

精炼渣组成对钢-渣硫分配比的影响

陈跃峰 王 雨

(重庆大学材料科学与工程学院, 重庆 400044)

摘 要 采用二次正交回归实验设计方法在中频感应炉内进行碱度 $R(\text{CaO}/\text{SiO}_2)$ 2~7 的 $\text{CaO-SiO}_2\text{-MgO-Al}_2\text{O}_3$ 精炼渣系的脱硫实验, 建立渣系组分与钢-渣硫分配比 L_s 关系的数学模型, 实验渣碱度、渣指数 $MI(R:\text{Al}_2\text{O}_3)$ 、 CaF_2 、 MgO 和 FeO 含量对硫分配比 L_s 的影响。结果表明, 渣碱度 R 3.5~5.0、渣指数 MI 0.25~0.40 时脱硫效果较好; 精炼渣最佳组分为(%) : 9 CaF_2 、8 MgO 、13 Al_2O_3 、<0.5 FeO , R 值 = 4。

关键词 $\text{CaO-SiO}_2\text{-MgO-Al}_2\text{O}_3$ 精炼渣 碱度 硫分配比

Effect of Ingredient of Refining Slag on Steel-Slag Sulfur Partition Ratio

Chen Yuefeng and Wang Yu

(College of Materials Science and Engineering, Chongqing University, Chongqing 400044)

Abstract The test of desulphurizing by $\text{CaO-SiO}_2\text{-MgO-Al}_2\text{O}_3$ refining slag with basicity $R(\text{CaO}/\text{SiO}_2)$ 2~7 in a medium frequency induction furnace has been carried out by quadratic orthogonal regression test scheme to establish the mathematical model of relation between ingredient of slag and steel-slag sulfur partition ratio L_s and examine the effect of slag basicity, slag index $MI(R:\text{Al}_2\text{O}_3)$, content of CaF_2 , MgO and FeO on sulfur partition ratio L_s . Results showed that the desulphurizing efficiency of slag with basicity R 3.5~5.0 and slag index MI 0.25~0.40 was better; and the optimum ingredient of refining slag was 9% CaF_2 , 8% MgO , 13% Al_2O_3 , <0.5% FeO with $R=4$.

Material Index $\text{CaO-SiO}_2\text{-MgO-Al}_2\text{O}_3$ Refining Slag, Basicity, Sulfur Partition Ratio

炉渣在钢铁冶金过程中起着十分重要的作用, 由于 CaO 基熔渣具有高效去夹杂能力和成本低的特点, 使其在钢铁冶金中得到广泛应用。在炼钢过程中, 炉渣脱硫能力的大小主要取决于熔渣和金属熔体之间硫的分配。对此, 许多研究人员都对炉渣脱硫进行了理论与实验研究^[1-3], 并建立了相关理论模型和实验统计模型。

随着二次精炼及其自动化的发展, 基于脱硫模型的精炼工艺要求模型简单、应用方便并具有一定的适应性。其中以 $\text{CaO-SiO}_2\text{-MgO-Al}_2\text{O}_3$ 渣系为基础的模型应用较为广泛。本实验研究了 $\text{CaO-SiO}_2\text{-MgO-Al}_2\text{O}_3$ 渣系中熔渣和钢液间的硫分配比, 建立了其组分和硫分配比之间的数学模型。

1 实验方法

通过高温下渣-钢接触实验, 分析了渣-钢间硫分配比的影响因素。根据目前精炼渣的应用现状, 确定实验渣组成及变化范围如下:

碱度 $R(\text{CaO}/\text{SiO}_2)$ 2~7; Al_2O_3 5%~20%; MgO 4%~10%; FeO 0.5%~5.0%; CaF_2 3%~9%。

采用二次正交回归实验设计的方法来确定实验点。实验在氧化镁内衬中频感应炉内进行。实验温度为 1600℃, 实验钢的初始硫含量为 0.04%, 实验

渣用工业原料配置, 为钢量的 10%, 熔渣-熔钢间接触时间为 20 min。

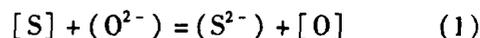
2 实验结果与分析

对实验所取钢、渣成分分析, 得出实验条件下渣-钢间硫分配比 (L_s) 的平均值为 56, 最高可达 285, 说明研究的渣系具有较好的脱硫能力。

2.1 碱度对硫分配比的影响

二元碱度 $R(\text{CaO}/\text{SiO}_2)$ 对硫分配比的影响见图 1(a)。由图 1(a) 可见, 在实验范围内 L_s 随 R 的增加呈递增趋势, 但当 $R > 5$ 以后, 增幅变小。

按脱硫的渣-钢反应:



$$\text{及其平衡常数: } K_s = \frac{a_{\text{S}^{2-}} \cdot a_{[\text{O}]}}{a_{[\text{S}]} \cdot a_{\text{O}^{2-}}} \quad (2)$$

