

高镁铝酸钙型预熔精炼渣配加合成渣以及 Al 对低碳钢深脱硫的研究

朱子江¹ 李文平² 雷泽龙² 李晶晶² 杜广巍¹ 郭汉杰¹

(1 北京科技大学冶金与生态工程学院, 北京 100083; 2 凯诺斯(中国)铝酸盐技术有限公司, 北京 100027)

摘要 用 10 kg 感应炉进行了 20% ~ 40% 高镁铝酸钙预熔渣(/% : 5SiO₂, 37CaO, 42Al₂O₃, 13MgO, 3FeO) 配加 60% ~ 80% 合成渣(/% : 10SiO₂, 61CaO, 25Al₂O₃, 4MgO) 及加 5 ~ 10 g/kg Al 对初始(74 ~ 167) × 10⁻⁶ [S] 的低碳钢(/% : 0.06C, 0.20Si, 1.20Mn, 0.020Nb, 0.015Ti) 的深脱硫试验。结果表明, 钢液硫含量在精炼 10 min 内就可到达最低值, 精炼过程随着钢液氧活度逐渐升高而渣硫化物容量逐渐降低, 渣钢硫分配比减小, 钢液有一定的回硫; 较大的铝加入量、较低的初始硫含量和较大的渣硫化物容量有利脱硫反应的进行, 也可以抑制钢液回硫; 20% 高镁铝酸钙预熔渣 + 80% 合成渣脱硫效果较好, 控制精炼渣成分(/%) : 50 ~ 60CaO, 5 ~ 7MgO, 28 ~ 32Al₂O₃, ~ 8SiO₂, Al 加入量 3 g/kg, 钢中硫含量可降至 0.001 6%。

关键词 脱硫 预熔精炼渣 硫化物容量 Al

A Study on Deep Desulphurization of Low Carbon Steel by High Magnesium Calcium Aluminate Premelted Refining Slag Combined with Synthetic Slag and Adding Al

Zhu Zijiang¹, Li Wenping², Lei Zelong², Li Jingjing², Du Guangwei¹ and Guo Hanjie¹

(1 School of Metallurgical and Ecological Engineering, University of Science and Technology, Beijing 100083; 2 Kerneos (China) Aluminates Technologies Co Ltd, Beijing 100027)

Abstract The deep desulphurization test on low carbon steel (/% : 0.06C, 0.20Si, 1.20Mn, 0.020Nb, 0.015Ti) with initial (74 ~ 167) × 10⁻⁶ [S] is carried out by 20% ~ 40% high magnesium calcium aluminate premelted slag (/% : 5SiO₂, 37CaO, 42Al₂O₃, 13MgO, 3FeO) combined with 60% ~ 80% synthetic slag (/% : 10SiO₂, 61CaO, 25Al₂O₃, 4MgO) and adding 5 ~ 10 g/kg Al in a 10 kg induction furnace. Results show that during refining the sulfur content in liquid decreases to lowest value in 10 min, with gradually increasing oxygen activity in liquid and decreasing sulfide capacity of slag in refining process the sulfur distribution ratio between slag and liquid decreases and the phenomenon of definite resulphurization in liquid occurs; the larger aluminum addition, lower initial sulfur content in liquid and higher sulfide capacity of slag are favorable for desulphurization reaction and to inhibit resulphurization; the desulphurization effect of 20% high magnesium calcium aluminate + 80% synthetic slag is better and with controlling refining slag ingredient (/%) 50 ~ 60CaO, 5 ~ 7MgO, 28 ~ 32Al₂O₃, ~ 8SiO₂ and adding 3 g/kg Al the sulfur content in steel could decrease to 0.001 6%.

Material Index Desulphurization, Premelted Refining Slag, Sulfide Capacity, Al

随着洁净钢生产的需要对精炼渣的要求也越来越高,传统的合成渣由于熔点高、性能不稳定,已经无法满足当代钢铁生产的要求^[1]。而预熔精炼渣由于成分均匀、性能稳定以及较强的吸附钢液中非金属夹杂物的能力,逐渐受到青睐^[2]。铝酸钙型预熔精炼渣作为预熔精炼渣的主要分支^[3],广泛应用于 LF 脱硫和去除夹杂物净化钢液等方向^[4]。高镁铝酸钙型预熔精炼渣由于其 MgO 含量高而具有保护炉衬、减小炉衬侵蚀的作用^[5],但对于高镁铝酸钙型预熔精炼渣在脱硫过程中的研究还未见报道。

本工作针对国内钢铁企业高镁铝酸钙型预熔精

炼渣的应用情况,其加入量占总渣量的 20% ~ 40%,其他造渣剂主要为白灰和铝矾土,在 10 kg 感应炉中进行脱硫实验,研究高镁铝酸钙预熔精炼渣配加合成渣的比例、钢液初始硫含量和铝加入量对钢液深脱硫的影响。同时借助于渣-钢间硫分配比、渣系硫化物容量和钢液氧活度等热力学参数讨论了工艺参数对深脱硫影响的机理,分析了钢液回硫的影响因素。

