

## 低硅高纯萤石球在不锈钢冶炼中的应用

翁水生<sup>1</sup> 顾林娜<sup>1</sup> 乔晓东<sup>2</sup> 李君荣<sup>2</sup>

(1 广东佛冈德宇萤石球有限公司, 广州 510370; 2 北海诚德镍业有限公司, 北海 536017)

**摘要** 佛冈德宇萤石球有限公司研发的新型萤石球工艺技术生产的低硅高纯萤石球(80% ~ 90% CaF<sub>2</sub>, ≤ 8.0% SiO<sub>2</sub>), 因 CaF<sub>2</sub> 含量高、粉化率低、不易受潮, 冶炼过程可提高化渣速度, 缩短冶炼时间而广泛应用于不锈钢冶炼。18 ~ 60 t AOD 精炼 304 (0Cr18Ni8) 等不锈钢表明萤石球消耗量较普通萤石矿(75% CaF<sub>2</sub>) 降低 20% ~ 30%, 石灰用量减少 0 ~ 10%, 冶炼时间缩短 0 ~ 15 min。

**关键词** 低硅高纯萤石球 不锈钢冶炼 应用

## Application of Low Silicon High Purity Fluorite Ball in Stainless Steel Steelmaking

Weng Shuisheng<sup>1</sup>, Gu Linna<sup>1</sup>, Qiao Xiaodong<sup>2</sup> and Li Junrong<sup>2</sup>

(1 Guangdong Fogang Deyu Fluorite Ball Co Ltd, Guangzhou 510370; 2 Beihai Chengde Nickel Industry Co Ltd, Beihai 536017)

**Abstract** The low silicon high purity fluorite ball (80% ~ 90% CaF<sub>2</sub>, ≤ 8.0% SiO<sub>2</sub>) is developed by new fluorite ball process technology at Fogang Deyu Fluorite Ball Co. Due to high CaF<sub>2</sub> content, low chalking ratio, damp-proof, increasing smelting slag speed to shorten steelmaking period, it is widely used in steelmaking of stainless steels. The results of refining stainless steel such as steel 304 (0Cr18Ni8) by 18 ~ 60 t AOD units show that as compared with common fluorite mine (75% CaF<sub>2</sub>) the consumption of fluorite ball decreases by 20% ~ 30%, the lime consumption decreases by 0 ~ 10% and the steelmaking time reduces 0 ~ 15 min.

**Material Index** Low Silicon High Purity Fluorite Ball, Steelmaking of Stainless Steels, Application

低硅高纯萤石球是佛冈德宇萤石球有限公司开发研制的一种新型冶金辅料产品, 它是利用极低品位的萤石矿资源及有色金属矿共生矿经选矿后产生的低品位高杂质的萤石尾矿资源, 由于品位极低, 该资源属于工业固体废弃物, 无法有效利用, 既浪费资源且污染环境。

品质好的萤石块矿资源随着行业 and 用户的增加而日趋紧张。为了有效地利用这种尾矿资源, 同时解决污染问题, 佛冈德宇萤石球有限公司开发了一种新型低硅高纯萤石球的制作工艺和萤石球产品。即对通过浮选方式, 将低品位萤石块、粉(CaF<sub>2</sub> 含量 ≤ 30%) 及尾矿品位提高到氟化钙含量达到 80% 以上的高品位萤石浮选粉(粒度为 200 ~ 300 目)。添加复合结合剂做压球处理, 使其品质和性能可用于金属冶炼。经过几十次的配方试验找到了一种合理的配方和工艺, 制得的萤石球具有品位高, CaF<sub>2</sub> 含量一般在 80% ~ 85% (最高可达 90%), SiO<sub>2</sub> ≤ 8.0% (同品位的萤石矿中 SiO<sub>2</sub> ≤ 14.0%); 萤石球的强度较高, 其抗压强度 > 4 N/mm<sup>2</sup>, 杂质含量低, 冶炼中不污染钢水。作为冶金辅料可用于不锈钢、特殊钢、高炉、有色金属冶炼, 不仅为低品位的废弃

