

## 低钛高炉渣应用于 HRB400E 螺纹钢 100 t LF 精炼的工业试验

王宝华<sup>1,2</sup> 宫永煜<sup>2</sup> 张明博<sup>1,2</sup> 黄世平<sup>3</sup> 宁树博<sup>2</sup>

(1 北京科技大学冶金与生态工程学院, 北京 100083; 2 河钢股份有限公司承德分公司, 承德 067102;  
3 河钢集团钢研总院, 石家庄 050023)

**摘要** 采用喷吹 CO<sub>2</sub> 法对低钛高炉渣进行脱硫处理, 低钛高炉渣中硫的脱除率为 66.59% ~ 78.01%, 渣中残硫含量为 0.137% ~ 0.283%, 所制备的低硫低钛高炉渣中硫含量基本满足 HRB400E 钢 LF 精炼渣要求。低硫低钛高炉渣 LF 精炼终渣成分为/%: 37.40 ~ 46.50CaO, 12.30 ~ 15.10MgO, 21.70 ~ 26.70SiO<sub>2</sub>, 5.74 ~ 17.00Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 2.44 ~ 3.39TiO<sub>2</sub>, 0.36 ~ 1.42MnO, 0.75 ~ 1.62Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0.200 ~ 0.597S, 钢水脱硫率为 10.0% ~ 41.5%, HRB400E 钢终点 [S] 为 0.008% ~ 0.029%, 与现工艺精炼渣 (折渣和钢包渣终渣成分/%: 34.30 ~ 42.90CaO, 13.60 ~ 18.10MgO, 24.00 ~ 26.50SiO<sub>2</sub>, 4.88 ~ 11.00Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0.71 ~ 1.12TiO<sub>2</sub>, 0.47 ~ 1.47MnO, 0.81 ~ 1.72Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0.245 ~ 1.132S) 的脱硫效果相当 (HRB400E 钢终点 [S] 0.027% ~ 0.032%)。

**关键词** 低钛高炉渣 喷吹 CO<sub>2</sub> 法高炉渣脱硫 HRB400E 螺纹钢 LF 精炼

## Commercial Pilot Production of Threading Steel HRB400E 100 t LF Refining by Using Low Titanium Blast Furnace Slag

Wang Baohua<sup>1,2</sup>, Gong Yongyu<sup>2</sup>, Zhang Mingbo<sup>1,2</sup>, Huang Shiping<sup>3</sup> and Ning Shubo<sup>2</sup>

(1 School of Metallurgical and Ecological Engineering, University of Science and Technology, Beijing 100083; 2 Chengde Branch, Hesteel Co Ltd, Chengde 067102; 3 Central Iron and Steel Research Institute, Hesteel Group, Shijiazhuang 050023)

**Abstract** With desulphurizing treatment on low titanium blast furnace slag by blowing CO<sub>2</sub> method, the rate of removing sulfur from low titanium blast furnace slag is 66.59% ~ 78.01% and the residual sulfur content in blast furnace slag is 0.137% ~ 0.283%, therefore the sulfur content in prepared low sulfur and low titanium blast furnace slag basically meets the requirements of LF refining slag for steel HRB400E. By using low sulfur and low titanium blast furnace slag the ingredient of end slag of LF refining is /%: 37.40 ~ 46.50CaO, 12.30 ~ 15.10MgO, 21.70 ~ 26.70SiO<sub>2</sub>, 5.74 ~ 17.00Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 2.44 ~ 3.39TiO<sub>2</sub>, 0.36 ~ 1.42MnO, 0.75 ~ 1.62Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, and 0.200 ~ 0.597S, the desulphurized rate of liquid is 10.0% ~ 41.5%, and the end [S] of steel HRB400E is 0.008% ~ 0.029%, it is about equal to the effect of desulphurization by using present process refining slag - ladle slag and drained hot slag (LF refining end slag ingredient /%: 34.30 ~ 42.90CaO, 13.60 ~ 18.10MgO, 24.00 ~ 26.50SiO<sub>2</sub>, 4.88 ~ 11.00Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0.71 ~ 1.12TiO<sub>2</sub>, 0.47 ~ 1.47MnO, 0.81 ~ 1.72Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0.245 ~ 1.132S; end [S] of steel HRB400E- 0.027% ~ 0.032%).

**Material Index** Low Titanium Blast Furnace Slag, Desulphurization of Blast Furnace Slag by Blowing CO<sub>2</sub> Method, Threading Steel HRB400E, LF Refining

近几十年针对含炉渣资源利用已做了大量的研究工作, 目前主要从高钛高炉渣提取钛白粉<sup>[1-4]</sup>、钛化物<sup>[5]</sup>、制取光催化剂和抗菌材料<sup>[6-9]</sup>、合成导电陶瓷<sup>[10]</sup>、制备肥料<sup>[11-12]</sup>和含 Ti 合金<sup>[13-16]</sup>等方面进行研究, 为含钛高炉渣的综合利用拓宽了研究思路和应用范围, 虽然上述研究取得较好的科研进展和试验效果, 但是上述部分研究主要利用强碱或强酸、高温、选矿 (产生大量尾渣) 等处理方式, 各处理手段难与环境和谐相处或成本较高, 导致大部分研究仅在试验室进行, 无法实现工业化, 因此应选择一种新的处理方式对含钛高炉渣进行无害化、资源化综合利用。