1 试验研究

1.1 试验设备和原料

试验采用 10 kg 感应炉作为加热设备,示意图

通讯作者:郭汉杰,博士生导师,教授,北京科技大学冶金与生态工程学院,北京 100083

E-mail: guohanjie@ustb.edu.cn

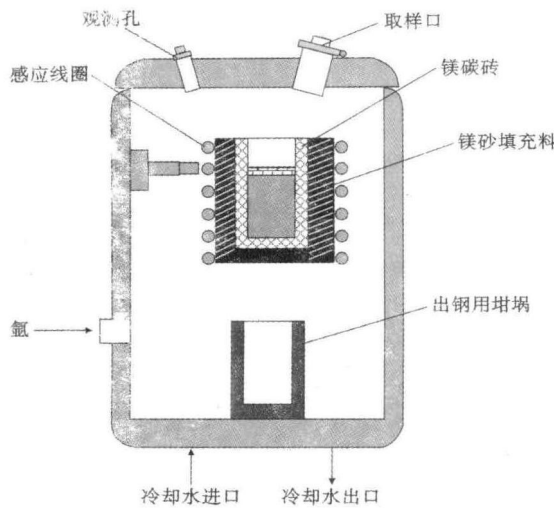


图 1 感应炉示意图

Fig. 1 Schematics of induction furnace

见图 1。感应炉熔炼用坩埚材质为钢铁企业用钢包渣线砖-镁碳砖,坩埚内径 76 mm,镁碳砖的化学成分(%)为 13.81C、74.44MgO、3.58SiO₂、4.83Al₂O₃、1.42CaO、1.31Fe₂O₃、3.58SO₃。试验用钢为超低硫管线钢(%) :0.06C、0.20Si、1.20Mn、0.010P、0.0008S、0.02Nb、0.015Ti、0.030Al。试验用高镁铝酸钙型预熔精炼渣的化学成分见表 1。合成渣为机械混匀渣,合成渣中各成分均由分析纯化学试剂配制(表 1)。

由图 2(a)可以看出,高镁铝酸钙型预熔精炼渣的结晶相以 12CaO·7Al₂O₃ 和四元相 CaO-MgO-SiO₂-Al₂O₃ 为主。由图 2(b)可以看出,精炼渣有较好的熔化性能,熔点在 1337℃,在炼钢温度下能够迅速熔化成渣,完成造渣并

表 1 高镁铝酸钙预熔精炼渣和合成渣的化学组成/%
Table 1 Chemical ingredient of high magnesium calcium aluminate premelted refining slag and synthetic slag /%

精炼渣	SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	MgO	FeO
预熔精炼渣	5.0	37.0	42.0	13.0	3.0
合成渣	10.0	61.0	25.0	4.0	

覆盖钢液。

1.2 试验过程

高镁铝酸钙型预熔精炼渣主要作用为在转炉出钢后和 LF 进站时加入钢液,使其迅速熔化达到覆盖钢液保护炉衬的目的。这种高镁铝酸钙型预熔精炼渣 CaO 含量较低,单独使用时脱硫效果不明显,同时考虑到预熔精炼渣成本较高 1500 元/t,需要配加一定量的合成渣进行实验研究。

针对高镁铝酸钙预熔精炼渣与合成渣的配比、钢液初始硫含量和铝加入量设计了 9 组正交试验,铝加入量 3 个水平,初始硫含量与渣系组成 2 个水平。具体试样的试验方案如表 2 所示。

表 2 试验各炉次 3 kg 钢液中 Al、FeS 的加入量与精炼时炉渣组成
Table 2 Adding amount of Al and FeS in 3 kg liquid and ingredient of slag in refining for each test heat

试验编号	Al 加入量/g	FeS 加入量/g	炉渣组成配比/%		炉渣成分/%				
			预熔精炼渣	合成渣	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	FeO
E1	15	0.6	20	80	56.2	5.8	28.4	9.0	0.6
E2	15	0.6	40	60	51.4	7.6	31.8	8.0	1.2
E3	15	1.6	20	80	56.2	5.8	28.4	9.0	0.6
E4	25	1.6	40	60	51.4	7.6	31.8	8.0	1.2
E5	25	0.6	20	80	56.2	5.8	28.4	9.0	0.6
E6	25	0.6	40	60	51.4	7.6	31.8	8.0	1.2
E7	30	0.6	40	60	51.4	7.6	31.8	8.0	1.2
E8	30	1.6	20	80	56.2	5.8	28.4	9.0	0.6
E9	30	0.6	20	80	56.2	5.8	28.4	9.0	0.6