资源利用找到了出路, 解决了尾矿环境污染的难题, 以有限的资源获得最大的经济效益<sup>[1]</sup>; 同时为不锈钢、特殊钢等冶炼及其他有色金属冶炼提供了优质的冶金辅料。

由于萤石球的 FeO、MnO、SiO<sub>2</sub> 等氧化物含量低, CaF<sub>2</sub> 含量高, 且有杂质少、质量稳定、粒度均匀、粉化率低、不易受潮等优点, 冶炼中可提高化渣速度, 缩短冶炼时间, 该产品一经试用就受到用户的好评。

### 1 萤石在冶金行业的应用

萤石在冶金行业应用广泛, 它具有能降低难熔物质的熔点, 促进炉渣流动, 使渣和金属很好分离, 在冶炼过程中能改善脱硫、脱磷过程, 增强金属的可煅性和抗张强度等特点。因此, 它作为助熔剂被广泛应用于钢铁冶炼及铁合金生产、化铁工艺和有色金属冶炼。冶炼用萤石矿一般要求氟化钙含量大于 65%, 并要求主要杂质二氧化硅含量 ≤ 32.0%, 对硫和磷有严格的限制, 硫和磷的含量分别不得高于 0.30% 和 0.08%。

萤石在高温条件下具有低熔点(熔点 CaF<sub>2</sub> 为 1 270 ~ 1 350 °C)、低粘度的特性, 主要应用在特殊

炉况的高炉冶炼、铁水预处理、炼钢(粗炼)、二次钢水精炼等几个阶段,在不锈钢冶炼中的应用更为广泛。

### 1.1 高炉

萤石在高炉冶炼中应用较为普遍,对于普通高炉来说,无论炉容大小若遇到炉况难行,炉缸堆积、炉墙结厚、结瘤,渣中 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 含量高,流动性差时,都需要加入萤石洗炉、化渣,都是利用萤石能降低难熔物质的熔点这一特性,洗刷炉墙的结瘤、结厚,清理炉缸的堆积,提高炉渣的流动性,从而达到清除痼疾使高炉顺行的目的。有生产数据表明,萤石的加入可使渣的流动性增加10%~30%,脱硫系数增加6%~12%,渣中铁的含量也是随着萤石量的增加而降低,这些参数的改善对生产工艺都具有良好的经济效益。

### 1.2 铁水预处理

铁水在进入炼钢炉之前,为除去某种有害成分或回收某种有益成分的常用方法就是铁水预处理工艺-铁水炉外脱硫。近年来有利用预处理工艺进行铁水炉外脱磷和炉外脱硅的方法,以简化炼钢工艺过程,提高钢的质量,将高炉铁水脱硅处理后,加入石灰和萤石进行铁水脱磷,控制合适的熔渣碱度和温度,可使脱磷率达到90%以上<sup>[2]</sup>。铁水预处理温度低于炼钢温度,一般为1300~1400℃,相比于转炉炼钢过程,石灰成渣过程就显得更加困难(石灰熔点2100℃),必须使用一定量的萤石辅助石灰成渣。一般情况下,铁水脱硫预处理时萤石加入量为1~1.5 kg/t( $\text{CaF}_2$  约含75%),铁水脱磷预处理时萤石的加入量为3~5 kg/t( $\text{CaF}_2$  约含75%)。

目前,我国铁水预处理多采用石灰、萤石作为脱硫剂、脱磷剂,每年需铁水脱硫预处理约9000万t、铁水脱磷预处理约500万t,每年消耗的萤石按 $\text{CaF}_2$  质量分数75%折算,为6.5~9.3万t。常用的脱硫剂多为钙基的复合脱硫剂 $\text{CaO}:\text{CaF}_2=90:10$ (或活性石灰88%~90%;萤石10%~12%)<sup>[3]</sup>,若使用 $\text{CaF}_2\geq 85\%$ 的萤石球折算,用量可减少15%~20%。

