

组分和粒度对高碱度精炼渣半球熔点和熔化速率的影响

董方 邓浩华 邴俊懋

(内蒙古科技大学材料与冶金学院, 包头 014010)

摘要 使用 CQKJ-III 矿渣熔化温度测定仪和 MTLQ-RD-1300 半球熔点熔速综合测定系统, 通过正交实验研究碱度、BaO (6% ~ 14%)、CaF₂ (0 ~ 10%) 和 Al₂O₃ (18% ~ 28%) 对基础精炼渣系 CaO-SiO₂-Al₂O₃-MgO-CaF₂ 半球熔点 (熔化温度) 和熔化速率的影响。结果表明, 对高碱度精炼渣熔点的影响因素为 CaF₂、BaO、Al₂O₃、碱度 (*R*) 依次减弱; 对熔速的影响因素为碱度 (*R*)、Al₂O₃、CaF₂、BaO 依次减弱, 提高精炼渣碱度同时添加适量的 Al₂O₃ 可以降低精炼渣的熔点和提高熔速, BaO、CaF₂ 的加入也能不同程度的降低精炼渣的熔点, 提高精炼渣的熔速; 当碱度为 4 ~ 5, BaO 10% ~ 14%, Al₂O₃ 23% ~ 28%, CaF₂ 5% ~ 10% 时, 精炼渣的熔点比较低 (约 1 340 °C), 熔速比较大 (熔化时间 < 50 s); 减小高碱度精炼渣的粒度可以降低熔渣的熔点和提高熔化速率。

关键词 CaO-SiO₂-Al₂O₃-MgO-CaF₂ 基精炼渣 BaO 组分 粒度 熔点 熔化速率

Effect of Ingredient and Particle Size on Semispherical Melting-Point and Melting Rate of High Basicity Refining Slag

Dong Fang, Deng Haohua and Qie Junmao

(School of Material and Metallurgy, Inner Mongolia University of Science and Technology, Baotou 014010)

Abstract The effect of basicity, BaO (6% ~ 14%), CaF₂ (0 ~ 10%) and Al₂O₃ (18% ~ 28%) on semispherical melting-point and melting rate of basic refining slag series CaO-SiO₂-Al₂O₃-MgO-CaF₂ has been studied with CQKJ-III mineral slag melting temperature measure device and MTLQ-RD-1300 semispherical melting point (melting temperature) and melting rate comprehensive measuring system and by orthogonal examination. Results show that the influence factors on melting point of high basicity refining slag are CaF₂, BaO, Al₂O₃ and basicity *R* and weaken sequentially, and the sequence of influence factors on melting rate are basicity *R*, Al₂O₃, CaF₂ and BaO; it is available by increasing refining slag basicity and adding suitable Al₂O₃ to decrease melting point of refining slag and increase melting rate, while the refining slag melting point decreases and its melting rate increases in varying degree by adding BaO and CaF₂; with basicity 4 ~ 5, 10% ~ 14% BaO, 23% ~ 28% Al₂O₃ and 5% ~ 10% CaF₂, the refining slag has lower melting point (about 1 340 °C) and larger melting rate (melting time < 50 s); with reducing the size of high basicity refining slag particles the melting point of slag decreases and the melting rate increases.

Material Index CaO-SiO₂-Al₂O₃-MgO-CaF₂ Base Refining Slag, BaO, Ingredient, Size, Melting Point, Melting Rate

随着连铸技术发展和对钢的质量以及性能要求的不断提高, 炉外精炼越来越受到重视, 合成精炼渣技术可以更高效率地完成脱硫、脱氧、去夹杂的任务, 同时还可以减轻炉衬受到钢液及其他杂质的侵蚀, 提高传热效率, 隔绝空气防止钢液吸气和二次氧化。合成渣的冶金效果与理化性能有直接的关系。实验通过对高精炼渣的熔化温度以及流动速度的测定, 研究了精炼渣的组分和粒度对其熔化温度以及熔化速率的影响, 以确定何种比例成分的精炼渣具有良好的熔化特性, 从而提高高碱度精炼渣的精炼效果。

