

组分对 100 t LF 高碱度精炼渣粘度和 TC80 钢脱硫的影响

赵青松^{1,2} 仇圣桃² 赖朝彬¹ 张明博² 王晓晶³

(1 江西理工大学冶金与化学工程学院, 赣州 341000; 2 钢铁研究总院连铸技术国家工程研究中心, 北京 100081;
3 天津钢铁集团有限公司炼钢二厂, 天津 300301)

摘要 试验研究了组分对碱度 3~5 的 LF 精炼渣(/% : 37.5~54.8CaO, 9.8~18.2SiO₂, 20~30Al₂O₃, 4~10MgO, 3~10CaF₂) 粘度的影响。结果表明, CaF₂ 和 Al₂O₃ 对渣粘度影响较大, 碱度和 MgO 对粘度影响较小。随着 CaF₂ 含量的增加, 渣粘度先降低后增加; 随着 Al₂O₃ 含量的增加, 渣粘度逐渐降低。渣中 Al₂O₃ 含量为 20%, CaF₂ ≥ 6% 或渣中 Al₂O₃ 含量为 25%, CaF₂ ≥ 3% 时, 1500 °C 渣的粘度值低于 0.5 Pa·s。试验得出粘度较优组分为 4~5R, 25%~30% Al₂O₃, 6%~10% MgO, 3%~6% CaF₂。100 t LF 精炼 TC80 钢生产试验表明优化后精炼渣将钢水中的硫由 0.020% 脱至 0.005% 以下, 脱硫率从优化前的 72% 提高至 84%, LF 精炼终点平均 T[O] 为 14 × 10⁻⁶。

关键词 LF 精炼渣 粘度 正交试验 组分 脱硫 脱氧

Effect of Ingredient on Viscosity of 100 t LF High Basicity Refining Slag and Desulphurization of steel TC80

Zhao Qingsong^{1,2}, Qiu Shengtao², Lai Chaobin¹, Zhang Mingbo² and Wang Xiaojing³

(1 School of Metallurgical and Chemical Engineering, Jiangxi University of Science and Technology, Ganzhou 341000;
2 National Engineering and Research Center of Continuous Casting Technology, Center Iron and Steel Research Institute, Beijing 100081; 3 The Second Steelmaking Plant, Tianjin Iron and Steel Co Ltd, Tianjin 300301)

Abstract The effect of ingredient of LF refining slag (/% : 37.5~54.8CaO, 9.8~18.2SiO₂, 20~30Al₂O₃, 4~10MgO, 3~10CaF₂) with basicity 3~5 on viscosity has been tested and studied. Results show that the effect of CaF₂ and Al₂O₃ on viscosity of refining slag is great and the effect of basicity and MgO on viscosity of refining slag is rather minor. With increasing CaF₂ the viscosity of refining slag decreases first and then increases, with increasing Al₂O₃ content in slag the viscosity of slag gradually decreases; with Al₂O₃ content in slag being 20% and CaF₂ ≥ 6% or Al₂O₃ content being 25% and CaF₂ ≥ 3%, the viscosity value of slag at 1500 °C is less than 0.5 Pa·s; and it is obtained by test that better basicity R and ingredient of refining slag for viscosity is 4~5R, 25%~30% Al₂O₃, 6%~10% MgO, 3%~6% CaF₂. The results of production pilot of 100 t LF refining steel TC80 show that after refining slag optimization the sulfur content in liquid decreases to less than 0.005% from initial 0.020%, the desulphurization ratio increases to 84% from before optimization 72%; and the average T[O] at end refining is 14 × 10⁻⁶.

Material Index LF Refining Slag, Viscosity, Orthogonal Experiment, Ingredient, Desulfurization, Deoxidation

电渣冶金渣系以及 CaO-MgO-SiO₂-Al₂O₃ 四元精炼渣的粘度研究工作^[1-6]较多, 但对适用于 LF 精炼的 CaO-MgO-SiO₂-Al₂O₃-CaF₂ 精炼渣的粘度研究较少。