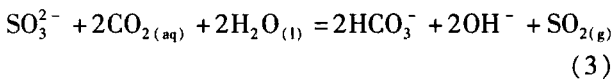
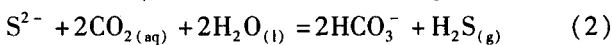
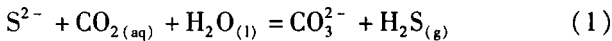
目前承钢低钛高炉渣没有得到有效利用, 大部分被当做钢铁固废堆弃在渣场, 造成大量有价资源

的浪费。针对其渣中含有大量的 CaO、SiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、MgO 和 TiO<sub>2</sub>, 且 FeO、P 含量较低, 具有较好的脱硫特性, 但是渣中 S 含量在 0.80% 左右, 其含量较高, 若将低钛高炉渣中 S 元素去除后, 释放低高炉渣的硫容量“压力”, 使低钛高炉渣再次具有较高的脱硫能力, 并返回钢铁流程进行综合利用, 故本文提出了低钛高炉渣脱硫后用于 LF 精炼 HRB400E 螺纹钢的研究思路。

### 1 低硫低钛高炉渣球的制备

#### 1.1 喷吹 CO<sub>2</sub> 法脱硫

基于低钛高炉渣基础特性研究已知其渣中的 S 元素主要以 S<sup>2-</sup> 形式存在, 采用喷吹 CO<sub>2</sub> 法对低钛高炉渣进行脱硫, 其脱硫反应式为 (1)、(2) 和 (3)。



式中:  $\text{CO}_{2(\text{aq})}$  -  $\text{CO}_2$  的水溶液或可溶于水的  $\text{CO}_2$ 。

半工业试验炉渣缓冷炉渣, 工艺参数: 粒度 -160 目、液固比 2.4 ~ 3.0、 $\text{CO}_2$  流量 90 ~ 120 L/min、搅拌强度 90 r/min、温度为常温的反应条件下, 采用喷吹  $\text{CO}_2$  法对低钛高炉渣进行脱硫, 其脱硫率在 66.59% ~ 78.01%, 渣中残 S 含量在 0.137% ~ 0.283%。低硫低钛高炉渣配加一定比例石灰、高铝渣后, 成品 LF 精炼脱硫渣中 S 含量可控制在 0.080% ~ 0.200%, 满足钢厂对炼钢原料中 S 含量要求。

## 1.2 制备低硫低钛高炉渣球

低硫低钛高炉渣球的主要成分为低硫低钛高炉渣和黏结剂, 使用 95% 的低硫低钛高炉渣和 5% 的黏结剂进行冷固造球, 成品球主要成分表 1 所示。此次试验共生产低硫低钛高炉渣 4.4 t, 所制备低硫低钛高炉渣球现场照片和尺寸如图 1 所示, 低硫低钛高炉渣球呈扁圆形体, 球体直径在 4.5 ~ 5.0 cm。

## 2 工业试验方案及数据

在河钢承钢长材事业一部 100 t 2<sup>#</sup> LF 精炼炉进行低硫低钛高炉渣球工业试验研究, 其试验方案及过程数据如下:

### 2.1 试验方案

(1) 试验钢种为 HRB400E, 其  $\Phi 12$  mm 或  $\Phi 14$  mm 国标成分要求 (%): 0.20 ~ 0.25C, 0.20 ~ 0.50Si, 1.20 ~ 1.50Mn, 0.030 ~ 0.065V,  $P \leq 0.045$ ,  $S \leq 0.045$ ,  $C_{\text{eq}} = 0.42 \sim 0.52$ 。其成材力学性能要求: 屈服强度 ( $R_{\text{el}}$ ) > 400 MPa、抗拉强度 ( $R_{\text{m}}$ ) > 540 MPa,  $R_{\text{m}}^0/R_{\text{el}}^0 \geq 1.25$ ,  $R_{\text{el}}^0/R_{\text{el}} \leq 1.30$  ( $R_{\text{m}}^0$  为钢筋实测抗拉强度;  $R_{\text{el}}^0$  为钢筋实测屈服强度)。

(2) 原料成分。工业试验中所用小粒灰、钙铝粉、调质剂、钢包渣等精炼造渣物料主要成分如表 2 所示。

(3) 精炼工艺。本次试验共有两种精炼工艺, (1) 现行精炼工艺 (折渣和钢包渣精炼工艺), 其中, 折渣精炼工艺是将上一炉次连铸液态热渣浇余倒入本次钢包进行重新利用的精炼工艺; 钢包渣精炼工艺的主要造渣料为小粒灰、钢包渣和改质剂; (2) 低硫低钛高炉渣精炼工艺, 此方案的主要造渣料为小粒灰、

表 1 低硫低钛高炉渣球的组分/%

Table 1 Ingredient of low sulfur low titanium blast furnace slag pellets / %

CaO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	TiO <sub>2</sub>	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	FeO	S	P
35.44	29.25	12.66	9.78	6.49	0.13	1.01	0.229	0.019