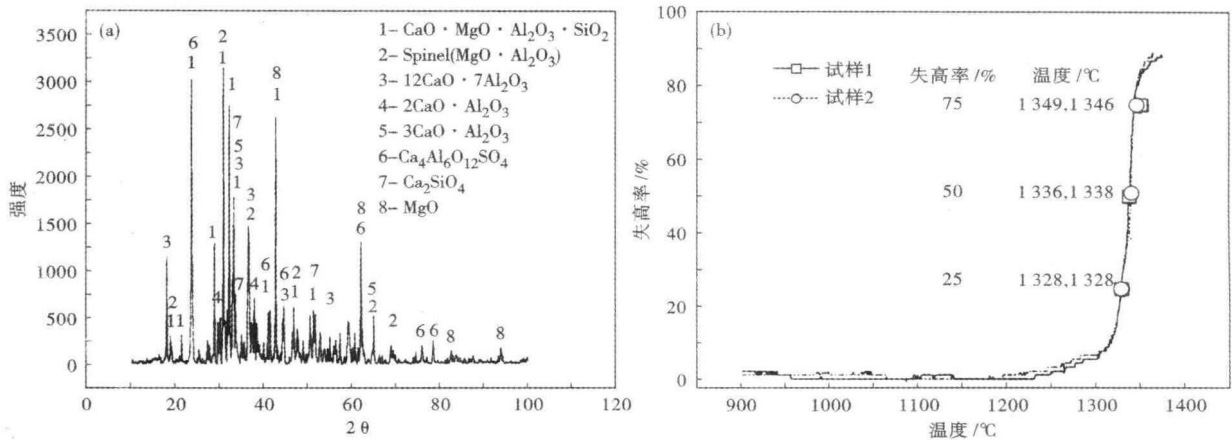


图 2 高镁铝酸钙预熔精炼渣的 X-射线衍射分析(a)和熔化曲线(b)

Fig. 2 X-ray diffractometry analysis (a) and melting curves (b) of high magnesium calcium aluminate refining premelted refining slag

各炉次试验用钢样质量为 3 kg,渣量为 120 g。试验采用常压操作并通氩气作为保护气体,流量控制在 5 L/min。试验采用纯铝片作为钢液脱氧剂。试验采用向钢液中加入化学纯硫化亚铁来调整初始硫含量,硫化亚铁纯度大于 80%。

加入钢样并加热至熔化,待完全熔化后测量钢液温度,加入 FeS,熔清后取初始钢样,再依次加入铝片、精炼渣和合成渣。2 min 后取样,此后每 5 min 取 1 次钢样,30 min 共取 6 组。每 15 min 取 1 次渣样成分,30 min 共取 2 组。取样结束后出钢,试验结束。

2 试验结果

由表 3 可以看出,各试验炉次中钢液硫含量在加入合成渣后迅速降低,基本上在 10 min 就能到达脱硫最低点,而后出现了一定程度的回硫现象。钢液中的碳含量随精炼反应时间的进行一直增加,这是由于坩埚材质镁碳砖中的碳溶解于钢液使钢液增碳。钢液中酸溶铝含量在铝片加入后出现最高值,而后含量一直在减少。

3 讨论

3.1 渣系组成对钢液脱硫的影响

在相同铝加入量 8.3 g/kg,相同初始硫含量 70×10^{-6} 的条件下,利用不同配比的预熔精炼渣与合成渣组成精炼渣系,研究 2 组不同渣系的脱硫效果,试验炉次 E5 与 E6,炉渣成分见表 4。

渣硫化物容量 (C_{S_2}) 是表征炉渣吸收钢液中硫能力的指标。渣硫化物容量越高,相应的渣吸收钢液中 S 的能力越强。

通过 KTH 硫化物容量模型计算 2 组渣系的硫化物容量,计算公式见式(1)^[6]:

$$RT(\ln C_{S_2}) = 58.815 77 - 118 535 - (157 705.28 X_{Al_2O_3} - 33 099.43 X_{CaO} + 9 573.07 X_{MgO} + 36 626.46 X_{MnO} + 168 872.59 X_{SiO_2}) - (\xi_{Al_2O_3-CaO}^{相互作用} + \xi_{Al_2O_3-SiO_2}^{相互作用} + \xi_{Al_2O_3-MnO}^{相互作用} + \xi_{CaO-SiO_2}^{相互作用} + \xi_{MgO-SiO_2}^{相互作用} + \xi_{MnO-SiO_2}^{相互作用} + \xi_{CaO-FeO}^{相互作用} + \xi_{MnO-FeO}^{相互作用} + \xi_{FeO-SiO_2}^{相互作用} + \xi_{Al_2O_3-CaO-MgO}^{相互作用} + \xi_{Al_2O_3-MgO-MnO}^{相互作用} + \xi_{Al_2O_3-MnO-SiO_2}^{相互作用} + \xi_{CaO-MgO-SiO_2}^{相互作用} + \xi_{CaO-MnO-SiO_2}^{相互作用} + \xi_{MgO-MnO-SiO_2}^{相互作用} + \xi_{Al_2O_3-FeO-SiO_2}^{相互作用} + \xi_{CaO-FeO-SiO_2}^{相互作用} + \xi_{MgO-FeO-SiO_2}^{相互作用} + \xi_{MnO-FeO-SiO_2}^{相互作用}) \quad (1)$$