天津钢铁集团第二炼钢厂生产的石油套管钢 37Mn5 和 TC80 中含 0.020%~0.040% Al, LF 精炼顶渣组分为 CaO-MgO-SiO₂-Al₂O₃-CaF₂ 五元渣, LF 精炼渣碱度为 3~5, Al₂O₃ 含量在 15%~30%, 波动较大。为优化天钢石油套管钢 LF 精炼渣组分, 针对高碱度 CaO-MgO-SiO₂-Al₂O₃-CaF₂ 精炼渣, 设计试验研究组分含量对粘度的影响规律, 得出粘度合适的精炼渣, 并应用于现场生产, 验证精炼渣的脱硫、脱氧效果。

1 实验室研究

1.1 实验设备和步骤

采用 RTW-10 型熔体物性综合测定仪对精炼渣粘度进行测定。高温炉为硅钼电阻炉, 炉管为刚玉管, 控温由计算机程序完成, 双铂铑热电偶测温; 钼测杆、钼测头、石墨坩埚, 其规格尺寸分别为: 钼测头 Φ15 mm × 20 mm; 钼测杆 Φ5 mm × 475 mm; 石墨坩埚 Φ_内 50 mm × Φ_外 64 mm × 150 mm。

RTW-10 型熔体物性综合测定仪采用旋转柱体法测定熔体粘度, 钢丝悬挂的内柱体在高温熔体中以慢速度旋转, 在钢丝两端由于层流性质的熔体物的内摩擦力而产生一个扭角, 当吊丝尺寸、转速一定时, 粘度只与吊丝扭角或扭矩即脉冲信号的时间差成正比, 有 $\eta = K \cdot \Delta t$ (1)

式中: η - 液体粘度/(Pa·s); K- 仪器常数(在标准液中进行标定); Δt - 吊丝扭角或脉冲信号的时间差。

精炼渣由 CaO、SiO₂、Al₂O₃、MgO、CaF₂ 纯化学

试剂配制而成,根据粘度测量需要,熔渣液面至少要达到 40 mm,所使用石墨坩埚内径为 50 mm,精炼渣密度取 3 g/cm³,计算所需渣量至少为 250 g。每组渣样用量定为 260 g,炉温升到 1 600 ℃保温 30 min 后开始粘度测量,测量过程温度以 5 ℃/min 的降温速率下降到 1 400 ℃。

1.2 试验方案

试验研究碱度 R 、 Al_2O_3 、 MgO 、 CaF_2 四个因素对精炼渣粘度的影响,正交表选四因素三水平的 $L_9(3^4)$,精炼渣的碱度的研究范围为 3 ~ 5,考虑到熔化温度的因素, Al_2O_3 的研究范围为 20% ~ 30%,考虑到精炼渣的实际情况,确定 $MgO \leq 10\%$, $CaF_2 \leq 10\%$,试验因素和各水平值见表 1,精炼渣组分设计见表 2。

2 试验结果与分析

2.1 试验结果

由图 1 可知,精炼渣的粘度随温度的降低逐渐增加,不同组分精炼渣的粘度在温度高于 1 550 ℃时相差不大,温度低于 1 550 ℃后,不同组分精炼渣的粘度增加速率有所不同,1 号渣粘度增加速率最快。由此可知,随着渣中 Al_2O_3 、 CaF_2 含量的增加,精炼渣的粘度逐渐减小。并且除了 1 号渣外,其余渣在 1 500 ℃的粘度值都小于 1 Pa·s。