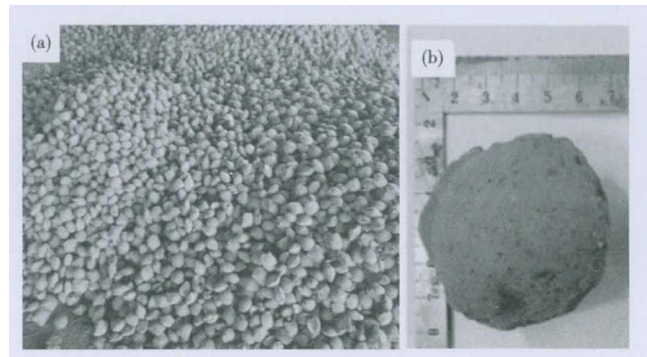


图 1 低硫低钛高炉渣球现场形貌(a)和球体尺寸(b)

Fig. 1 Morphology of low sulfur low titanium blast furnace slag pellets in situ (a) and sphere size (b)

低硫低钛高炉渣、改质剂。具体精炼过程如下:

① 转炉出钢结束后向钢包加入小粒灰 200 ~ 300 kg/炉; ② 钢包进站, 并加入适量的小粒灰、脱氧剂、低硫低钛高炉渣或包渣 (折渣炉次仅需加入脱氧剂后, 直接进行精炼); ③ 下降电极, 进行化渣和精炼作业; ④ 精炼 6 ~ 8 min 后, 提升电极, 测温取样, 适当调整渣状和合金成分; ⑤ 再次下降电极, 进一步精炼和调整温度, 使钢水成分和温度满足出钢出站要求; ⑥ 提升电极, 测温取样, 成分合格, 钢包出站, 准备连铸待浇。

(4) 试验方案。① 对比方案: 现行冶炼 HRB400E 螺纹钢精炼主要采用折渣和钢包渣工艺, 为了研究低硫低钛高炉渣的冶金效果全面性, 因此本次设计对比试验即低硫低钛高炉渣与原工艺 (折渣和钢包渣) 试验对比。其中低硫低钛高炉渣试验共进行 8 炉, 原工艺试验进行 5 炉 (其中折渣试验 2 炉, 钢包渣试验 3 炉)。

② 取样方案: 试验过程分别取钢水样和渣样, 取样点分别设计如表 3 所示。

### 2.2 试验数据

(1) 物料消耗。除折渣炉次外, 100 t LF 冶炼

表 2 精炼造渣料主要成分

Table 2 Main ingredient of refining slagging materials

原料	化学成分 / %			
	钙铝粉	Si = 17.09	Ca = 23.58	Al = 10.06
小粒灰	CaO > 80.0	MgO = 6.0 ~ 7.0	SiO <sub>2</sub> = 3.0 ~ 4.0	活性度 ≥ 330 mL
调质剂	CaF <sub>2</sub> = 64.2	SiO <sub>2</sub> = 20.41	P, S < 0.05	H <sub>2</sub> O = 0.30
钢包渣	主要成分为 HRB400E 连铸浇余, 成分参考表 5 原工艺终渣成分			

HRB400E 的物料总消耗在 1.1 ~ 1.2 t/炉, 脱氧剂正常加入量 20 ~ 40 kg/炉。低硫低钛高炉渣球试验目的是在保证冶金效果的前提下, 降低小粒灰和改质剂的消耗, 增加低硫低钛高炉渣的使用量, 以实现低钛高炉渣最大化利用。低硫低钛高炉渣、折渣和钢包渣试验共计 13 炉次, 其工业试验过程物料消耗如表 4 所示。

(2) 渣样和钢样成分。使用 XRF 和高频红外燃烧碳硫仪对炉渣中主要氧化物及 S 含量进行成分分析, 渣样检测结果如表 5 所示。使用光谱分析仪对钢样成分进行检测, 钢样检测结果如表 6 所示。

### 3 结果讨论与分析

#### 3.1 钢水成分分析

HRB400E 螺纹钢主要关注钢水元素成分为 C、Si、Mn、P、S、V、Ti、Al, 其中 C、Si、Mn、V 主要受合金化的影响, 与 LF 精炼渣冶炼之间关系影响较小, 在此不予讨论; 由于低硫低钛高炉渣球的主要原料为低钛高炉渣, 含有较高含量的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 TiO<sub>2</sub>, 可能会对钢水中 Al、P、S、Ti 含量产生较大影响, 因此重点讨论低硫低钛高炉渣对钢水中 Al、P、S、Ti 含量影响。

(1) 两种精炼工艺对脱硫率的影响。由图 2(a) 可知, 低硫低钛高炉渣试验炉次脱硫率在 10.0% ~ 41.2%, 其中 16Y204257 炉次脱硫率仅为 10.0%, 产生这种现象的主要原因是由于转炉出钢下渣, 炉

表 3 试验过程取样: (a) 精炼前; (b) 精炼 6 ~ 8 min; (c) 精炼终点

Table 3 Sampling in testing process: (a) before refining; (b) refining for 6 ~ 8 min and (c) end refining

取样时间点	钢样	渣样
(a) 钢包进站	初始样	-
(b) 精炼 6 ~ 8 min	中间样	-
(c) 钢包出站	终点样	终点样

表 4 100 t LF 低硫低钛高炉渣工艺 (8 炉) 和原工艺 (5 炉) 精炼渣造渣料加入量 / (kg · 炉<sup>-1</sup>)