$$\xi_{MnO-FeO}^{相互作用} + \xi_{FeO-SiO_2}^{相互作用} + \xi_{Al_2O_3-CaO-MgO}^{相互作用} + \xi_{Al_2O_3-CaO-SiO_2}^{相互作用} + \xi_{Al_2O_3-MgO-SiO_2}^{相互作用} + \xi_{Al_2O_3-MgO-MnO}^{相互作用} + \xi_{Al_2O_3-MnO-SiO_2}^{相互作用} + \xi_{CaO-MgO-SiO_2}^{相互作用} + \xi_{CaO-MnO-SiO_2}^{相互作用} + \xi_{MgO-MnO-SiO_2}^{相互作用} + \xi_{Al_2O_3-FeO-SiO_2}^{相互作用} + \xi_{CaO-FeO-SiO_2}^{相互作用} + \xi_{MgO-FeO-SiO_2}^{相互作用} + \xi_{MnO-FeO-SiO_2}^{相互作用} \quad (1)$$

式中: X_i - 渣系中氧化物 i 的摩尔分数; R - 气体常数; $\xi_{相互作用}^{i-j}$ - 渣中组元 i 对组元 j 的相互作用系数。两种精炼渣系的初始、终点成分、二元碱度和硫化物容量如表 4 所示。

由图 3(a) 可以看出,对于 E5 渣系来说,脱硫效果较好,钢液硫含量最低点较低,脱硫率较高,并且

表 4 E5 和 E6 炉次精炼渣成分、二元碱度与硫化物容量
Table 4 Ingredient, binary basicity and sulfide capacity of refining slag series at initial and end refining, E5 and E6 heat

试验炉次	精炼渣组成/%						二元碱度	C_{S_2}
	CaO	SiO ₂	MgO	Al ₂ O ₃	MnO	FeO		
E5 初始	56.2	9.0	5.8	28.4	0	0.6	6.2	0.002 21
E5 终点	26.4	0.6	25.8	45.9	0.3	0.5	44.0	0.001 21
E6 初始	51.4	8.0	7.6	31.8	0	1.2	6.4	0.001 82
E6 终点	23.3	1.0	29.2	45.1	0.3	0.5	22.8	0.001 06

表 3 精炼时各试验炉次钢液中硫、碳和酸溶铝含量的变化
Table 3 Change of sulfur, carbon and acid-soluble aluminium content in liquid of each heat during refining

试验炉次	元素	时间/min								
		0	5	10	15	20	25	30	35	40
E1	[C]/%	0.096	0.109	0.108	0.120	0.150		0.216		0.375
	[Als]/%	0.024	0.303	0.193	0.104	0.028		0.002		0.018
	[S]/10 ⁻⁶	75	34	16	14	18		42		43
E2	[C]/%	0.059	0.067	0.065	0.070	0.090		0.249		0.344
	[Als]/%	0.007	0.292	0.169	0.098	0.046		0.023		0.043
	[S]/10 ⁻⁶	83	40	23	24	39		51		45
E3	[C]/%	0.059	0.071	0.066	0.070	0.082		0.328		0.489
	[Als]/%	0.043	0.337	0.176	0.098	0.054		0.035		0.041
	[S]/10 ⁻⁶	167	29	20	41	42		51		48
E4	[C]/%	0.062	0.069	0.142	0.131	0.193		0.830		0.940
	[Als]/%	0.037	0.710	0.549	0.523	0.432		0.284		0.175
	[S]/10 ⁻⁶	154	32	23	14	18		75		79
E5	[C]/%	0.094		0.443	0.463	0.458		0.566	0.492	0.537
	[Als]/%	0.056		0.717	0.690	0.662		0.463	0.410	0.276
	[S]/10 ⁻⁶	70		11	13	11		26	29	22
E6	[C]/%	0.091		0.082	0.147	0.367		0.508	0.700	0.790
	[Als]/%	0.064		0.734	0.781	0.518		0.334	0.203	0.152
	[S]/10 ⁻⁶	67		16	20	22		29	37	47
E7	[C]/%	0.053		0.071	0.080	0.158	0.540	1.074		1.180
	[Als]/%	0.005		0.658	0.548	0.439	0.338	0.231		0.129
	[S]/10 ⁻⁶	87		23	26	32	43	35		50
E8	[C]/%	0.054	0.076	0.071	0.094		0.079		0.241	0.424
	[Als]/%	0.002	0.720	0.562	0.433		0.299		0.164	0.138
	[S]/10 ⁻⁶	183	31	21	22		36		59	67
E9	[C]/%	0.051		0.068	0.069	0.083	0.107		0.320	0.680
	[Als]/%	0.012		0.800	0.574	0.498	0.373		0.309	0.147
	[S]/10 ⁻⁶	74		13	10	10	13		19	22