(1)极差分析。本研究以 1 500 ℃的粘度值为指标对粘度正交实验结果进行极差分析,结果见表 3。由于粘度测量过程每个温度点粘度取值数为 3 ~ 5

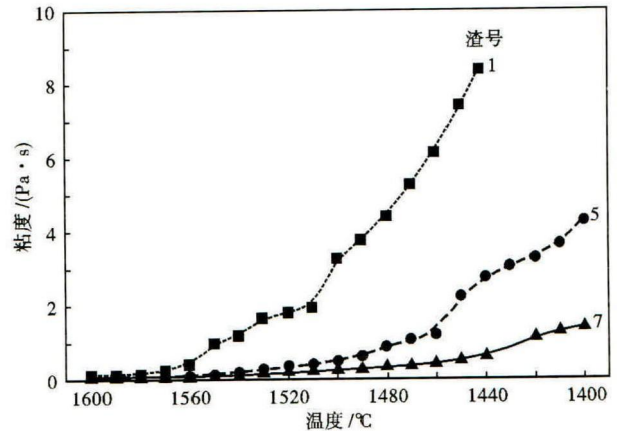


图 1 1,5,7 号高碱度 LF 精炼渣的粘度曲线

Fig.1 Curves of viscosity of No1, 5 and 7 LF high basicity refining slag

个,表 3 中的粘度值为几个粘度值的平均值。

表 3 中的粘度值越小越有利, y_{jk} 表示某因素第 k 水平所对应的实验指标和, \bar{y}_{jk} 为 y_{jk} 的平均值,由 \bar{y}_{jk} 可以判断 j 因素的优水平。各个因素的平均值中,碱度 A_3 、 Al_2O_3 含量 B_3 、 MgO 含量 C_3 、 CaF_2 含量 D_2 的均值最小,因此 $A_3B_3C_3D_2$ 组合为最优实验方案,在该方案下精炼渣的粘度值最小。

极差 R_j 表示 j 因素的所有均值中最大值与最小值之差,极差反映了粘度值变化的幅度,极差越大的因素对粘度的影响越大。比较表 3 中各个因素的极差值,可得出因素极差大小排列顺序,由此得出各个因素影响粘度的主次顺序为 CaF_2 、 Al_2O_3 、 R 、 MgO 。

极差分析得出在本试验研究范围, CaF_2 和

表 1 高碱度 LF 精炼渣粘度正交试验因素和水平表

Table 1 Factor and level tabulation of orthogonal experiment design for viscosity of LF high basicity refining slag

水平	因素			
	R	Al_2O_3	MgO	CaF_2
1	3	20	4	3
2	4	25	8	6
3	5	30	10	10

表 2 试验高碱度 LF 精炼渣的组分和碱度

Table 2 Ingredient and basicity of experimental LF high basicity refining slag

试验号	精炼渣组分/%					碱度 (R)
	CaO	SiO_2	Al_2O_3	MgO	CaF_2	
1	54.8	18.2	20	4	3	3
2	45.8	15.2	25	8	6	3
3	37.5	12.5	30	10	10	3
4	49.6	12.4	20	8	10	4
5	49.6	12.4	25	10	3	4
6	48.0	12.0	30	4	6	4
7	53.3	10.7	20	10	6	5
8	50.8	10.2	25	4	10	5
9	49.2	9.8	30	8	3	5

表 3 正交试验分析表

Table 3 Analysis tabulation of orthogonal experiment

试验号	因素				1 500 ℃粘度/ (Pa·s)
	碱度 (R)	Al_2O_3	MgO	CaF_2	
1	3	20	4	3	3.24
2	3	25	8	6	0.24
3	3	30	10	10	0.16
4	4	20	8	10	0.40
5	4	25	10	3	0.49
6	4	30	4	6	0.16
7	5	20	10	6	0.25
8	5	25	4	10	0.12
9	5	30	8	3	0.35
y_{j1}	3.64	3.89	3.52	4.08	
y_{j2}	1.05	0.85	0.99	0.65	
$\bar{y}_{j\beta}$	0.72	0.67	0.90	0.68	
\bar{y}_{j1}	1.21	1.30	1.17	1.36	
\bar{y}_{j2}	0.35	0.28	0.33	0.22	
$\bar{y}_{j\beta}$	0.24	0.22	0.30	0.23	
R_j	0.97	1.08	0.87	1.14	
优水平	5	30	10	6	
主次因素	CaF_2, Al_2O_3, R, MgO				
最优组合	$R=5, Al_2O_3=30\%, MgO=10\%, CaF_2=6\%$				

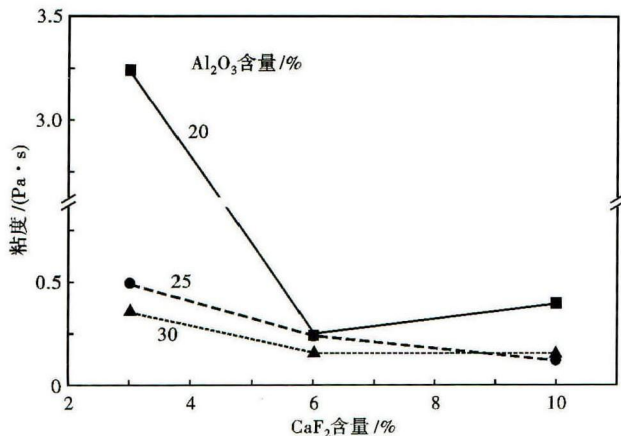


图 2 CaF_2 和 Al_2O_3 含量对高碱度 LF 精炼渣粘度的影响
Fig. 2 Effect of CaF_2 and Al_2O_3 content on viscosity of LF high basicity refining slag