对于优质钢、不锈钢冶炼来说,首先需进行铁水预处理,这种方法使铁水脱硫的费用很低,若在高炉、转炉、炉外精炼装置中脱除1 kg硫,其费用分别是铁水预处理脱硫的2.6、16.9和6.1倍,因此铁水预处理是非常经济的。

其次,铁水炉外脱硫的过程中铁水成分的变化,比炼钢或钢水炉外处理过程中钢水成分的变化要小

得多。

一般钢种要求铁水 $\text{S}<0.015\%$ ,则采用浅脱硫操作,仅采用钙基的复合脱硫剂( $\text{CaO}:\text{CaF}_2=90:10$ )就能达到。优质钢、不锈钢则要求铁水 $\text{S}<0.005\%$ ,则采用深脱硫操作,即先用钙基的复合脱硫剂浅脱硫,然后再采用碳化钙进行深脱硫,以达到纯净铁水的目的。

### 1.3 炼钢

炼钢(粗炼)通常根据炉渣熔化情况加入助熔剂,萤石可帮助石灰熔化,以解决炼钢过程中因炉渣熔化性差而产生的液态金属喷溅和炉渣喷溅问题,确保冶炼安全顺利进行。在使用的矿物中,只有萤石是可以显著降低炉渣熔点的矿物,在应用于转炉、电弧炉炼钢时它具有其它原矿物无法相比的助熔成渣效果,能够迅速成渣。在国内,萤石作为助熔剂应用于转炉、电弧炉炼钢非常普遍,国外钢厂应用的也很多,按 $\text{CaF}_2$  质量分数75%折算,一般使用量为2~3 kg/t,仅炼钢工序每年需要消耗冶金级萤石65万t以上,所以说萤石在冶金行业的市场前景是十分广阔的。

为了提高钢材产品质量和使用性能,扩大冶炼品种范围,国内钢水二次精炼主要使用的造渣材料是按一定比例混合的小颗粒活性石灰、萤石( $\text{CaF}_2$  按75%)和高铝矾土熟料,加入量分别为6~8、2~3、2~4 kg/t,根据精炼工艺的不同,使用量也存在一定差异。二次精炼工序每年需要消耗冶金级萤石37.58~56.33万t<sup>[3]</sup>。

粗略计算全国钢铁冶金行业每年所需的冶金级萤石(按 $\text{CaF}_2$  质量分数75%)为145~185万t。

### 1.4 萤石球的开发应用及发展前景

由于优质萤石矿产资源匮乏,已开采的高品位萤石原块矿 $\text{CaF}_2\geq 80\%$ 已非常缺乏,价格也不断攀升,越来越多的生产厂家把目光投向了使用高品位萤石颗粒的开发上,市场需求也加速了高 $\text{CaF}_2$ 萤石球这种新产品的推广速度。然而萤石中的主要成分氟对炉衬也有较大的侵蚀作用,特别是使用过量时对炉衬的侵蚀可缩短炉体的寿命,同时在冶炼过程中氟化物经除尘后进入污水中,也会造成水中氟含量增高,污染了环境。由于萤石球是用高品位的萤石浮选粉经过多道加工工序后的产品( $\text{SiO}_2\leq 6.0\%$ ),该产品有着品位高 $\text{CaF}_2\geq 85\%$ 、成分稳定、有害杂质含量低( $\text{SiO}_2\leq 8.0\%$ 、 $\text{S}\leq 0.12\%$ 、 $\text{P}\leq 0.01\%$ ),粒度均匀、水分 $\leq 0.5\%$ ,防水防潮性能优良,抗压强度好,特钢厂在应用该产品后,用量比使

