

环氧树脂粘结剂提高复合脱氧剂落下强度的试验及应用

亢淑梅 于长鸿 沈明钢 赵昌明 李成威
(辽宁科技大学材料与冶金学院, 鞍山 114051)

摘要 针对当前洁净钢用 Al-CaO 复合脱氧剂从 10 m 高料仓落下使用过程中易粉碎导致使用率低, 成本增加, 现场起尘污染等问题, 研究了 Al-CaO 复合脱氧剂细粉中添加环氧树脂、改性淀粉等粘结剂, 其含量(0 ~ 2.5%), 粘结剂固化温度(180 ~ 350 °C)对复合脱氧剂落下强度的影响。结果表明, 环氧树脂优于改性淀粉; 随环氧树脂含量增加, 复合脱氧剂落下强度增强, 环氧树脂含量 > 2.0% 后, 粉碎率无明显变化; 当环氧树脂加入量为 2.0%, 350 °C 固化时, 复合脱氧剂粉碎率最低为 17.5%。对 RH 精炼的 EH40 钢所用 Al-CaO 复合脱氧剂添加环氧树脂的应用表明, 添加后明显提高复合脱氧剂的落下强度, 降低了现场起尘污染和治污成本。

关键词 复合脱氧剂 粘结剂 环氧树脂 落下强度 起尘污染

Test on Increasing Drop Strength of Complex Deoxidizer by Epoxy Resin Binder and Application

Kang Shumei, Yu Changhong, Shen Minggang, Zhao Changming and Li Chengwei
(School of Materials and Metallurgy, Liaoning University of Science and Technology, Anshan 114051)

Abstract According the issue of Al-CaO complex deoxidizer for clean steel easily crushing during process of falling from 10 meters high burden bin led to low utilization, increase of cost and dust pollution in situ, the effect of adding epoxy resin, modified starch etc binders with 0 ~ 2.5% content in Al-CaO complex deoxidizer fine powder and binder curing at 180 ~ 350 °C on drop strength of complex deoxidizer has been studied. Results show that the epoxy resin is better than modified starch, with increasing epoxy resin content the drop strength of complex deoxidizer increases, and as the epoxy resin content is more than 2.0%, the crushing rate is no-obvious change; with adding 2.0% epoxy resin and curing at 350 °C, the crushing rate of complex deoxidizer is minimum that is 17.5%. The application of adding epoxy resin in Al-CaO complex deoxidizer for EH40 steel in RH refining show that with adding epoxy resin the drop strength of complex deoxidizer increases obviously to decrease the dust pollution in situ and the cost for control pollution.

Material Index Complex Deoxidizer, Binder, Epoxy Resin, Drop Strength, Dust Pollution

Al-CaO 复合脱氧剂中 CaO/Al 质量比合适时, 易产生熔点约为 1400 °C 的 $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 低熔点脱氧产物, 此脱氧产物在炼钢温度下呈液态且多为球点状, 容易积聚上浮, 不仅钢中残存的夹杂物少, 而且避免了连铸时结晶器浸入式水口结瘤现象^[1-3]。但使用过程中发现 Al-CaO 复合脱氧剂在从 10 m 高料仓落下易粉碎而部分被气体带走, 不能进入钢液, 导致成本增加、现场扬尘污染、脱氧脱硫效率降低等问题。有研究者将粘土和羧甲基纤维素钠加入 LF 精炼渣提高精炼渣强度^[4]。但粘土本身含有水分, 羧甲基纤维素钠必须加水才能起到粘结作用, 而复合脱氧剂中的重要成分氧化钙不可与水混合, 另外糊精, 膨润土等粘结剂也有此问题^[5-6]。有机粘结剂环氧树脂粉通过加热固结可起到粘结作用, 改性淀粉可通过干压制块对提高块状物料强度具有重要作用^[7-8], 因此选用环氧树脂粉末和改性淀粉作为粘结剂, 并对复合脱氧剂粉碎率的影响进行了试验研究。

1 试验方案

本试验所用的主要设备: 压球机(360 型)、电鼓风恒温干燥箱(101-1 型)、马弗炉(SX2-1000)、扫描电镜(JSM-6390A)、标准筛、电子天平(FA1004N)。实验药品主要有改性淀粉(分析纯)、石灰粉(工业级)、环氧树脂粉(工业级)。