后期回硫不明显。相反,对于 E6 渣系来说,其脱硫效果较差,钢液硫含量最低点较高,后期回硫较严重。这是由于渣系成分不同、碱度不同而导致渣系的硫容量不同,因此脱硫效果产生差异。对于两种精炼渣系来说,硫化物容量较大的渣系吸收钢液中硫的能力越强,从而实现更低的脱硫终点,提高脱硫效率。通过 E5 与 E6 脱硫效果的比较,优选出 E5 的渣系成分进行下步研究。

3.2 钢液初始硫含量对钢液脱硫的影响

由图 3(b) 可以看出,对于相同的精炼渣系,低的初始硫含量有利于达到较低的脱硫终点,同时钢液回硫程度越低。相反,在相同的试验条件下,高的初始硫含量其脱硫终点硫含量较高并且后期回硫程度较高。

3.3 铝加入量对钢液脱硫的影响

在优选渣系和低初始硫含量的条件下,试验设计了 3 个铝加入量水平,各炉次每千克钢铝片加入量分别为:5 g/kg (E1)、8.3 g/kg (E5) 和 10 g/kg (E9),研究铝加入量对低硫钢深脱硫效果的影响,试验结果如图 3(c) 所示。

由图 3(c) 可以看出,对于相同的初始硫含量和精炼渣系来说,铝加入量的变化对于脱硫速度影响并不显著。还可以看出,试验 E1、E5 和 E9 钢液硫含量最低值分别为 13×10^{-6} 、 11×10^{-6} 和 9.6×10^{-6} 。说明随着钢液中铝含量的增加,钢液氧势逐渐降低,有利于达到深脱硫的目的。

随着反应的进行,钢液硫含量逐渐升高,产生回硫现象。由图 3(c) 可以看出,铝加入量对于控制回

硫比较有效,10 g/kg 铝加入量可将硫含量控制在 20×10^{-6} 左右,而 5 g/kg 铝加入量硫含量将达到 40×10^{-6} 。为了说明加铝量变化对钢液氧势的影响以及钢液氧势对回硫的影响,下面对钢液氧势进行计算,在此基础上研究钢液氧势变化对回硫的作用。钢液氧势的计算过程如下。

由于钢液采用铝脱氧方式,所以钢液氧势是由铝氧平衡决定的,其关系式^[7]:

$$2[\text{Al}] + 3[\text{O}] = (\text{Al}_2\text{O}_3)_{(\text{s})}$$

$$\Delta G^0 = -1\,205\,115 + 386.714 T^{[5]} \quad (\text{J/mol})$$

根据 $[\text{Al}]-[\text{O}]$ 平衡关系可以得出式(2):

$$\ln a_{\text{O}} = \frac{1}{3} \ln a_{\text{Al}_2\text{O}_3} - \frac{2}{3} \ln f_{\text{Al}}[\text{Al}] + 15.505 - \frac{48\,317}{T} \quad (2)$$

式中: a_{Al} 、 a_{O} - 钢液中铝和氧活度; $a_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ - 渣中 Al_2O_3 的活度; f_{Al} - 钢液中铝的活度系数。 f_{Al} 可按式(3)计算出:

$$\lg f_{\text{Al}} = \sum (e'_{\text{Al}}[j] + r'_{\text{Al}}[j]^2) \quad (3)$$

式中: e'_{Al} - 一阶相互作用系数; r'_{Al} - 二阶相互作用系数。计算采用的一阶活度相互作用系数和二阶相互作用系数见表 5^[6]。

对各试验来说,钢液在精炼渣加入前,钢液温度与钢液成分见表 6。

3 组试验初始时钢液铝活度计算结果为 $a_{\text{Al}}^{\text{E1}} = 0.603$ 、 $a_{\text{Al}}^{\text{E5}} = 1.05$ 、 $a_{\text{Al}}^{\text{E9}} = 1.26$ 。

利用 FactSage 计算在 $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{MgO}-\text{FeO}-\text{Al}_2\text{O}_3-$