用萤石矿可降低 20% ~ 30%，且具有化渣速度快，缩短冶炼时间，减少了对炉衬的侵蚀等优势，已被广大用户所采用，有着较好的经济效益和发展前景。

## 2 萤石球在不锈钢冶炼中的应用

中国是不锈钢最大和成长最快的消费市场，2008 年我国不锈钢表观消费量为 624 万 t，生产量为 694 万 t (1999 年只有 30 万 t)，近年来国内不锈钢行业发展迅猛，产量也大幅度增加，据麦格理商品研究发布的报告，2011 年我国的不锈钢产量为 1 432.4 万 t，同比增长 11.86%，2012 年预计产量将达到 1 533.2 万 t，同比增长 7.03%，仅青山集团 2012 年不锈钢产量预计同比增长 24%。

随着不锈钢产量的增加，高品质钢种的不锈钢冶炼工艺技术有了很大的发展，生产不锈钢的工艺路线也由不同的原料条件、生产规模、生产成本和产品品种等因素所决定，但无论使用那种工艺，首先都需要对铁水进行脱磷脱硫脱碳的处理。其造渣剂、脱硫剂、还原剂中都需要萤石的参与，CaF<sub>2</sub> 在不锈钢冶炼中已成为不可缺少的物质原料。它改善了碱性熔渣流动性且又不降低炉渣碱度，它增强了渣钢

间的界面反应能力，去 P、S 效果明显，冶炼时间缩短，提高了产品质量。

如不锈钢厂使用铁水罐脱磷加入石灰、铁矿粉和萤石将铁水中的磷从 0.12% 脱至 0.007% 以下，萤石的使用量是 1.93 ~ 2.3 kg/t。

不锈钢厂在铁水罐冶炼过程中，使用少量低硅高纯的萤石球有更好的脱磷效果<sup>[4]</sup>。低硅高纯萤石球对比冶金级萤石的优势是 CaF<sub>2</sub> 含量高，杂质少、质量稳定、粒度均匀、利用率高，冶炼中可迅速熔解化渣，缩短了冶炼时间，非常有利于数字化冶炼，已成为不锈钢冶炼发展的方向。由于不锈钢的特性和对产品质量的特殊要求，其冶炼和生产工艺不同于普通钢的特点<sup>[5]</sup>，对萤石质量的要求相对较高。

从下述几个不锈钢生产厂家使用低硅高纯萤石球的生产实践表明，用低硅高纯萤石球替代萤石矿都有非常好的效果。

(1) 广西北海诚德镍业公司用 60 t AOD 炉精炼 J<sub>1</sub>、J<sub>4</sub>、304 不锈钢 (表 1) 时对使用低硅高纯萤石球和萤石矿的效果做了比较 (表 2)。

因冶炼钢种不同，萤石用量也不同，主要是冶炼

表 1 精炼钢种 J<sub>1</sub>、J<sub>4</sub>、304 钢水成分要求 / %

Table 1 Requirement for chemical composition of stainless steel J<sub>1</sub>, J<sub>4</sub> and 304 during refining / %

钢种	C	Ni	Cr	Mn	Cu	Si	P	S	N
J <sub>1</sub> (2 系列)	0.07 ~ 0.12	0.85 ~ 1.5	13.2 ~ 13.8	10.5 ~ 11	0.75 ~ 0.85	0.3 ~ 0.7	≤ 0.035	≤ 0.010	0.12 ~ 0.17
J <sub>4</sub> (2 系列)	0.06 ~ 0.11	1.0 ~ 1.5	14.0 ~ 14.5	9.5 ~ 10.2	1.45 ~ 1.6	0.3 ~ 0.7	≤ 0.035	≤ 0.010	0.12 ~ 0.17
304 (3 系列)	0.05 ~ 0.08	8.05 ~ 8.2	18.1 ~ 18.5	0.8 ~ 1.2	-	0.3 ~ 0.7	≤ 0.040	≤ 0.010	-