1 实验设备和方案

利用 CQKJ-III 矿渣熔化温度特性测定仪和 MTLQ-RD-1300 半球熔点熔速综合测定系统测定实验渣的熔化温度和熔化速率。

实验采用的基础渣系为 CaO-SiO₂-Al₂O₃-MgO-CaF₂, 并在精炼渣中配加适量的 BaO, 所用原料均为化学纯试剂, 各组分的质量百分数控制范围如下: BaO (试验中用 BaCO₃ 替代 BaO) 6% ~ 14%; Al₂O₃ 18% ~ 28%; CaF₂ 0 ~ 10%; MgO 为 7%; 精炼渣的碱度 (二元碱度 CaO% / SiO₂%) 控制在 3 ~ 5。

采用正交实验对精炼渣进行研究, 实验因素为碱度、BaO、Al₂O₃、CaF₂ 含量, 每个因素取 3 个水平, 采用 L₉(3)⁴ 正交设计方案, 因素水平见表 1, 通过正交实验进行渣系配比, 正交实验见表 2, 用化学纯试剂按照表 2 配置实验用精炼渣。

利用 COKJ-III 矿渣熔化温度特性测定仪以及 MTLQ-RD-1300 半球熔点熔速综合测定系统采用半球法对表 2 中的 9 组精炼渣进行熔化温度和熔化速率的测定。

表 1 正交实验因素水平表
Table 1 Orthogonal test factor and level table

水平	组成/%			碱度 (R)
	BaO	CaF ₂	Al ₂ O ₃	
1	6	0	18	3
2	10	5	23	4
3	14	10	28	5

表 2 各方案渣系组成与碱度 R

Table 2 Ingredient and basicity R of each scheme refining slag

实验号	组成/%						碱度 (R)
	CaO	SiO ₂	BaO	CaF ₂	Al ₂ O ₃	MgO	
1	51.75	17.25	6	0	18	7	3
2	42.25	13.75	10	5	23	7	3
3	30.75	10.25	14	10	28	7	3
4	43.20	10.80	6	5	28	7	4
5	44.00	11.00	10	10	18	7	4
6	44.80	11.20	14	0	23	7	4
7	45.00	9.00	6	10	23	7	5
8	45.83	9.17	10	0	28	7	5
9	46.77	9.33	14	5	18	7	5

2 实验结果

2.1 组分不同的精炼渣熔点和熔速的测定

为了减少实验误差对每个渣样进行 3 次测定,取平均值,测试结果见表 3。

2.2 不同粒度的精炼渣熔点和熔速的测定

不同粒度的精炼渣半球温度、流动温度和熔化速率的测量结果如表 4。

表 3 各方案渣系正交实验结果与分析

Table 3 Examination and analysis of orthogonal test of each scheme refining slag

实验号	碱度 (R)	组成/%			软化温度/℃	半球温度/℃	流动温度/℃	熔速/s
		BaO	CaF ₂	Al ₂ O ₃				
1	3	6	0	18	1 355	1 378	1 453	252
2	3	10	5	23	1 325	1 330	1 400	230
3	3	14	10	28	1 330	1 335	1 354	88
4	4	6	5	28	1 328	1 331	1 336	16
5	4	10	10	18	1 330	1 340	1 345	17
6	4	14	0	23	1 338	1 342	1 350	33
7	5	6	10	23	1 350	1 354	1 357	15
8	5	10	0	28	1 330	1 332	1 337	16
9	5	14	5	18	1 328	1 330	1 352	43
k1	1 347.7	1 354.3	1 350.7	1 349.3				
K I	190	94.3	100.3	104				
k2	1 337.7	1 334.0	1 330.3	1 342.0				
K II	22	87.7	96.3	92.7				
k3	1 338.7	1 335.7	1 343.0	1 332.0				
K III	24.7	54.7	40	40				
极差 N1	10.0	20.3	20.4	16.7				
极差 n1	168.0	39.7	60.3	64.0				
主次顺序	熔点影响的主次因素: CaF ₂ > BaO > Al ₂ O ₃ > R 熔速影响的主次因素: R > Al ₂ O ₃ > CaF ₂ > BaO							