Table 4 Adding amounts of slag materials in refining slag of 100 t LF low sulfur low titanium blast furnace slag process (8 heats) and original slag process (5 heats) / (kg · heat<sup>-1</sup>)

精炼工艺	炉号	小粒灰	改质剂	低硫低钛高炉渣	钢包渣	脱氧剂	是否折渣	备注
低硫低钛高炉渣	16Y204254	487	94	401	-	40	否	转炉下渣
	16Y204255	587	146	400	-	40	否	
	16Y204256	485	-	600	-	20	否	
	16Y204257	540	-	600	-	60	否	
	16Y204258	300	-	600	-	30	否	
	16Y305132	300	-	600	-	30	否	
原工艺 (折渣和钢包渣)	16Y305133	400	-	600	-	20	否	
	16Y305134	311	-	558	-	30	否	
	16Y204340	230	-	-	-	20	是	
	16Y204341	230	-	-	-	60	是	
	16Y305213	534	132	-	405	35	否	
	16Y305214	491	102	-	438	60	否	
16Y305215	491	109	-	396	50	否		

表 5 HRB400E 钢 LF 低硫低钛高炉渣工艺 (8 炉) 和原工艺 (5 炉) 精炼终渣组成 / %  
Table 5 Ingredient of LF refining end slag of low sulfur low titanium blast furnace slag process (8 heats) and original slag process (5 heats) for steel HRB400E / %

精炼工艺	炉号	CaO	MgO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	MnO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	S
低硫低钛高炉渣	16Y204254	45.20	12.80	25.00	6.44	2.44	0.45	0.83	0.597
	16Y204255	46.20	12.50	24.40	6.21	2.46	0.52	1.09	0.465
	16Y204256	43.00	13.30	26.70	7.67	3.12	0.80	0.81	0.200
	16Y204257	40.10	10.20	21.70	17.00	3.39	0.95	1.14	0.360
	16Y204258	37.40	13.00	25.90	7.54	3.11	1.42	1.62	0.300
	16Y305132	38.30	15.10	27.30	6.85	3.13	1.21	1.42	0.208
原工艺 (折渣和钢包渣)	16Y305133	39.50	13.70	25.50	6.60	3.04	1.14	1.45	0.212
	16Y305134	46.50	12.30	23.70	5.74	2.78	0.36	0.75	0.330
	16Y204340	34.30	18.10	26.50	11.00	1.12	1.47	1.72	0.245
	16Y204341	41.70	17.40	24.70	5.39	0.97	0.60	0.95	0.768
	16Y305213	37.80	14.20	24.70	10.60	0.91	1.00	1.22	0.468
	16Y305214	42.90	16.20	24.10	4.88	0.71	0.47	0.81	1.132
16Y305215	42.80	13.60	24.00	6.52	0.95	0.59	0.91	1.062	

表 6 低硫低钛高炉渣工艺 (8 炉) 和原工艺 (5 炉) 精炼渣熔炼的 HRB400E 钢水化学成分 / %

Table 6 Chemical composition of liquid of steel HRB400E refining by low sulfur low titanium blast furnace slag process (8 heats) and original refining slag process (5 heats) / %

炉号	取样点	C	Si	Mn	P	S	V	Ti	Al
8 炉	(a) 初始样	0.18 ~ 0.21	0.28 ~ 0.35	1.12 ~ 1.31	0.024 ~ 0.036	0.013 ~ 0.038	0.024 ~ 0.036	0.001 0 ~ 0.001 9	0.002 7 ~ 0.003 6
	(b) 前样	0.18 ~ 0.21	0.26 ~ 0.32	1.25 ~ 1.40	0.025 ~ 0.037	0.012 ~ 0.032	0.031 ~ 0.041	0.001 1 ~ 0.002 1	0.002 9 ~ 0.003 8
	(c) 终点样	0.22 ~ 0.24	0.28 ~ 0.32	1.33 ~ 1.40	0.026 ~ 0.036	0.008 ~ 0.029	0.037 ~ 0.046	0.002 1 ~ 0.003 3	0.003 0 ~ 0.004 9
5 炉	(a) 初始样	0.15 ~ 0.20	0.29 ~ 0.35	1.16 ~ 1.36	0.018 ~ 0.036	0.029 ~ 0.053	0.016 ~ 0.053	0.000 7 ~ 0.001 3	0.002 6 ~ 0.003 1
	(b) 前样	0.18 ~ 0.21	0.25 ~ 0.35	1.25 ~ 1.31	0.017 ~ 0.037	0.025 ~ 0.037	0.020 ~ 0.022	0.001 1 ~ 0.002 0	0.003 6 ~ 0.003 7
	(c) 终点样	0.22 ~ 0.23	0.27 ~ 0.34	1.35 ~ 1.38	0.019 ~ 0.038	0.024 ~ 0.032	0.027 ~ 0.029	0.001 5 ~ 0.002 2	0.003 5 ~ 0.003 7

渣氧化性较强,造成脱硫率较低。此外16Y204256、16Y305132和16Y305133炉次脱硫率在25%左右,脱硫率略低,产生这种现象的主要原因是由于钢液中的初始[S]较低,炉渣与钢液的硫分配比较低,致使脱硫率较低,但是在钢液初始[S]较低的情况下,LF精炼渣仍具有较好的脱硫能力。