304 不锈钢时，造渣材料石灰加入量大 (为脱 S)，相应的萤石量加大 10 kg 左右，从用量可以看出降低成本的明显效果。

CaF<sub>2</sub> 对炉体耐火材料都会有影响，但萤石球比萤石矿影响要小，使用萤石球时，AOD 冶炼时间短，热量变化不大，相应的硅铁加入量少，对耐火材料的侵蚀也会相应降低，使得炉龄延长，冶炼成本下降。同时带入钢内的杂质少，保证了产品质量。

(2) 广东清远一家不锈钢厂用 18 t AOD 炉精炼时对使用萤石球和萤石矿的效果做了比较 (表 3)。

中频熔钢，18 t 精炼 (2 系列)，萤石块矿用量 480 kg，用萤石球则只需 350 kg，用量减少 27%，石灰用量减少 8% ~ 10%。这两家不锈钢厂使用的铁水罐中铁水的主要化学成分见表 4。

表 2 304 不锈钢 60 t AOD 精炼不锈钢时萤石球与萤石矿效果比较表  
Table 2 Effect comparison between using fluorite ball and fluorite mine in refining stainless steel 304 by 60 t AOD unit

钢种	项目	冶炼时间/min	熔渣速度	吨钢消耗量/kg	温度变化	其余物料变化
J <sub>1</sub> 、J <sub>4</sub> (2 系列)	萤石球	105	好且快	35	小	基本无变化
	萤石矿	115	慢且渣性差	60	大	石灰、硅铁用量大
304 (3 系列)	萤石球	105	好且快	45	小	基本无变化
	萤石矿	115	慢且渣性差	71	大	石灰、硅铁用量大

表 3 18 t AOD 精炼 J<sub>1</sub>、J<sub>4</sub> 钢种用萤石球与萤石矿效果比较

Table 3 Effect comparison between using fluorite ball and fluorite mine in refining J<sub>1</sub> and J<sub>4</sub> series stainless steels by 18 t AOD unit

钢种	项目	冶炼时间/min	熔渣速度	吨钢消耗量/kg	温度变化	其余物料变化
J <sub>1</sub> 、J <sub>4</sub> (2 系列)	萤石球	80	快	19	微	石灰用量降 10%
	萤石矿	80	较快	26	小	石灰、硅铁用量大

(3) 佛山市诚德特钢有限公司用 18 t AOD 精炼炉冶炼 (2 系列) 不锈钢，原来每炉加萤石 800 kg

表 4 铁水主要成分 / %

Table 4 Main chemical composition of hot metal / %

C	Ni	Cr	Mn	Cu	Si	P	S
4.5~6.0	1.6~2.0	3.0~4.5	0.4~1.5	0.01~0.05	0.3~1.5	≤0.050	≤0.120

( $\text{CaF}_2$  质量分数大于 70%), 使用低硅高纯萤石球 ( $\text{CaF}_2$  质量分数大于 80%) 每炉只需加 450 kg, 用量减少 43%, 冶炼时间缩短 12 min, 石灰用量减少 300 kg, 为了充分化渣, 在脱碳终点时加入了萤石<sup>[6]</sup>, 炉渣对炉体渣线侵蚀明显减轻, 提高了炉体寿命。

还有其他不锈钢厂, 如广西梧州新盈特钢、广州联众不锈钢等厂家使用萤石球后, 都有用量减少成本降低的明显效果。同时萤石球加入过程中无粉尘减少了环境污染, 改善了工作环境。

萤石因含有  $\text{SiO}_2$  和 S 等物质, 实际熔点在 1 000 °C 左右, 加入到钢液中可迅速炸裂分解, F 可促进炉

渣中高熔点的  $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  (熔点 1 540 °C) 生成低熔点的  $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  (1 362 °C), 也可与  $\text{MgO}$  结合生成低熔点化合物 (1 350 °C), 从而有效地改

善了炉渣的流动性, 促进钢渣界面的反应, 从而促进化渣, 提高脱硫、脱磷的效率。生产厂家认为, 萤石作为不锈钢冶炼比较关键的一种辅料, 其质量的稳定能降低因萤石质量优劣对不锈钢冶炼的影响。因此选择品质优良的萤石球, 为不锈钢冶炼提供了优质的辅料。