可导出硫的分配比:

$$L_s = \frac{(\text{S})}{[\text{S}]} = K_s' \times \frac{a_{\text{O}^{2-}}}{[\text{O}]} \times \frac{f_s}{\gamma_{\text{S}^{2-}}} \quad (3)$$

式中: $a_{[\text{S}]}$ 、 $a_{\text{S}^{2-}}$ 、 $a_{[\text{O}]}$ 、 $a_{\text{O}^{2-}}$ 分别为钢液和渣中的硫和氧活度, 且 $a_{[\text{O}]} = [\text{O}]$; f_s 、 $\gamma_{\text{S}^{2-}}$ 分别为平衡时钢液中硫的亨利活度系数和渣中硫的拉乌尔活度系数; K_s' 包含了渣中硫的摩尔分数转换为质量百

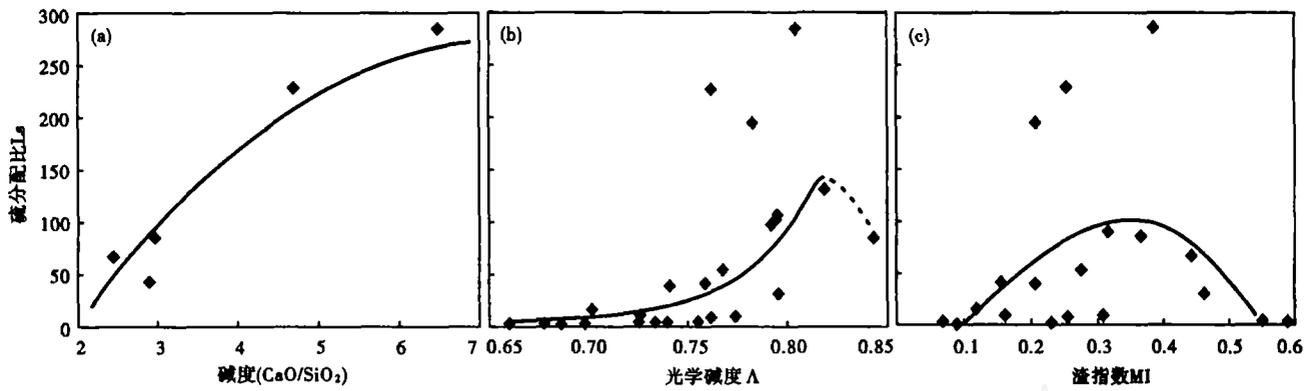


图1 碱度(a)、光学碱度(b)、渣指数(c)对硫分配比 L_s 的影响, 1600 °C
Fig.1 Effect of basicity (a), optical basicity (b) and slag index (c) on sulfur partition ratio L_s , 1600 °C

分比浓度的换算系数在内的上述反应的平衡常数。

由式(1)可知,对 $\text{CaO-SiO}_2\text{-MgO-Al}_2\text{O}_3$ 渣系,随着碱度的增加,渣中 O^{2-} 也增多,有利于提高炉渣的脱硫能力。但碱度过大时,过量 CaO 的带入,将导致渣系熔化温度升高,流动性变差,影响到渣钢间界面反应的进行和 S^{2-} 的输运,使得在实际条件下渣钢反应达不到平衡,又会降低渣钢间的硫分配比,影响炉渣脱硫效果。

此外,实验还探讨了光学碱度 (Λ) 对硫分配比的影响。光学碱度按下式计算。

$$\Lambda = x_1 \Lambda_1 + x_2 \Lambda_2 + \dots + x_i \Lambda_i \quad (4)$$

式中: x_i - 纯氧化物的摩尔分数; Λ_i - 纯氧化物的光学碱度。

由图1(b)可见,光学碱度 (Λ) 在0.75以下时, Λ 对 L_s 的影响不大, Λ 在0.75~0.82之间时,随着 Λ 的升高, L_s 明显增大,但也有较大的波动,这与实验渣的动力学因素有关;当 Λ 进一步增加时, L_s 又呈降低趋势。这是由于随着 Λ 的升高,炉渣硫容量增大^[4],脱硫能力增强;当 Λ 达到一定值时,随着炉

渣碱度增大,渣中 CaO 含量升高,炉渣粘度增大,渣-钢界面硫扩散成为限制环节,使炉渣脱硫的动力学条件变差,再继续提高炉渣光学碱度,脱硫效果变差。这和文献[5]认为的 $\Lambda > 0.83$ 恶化脱硫效果相吻合。