原工艺折渣试验炉次脱硫率变化较大,其中16Y204340炉次的脱硫率非常低,仅为3.50%;16Y204341炉次脱硫率尚可,脱硫率为36.8%,表明折渣炉次脱硫效果波动较大,并且在初始[S]较低的情况下,折渣炉次的脱硫效果较差;原工艺钢包渣试验炉次的脱硫率在22.0%~45.3%,其中16Y305213炉次的脱硫率为22.0%,且初始[S]较高,为0.041%,均高于16Y204258和16Y305133炉次的初始[S],受到硫分配比的影响,致使脱硫率较低,表明采用钢包渣试验炉次操作与300~400 kg小粒灰和600 kg低硫低钛高炉渣的脱硫效果相同。16Y305214和16Y305215炉次脱硫率较高,分别为45.3%和43.6%,在造渣物料加入量相同的情况产生这样的效果的原因有两点,一是初始[S]较高,硫分配比较高;二是16Y305214和16Y305215炉次的脱氧剂加入量较高分别为60 kg/炉和50 kg/炉,为正常加入量的1~2倍,致使脱硫率较高。试验对比表明,低硫低钛高炉渣可以取得与钢包渣工艺相同的脱硫效果,并且在初始[S]较低的情况下优于折渣工艺的脱硫效果。

(2) 两种精炼工艺对钢水[Ti]及增[Ti]量( $\Delta[Ti]$ )的影响。由图2(b)可知,低硫低钛高炉渣炉次钢水[Ti]均略高于折渣和钢包渣试验炉次,其中低硫低钛高炉渣钢水平均[Ti]为 $24.9 \times 10^{-6}$ ,折渣和钢包渣炉次的平均[Ti]为 $20.0 \times 10^{-6}$ 和 $16 \times 10^{-6}$ 。产生这样的原因可能有两点,一是试验炉次

的初始[Ti]原本较高,二是由于LF精炼渣球的主要原料为低钛高炉渣,产生还原反应致使出现增钛现象。因此对两种工艺方案对钢水的增[Ti]量进行研究,两种工艺试验方案对钢水增[Ti]量的影响,如图2(c)所示。由图2(c)可知,低硫低钛高炉渣炉次的平均增[Ti]量为 $10.3 \times 10^{-6}$ ,折渣和钢包渣试验炉次分别为 $7.5 \times 10^{-6}$ 和 $7.0 \times 10^{-6}$ ,两种工艺试验方案的增[Ti]量相差较小。表明低硫低钛高炉渣试验会致使钢液产生增[Ti]现象,但是影响非常小,可忽略不计。

(3) 两种精炼工艺对钢水回[P]量的影响。由图3(a)可知,两种精炼工艺试验方案部分炉次均存在回磷或稍有回磷的现象,但是影响较小,平均回磷量在0.001%~0.002%,因此,采用低硫低钛高炉渣冶炼HRB400E对钢水的回[P]量影响较小。

(4) 两种精炼工艺对钢水[Al]的影响。图3(b)给出了两种精炼工艺试验方案对钢液中[Al]的影响。由于HRB400E在连铸过程可能会产生因[Al]过高,加上保护浇铸不利的情况,产生絮流现象,其中对钢中[Al]的控制较为关键,因此本试验对钢中终点[Al]进行了关注。由图3(b)可知,两种精炼工艺试验方案中钢水终点[Al]相差较小,基本在 $30 \times 10^{-6}$ ~ $49 \times 10^{-6}$ ,两者相差非常小,因此采用低硫低钛高炉渣冶炼HRB400E不会导致因钢水中[Al]含量而引起连铸絮流。

### 3.2 终渣成分分析

(1) 终渣二元碱度( $CaO/SiO_2$ )及全碱度( $R$ )分析。由图4(a)可知,低硫低钛高炉渣炉次终渣二元碱度在1.40~1.96,二元碱度平均值为1.69。其中最具有代表性的试验炉次16Y204256~16Y305133(300~500 kg小粒灰和600 kg LF精炼渣球)的二元碱度在1.44~1.85,平均值为1.57。原工艺(折