注: k1、k2、k3-选取因素取 3 个水平时所得熔化温度的算数平均值; K I、K II、K III-选取因素取 3 个水平时所得熔化速度的算数平均值。

表 4 粒度对精炼渣熔点和熔化速率的影响,方案 8 号精炼渣
Table 4 Effect of size on melting point and melting rate of refining slag, scheme 8 refining slag

粒度规格/目	软化温度/℃	半球温度/℃	流动温度/℃	熔速/s
325	1 290	1 296	1 304	47
200	1 290	1 298	1 317	62
100	1 293	1 299	1 324	75
60	1 324	1 347	1 366	120

3 实验结果的分析

3.1 组分不同的精炼渣熔点和熔速的分析

对 9 组不同组分的精炼渣测试的结果进行正交实验分析,直观分析结果见表 3。

要确定精炼渣各个组分对熔点影响的主次顺序,首先要计算各因素实验指标的极差。一般来说,各列的极差是不相等的,这说明各因素的水平改变对实验结果的影响是不相同的,极差越大,说明该列因素在实验范围内的变化会导致实验指标在数值上有更大的变化,所以极差越大的那一列,就是对实验结果影响最大的因素,也就是最主要因素^[1]。

根据正交实验得出的分析结果可知:

对精炼渣的熔点影响最大的是 CaF₂ 的含量,其次是 BaO 含量,然后 Al₂O₃ 含量,最后是碱度。

对精炼渣的熔速影响最大的是碱度,其次是 Al₂O₃ 含量,然后是 CaF₂ 含量,最后是 BaO 含量。

3.1.1 碱度 R 对熔点和熔速的影响

由表 3 可知,熔渣中碱度 (R) 因素的各水平所对应的熔点和熔速均值的走势如图 1(a) 所示。

由图 1(a) 精炼渣熔点折线图可知,随着碱度的增加,精炼渣的熔化温度与熔速都是先下降然后再缓慢上升,由于 1[#]渣样中 CaO 和 SiO₂ 的含量都很高达到了 51.75% 和 17.25%,熔渣中 CaO 和 SiO₂ 的含量过高引起熔点的升高^[24]使熔点达到了 1 378 ℃,从 2[#]渣开始,随着碱度的增加,精炼渣中 CaO 的相对含量增加,氧化硅的相对含量逐渐减少,氧化钙含量与氧化铝含量的比值变大,这样精炼渣中的部分 CaO 与渣中的 Al₂O₃ 容易形成 5CaO·3Al₂O₃、12CaO·7Al₂O₃ 等一些低熔点的化合物^[5],再者就是在熔渣碱度从 3 增加到 4 的过程中,