取活性良好的氧化钙细粉与 Al 粉按照 5:1 比例混合, 然后分别与含量(/%) 为 0.5、1.0、1.5、2.0、2.5 的改性淀粉及含量(/%) 为 0.5、1.0、1.5、2.0、2.5 的环氧树脂粉混合, 各自压制成球后分别取 20 个完好的氧化钙球块待试验用。相应的将添加各浓度改性淀粉作粘结剂的氧化钙球置于室温 30 °C 下发酵 2 h, 再进行 10 m 高空落下试验; 将添加各浓度环氧树脂的氧化钙球分别经过 180 °C、350 °C 以及 180 °C 固化后再进行 350 °C 固化处理, 冷却后进行 10 m 高空落下试验, 每次记录剩余质量(其中当球块粉碎后直径小于 8 mm 即视为完全粉碎, 不作为下一次落下试验的对象), 并进行粉碎率计算。

2 试验数据及结果分析

2.1 粘结剂种类对粉碎率影响

每组取 5 个球,从 10 m 高空落在钢板上进行落下强度试验。以环氧树脂为粘结剂的精炼渣固化方式为 350 °C 烘烤,改性淀粉作为粘结剂的精炼渣未经烘烤。

由图 1(a)可知,当氧化钙球没有添加粘结剂(即粘结剂浓度为 0)时,其粉碎率大于 90%;当添加不同浓度的改性淀粉作为添加剂时,其粉碎率约为 80%;当添加不同浓度的环氧树脂作为添加剂时,如果未经烘烤固化,其粉碎率与未添加粘结剂一致,而经

350 °C 烘烤固化后,其粉碎随浓度增大而减小,且落下强度强化效果明显优于不添加粘结剂或添加改性淀粉的。经过 350 °C 固化后,环氧树脂粘结剂分子结构中各种活性官能团(-COOH、-COH、-OH 等),通过与氧化钙细粉中的金属离子(Ca²⁺、Al³⁺)及氧化钙等金属氧化物之间发生配位反应,生成稳定的螯合物或络合物,这一作用使氧化钙细粉颗粒和粘结剂分子之间形成配位键连接,具有了共价键的一般性质,因此结合比较牢固,从而提高了产品强度。而玉米改性淀粉较之环氧树脂,其分子结构中酚羟基(-COH)和羟基(-OH)等活性官能团少,形成的共价键少,与氧化钙细粉颗粒粘结效果就不如环氧树脂。由此得出,当选粘结剂环氧树脂添加量为 2.0%,350 °C 固化后对氧化钙细粉粘结效果较好。

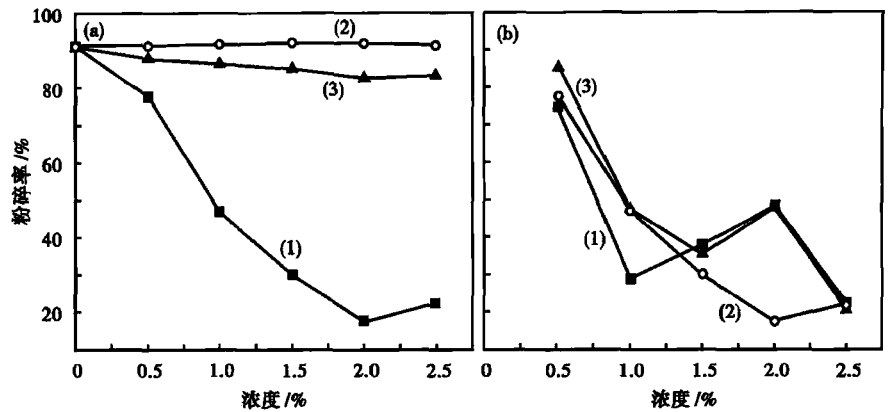


图 1 (a)粘结剂种类(1- 环 350 °C,2- 环未经烘烤固化,3- 改性淀粉)和(b)环氧树脂固化方式(1- 180 °C 固化,2- 350 °C 固化,3- 180 °C 固化 + 350 °C 固化)对复合脱氧剂粉碎率的影响

Fig.1 Effect of (a) binder types (1- epoxy, curing at 350 °C, 2- epoxy, no curing, 3- modified starch) and (b) epoxy resin model (1- curing at 180 °C, 2- curing at 350 °C, and 3- curing at 180 °C + sintering at 350 °C) on crushing rate of complex deoxidizer

2.2 固化温度与方式对粉碎率影响

试验所用的环氧树脂粉固化温度为 180 ~ 250 °C,而实际生产钝化温度为 300 °C 左右,因此,为得到较优的固化条件,并与钝化条件可以相匹配(钝化温度 300 °C 左右)。

