

## 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  $MI(R:\text{Al}_2\text{O}_3)$ 、 $\text{CaF}_2$ 、 $\text{MgO}$  和  $\text{FeO}$  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 $\text{CaF}_2$ 、8 $\text{MgO}$ 、13 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、<0.5 $\text{FeO}$ ,  $R$  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  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{MgO}$  and  $\text{FeO}$  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%  $\text{CaF}_2$ , 8%  $\text{MgO}$ , 13%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , <0.5%  $\text{FeO}$  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  $\text{CaO}$  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<sup>[1-3]</sup>, 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;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  5%~20%;  $\text{MgO}$  4%~10%;  $\text{FeO}$  0.5%~5.0%;  $\text{CaF}_2$  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。

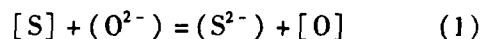
### 2 实验结果与分析

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:

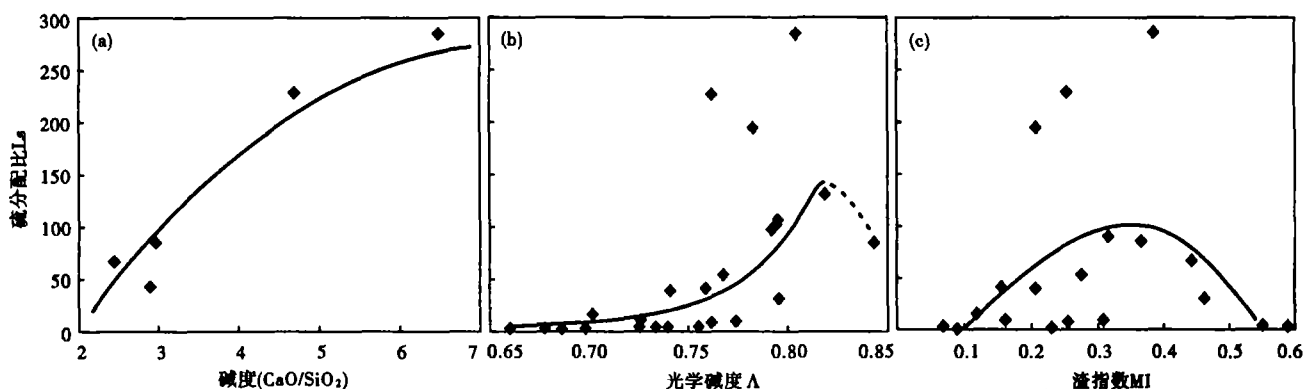


$$\text{及其平衡常数: } K_s = \frac{a_{\text{S}^{2-}} \cdot a_{[\text{O}]}}{a_{\text{O}^{2-}} \cdot a_{[\text{S}]}} \quad (2)$$

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 °CFig. 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  $\text{O}^{2-}$  也增多,有利于提高炉渣的脱硫能力。但碱度过大时,过量  $\text{CaO}$  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  $\text{S}^{2-}$  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( $\Lambda$ )对硫分配比的影响。光学碱度按下式计算。

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

式中:  $x_i$ —纯氧化物的摩尔分数;  $\Lambda_i$ —纯氧化物的光学碱度。

由图1(b)可见,光学碱度( $\Lambda$ )在0.75以下时,  $\Lambda$  对  $L_s$  的影响不大,  $\Lambda$  在0.75~0.82之间时,随着  $\Lambda$  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  $\Lambda$  进一步增加时,  $L_s$  又呈降低趋势。这是由于随着  $\Lambda$  的升高,炉渣硫容量增大<sup>[4]</sup>,脱硫能力增强;当  $\Lambda$  达到一定值时,随着炉

渣碱度增大,渣中  $\text{CaO}$  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,  $\Lambda$  为0.78~0.82。

## 2.2 渣指数对硫分配比的影响

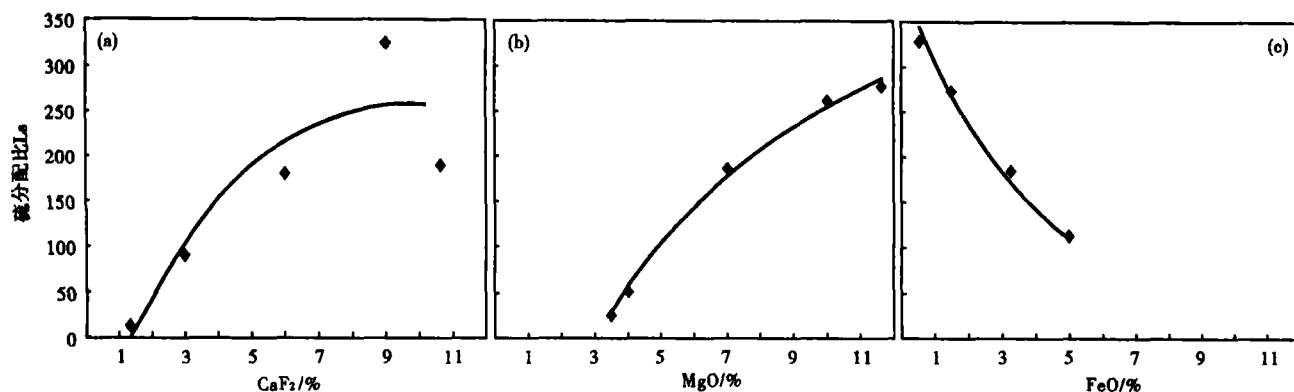
渣指数  $MI$  反映了在保证炉渣一定碱度下,使炉渣具有适宜的流动性。其定义为:

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

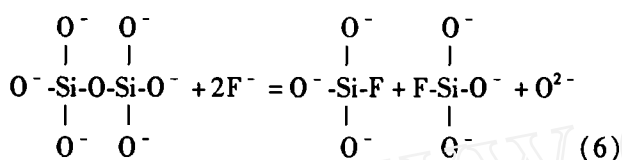
实验得出的渣指数  $MI$  对脱硫能力的影响见图1(c)。由图1(c)可见,渣指数在0.25~0.40之间时,硫分配比  $L_s$  处于较高水平,与此对应的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  含量为10%~15%。

## 2.3 $\text{CaF}_2$ 含量对硫分配比的影响

$\text{CaF}_2$  对硫分配比  $L_s$  的影响如图2(a)所示。当

图2  $\text{CaF}_2$ (a)、 $\text{MgO}$ (b)、 $\text{FeO}$ (c)含量对硫分配比  $L_s$  的影响, 1600 °CFig. 2 Effect of  $\text{CaF}_2$  (a),  $\text{MgO}$  (b) and  $\text{FeO}$  (c) content on sulfur partition ratio  $L_s$ , 1600 °C

渣中  $\text{CaF}_2 < 9\%$  时,随着  $\text{CaF}_2$  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  $\text{O}^{2-}$  多,式(1)的反应则向右进行。熔渣中  $\text{O}^{2-}$  含量取决于连网组元 ( $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  等)与破网组元 ( $\text{CaO}$ 、 $\text{MgO}$  等)的相对含量。 $\text{CaF}_2$  是离子晶体,  $\text{CaF}_2$  的加入使渣中  $\text{F}^-$  增加,它与渣中网状硅酸盐产生反应提供少量  $\text{O}^{2-}$ ,促进脱硫<sup>[6]</sup>。反应式如下:



此外,  $\text{Ca}^{2+}$  能与  $\text{S}^{2-}$  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,  $\text{CaF}_2$  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  $\text{CaF}_2$  过量时,会造成渣中  $\text{CaO}$  被稀释,使有效  $\text{CaO}$  的浓度降低,不利于脱硫<sup>[7]</sup>。

#### 2.4 $\text{MgO}$ 含量对硫分配比的影响

$\text{MgO}$  对硫分配比  $L_s$  的影响见图 2(b)。由图 2(b)可知,随着  $\text{MgO}$  含量的增加,  $L_s$  也不断提高。这是因为  $\text{MgO}$  为碱性物质,与硫具有一定的结合能力,它能降低渣中的  $a_{\text{SiO}_2}$ ,使得  $a_{\text{O}^{2-}}$  增大,由式(3)可知  $L_s$  也增大。但是  $\text{MgO}$  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  $\text{Al}_2\text{O}_3$  含量为 15%~25% 时,  $\text{MgO}$  含量大于 10%,熔渣即进入固液两相区<sup>[8]</sup>。可以认为渣中  $\text{MgO}$  的合适含量为 6%~8%。

#### 2.5 $\text{FeO}$ 含量对硫分配比的影响

炉渣的氧化程度取决于渣中  $\text{FeO}$  含量,它对脱硫效果有较大的影响。从图 2(c)可见,随着  $\text{FeO}$  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  $\text{FeO}$  或  $\text{Fe}^{2+}$  的浓度有关,由  $\text{Fe}^{2+} + \text{O}^{2-} = [\text{O}] + [\text{Fe}]$  可知,随着  $\text{Fe}^{2+}$  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  $\text{FeO}$  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  $A$  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  $\text{CaF}_2$  含量的增加,  $L_s$  呈先增大后减小的趋势;  $\text{MgO}$  的少量使用可提高  $L_s$ ;  $\text{FeO}$  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鋼脱硫. 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 莹. 炉外精炼的理论与实践. 北京:冶金工业出版社, 1993
- 5 张奚东,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