

文章编号: 1005-3026(2006)10-1110-04

LF炉合成精炼渣成分优化

孟劲松, 姜茂发, 王德永, 刘承军
(东北大学材料与冶金学院, 辽宁沈阳 110004)

摘 要: 通过建立二次回归正交设计模型, 考察了合成精炼渣碱度 $w(\text{CaO})/w(\text{SiO}_2)$, Al_2O_3 和 CaF_2 质量分数对 LF 深脱硫效果的影响。结果表明, 当渣中 $w(\text{FeO})$ 为 0.5%, $w(\text{MgO})$ 为 9% 时, 随渣中 $w(\text{CaO})/w(\text{SiO}_2)$ 增加, 脱硫率均先增大后减小。当 $w(\text{CaO})/w(\text{SiO}_2)$ 不同时, Al_2O_3 和 CaF_2 质量分数对脱硫效果的影响程度不同, 主要原因是渣中有效 CaO 含量变化引起的。随渣中 $w(\text{FeO})$ 降低和渣量增加, 脱硫率明显增大。实验优化的最佳脱硫渣系组成为 $w(\text{CaO})/w(\text{SiO}_2) = 9 \sim 11$, $w(\text{Al}_2\text{O}_3) = 27\% \sim 29\%$, $w(\text{MgO}) = 9\%$, $w(\text{CaF}_2) = 8\% \sim 10\%$, $w(\text{FeO})$ 小于 0.5%。

关键词: LF 炉; 合成精炼渣; 脱硫率; 正交设计; 碱度; CaO 含量

中图分类号: TB 146 文献标识码: A

硫是高级别石油管线钢中影响钢材抗氢致裂纹(HIC)和抗硫应力裂纹(SSC)能力的主要元素。研究表明:当钢中硫的质量分数 $> 0.005\%$ 时, 随硫含量增加, HIC 的敏感性显著增加; 当钢中硫的质量分数 $< 0.002\%$ 时, HIC 明显降低^[1~4]。此外硫在钢中易生成 FeS - MnS 夹杂, 此类夹杂在热轧时易变形, 引起钢各向异性, 严重影响管线钢的低温冲击韧性和延展性^[5~7]。

生产高级别石油管线钢时, 要求钢中 $w(\text{S})$ 0.001%, $w(\text{H})$ 0.000 2%, 钢中脆性 Al_2O_3 夹杂和条状 MnS 夹杂为痕迹, 夹杂物尺寸 $D < 100 \mu\text{m}$ 。由于 LF 炉是冶炼管线钢有效的精炼方式, 而精炼渣又是脱硫和吸收夹杂物最直接和有效的载体, 因此, 系统研究精炼渣成分对脱硫效果

的影响, 对于加快化渣时间, 提高深脱硫速度, 控制夹杂物形态均具有显著意义。

1 研究方法

1.1 实验准备

将分析纯 CaO , SiO_2 , Al_2O_3 , MgO 按比例混合均匀, 于 $1500 \sim 1550$ 预熔 30 min, 熔化后迅速冷却。脱硫实验前, 将预熔渣与一定量 CaF_2 混合均匀。实验钢取自某钢厂 LF 炉精炼前钢水样, 平均硫的质量分数为 4.4×10^{-5} , 成分如表 1 所示。脱硫实验使用电熔 MgO 坩埚, 氧化镁坩埚外用石墨坩埚保护, 采用固体电解质定氧探头测定钢中氧活度, 采用光谱分析测定钢中硫含量。

表 1 实验用钢的成分(质量分数)

Table 1 Chemical composition of sample steel

成分	C	Si	Mn	P	S	Al	Cr	Ni	Cu	Nb	Mo	V
w	0.073	0.146	1.391	0.014	0.004 4	0.025	0.021	0.014	0.007	0.033	0.004	0.030

1.2 实验过程

(1) 为防止钢水氧化, 通氩气保护, 氩气流量为 $0.001 \text{ m}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ 进入炉膛前的氩气预先通过由硅胶、分子筛、镁屑组成的净化装置。

(2) 取 600 g 钢样放入电熔氧化镁坩埚内, 一起置入电阻炉恒温带, 升温至 1580 恒温。

(3) 采用固体电解质定氧探头测定钢中氧活度, 时间 10 s, 然后加入铝丝脱氧。

(4) 取初始钢水样, 然后加入脱硫剂。

(5) 在加入脱硫剂后的 5, 10, 25, 50 min 间隔内, 用石英棒搅拌钢水并吸取钢水样。

(6) 最后一次取样结束后测定钢中氧活度。

收稿日期: 2005-12-07

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50374029)。

作者简介: 孟劲松(1969 -), 男, 安徽芜湖人, 东北大学博士研究生; 姜茂发(1955 -), 男, 山东栖霞人, 东北大学教授, 博士生导师。

(7) 降温, 结束实验。

1.3 实验方案

本研究建立二次回归正交设计模型, 研究了 $w(\text{CaO})/w(\text{SiO}_2)$, $w(\text{Al}_2\text{O}_3)$, $w(\text{CaF}_2)$ 对脱硫

的影响, 在此基础上探讨渣中 FeO 含量和渣量对脱硫效果的影响, 并优化出最佳渣系组成。实验渣系组成设计及深脱硫实验结果见表 2 所示。

表 2 精炼渣组成以及深脱硫实验结果

Table 2 Chemical composition of refining slag and results of desulphurization experiment