Al_2O_3 含量是影响粘度的主要因素,而 MgO 和碱度对粘度的影响不明显,这一点与邓浩华^[7]得出的结论相同。 CaF_2 一方面能引进 F^- , 分解硅氧离子;另一方面能与高熔点氧化物形成低熔点共晶体,提高熔渣的过热度与均匀性,因而能显著降低渣的粘度^[8]。 Al_2O_3 能与 CaO 生成 $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 和 $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 低熔点化合物,降低渣的熔化温度,也能降低渣的粘度。

(2) CaF_2 含量对粘度的影响。由图 2 可见 $\text{CaF}_2 = 3\%$ 时,粘度最大,随着 CaF_2 含量的增加,粘度基本呈现先降低后增加的趋势, $\text{Al}_2\text{O}_3 = 25\%$ 时例外。从各精炼渣的粘度值来看, $\text{CaF}_2 = 6\%$ 时,粘度值已经较低,不需要进一步提高 CaF_2 含量。因此控制渣中 $\text{CaF}_2 \leq 6\%$ 能满足渣的粘度要求。

(3) Al_2O_3 含量对粘度的影响。渣中 Al_2O_3 是影响粘度的第二大显著因素,高碱度渣中 Al_2O_3 含量能显著降低渣的粘度^[3]。实际炼钢生产中精炼渣中 CaF_2 含量一般不超过 10%,由于 CaF_2 的负面作用,生产中希望尽可能的降低渣中 CaF_2 含量,这就必须通过调整 Al_2O_3 含量来达到目的。由图 2 可见当 $\text{CaF}_2 = 3\%$ 时, Al_2O_3 含量从 20% 增加到 30%,粘度急剧下降。当 $\text{CaF}_2 = 6\%$ 时, Al_2O_3 含量从 20% 增加到 30%,粘度呈下降趋势,但降低幅度不大。当 $\text{CaF}_2 = 10\%$ 时, Al_2O_3 含量从 20% 增加到 30%,粘度先降低后增加。

(4) CaF_2 和 Al_2O_3 的交互作用。当 $\text{CaF}_2 = 3\%$, $\text{Al}_2\text{O}_3 = 20\%$ 时,渣的粘度值较大;当 $\text{CaF}_2 \geq 6\%$, $\text{Al}_2\text{O}_3 = 20\% \sim 30\%$ 时,渣的粘度值较小;当 $\text{CaF}_2 = 3\%$, $\text{Al}_2\text{O}_3 \geq 25\%$ 时,渣的粘度较小。

(5) 最优组分讨论。正交试验得出精炼渣粘度

最优组分为: $R = 5$, $\text{Al}_2\text{O}_3 = 30\%$, $\text{MgO} = 10\%$, $\text{CaF}_2 = 6\%$, 结合 3 号渣和 9 号渣的粘度预测最优组分的粘度在 $0.16 \sim 0.35 \text{ Pa} \cdot \text{s}$, 但精炼渣的粘度值也不是越低越好,从试验结果来看,除了 1 号渣的粘度过高,3、6 和 8 号渣粘度过低外,其余渣 1500°C 的粘度值在 $0.2 \sim 0.5$, 粘度值比较合适。

LF 精炼调查不仅要考虑渣的流动性,而且要考虑渣的脱硫、脱氧性能以及生产成本。综合上文分析得出:

① CaF_2 对精炼渣粘度的影响较大,但 CaF_2 含量也不是越高越好,选择较优的 $\text{CaF}_2 = 3\% \sim 6\%$;

② Al_2O_3 对精炼渣粘度影响较大,当 Al_2O_3 在 25% ~ 30% 时,配加少量的 CaF_2 , 精炼渣的粘度处于合适的范围。若进一步提高 Al_2O_3 含量需要添加大量铝矾土造渣,会增加生产成本,从粘度考虑也没有必要。因此合适的 Al_2O_3 含量为 25% ~ 30%;