综合二元碱度和光学碱度两方面的影响,得出炉渣对钢液脱硫需要一个合适的碱度,即 R 为3.5~5.0, Λ 为0.78~0.82。

2.2 渣指数对硫分配比的影响

渣指数 MI 反映了在保证炉渣一定碱度下,使炉渣具有适宜的流动性。其定义为:

$$MI = \frac{\text{CaO}}{\text{SiO}_2} : \text{Al}_2\text{O}_3 \quad (5)$$

实验得出的渣指数 MI 对脱硫能力的影响见图1(c)。由图1(c)可见,渣指数在0.25~0.40之间时,硫分配比 L_s 处于较高水平,与此对应的 Al_2O_3 含量为10%~15%。

2.3 CaF_2 含量对硫分配比的影响

CaF_2 对硫分配比 L_s 的影响如图2(a)所示。当

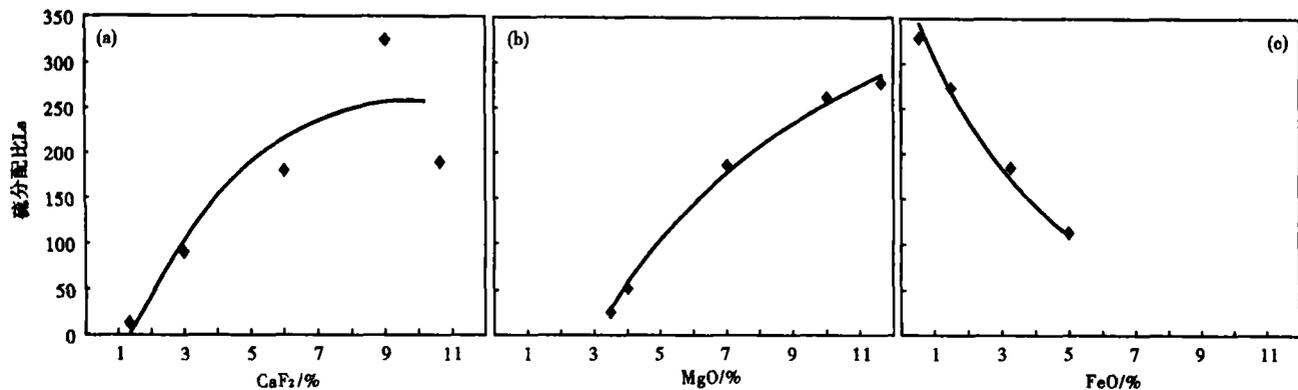
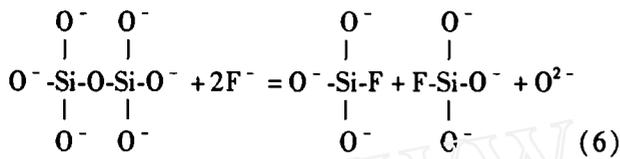


图2 CaF_2 (a)、 MgO (b)、 FeO (c)含量对硫分配比 L_s 的影响, 1600 °C
Fig.2 Effect of CaF_2 (a), MgO (b) and FeO (c) content on sulfur partition ratio L_s , 1600 °C

渣中 $\text{CaF}_2 < 9\%$ 时,随着 CaF_2 含量的增加, L_s 增大; $\text{CaF}_2 \approx 9\%$ 时, L_s 达到最大值; $\text{CaF}_2 > 9\%$ 时, L_s 减小。根据上述分析,熔渣中的 O^{2-} 多,式(1)的反应则向右进行。熔渣中 O^{2-} 含量取决于连网组元(SiO_2 、 Al_2O_3 等)与破网组元(CaO 、 MgO 等)的相对含量。 CaF_2 是离子晶体, CaF_2 的加入使渣中 F^- 增加,它与渣中网状硅酸盐产生反应提供少量 O^{2-} ,促进脱硫^[6]。反应式如下:



此外, Ca^{2+} 能与 S^{2-} 形成弱离子对 ($\text{Ca}^{2+} + \text{S}^{2-} = \text{CaS}$),降低 $\gamma_{\text{S}^{2-}}$ 。由式(3)可知,有利于提高 L_s 。从动力学角度分析, CaF_2 能显著降低 $\text{CaO-SiO}_2\text{-MgO-Al}_2\text{O}_3$ 渣系的熔点,提高其流动性,也有利于脱硫。但当渣中 CaF_2 过量时,会造成渣中 CaO 被稀释,使有效 CaO 的浓度降低,不利于脱硫^[7]。

2.4 MgO 含量对硫分配比的影响

MgO 对硫分配比 L_s 的影响见图 2(b)。由图 2(b)可知,随着 MgO 含量的增加, L_s 也不断提高。这是因为 MgO 为碱性物质,与硫具有一定的结合能力,它能降低渣中的 a_{SiO_2} ,使得 $a_{\text{O}^{2-}}$ 增大,由式(3)可知 L_s 也增大。但是 MgO 含量过高会提高渣的熔点,使渣迅速稠化,恶化脱硫的动力学条件。对于 $\text{CaO-SiO}_2\text{-MgO-Al}_2\text{O}_3$ 四元渣系,当 Al_2O_3 含量为 15%~25% 时, MgO 含量大于 10%,熔渣即进入固液两相区^[8]。可以认为渣中 MgO 的合适含量为 6%~8%。