### 3 低硅高纯萤石球的开发及应用

德宇萤石球有限公司采用高品位的萤石浮选粉, 添加无机 (或有机) 结合剂生产的 80 ~ 90 球 ( $\text{CaF}_2$  含量), 产品委托佛山市陶瓷研究所检测有限公司 (具有 CNAS 认证) 进行检测, 结果见表 5。

表 5 德宇萤石球主要化学成分 / %

Table 5 Main ingredient of fluorite ball produced at Deyu / %

产品	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{SiO}_2$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{CaCO}_3$	$\text{MgO}$	$\text{K}_2\text{O}$	$\text{Na}_2\text{O}$	S	$\text{CaF}_2$	P
80 球	1.26	6.51	0.76	4.98	0.25	0.58	0.08	0.12	81.89	<0.01
85 球	1.18	5.82	0.62	3.21	0.23	0.55	0.07	0.11	85.63	<0.01
90 球	1.08	3.27	0.56	1.86	0.22	0.27	0.08	0.09	91.62	<0.01

德宇萤石球有限公司生产的低硅高纯萤石球有无机和有机两种结合剂, 可以根据客户的需求来选择, 以满足不同的冶金过程。萤石球中的磷含量都小于 0.01%, 有的甚至微量; 硫含量小于 0.15%, 其他杂质含量都很低。不锈钢厂多用无机萤石球, 融化速度快, 脱磷脱硫效果好, 且用量少 (节约 30%) 对炉衬影响小, 有利于降低成本, 特别适于生产的 2 系列 ( $J_1$ 、 $J_4$ ) 或 3 系列 (304) 不锈钢。

### 4 结语

(1) 萤石在冶金行业应用广泛, 它作为助溶剂被广泛应用于钢铁冶炼及铁合金生产、铁水预处理、炼钢 (粗炼) 和精炼, 能提高溶渣的流动性, 除去有害杂质硫和磷, 萤石已成为现代冶金工业中重要的矿物原料。

(2) 不锈钢冶炼厂使用低硅高纯萤石球后, 降低萤石用量 20% ~ 30%, 同时减少了石灰用量, 脱磷脱硫效果非常显著, 缩短了冶炼时间, 延长了炉衬寿命, 降低了生产成本。

(3) 德宇萤石球有限公司生产的低硅高纯萤石球具有品位高、杂质少、质量稳定、粒度均匀、强度

高、粉化率低、不易受潮、冶炼中可迅速提高化渣速度, 提高钢水的纯净度, 缩短冶炼时间, 该产品非常有利于数字化冶炼, 是不锈钢冶炼的优质辅料。

### 参考文献

- [1] 孔志岗, 朱 勇, 杨 杰. 中国萤石矿开发利用与产业发展趋势分析[J]. IM&P 化工矿物与加工, 2011(4): 1-21.
- [2] 王一德, 徐芳泓. 铁水为主要原料的不锈钢冶炼新工艺的开发[J]. 特殊钢, 2006, 27(3): 35-38.
- [3] 元唐看板. 2011 年中国不锈钢粗钢产量再刷记录[N/OL]. 不锈钢资讯, 2012-2-8.
- [4] 伏中哲, 史国敏, 朱孔林. 高炉铁水冶炼不锈钢的新工艺[J]. 上海冶金, 2006, 28(5): 14-20.
- [5] 刘 浏. 不锈钢冶炼工艺与技术[J]. 河南冶金, 2010, 18(6): 1-5.
- [6] 程志旺, 许 勇. 不锈钢冶炼工艺技术[J]. 特钢技术, 2011, 17(1): 1-5.

翁水生 (1971-), 男, 大学本科毕业, 极低品位萤石矿、有色金属共生矿和冶金辅料的研制开发应用技术研究。

E-mail: linna55.12@163.com

收稿日期: 2012-09-06