③ 碱度 R 在 3 ~ 5 对精炼渣粘度影响较小,这与张明博^[3] 试验研究得出的结论一致,考虑到高碱度有利于脱硫,故碱度 (R) 选择在 4 ~ 5;

④ MgO 含量在 4% ~ 10% 对粘度的影响较小,这与文献^[3] 的试验结论相同。生产中为保护转炉炉衬,LF 精炼渣中 MgO 的含量一般大于 6%, 但不高于 10%, 因为一般认为渣中 MgO 含量大于 10% 会显著增加渣的粘度,影响脱硫效果^[9]。因此 MgO 含量确定为 6% ~ 10%。

3 工业试验

3.1 试验方法

采用 100 t 转炉吹炼 → LF 精炼 → 连铸工艺流程生产 TC80 钢,共进行 4 炉调查试验,LF 使用的造渣剂有铝球、合成渣、电石、硅铁粉、萤石。分别在 LF 精炼前、LF 精炼过程、LF 精炼后取样。转炉入炉铁水 $[\text{S}] \leq 0.03\%$; 转炉出钢过程加钢芯铝预脱氧、加硅铁、锰铁合金化。钢水到达 LF 后吹氩,选择适当的电压、电流快速化渣;分批加入精炼渣料和还原剂,尽快形成白渣。白渣形成后,取钢水样做全分析,调整成分。白渣精炼时间 $\geq 20 \text{ min}$ 。精炼结束后

表 4 LF 精炼终点渣组分、碱度和 $(\text{CaO})/(\text{Al}_2\text{O}_3)$
Table 4 Ingredient, basicity and $(\text{CaO})/(\text{Al}_2\text{O}_3)$ of LF refining end slag

炉号	渣组分 / %					碱度 (R)	CaO / Al ₂ O ₃
	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	FeO + MnO		
1	54.70	12.43	22.59	6.88	0.38	4.4	2.4
2	54.12	10.10	23.92	7.32	1.23	5.4	2.3
3	53.11	14.25	21.30	7.75	0.75	3.7	2.5
4	54.73	12.11	22.67	7.19	0.88	4.5	2.4

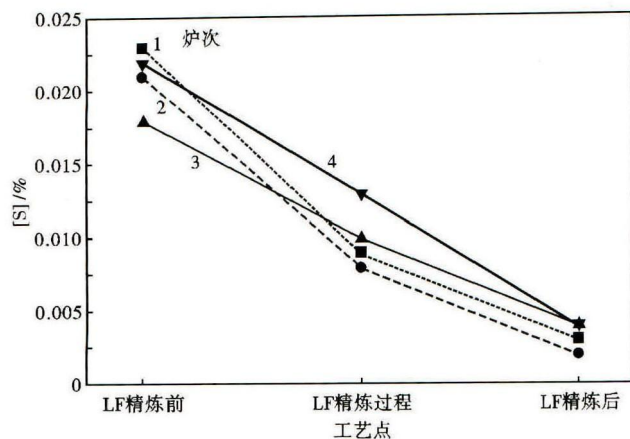


图 3 LF 精炼过程 TC80 钢中硫含量变化

Fig.3 Change of sulphur content in steel TC80 during LF refining process

表 5 LF 精炼渣优化前后脱硫率和终点 T[O] 对比

Table 5 Comparison of desulphurization ratio and end T[O] between before and after LF refining slag optimization

工艺	精炼渣成分/%				碱度 (R)	CaO/Al ₂ O ₃	脱硫率/%	LF 终点 T[O]/10 ⁻⁶
	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO				
优化前	53~56	12~15	15~19	6~12	3~5	3~5	72	18
优化后	53~55	10~15	21~24	6~8	3~6	2.3~2.5	84	14

喂入钙线,并进行约 10 min 的软吹处理,之后钢水上连铸浇注。

3.2 试验结果

3.2.1 精炼渣成分

4 炉 TC80 钢 LF 精炼结束精炼渣成分见表 4, R 在 3~6, MgO 含量为 6%~8%, Al₂O₃ 含量在 21%~25%, Al₂O₃ 含量稍低于目标成分。

3.2.2 脱硫和脱氧效果

对 4 炉钢水 LF 精炼过程硫含量的变化进行了统计,如图 3 所示,LF 进站 S 含量在 0.020% 左右。经过 LF 精炼,钢水中 S 含量显著降低,LF 精炼结束 S 含量 < 0.005%。由此可见,该精炼渣的脱硫能力较强。