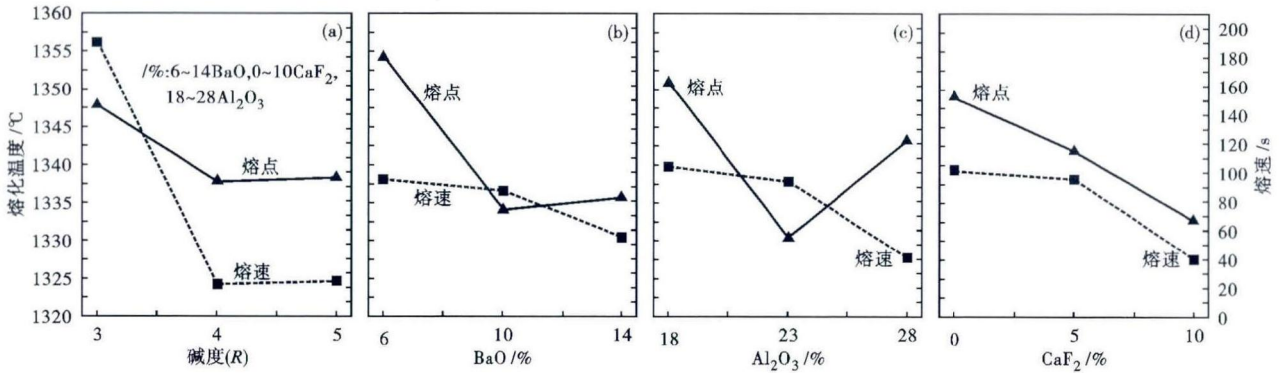


图1 碱度 R (a), BaO(b), Al_2O_3 (c)和 CaF_2 (d)对高碱度精炼渣熔点和熔化速率的影响

Fig. 1 Effect of basicity R (a), BaO (b), Al_2O_3 (c) and CaF_2 (d) on melting point and melting rate of high basicity refining slag

熔渣中 SiO_2 的相对含量急剧减少,熔渣中不容易产生一些高熔点的物质,从而使精炼渣的熔点降低^[3],当精炼渣的碱度从4增加到5的过程中,渣中CaO的相对含量继续增加, SiO_2 减少的量跟碱度从3增加到4的过程中相比较变小,由此,CaO的含量是影响精炼渣熔点的主要因素,随着CaO含量的增加,CaO与 SiO_2 反应生产高熔点的硅酸盐类以及含CaO的共晶体含量也相对增加,另一方面CaO含量的增加会引起熔渣黏度的增加,导致熔渣的流动性变差,渣中的固相物质增多,熔点升高^[6]。

由图1(a)精炼渣熔速折线图可知,随着渣的碱度增加,渣中的低熔点化合物越来越多,并且随着CaO的增加,渣中的 O^{2-} 增加,促使复杂的硅氧离子裂解为简单的硅氧离子,再者就是随着碱度的增加,渣中的 SiO_2 含量逐渐的减少,使形成的硅氧络离子数量减少,降低炉渣的黏度,这两者的共同作用使炉渣的熔化速率增加,当精炼渣的碱度继续增加,产生简单的硅氧离子越来越多,从而为 Al_2O_3 提供更多的 O^{2-} ,这样就使 Al_2O_3 发生聚合反应使 Al_2O_3 变成了 AlO^{2-} ,使铝氧离子更复杂,从而令炉渣的黏度增加,熔速稍有减慢。因此,控制精炼渣的碱度在4~5。

3.1.2 BaO含量对熔点和熔速的影响

同理,熔渣中BaO因素的各水平所对应的熔点和熔速均值的走势如图1(b)所示。

从图1(b)可知:(1)随着BaO含量的增加,精炼渣的熔点逐渐降低,然后熔化温度慢慢的稍有回升,这是由于CaO的熔点为 $2580\text{ }^\circ\text{C}$ ^[4],而BaO的熔点只有 $1920\text{ }^\circ\text{C}$,CaO与渣中的 SiO_2 和 Al_2O_3 发生反应生成高熔点的化合物,而Ba比Ca活泼,随着BaO含量的增加,BaO取代CaO与渣中的 SiO_2 和 Al_2O_3 反应生成熔点更低的化合物,例如 $2BaO \cdot$

SiO_2 ,再者就是随着BaO含量的增加,各种离子的活动性显著增大,可以更加容易的自由移动,Ba远远比Ca活泼,而且 Ba^{2+} 的静电势与 SiO_4^{4-} 的静电势相近,因此 Ba^{2+} 更容易与 SiO_4^{4-} 结合,阻止了 Ca^{2+} 与 SiO_4^{4-} 的结合形成高熔点的化合物,从而使精炼渣的熔点降低^[6-8]。

(2)随着BaO含量的增加,精炼渣的熔化时间变短,熔速加快,这是由于Ba与Ca属于同一主族元素,化学性质相似,但是Ba远比Ca活泼,使得含钡的化合物可以迅速与熔渣中的其他化合物发生聚合反应,缩短反应时间,另一方面就是BaO在熔渣中可以起到降低熔渣黏度的作用^[6],为精炼渣的熔化提供了更好的动力学条件,使精炼渣的黏度和熔化时间显著降低,熔速加快。因此,控制精炼渣中BaO的含量在10%~14%。