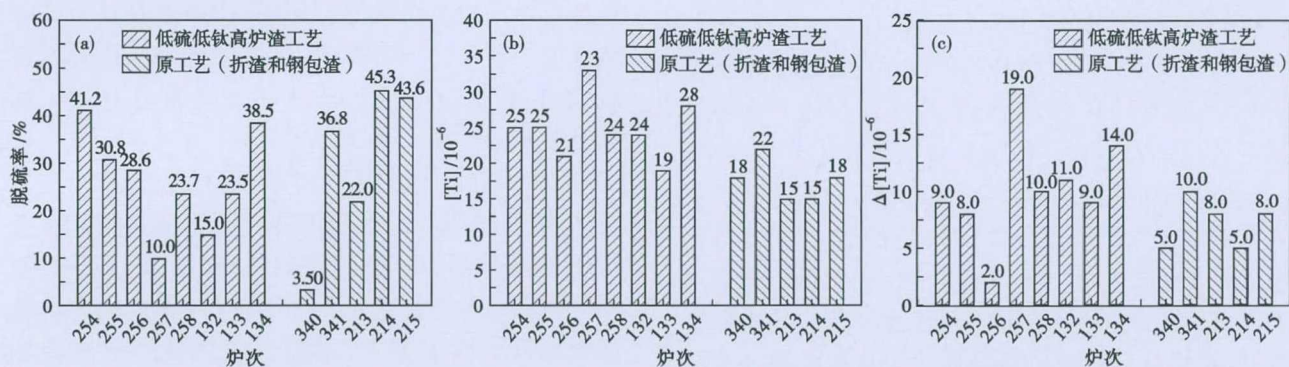


图2 低硫低钛高炉渣工艺(8炉)和原工艺(5炉)对钢液脱硫率(a),钢液[Ti](b)及 $\Delta[Ti]$ (c)的影响

Fig. 2 Effect of low sulfur low titanium blast furnace slag process (8 heats) and original refining slag process (5 heats) on desulfurization rate of liquid (a), liquid [Ti] (b) and  $\Delta[Ti]$  (c)

渣和钢包渣)试验炉次的二元碱度在 1.29 ~ 1.78, 平均值为 1.62, 其二元碱度与低硫低钛高炉渣代表性炉次 16Y204256 ~ 16Y305133 的碱度仅相差 0.05, 几乎一致。

由图 4(b)可知, 低硫低钛高炉渣炉次终渣全碱度在 1.30 ~ 2.0, 二元碱度平均值为 1.68。其中最具有代表性的试验炉次 16Y204256 ~ 16Y305133 (300 ~ 500 kg 小粒灰和 600 kg 低硫低钛高炉渣)的全碱度在 1.3 ~ 1.66, 平均值为 1.53。原工艺(折渣和钢包渣)试验炉次终渣全碱度在 1.40 ~ 2.04, 平均值为 1.74, 其全碱度略高于低硫低钛高炉渣代表性炉次。

(2) 终渣  $MgO$ 、 $Al_2O_3$ 、 $TiO_2$ 、 $MnO$ 、 $Fe_2O_3$  和 S 含量分析。图 5 给出了精炼渣终渣  $MgO$ 、 $Al_2O_3$ 、 $TiO_2$ 、 $MnO$ 、 $Fe_2O_3$  和 S 含量的数据曲线。由图 5(a)可知, 低硫低钛高炉渣试验炉次终渣(%) : 10.20 ~ 15.10 $MgO$ , 2.44 ~ 3.39 $TiO_2$ , 0.36 ~ 1.42 $MnO$ , 0.748 ~ 1.62 $Fe_2O_3$ , 5.74 ~ 17.00 $Al_2O_3$ , 其中仅有 16Y204257 炉次  $Al_2O_3$  含量高达 17.00%, 主要是受下渣影响, 加入铝钙脱氧剂 60 kg, 加入量较多, 其他炉次含量均  $\leq 7.67\%$ ; 原工艺(折渣和钢包渣)试验炉次终渣(%) : 13.60 ~ 18.10 $MgO$ , 0.71 ~ 1.12 $TiO_2$ , 0.47 ~ 1.47 $MnO$ , 0.814 ~ 1.72 $Fe_2O_3$ , 4.88 ~ 11.0 $Al_2O_3$ 。

由图 5(b)可知, 低硫低钛高炉渣试验炉次终渣中有 0.200% ~ 0.597% S, 平均 S 含量为 0.334%; 原工艺(折渣和钢包渣)试验炉次终渣中有 0.245% ~ 1.132% S, 平均 S 含量为 0.740%; 由于上述两种工艺试验方案炉渣组分含量相差较小, 但是 S 含量远远低于折渣和钢包渣试验炉次, 表明低硫低钛高炉渣试验炉次精炼渣中的 S 远远没有达到饱和状态, 因此仍具有较强的脱硫能力。这也从另一个方面表明原工艺终渣 S 含量已接近饱和, 再次利用价值较小, 进而限制了原工艺热渣折渣的脱硫效果和

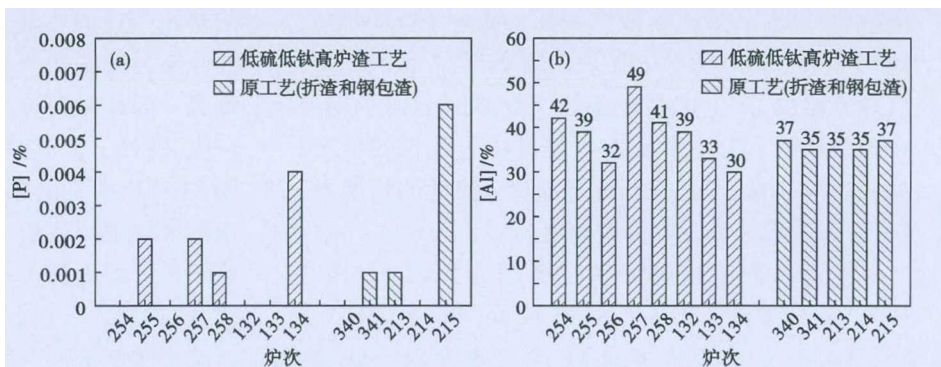


图 3 低硫低钛高炉渣工艺(8 炉)和原工艺(5 炉)精炼对钢液回 [P] (a) 和钢液 [Al] (b) 的影响

Fig. 3 Effect of low sulfur low titanium blast furnace slag process (8 heats) and original refining slag process (5 heats) on liquid rephosphorization re- [P] (a) and liquid [Al] (b)