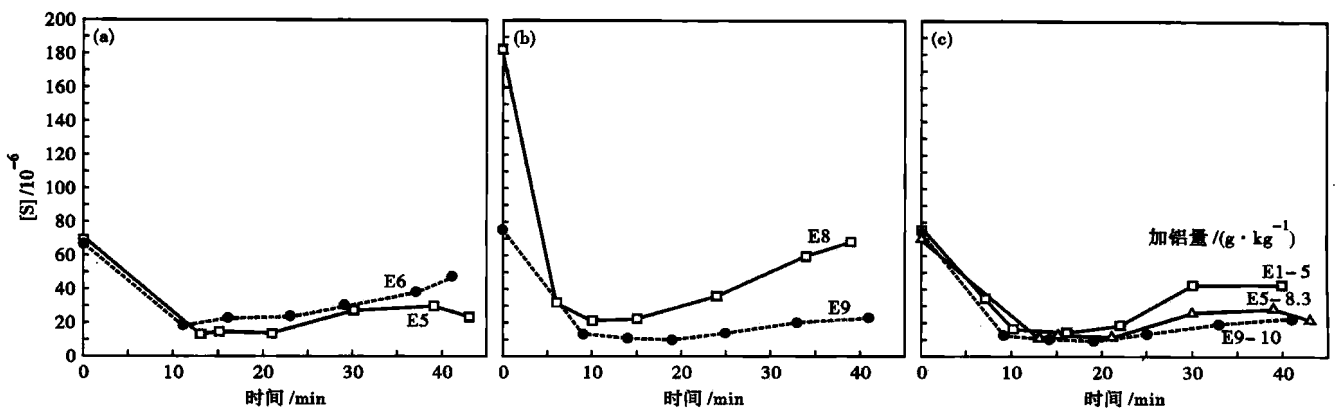


图 3 渣系组成(% : E5- 56.2CaO、9.0SiO₂、5.8MgO、28.4Al₂O₃、0.6FeO; E6- 51.4CaO、8.0SiO₂、7.6MgO、31.8Al₂O₃、1.2FeO) (a), 初始硫含量(% : E8- 0.0183, E9- 0.0074) (b) 和加铝量(c) 对精炼时钢水硫含量变化的影响

Fig. 3 Effect of ingredient of refining slag (% : E5- 56.2CaO, 9.0SiO₂, 5.8MgO, 28.4Al₂O₃, 0.6FeO; E6- 51.4CaO, 8.0SiO₂, 7.6MgO, 31.8Al₂O₃, 1.2FeO) (a), initial sulfur content in liquid (% : E8- 0.0183; E9- 0.0074) (b) and adding aluminium amount (c) on change of sulfur content in liquid during refining

表5 计算采用的元素活度相互作用系数
Table 5 Interaction coefficient of element capacity used for calculation

e_{Al}^Al	r_{Al}^Al	e_{Al}^C	r_{Al}^C	e_{Al}^{Si}	r_{Al}^{Si}	e_{Al}^{Mn}	e_{Al}^P	e_{Al}^S	e_{Al}^{Cr}
$0.11 + 63/T$	$-0.0011 + 0.17/T$	0.091	-0.004	0.056	-0.0006	0.035	0.033	0.035	0.03

表6 试验3炉次精炼渣加入前钢液化学成分与温度
Table 6 Analysis and temperature of 3 heat liquid before adding refining slag

试验炉次	化学成分/%								温度/K
	C	Si	Mn	P	S	Nb	Cr	Alt	
E1	0.09	0.20	1.20	0.01	0.0075	0.02	0.001	0.5	1809
E5	0.09	0.20	1.20	0.01	0.0070	0.02	0.001	0.8	1879
E9	0.05	0.20	1.20	0.01	0.0074	0.02	0.001	1.0	1881

表7 试验炉次 E1、E5 和 E9 过程和终点渣化学成分以及炉渣的二元碱度

Table 7 Ingredient and binary basicity of refining slag in refining process and end of E1, E5 and E9 test heat

试验炉次	精炼渣组成/%						二元碱度
	CaO	SiO ₂	MgO	FeO	Al ₂ O ₃	MnO	
E1 过程	40.7	2.9	11.3	0.4	44.4	0.3	14.0
E1 终点	31.5	5.6	22.1	0.4	39.4	1.0	5.6
E5 过程	28.7	0.4	24.0	0.7	45.9	0.3	71.8
E5 终点	26.4	0.6	25.8	0.5	45.9	0.3	44.0
E9 过程	29.1	0.5	21.9	0.3	48.0	0.2	58.2
E9 终点	26.7	0.6	26.1	0.5	45.9	0.2	44.5

MnO 初始渣系中 Al₂O₃ 活度 $a_{Al_2O_3}$, 以纯物质为标准态, 计算结果均为 $a_{Al_2O_3} = 1.1 \times 10^{-3}$, 代入铝氧平衡关系式计算氧活度得 $a_{[O]}^{E1} = 5 \times 10^{-6}$, $a_{[O]}^{E5} = 4 \times 10^{-6}$, $a_{[O]}^{E9} = 3 \times 10^{-6}$ 。

根据以上计算过程, 结合 3 组试验 (E1、E5、E9) 的过程和终点渣成分与钢液成分, 计算出过程和终点的钢液氧活度值。计算结果见图 4 (a)。从图 4 (a) 可以看出, 随着脱硫反应的进行, 钢液中氧活度不断升高, 钢液氧化性逐渐提高。

试验炉次 E1、E5 和 E9 的过程渣和终点渣化学成分如表 7 所示。

在已知 3 组试验的过程渣和终点渣成分的基础上, 利用 KTH 硫化物容量模型可以计算出 CaO-SiO₂-MgO-FeO-Al₂O₃-MnO 渣系的硫化物容量 C_{S_2} 。KTH 硫化物容量模型如式 (1) 所示, 计算得到的 6 组试验渣的硫化物容量计算结果如图 4 (b) 所示。

渣钢间的硫分配比 L_S 可根据式 (4) 进行计算出: $L_S = \frac{(S)}{[S]}$ (4)