3.1.3 Al_2O_3 含量对熔点和熔速的影响

由图1(c)可知:(1)随着 Al_2O_3 含量的增加,精炼渣的熔点逐渐降低,这是由于随着 Al_2O_3 的增加,精炼渣的碱度在3~5,CaO的含量基本上在40%~50%, Al_2O_3 就容易与CaO结合生成 $5CaO \cdot 3Al_2O_3$ 、 $12CaO \cdot 7Al_2O_3$ 等一些低熔点的化合物^[5],使精炼渣的熔点显著降低;随着 Al_2O_3 不断增加, Al_2O_3 的熔点就较高,再加上部分 Al_2O_3 会跟渣中的 SiO_2 和MgO反应生成 $3Al_2O_3 \cdot SiO_2$ 、镁铝尖晶石、镁橄榄石等高熔点化合物,因此精炼渣的熔点会稍有升高。

(2)随着 Al_2O_3 的增加,精炼渣的熔化时间逐渐减少,熔速增加,这是由于过多的 Al_2O_3 易与渣中的CaO反应结合成低熔点、低黏度的化合物,熔渣的黏度降低,熔渣熔化的动力学条件得到改善,加快了熔渣内部化学反应,使熔渣的熔化速度显著增加,熔化时间变短^[6]。因此,控制精炼渣中 Al_2O_3 的含量在

23% ~ 28%。

3.1.4 CaF₂ 对熔点和熔速的影响

由图 1(d)可知,随着 CaF₂ 加入量的增加,精炼渣的熔点和熔速显著增加,这是由于 CaF₂ 自身的熔点很低(在 930 °C 左右),在精炼渣熔化的过程中,与 CaO 直接作用形成熔点为 1360 °C 的共晶体,直接使 CaO 熔化。CaF₂ 能显著降低 2CaO·SiO₂ 的熔点, CaF₂ 在熔渣中形成的 F⁻ 能切断硅酸盐的链状结构,使一些熔点高的化合物转化为一些熔点比较低的化合物^[9],使得精炼渣在高碱度下有较低的熔化温度。CaF₂ 在冶金工艺中主要是一种助溶剂,它能显著的降低熔渣的黏度,有利于传质使熔渣中的化学反应更迅速,因此说 CaF₂ 含量增加可以明显降低精炼渣的熔化时间,提高熔化速率。因此,控制精炼渣中 CaF₂ 的含量在 5% ~ 10%。

3.2 粒度不同的精炼渣对熔点和熔速的影响

从图 2 可知,随着精炼渣粒度的增加,精炼渣的熔点和熔化时间显著提高,熔化速率减慢,这是由于随着粒度的增加,反应物的比表面积减少,会导致粒

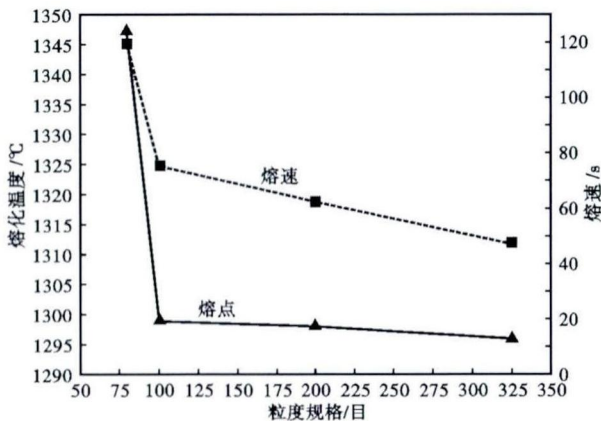


图 2 精炼渣粒度对熔点熔速的影响,方案 8 精炼渣

Fig. 2 Effect of refining slag size on melting point and melting rate, scheme 8 refining slag