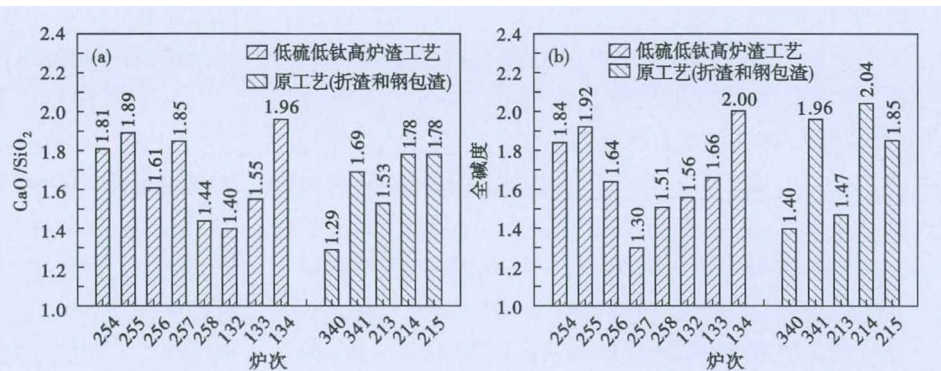


图 4 低硫低钛高炉渣工艺(8 炉)和原工艺(5 炉)精炼渣终渣二元碱度 (CaO)/(SiO<sub>2</sub>) (a) 和全碱度 (b)

Fig. 4 Binary basicity (CaO)/(SiO<sub>2</sub>) (a) and overall basicity (b) of refining end slag refining by low sulfur low titanium blast furnace slag process (8 heats) and original refining slag process (5 heats)

钢包渣加入量, 每炉钢包渣的加入量不能过多, 目前承钢冶炼 HRB400E 要求钢包渣加入量  $\leq 400$  kg 是非常正确的。

对比两种精炼工艺试验方案来看, 除  $TiO_2$  外,  $MgO$ 、 $Al_2O_3$ 、 $MnO$ 、 $Fe_2O_3$  四组成分相差较小, 仅  $TiO_2$  成分含量比折渣和钢包渣试验炉次高 2.0% 左右。低硫低钛高炉渣终渣二元碱度、全碱度及其他成分均在原工艺生产 HRB400E 所取前样炉渣成分的范围之内, 数据表明低硫低钛高炉渣满足 HRB400E 精炼脱硫的需求。

### 3.3 成品力学性能

表 7 给出了低硫低钛高炉渣冶炼所产 HRB400E 成品力学性能检测结果, 由表 7 可知, 使用低硫低钛高炉渣冶炼的 HRB400E 螺纹钢力学性能全部符合标准要求, 因此低硫低钛高炉渣冶炼 HRB400E 不会影响成材的力学性能, 能满足螺纹钢的力学性能要求。

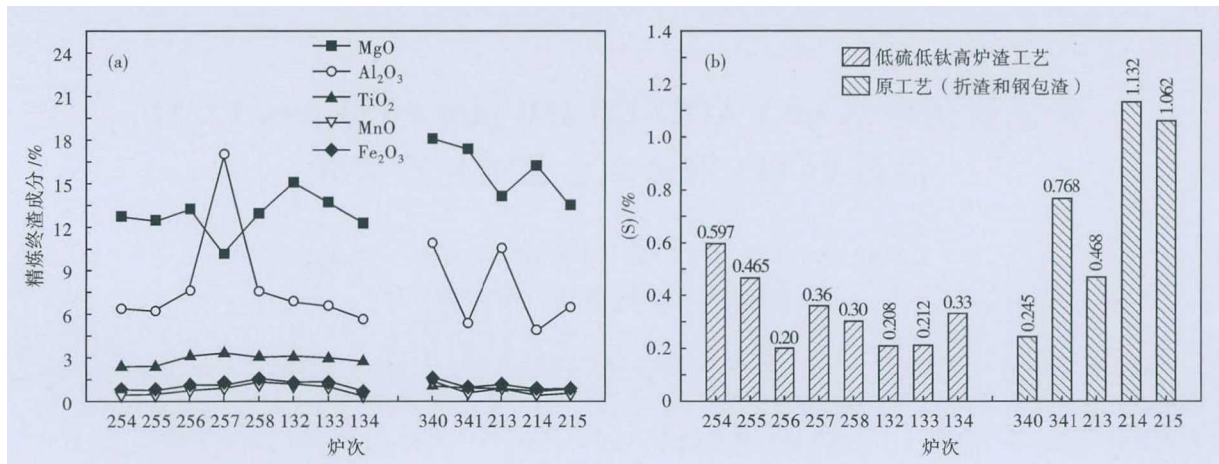


图 5 低硫低钛高炉渣工艺(8 炉)和原工艺(5 炉)精炼终渣 MgO、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、TiO<sub>2</sub>、MgO 和 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含量(a)以及 S 含量(b)  
Fig.5 MgO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, MgO and Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> content (a) and S content (b) in refining end slag refining by low sulfur low titanium blast furnace slag process (8 heats) and original refining slag process (5 heats)

表 7 低硫低钛高炉渣试验炉次 HRB400E 钢成品的力学性能

Table 7 Mechanical properties of steel HRB400E products tested heats refining by low sulfur low titanium blast furnace slag process