硫分配比 L_S 与炉渣硫容量 C_{S_2} 的关系如式 (5) 所示:^[8]

$$\lg L_S = \lg C_{S_2} - \lg a_{[O]} + \lg f_s - \frac{935}{T} + 1.375 \quad (5)$$

从图 4 可以看出, 试验过程中保证初始渣量不变的情况下, 随着脱硫反应的进行, 钢液中氧活度不断升高, 钢液氧势逐渐增大, 而渣硫化物容量不断减小, 渣脱硫能力逐渐减弱, 这是由于随着脱硫反应的发生, 渣中脱硫组元含量不断降低引起的。

结合 (5) 式中 L_S 和 C_{S_2} 的关系可以看出, 在钢液脱硫过程中, 随着氧活度 $a_{[O]}$ 升高, 硫化物容量 C_{S_2} 降低, L_S 逐渐减小, 造成钢液回硫。因此, 钢液回硫是由渣 C_{S_2} 的降低和钢液 $a_{[O]}$ 的升高引起的。由图 4 可以看出, 当钢液 $a_{[O]}$ 超过 10×10^{-6} , 渣硫化物容量低于 16×10^{-4} 以下时, 钢液发生回硫。

3.4 铝加入量的优化性试验

在上述 3 种不同铝加入量 5、8.3 和 10 g/kg_钢 的基础上进一步研究合理的铝加入量范围。对于上述加铝量来说, 均有一定程度的过量, 渣中 SiO₂ 被过量的 Al 还原, 导致渣中 SiO₂ 含量减少, 而 Al₂O₃ 含量升高, 渣系成分偏离初始成分较大。在低初始硫含量和 20% 预熔精炼渣加合成渣的渣系条件下, 进一步减小加铝量, 设计了加铝量为 1 和 3 g/kg_钢 的脱硫试验, 结果如图 5 (a) 所示。

由图 5 (a) 可以看出, 加铝量在 3 g/kg_钢 时脱硫效果仍然很明显, 而当加铝量在 1 g/kg_钢 时脱硫效

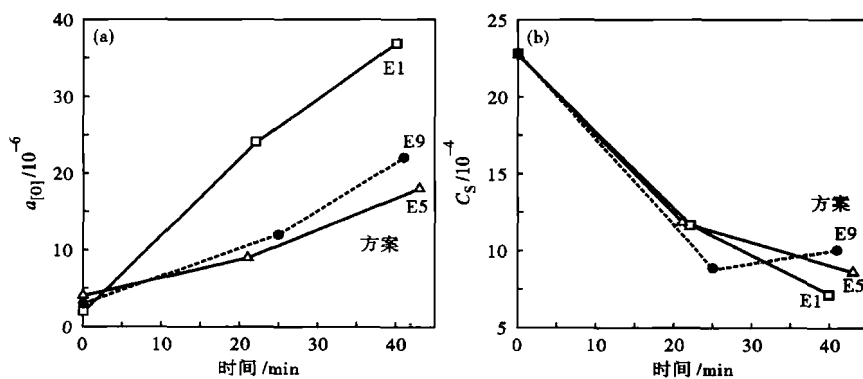


图4 脱硫过程中钢液氧活度(a)和渣硫化物容量(b)的变化
Fig. 4 Change of oxygen activity in liquid (a) and sulfide capacity in slag (b) during desulphurization process

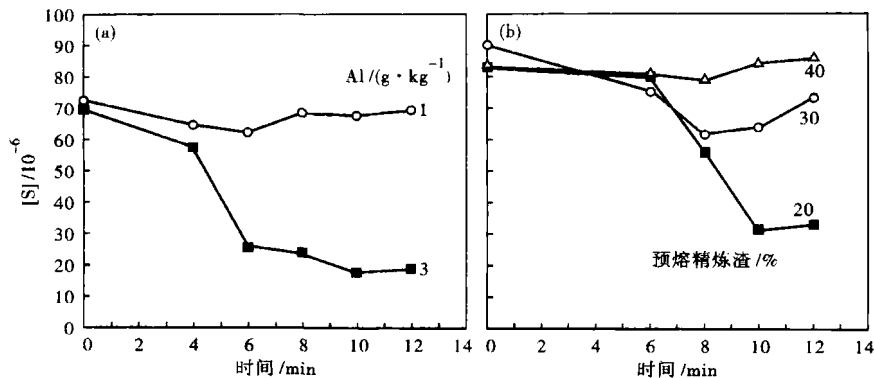


图 5 精炼时加 Al 量(a)和预熔精炼渣加入比例(b)对钢液硫含量的影响

Fig. 5 Effect of Al addition (a) and pre-melted refining slag adding ratio (b) on sulfur content in liquid during refining

表 8 3 组预熔精炼渣配比试验的初始、终点渣化学成分以及炉渣的二元碱度

Table 8 Initial and end ingredient and binary basicity of refining slag with three pre-melted slag adding ratio