参考文献

- [1] 邱铁兵. 实验设计与数据处理[M]. 合肥:中国科学技术大学出版社,2008:77-90.
- [2] 于学斌,时启龙,翟荣灿,等. Ba₂O₃ 对 CaO-Al₂O₃-SiO₂-MgO-CaF₂ 五元精炼渣系熔化特性的影响[J]. 特殊钢,2006,27(4):5-7.
- [3] 徐冉,宋波,何为,等. 钢渣熔化温度理论研究[C]. 马鞍山:2010年全国冶金物理化学学术会议专辑(上册),2010,28:106-111.
- [4] 王世俊,窦雨晨,彭军,等. 低氟 LF 精炼渣熔化特性的研究[C]. 包头:第 13 届(2009)冶金反应工程学会会议论文集,2009:34-38.
- [5] 黄希祐. 钢铁冶金原理[M]. 北京:冶金工业出版社,2002:155-160.
- [6] 李桂荣,祝贞学,戴起勋,等. BaO 和 Li₂O 对 CaO 基脱硫精炼渣熔点和黏度的影响[J]. 特殊钢,2005,26(4):16-18.
- [7] 王忠英. BaO 渣系对高铬钢液同时脱磷脱硫的研究[J]. 炼钢,1997(2):36-39.
- [8] Li Guirong. Effect of Strong Basic Oxide (Li₂O Na₂O K₂O and BaO) on Property of CaO-Based Flux[J]. Journal of Iron and Steel Research,2003(10):6-9.
- [9] 周宏,吴晓春,崔隼. 硫在 CaO-Al₂O₃ 系熔渣与钢液间的分配率[J]. 钢铁,1995,30(6):15-17.
- [10] 赵沛. 炉外精炼及铁水预处理实用技术手册[M]. 北京:冶金工业出版社,2004:42-57.

度大的物质在反应过程中彼此间接触不好,传质传热不好,大颗粒的渣粒在反应的时候表面容易形成疏松的生成物,从而延缓颗粒内部的反应物参加化学反应,使一些低熔点的化合物难以生成,导致精炼渣需要吸收更多的热量,来加快精炼渣内部的分散速度,使颗粒内部的反应物参与反应,这样就会导致精炼渣的熔化温度升高。

由于精炼渣粒度的增加,精炼渣内部的传质传热不好,大颗粒的渣粒在反应过程中,表面容易形成一些疏松的生成物使反应不均匀,某些熔点高的化合物不能与其他的物质进行反应,从而导致低熔点的化合物难以生成,使精炼渣的黏度增加^[10],反应时间增加,反应速度降低。

4 结论

(1)对高碱度精炼渣熔点的影响因素为 CaF₂、BaO、Al₂O₃、碱度(R)依次减弱;对熔速的影响因素为碱度(R)、Al₂O₃、CaF₂、BaO 依次减弱。

(2)精炼渣的熔点和熔化速率随着精炼渣碱度的增加而降低,精炼渣中 CaO 和 SiO₂ 含量过高会引起熔点的显著增加,熔速显著降低;在精炼渣熔点过高的条件下,可以增加 Al₂O₃ 的含量来降低精炼渣的熔点;BaO 和 CaF₂ 可以显著降低精炼渣的熔点,增大熔化速率,但是 BaO 的成本高,CaF₂ 对环境有污染而且会一定程度上侵蚀炉衬,考虑到这些因素 BaO 和 CaF₂ 应酌情添加。

(3)当碱度为 4 ~ 5, BaO 含量 10% ~ 14%, Al₂O₃ 23% ~ 28%, CaF₂ 5% ~ 10% 时,精炼渣的熔点较低(约 1340 °C),熔速较大(< 50 s)。

(4)在保证精炼渣脱硫效果的前提下,减小精炼渣的粒度可以降低熔渣的熔点,减少熔化时间,提高熔速。

董方(1964-),男,教授,硕士生导师,1987年东北大学毕业,钢铁冶金研究。

收稿日期:2013-09-22