由图 1(b)可知,当粘结剂添加量小于 1.0% 时,随着添加剂含量增加,粉碎率均呈下降趋势,固化温度为 180 °C 处理的氧化钙球粉碎率较另两种方式更低,但是经 350 °C 固化或先经 180 °C 固化再经 350 °C 烧结这两种方式对球粉碎率影响差异不大;当粘结剂添加量大于 1.5% 之后,环氧树脂固化温度或固化方式对复合脱氧剂粉碎率影响差异逐渐明显;由图 1(b)表明,环氧树脂在固化温度为 350 °C、添加量为 2.0% 时粉碎率最低,且该温度最接近最佳钝化温度(300 °C)。由此可得,环氧树脂在固化

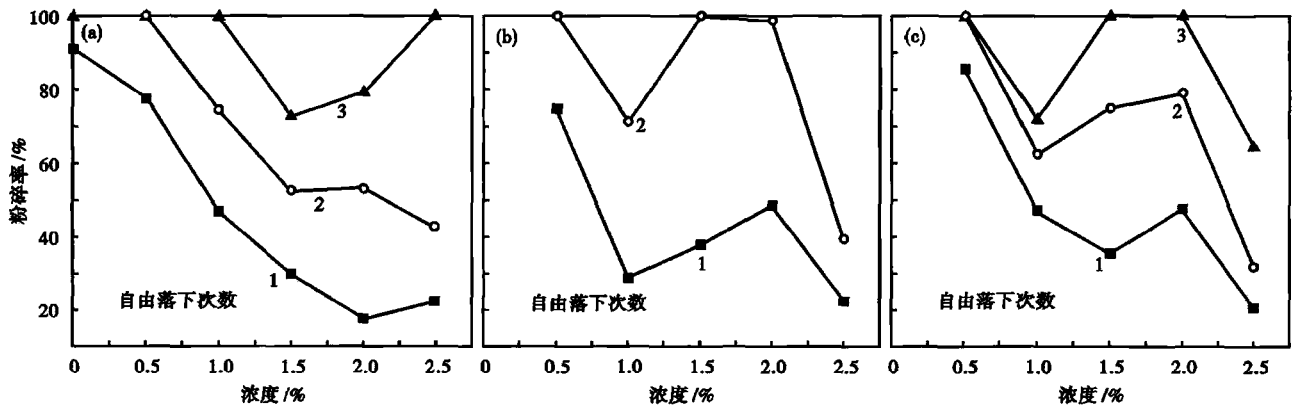


图 2 环氧树脂经过 350 °C 固化(a)、180 °C 固化(b)和 180 °C 固化 + 350 °C 固化(c)以及自由落下次数对复合脱氧剂粉碎率影响

Fig.2 Effect of epoxy resin curing at 350 °C (a), curing at 180 °C (b), curing at 180 °C + sintering at 350 °C (c), and free drop times on crushing rate of complex deoxidizer

温度为 350 ℃、添加量为 2.0% 时为最佳固化温度,最有利于提高复合脱氧剂落下强度。

2.3 自由落下次数与粉碎率关系

对一次落下直径大于 8 mm 的复合脱氧剂进行再次落下试验,直至直径小于 8 mm,研究粘结剂浓度与落下次数及粉碎率的关系。

由图 2 可以看出,尽管固化温度或固化方式不同但是随着氧化钙球自由落下次数增多,其粉碎率都是呈逐次增长趋势。由此可知,随着落下次数增多,尽管环氧树脂固化温度或固化方式不同,复合脱氧剂的粉碎率均是渐渐增大的。经过分析可得出,氧化钙球粉碎率之所以随着自由落下次数增大而增大是因为氧化钙球逐次撞击厚钢板,基体不断被震动,破坏了复合脱氧剂细粉颗粒间的毛细引力能和环氧树脂与氧化钙间形成的化学吸附而导致。

2.4 添加粘结剂含量为 2.0% 的 SEM 分析

从图 3 可知,在固化温度为 350 ℃,环氧树脂含量为 2.0% 时,有效的将复合脱氧剂细粉粘结在一起。环氧树脂经过 350 ℃ 固化脱脂时,产生交叉链节,充分发挥其粘结性将氧化钙粉末紧密连接在一起,并保持产品形状,提高其强度。环氧树脂这种粘结剂的极性基团(-COOH、-COH、-OH)会与石灰表面金属离子及 CaO 之间发生配位反应,生成稳定的