预熔精炼渣配比	炉渣成分/%						二元碱度
	CaO	SiO ₂	MgO	Al ₂ O ₃	MnO	FeO	
20% 初始	56.2	9.0	5.8	28.4	0	0.6	6.2
20% 终点	39.2	4.8	25.6	29.2	0.4	0.8	8.2
30% 初始	53.8	8.6	6.7	30.0	0	0.9	6.3
30% 终点	40.6	10.6	21.0	26.3	0.8	0.7	3.8
40% 初始	51.4	8.0	7.6	31.8	0	1.2	6.4
40% 终点	44.6	11.8	14.9	25.7	1.4	1.6	3.8

果由于加铝量太少钢液氧势较高而钢液硫含量基本保持不变。在 3 g/kg_钢 铝加入量、钢液低初始硫含量的基础上,设计了 20%、30%、40% 三种配比的高镁铝酸钙型预熔精炼渣配加合成渣,进行了脱硫试验研究,试验结果如图 5(b) 所示。

由图 5(b) 可以看出,铝加入量 3 g/kg_钢 时,钢液硫含量在 10 min 时就可下降到最低值,另外可以得到 20% 高镁铝酸钙型预熔精炼渣配加合成渣的脱硫效果最好,与前面的试验结果一致,进一步验证了在当前铝加入量 3 g/kg_钢 的条件下,前面得到的试验规律和结论依然是成立的。表 8 为上述 3 组不同预熔精炼渣配比试验的终点渣系成分。

从表 8 可以看出,在 Al 加入量为 3 g/kg_钢 时,渣系终点成分较初始含量变化偏离不大,和现场渣系变化基本相同,同时仍具有较好的脱硫效果,所以在当前试验条件下 3 g/kg_钢 为最合适的 Al 加入量。

4 结论

(1) 感应炉深脱硫试验中钢液硫含量在 10 min 时迅速下降并达到最低值,而后由于镁碳砖的冲刷和侵蚀钢液中碳含量呈不断升高的趋势;钢液中铝

含量因为试验过程中参与脱氧反应而不断降低,钢液氧势逐渐升高;渣系硫化物容量减小,导致硫分配比降低,当钢液 a_{O} 超过 10×10^{-6} ,渣硫化物容量低于 16×10^{-4} 以下时,钢液发生回硫。

(2) 对于相同的加铝量和初始硫含量,渣系硫化物容量越大,钢液硫含量最低点也越低,回硫现象也越不明显。相同的加铝量和精炼渣系,初始硫含量越低,钢液硫含量最低点越低,回硫也越不明显。相同的初始硫含量和精炼渣系,铝加入量越大,钢液硫含量

最低点越低,同时,铝加入量越大,钢液后期发生回硫现象越不明显。

(3) 20% 高镁铝酸钙型预熔精炼渣配加 80% 合成渣脱硫效果更好,同时兼具覆盖钢液保护炉衬的作用。精炼渣系成分(%) 控制在 50 ~ 56CaO、5 ~ 7MgO、28 ~ 32Al₂O₃、~8 SiO₂。最佳加 Al 量为 3 g/kg_钢。

参考文献

- [1] 李广山,陈俊峰,李文献,等. 多功能预熔精炼渣的研制和应用[J]. 特殊钢, 2004, 25(2): 47-49.
- [2] 温良英,陈登福,白晨光,等. 钢包炉(LF)预熔精炼渣的研究[J]. 特殊钢, 2003, 24(2): 13-16.
- [3] 李宗强,薛正良,张海峰,等. CaF₂ 对铝酸钙预熔精炼渣系预熔特性和脱硫的影响[J]. 中国冶金, 2007, 17(1): 46-49.
- [4] 曹余良,袁守谦,吕然超,等. 铝酸钙预熔精炼渣脱硫实验[J]. 钢铁钒钛, 2009, 30(2): 50-54.
- [5] Paulo C E, Remy J, Christoph W, et al. Novel Fluxing Agent for Slags in Secondary Steel Ladles to Improve Refractory Life Time and Steel Quality[J]. Technol Metal Mater Miner, 2011, 8(4): 285-290.
- [6] Nzotta M M, Sichen D, Seetharaman S. A Study of the Sulfide Capacities of Iron-oxide Containing Slags[J]. Metallurgical and Materials Transactions B, 1999, 30B(5): 909-920.
- [7] Andersson M A T, Jönsson P G, Nzotta M M. Application of the Sulfide Capacity Concept on High-basicity Ladle Slags Used in Bearing-steel Production[J]. ISIJ International, 1999, 39(11): 1140-1149.
- [8] Shi C B, Yang X M, Jiao J S, et al. A Sulfide Capacity Prediction Model of CaO-SiO₂-MgO-Al₂O₃ Ironmaking Slags Based on the Ion and Molecule Coexistence Theory[J]. ISIJ International, 2010, 50(10): 1362-1372.

朱子江(1987-),男,硕士研究生,2010年昆明理工大学本科毕业,预熔渣改质及其深脱硫研究。

收稿日期:2013-01-17