2.5 FeO 含量对硫分配比的影响

炉渣的氧化程度取决于渣中 FeO 含量,它对脱硫效果有较大的影响。从图 2(c)可见,随着 FeO 含量的增加, L_s 迅速降低。出现上述情况是因为, $[\text{O}]$ 和渣内的 FeO 或 Fe^{2+} 的浓度有关,由 $\text{Fe}^{2+} + \text{O}^{2-} = [\text{O}] + [\text{Fe}]$ 可知,随着 Fe^{2+} 浓度的增加,钢液中氧浓度 $[\text{O}]$ 增加, L_s 则降低。因此要获得良好的脱硫效果,钢液脱氧要好,炉渣氧化性要尽量低。实验中有个别终点钢中硫含量大于初始硫含量,原因可能是 FeO 含量过高引起回硫造成的。

根据以上实验结果,按二次正交回归实验数据处理方法,建立了 $\text{CaO-SiO}_2\text{-MgO-Al}_2\text{O}_3$ 渣系硫分配比 L_s 与炉渣组成间的数学模型,得到如下的回归

方程:

$$\begin{aligned} L_s = & 646.01 - 59.86R - 26.9(\text{Al}_2\text{O}_3) - 3.46(\text{MgO}) - \\ & 102.62(\text{FeO}) - 51.22(\text{CaF}_2) + 21.33R^2 + \\ & 0.33(\text{Al}_2\text{O}_3)^2 - 3.18(\text{MgO})^2 + 2.6(\text{FeO})^2 - \\ & 4.1(\text{CaF}_2)^2 + 1.52R(\text{MgO}) - 0.13(\text{Al}_2\text{O}_3)(\text{MgO}) + \\ & 3.67(\text{Al}_2\text{O}_3)(\text{FeO}) + 0.55(\text{Al}_2\text{O}_3)(\text{CaF}_2) + \\ & 6.55(\text{MgO})(\text{FeO}) + 9.36(\text{MgO})(\text{CaF}_2) - \\ & 8.56(\text{FeO})\text{CaF}_2 \end{aligned} \quad (7)$$

经相关性检验,该模型在 0.05 水平上高度显著,可用作计算精炼渣的脱硫能力。

3 结论

(1)控制精炼渣碱度 R 为 3.5~5.0,光学碱度 Λ 为 0.78~0.82,渣指数 MI 为 0.25~0.40,能取得较好的脱硫效果;随着 CaF_2 含量的增加, L_s 呈先增大后减小的趋势; MgO 的少量使用可提高 L_s ; FeO 含量在实验范围内越低越好。精炼渣组分的最佳含量为:

$\text{CaO/SiO}_2 = 4$ 、 $\text{CaF}_2 = 9\%$ 、 $\text{MgO} = 8\%$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3 = 13\%$ 、 $\text{FeO} < 0.5\%$ 。

(2)针对目前钢厂精炼渣的特点,研究和分析了 $\text{CaO-SiO}_2\text{-MgO-Al}_2\text{O}_3$ 四元渣系组成和硫分配比之间的关系;并通过简易实验得到硫分配比和渣组成之间的回归模型,经检验该模型的相关性较好,可应用于实际生产。

参考文献

- 1 Marks S Fenton, Ron H Merk, Blair A Otterman. Production of Low Sulfur Steel at Stelco-lake Eair Works. Steelmaking Conference Proceedings, 1996:81
- 2 副岛利行,齐藤忠,松本洋,等. RH 槽内合成フラックス添加による熔钢脱硫. 铁钢,1984(70):979
- 3 郭上型,万真雅. 钢包炉(LF) $\text{CaO-SiO}_2\text{-MgO-Al}_2\text{O}_3$ 渣系脱硫试验. 特殊钢,1996,17(3):46
- 4 张 鉴. 炉外精炼的理论与实践. 北京:冶金工业出版社,1993
- 5 张翼东,孙 炯. LF 钢包脱硫试验. 上海金属,1997,19(3):5
- 6 周 宏,吴晓春,崔 崑. 硫在 $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ 系熔渣与钢液间的分配率. 钢铁,1995,30(6):14
- 7 战东平,姜周华,王文忠,等. $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-CaF}_2\text{-MgO-SiO}_2$ 五元预熔渣系钢水深脱硫实验研究. 炼钢,2002,18(6):33
- 8 王 俭,毛裕文译. 渣图集. 北京:冶金工业出版社,1989

陈跃峰(1981-),男,硕士研究生,从事钢水二次精炼方面的研究。

收稿日期:2007-03-12