项目	各炉次的力学性能/MPa							
	16Y204254	16Y204255	16Y204256	16Y204257	16Y204258	16Y305132	16Y305133	16Y305134
抗拉强度	625 ~ 630	625 ~ 630	635 ~ 640	635 ~ 640	640 ~ 650	635 ~ 640	630 ~ 655	625 ~ 650
下屈服强度	465 ~ 470	465	465 ~ 475	470 ~ 475	465 ~ 485	465 ~ 470	470 ~ 485	470 ~ 485
强屈比	1.34 ~ 1.35	1.34 ~ 1.35	1.35 ~ 1.36	1.34 ~ 1.36	1.34 ~ 1.38	1.35 ~ 1.36	1.33 ~ 1.35	1.33 ~ 1.35
下屈服/下屈服 M	1.16 ~ 1.18	1.16	1.16 ~ 1.19	1.18 ~ 1.19	1.16 ~ 1.21	1.16 ~ 1.18	1.18 ~ 1.21	1.18 ~ 1.21
正向弯曲	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格

注:“下屈服/下屈服 M”表示“下屈服强度/下屈服强度最小值”。

#### 4 结论

(1) 采用喷吹 CO<sub>2</sub> 法对低钛高炉渣脱硫是可行的, 脱硫工艺参数: 缓冷炉渣, 粒度 -160 目, 液固比为 2.4 ~ 3.0, CO<sub>2</sub> 流量为 90 ~ 120 L/min, 搅拌强度为 90 r/min, 常温常压。可使低钛高炉渣 66.59% ~ 78.01%, 渣中残 S 含量在 0.137% ~ 0.283%, 基本

满足 LF 精炼对原料中 S 含量要求。

(2) LF 应用低硫低钛高炉渣对 HRB400E 螺纹钢脱硫可行, 钢水脱硫率在 10.0% ~ 41.5%, 其脱硫率与现工艺(折渣和钢包渣)冶炼 HRB400E 脱硫效果相当, 终点[S]满足钢种要求, 成材质量全部合格。

#### 参考文献

[1] Liu X H, Gai G S and Yang Y F, et al. Kinetics of the Leaching of TiO<sub>2</sub> from Ti-bearing Blast Furnace Slag[J]. Journal of China University of Mining & Technology, 2008, 18(2): 276-278.  
 [2] 刘晓华, 隋智通. 含 Ti 高炉渣的加压酸解[J]. 中国有色金属学报, 2002, 12(6): 1281-1284.  
 [3] 李玉海, 姜太平, 隋智通. 含钛高炉渣中钛组分选择性富集及钙钛矿结晶行为[J]. 中国有色金属学报, 2000, 10(5): 721-724.  
 [4] 张悦, 王思佳, 薛向欣. 氨水沉淀法由含钛滤液提取二氧化钛[J]. 化工学报, 2012, 63(10): 3346-3349.  
 [5] 付念新, 张力, 曹洪杨, 等. 添加剂对含钛高炉渣中钙钛矿相析出行为的影响[J]. 钢铁研究学报, 2008, 20(4): 13-17.  
 [6] 韩兆慧, 赵化侨. 半导体多相光催化应用研究进展[J]. 化学进展, 1992, 11(1): 1-10.  
 [7] Bellmann F and Stark J. Activation of Blast Furnace Slag by a New Method[J]. Cement and Concrete Research, 2009, 39(8): 644-650.  
 [8] 杨合, 薛向欣, 左良, 等. 含钛和稀土高炉渣光催化降解活性艳红 X-3B [J]. 硅酸盐学报, 2003, 31(9): 896-899.  
 [9] 卢正希. 含钛矿物光催化降解硝基苯废水[D]. 沈阳: 东北大学材料与冶金学院, 2010.  
 [10] 王微. 利用含钛高炉渣制备陶瓷的试验研究及其抗菌性的探讨[D]. 沈阳: 东北大学材料与冶金学院, 2010.  
 [11] 张悦, 杨合, 王丽, 等. 用含钛高炉渣制备肥料[J]. 东北大学学报(自然科学版), 2010, 31(8): 1161-1164, 1169.  
 [12] 张悦, 杨合, 薛向欣. 含钛高炉渣合成复合肥料及大豆栽培实验研究[J]. 环境工程, 2012, 30(5): 96-99.  
 [13] 徐楚韶, 刘天福. 用高炉钛渣冶炼复合铁合金[J]. 矿业工程, 1988, 8(2): 41-45.  
 [14] 李祖树, 徐楚韶, 李在妙, 等. 用高炉钛渣冶炼钛硅合金的研究[J]. 重庆大学学报(自然科学版), 1996, 19(4): 82-86.  
 [15] 李祖树, 徐楚韶. 钛矿渣电热法制备钛硅合金时直流电作用的试验研究[J]. 化工冶金, 1995, 16(1): 6-11.  
 [16] 侯世喜, 柯昌明, 李有奇. 金属热还原含钛高炉渣制取合金及残渣的研究[J]. 铁合金, 2007, 196(5): 20-23.

王宝华(1973-), 男, 高级工程师, 博士研究生(北京科技大学), 1996 年河北理工大学(专科)毕业, 炼钢工艺技术研究。  
E-mail: 13803146375@163.com

收稿日期: 2017-08-17