量不易太大, 随着 (MgO) 的增大, 炉渣中的 MgO 处于过饱和状态, 炉渣的粘度增大, 渣-钢反应的动力学条件恶化, 渣-钢之间的传质成为脱硫反应的限制性环节。

因此, 根据本实验结果, 建议 $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 基精炼渣中合适的氧化镁添加量为 4%。

3.3.4 Li_2O 含量对脱硫率的影响

渣中 Li_2O 因素的各水平所对应的脱硫率均值 K^0 走势如图 3(d) 所示。

从图 3(d) 可见, 精炼渣加入量为钢水质量 3% 时, 随精炼渣中 Li_2O 含量的增加, 脱硫率逐渐增大。在 (Li_2O) 小于 2% 时, 随 (Li_2O) 的增大脱硫率迅速增加, 当 (Li_2O) 大于 2% 时, 随着 (Li_2O) 的增大脱硫率的增加速率有减缓的趋势。研究认为^[9], Li_2O 对精炼钢包顶渣具有助熔作用, Li_2O 可与 Al_2O_3 形成具有较低熔点的共晶体, 如 $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 的共晶温度 $1\,295\text{ }^\circ\text{C}$, 并使得渣中自由的高熔点相 Al_2O_3 减少, 所以渣熔化温度降低, 渣的过热度提高, 渣黏度也会随之降低; 其次, 从离子熔体的微观结构来看, Al_2O_3 在高碱度渣系中显示酸性, 要吸收渣中的 O^{2-} 形成铝氧复合离子 $\text{Al}_3\text{O}_7^{5-}$ 存在于渣中, Li_2O 的加入提高了渣中 O^{2-} 活度, 有利于促进 Al_2O_3 在渣中的溶解, 减少了渣中熔融态或固态的 Al_2O_3 量, 从而降低了熔渣黏度, 同时, O^{2-} 可以起到使复杂的铝氧复合离子 $\text{Al}_3\text{O}_7^{5-}$ 解体的作用 (发生反应: $\text{Al}_3\text{O}_7^{5-} + 2\text{O}^{2-} = 3\text{AlO}_3^{3-}$), 提高了熔渣中 O^{2-} 活度, 渣中铝氧复合离子 $\text{Al}_3\text{O}_7^{5-}$ (高碱度渣中主要的粘滞单元) 的尺寸变小, 黏度降低。 Li_2O 能显著降低钢包精炼渣的熔化温度, 当渣中 Li_2O 含量加入量超过 5% 后, 渣的熔化温度降低到 $1\,300\text{ }^\circ\text{C}$ 以下。

通过上面的分析, 结合本实验的数据可知: 精炼渣中 Li_2O 的加入会提高渣中 O^{2-} 的活度, 促进脱硫

反应的进行。同时由于渣黏度降低, 流动性变好, 渣-钢反应的动力学条件改善, 渣中 S^{2-} 从渣-钢界面向渣中扩散传质的速度加快, 使得渣脱硫能力提高。

因此, 根据本实验结果, 建议 $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 基精炼渣中合适的氧化锂添加量为 3%。

4 $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 基精炼渣成分优化

根据前面对正交实验结果的分析, 考虑到各因素对脱硫率的影响, 以及工业生产的实际情况, 对 $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 基精炼渣系进行成分优化, 从而获得本实验条件下最佳渣系成分, 如表 4 所示。

表 4 $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 基精炼渣最佳渣系组成
Table 4 Optimal ingredient of $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ based refining slag

$(12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3)/\text{SiO}_2$	$(\text{BaO})/\%$	$(\text{MgO})/\%$	$(\text{Li}_2\text{O})/\%$
9	15	4	3

5 结论

(1) 在实验室条件下, CaO 和 Al_2O_3 按分子比 12:7 混合, 经预熔温度 $1\,520\text{ }^\circ\text{C}$ 处理后, 可获得 $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 精炼渣。

(2) 对 $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ - SiO_2 -BaO- Li_2O -MgO 精炼渣进行脱硫实验, 钢中初始硫含量为 0.029% ~ 0.032%, 终点硫含量为 0.006% ~ 0.013%, 脱硫率为 58.06% ~ 80.00%。

(3) $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 基精炼渣最佳渣系组成: $(12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3)/\text{SiO}_2$ 为 9, BaO 含量 15%, MgO 含量 4%, Li_2O 含量 3%。

参考文献

- 赵和明, 王新华, 谢兵. 铝钙型预熔精炼渣熔化温度和粘度的研究. 钢铁钨钛, 2004, 25(2): 13
- 吕同军, 倪友来, 张雪松, 等. 50 t 钢包炉 (LF) 用精炼渣的研制. 特殊钢, 2002, 23(5): 41
- 曹余良, 袁守谦, 吕然超. 铝酸钙预熔精炼渣脱硫实验. 钢铁钨钛, 2009, 30(2): 50
- 奥特斯. 钢铁冶金学. 倪瑞明译. 北京: 冶金工业出版社, 1997
- 黄希枯. 钢铁冶金原理. 北京: 冶金工业出版社, 2002
- 李素芹, 李士琦, 朱荣. 高硫容量含 BaO 超低硫钢精炼脱硫渣系. 特殊钢, 2004, 25(2): 22
- 祝贞学, 李桂荣, 王宏明, 等. BaO, B_2O_3 对 CaO 基精炼渣熔化性能及脱硫能力的影响. 北京科技大学学报, 2006, 28(8): 725
- 陈跃峰, 王雨. 精炼渣组成对钢-渣硫分配比的影响. 特殊钢, 2007, 28(4): 36
- 李桂荣, 丁振涛. Li_2O 对钢包精炼渣的调质处理. 甘肃冶金, 2007, 29(1): 1

曹余良 (1983-), 男, 硕士, 助理工程师, 2009 年西安建筑科技大学毕业, 二次精炼研究。

收稿日期: 2011-04-01