钢中全氧含量是评价钢水洁净度的重要指标之一,4 炉钢 LF 精炼终点 T[O] 分别为 17×10^{-6} 、 13×10^{-6} 、 14×10^{-6} 、 11×10^{-6} , 平均 T[O] 为 14×10^{-6} 。LF 精炼终点 T[O] 处于较低水平,这表明该精炼渣吸附氧化物夹杂的效果较好。

3.2.3 精炼渣优化前后对比

选取 LF 精炼渣优化前 3 炉 TC80 钢的渣样成分、脱硫率以及 LF 终点 T[O] 数据进行对比,见表 5。精炼渣优化后,渣中平均 Al₂O₃ 含量由 17% 增加到 23%, 相应的 CaO/Al₂O₃ 明显降低。LF 精炼脱

硫率从 72% 提高到 84%, LF 终点平均 T[O] 从 18×10^{-6} 降低到 14×10^{-6} 。钢水洁净度水平有了进一步的提高。

4 结论

(1) 高碱度五元渣组分中影响粘度的主次因素是 CaF₂, Al₂O₃, R 和 MgO, 粘度主要受 CaF₂ 和 Al₂O₃ 含量的影响。Al₂O₃ 从 20% 增加到 30%, 粘度持续降低; CaF₂ 从 3% 增加到 6%, 粘度持续降低, CaF₂ 含量从 6% 增加到 10%, 粘度反而稍有增加。正交试验得到粘度最低组分为: R = 5, Al₂O₃ = 30%, MgO = 10%, CaF₂ = 6%。

(2) 当 R = 3~5, MgO = 6%~10%, 渣中 Al₂O₃ = 20%, CaF₂ = 3% 时, 渣的粘度值较大; 提高渣中 Al₂O₃ 含量到 25% 或提高 CaF₂ 含量到 6% 都能使渣在 1500 °C 时的粘度值小于 0.5 Pa·s。考虑到粘度值并不是越低越好, 最终确定粘度较优的精炼渣组分范围为: R = 4~5, Al₂O₃ = 25%~30%, MgO = 6%~10%, CaF₂ = 3%~6%。

(4) 现场工业试验表明将渣中 Al₂O₃ 含量从 17% 提高到 23%, 能进一步提高精炼渣的脱硫、脱氧效果, 脱硫率达到 84%, LF 精炼终点平均 T[O] 为 14×10^{-6} 。

参考文献

- [1] 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[J]. 钢铁钒钛, 2004, 25(2): 13-18.
- [2] 阮小江, 张广军, 黄煌. 精炼渣的组成对管坯钢 SA-210C 洁净度的影响[J]. 特殊钢, 2007, 28(2): 51-53.
- [3] 张明博, 李俊国, 马红强. 组分含量对 CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂ 四元精炼渣系黏度的影响[J]. 特殊钢, 2013, 34(2): 28-31.
- [4] 龙 鹤, 成国光, 吴彬, 等. 含 Ce₂O₃ 炼钢精炼渣熔化及流动特性的研究[J]. 中国稀土学报, 2010, 28(6): 721-727.
- [5] 焦志远, 张波, 乔进峰, 等. CaF₂-SiO₂-Al₂O₃-CaO-MgO 五元渣系黏度的试验研究[J]. 钢铁研究学报, 2013, 25(6): 29-34.
- [6] 豆志河, 姚建明, 张延安, 等. CaO-Al₂O₃-CaF₂-SiO₂ 渣系的粘度[J]. 东北大学学报(自然科学版), 2008, 29(7): 1000-1003.
- [7] 邓浩华. LF 炉高碱度精炼渣脱硫效果及发泡性的研究[D]. 包头: 内蒙古科技大学, 2014.
- [8] 黄希祜. 钢铁冶金原理[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2008: 212.
- [9] 蒋武锋, 郭华, 魏小珍, 等. CaF₂-SiO₂-Al₂O₃-MgO 渣系脱硫研究[J]. 河北理工学院学报, 2000, 22(3): 5-10.

赵青松(1987-), 男, 硕士生(江西理工大学), 助理工程师, 2011 年江西理工大学(本科)毕业, 二次精炼工艺研究。
E-mail: Zhaoqing3854@126.com

收稿日期: 2015-08-10