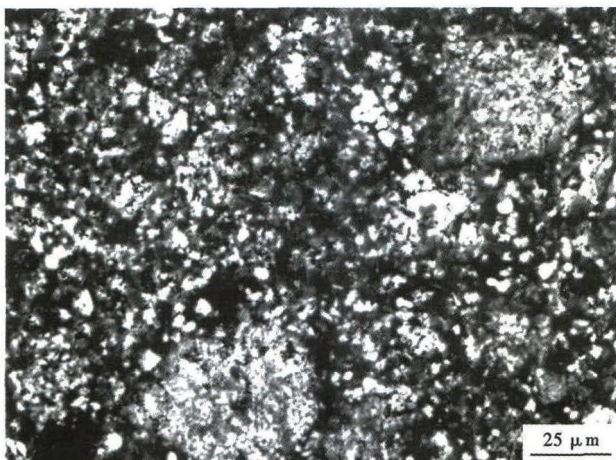


图 3 固化温度 350 ℃、环氧树脂含量为 2.0% 的复合脱氧剂形貌,SEM

Fig. 3 Morphology of complex deoxidizer contained 2.0% epoxy resin curing at 350 ℃, SEM

表 1 RH 精炼结束后钢液中相关元素含量/%

Table 1	Element content in liquid at end RH refining / %						
工艺	C	Si	Mn	P	S	N	O
未加环氧树脂	0.088	0.32	1.55	0.016	0.004	0.004 8	0.000 78
加入环氧树脂	0.091	0.33	1.54	0.015	0.003	0.004 2	0.000 24

螯合物或络合物,这一作用使氧化钙细粉颗粒和环氧树脂分子之间通过配位键连接,具有了共价键的一般性质,因此结合比较牢固,从而提高了产品强度。

3 Al-CaO 复合脱氧剂 RH 应用效果

钢厂采用该 Al-CaO 复合脱氧剂对 EH40 钢进行 RH 精炼。添加环氧树脂与未添加环氧树脂对比,脱氧后钢液中氧含量从 7.8×10^{-6} 降低到 2.4×10^{-6} ,钢液中其它主要元素含量如表 1 所示。试验结果表明,添加环氧树脂可以有效降低钢中全氧量,增强了脱氧剂使用效果,复合脱氧剂收得率也明显得到提高,[S]、[P] 也得到了一定程度的降低。由于添加粘结剂可以使复合脱氧剂落下强度提高,降低现场粉化率,故而降低了现场作业扬尘污染,同时也节约了工厂脱氧剂和治理污染的成本。

4 结论

(1) 环氧树脂粉末作为复合脱氧剂较玉米淀粉及不加添加剂相比,可显著提高落下强度。

(2) 随环氧树脂含量增加,复合脱氧剂一次粉碎率降低,当环氧树脂含量大于 2.0% 时,粉碎率无明显变化。当添加环氧树脂含量为 2.0%,固化温度为 350 ℃ 时,复合脱氧剂经过 10 m 高空自由落下试验粉化率最低。

(3) 添加环氧树脂粘结剂使得复合脱氧剂落下强度提高,对现场降低其粉化率和现场作业扬尘污染,有利于优化钢厂工作环境。

辽宁省教育厅一般项目资助(L2014120);辽宁科技大学重点实验室开放课题(USTLKFSY201502)

参考文献

- [1] 赵新华,宋玉卿,孔令坤,等. 铝脱氧工艺在钒微合金钢中的应用[J]. 炼钢,2014,30(3):28-32.
- [2] 年季强,周强,朱春要,等. 铝质复合脱氧剂中金属铝和三氧化二铝的物相分析[J]. 冶金分析,2013,33(11):40-45.
- [3] 于海龙,沈明钢,孙钰洋,等. 一种炼钢复合脱氧剂的生产方法. 中国专利:CN103866084A[P]. 2014-06-18.
- [4] 侯洪宇,于淑娟,王向锋,等. 黏结剂对 LF 精炼渣成块性能的影响分析[J]. 鞍钢技术,2009(5):20-22.
- [5] 余瑾,王冬栋,毛琳,等. LYH-3 型糊精粘结剂在发热保温冒口中的应用研究[J]. 铸造技术,2009,29(7):878-876.
- [6] 曹明明,张建良,薛逊. 钒钛磁铁矿冷压含碳球团的粘结剂选择[J]. 矿冶工程,2012,32(5):67-71.
- [7] 王成,史玉升,刘锦辉,等. 不锈钢激光间接烧结粉末材料及其成型工艺研究[J]. 机械科学与技术,2005,24(8):991-996.
- [8] 于文斌,程南璞,甘秉太,等. 铸造用改性淀粉粘结剂的研制和应用[J]. 铸造,2006,55(1):73-76.

亢淑梅(1980-),女,博士,副教授,2002 年西安建筑科技大学(本科)毕业,炼钢脱氧剂及新型精炼渣开发相关研究。

E-mail:kangshumei_911@163.com

收稿日期:2015-12-20