实验 编号	$w(\text{CaO})$		$w/\%$					初始硫 $\times 10^6$	终点硫 $\times 10^6$	终点氧活度 $\times 10^6$	脱硫率 / %
	$w(\text{SiO}_2)$	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaF ₂	MgO	FeO				
1	5	54.58	10.92	20	5	9	0.5	38	29	5.6	39.58
2	5	46.25	9.25	20	15	9	0.5	36	23	3.6	37.83
3	5	42.92	8.58	34	5	9	0.5	36	31	5.8	32.61
4	5	34.58	6.92	34	15	9	0.5	37	33	6.7	29.79
5	13	60.82	4.68	20	5	9	0.5	33	20	3.2	53.39
6	13	51.54	3.96	20	15	9	0.5	39	13	5.3	63.10
7	13	47.82	3.68	34	5	9	0.5	33	22	5.3	50.00
8	13	38.54	2.96	34	15	9	0.5	33	20	5.6	53.39
9	3.86	42.5	11	27	10	9	0.5	33	28	7.7	33.88
10	14.14	49.97	3.53	27	10	9	0.5	32	22	5.1	37.62
11	9	56.25	6.25	18	10	9	0.5	39	30	7.3	38.77
12	9	40.05	4.45	36	10	9	0.5	35	23	5.7	38.89
13	9	53.932	5.993	27	3.575	9	0.5	31	25	5.5	39.02
14	9	42.367	4.708	27	16.425	9	0.5	32	23	6.3	35.23
15	9	48.15	5.35	27	10	9	0.5	31	19	5.2	53.66

2 结果分析与讨论

2.1 $w(\text{CaO})/w(\text{SiO}_2)$ 对脱硫率的影响

将回归方程的 CaF_2 和 Al_2O_3 质量分数分别固定为 10% 和 27%, $w(\text{CaO})/w(\text{SiO}_2)$ 与脱硫率的关系如图 1a 和图 1b 所示。可见, 随 $w(\text{CaO})/w(\text{SiO}_2)$ 增大, 脱硫率先增大而后减小。当 $w(\text{CaO})/w(\text{SiO}_2)$ 在 9~11 范围时, 脱硫率最大。

这是因为当 $w(\text{CaO})/w(\text{SiO}_2)$ 较小时, 随 $w(\text{CaO})/w(\text{SiO}_2)$ 的增大, 渣中有效 CaO 含量增加, 故脱硫率增加。当 $w(\text{CaO})/w(\text{SiO}_2)$ 达到一定值后继续增大, CaO 质量分数的不断增加使得渣中 CaO 过饱和, 熔渣黏度增大, 同时渣钢界面脱硫产物 CaS 富集量增加, 渣-钢间有效反应面积减小, 产物扩散成为限制环节, 脱硫动力学条件变差, 故脱硫率降低。

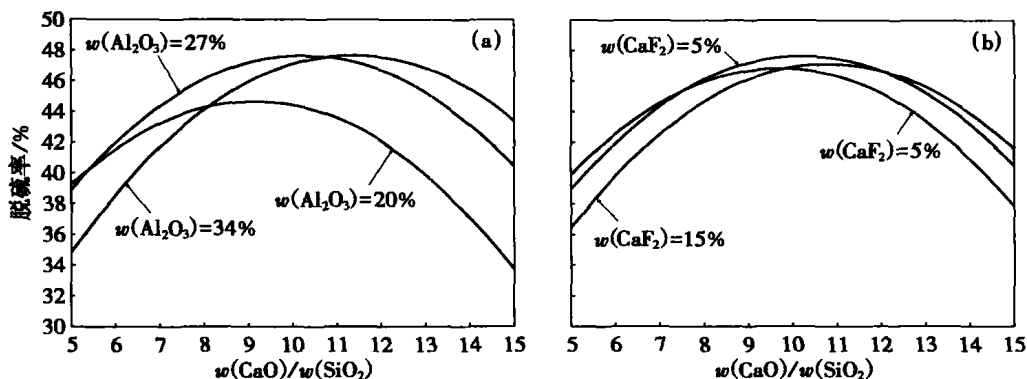


图 1 $w(\text{CaO})/w(\text{SiO}_2)$ 对脱硫率的影响

Fig. 1 Effect of $w(\text{CaO})/w(\text{SiO}_2)$ on desulphurization rate

(a) — $w(\text{CaF}_2) = 10\%$; (b) — $w(\text{Al}_2\text{O}_3) = 27\%$.

2.2 Al_2O_3 和 CaF_2 含量对脱硫率的影响

将回归方程中的 $w(\text{CaO})/w(\text{SiO}_2)$ 分别固定为 5, 9 和 13, 则渣中 CaF_2 和 Al_2O_3 质量分数与脱硫率的关系曲线如图 2 所示。以图 2a 为例, 随 Al_2O_3 和 CaF_2 质量分数增加, 脱硫率先增加后减

小, 当 Al_2O_3 质量分数在 22%~26%, CaF_2 质量分数在 7%~10% 范围内, 脱硫率达到最大值。当渣中 Al_2O_3 质量分数大于 31% 后, 无论 CaF_2 质量分数如何增加, 脱硫率持续降低。这是因为在碱度为 5 的炉渣中, CaO 含量低, 且 Al_2O_3 质量分

较高,增加 CaF_2 质量分数等同于降低了 CaO 含量,故脱硫率降低.

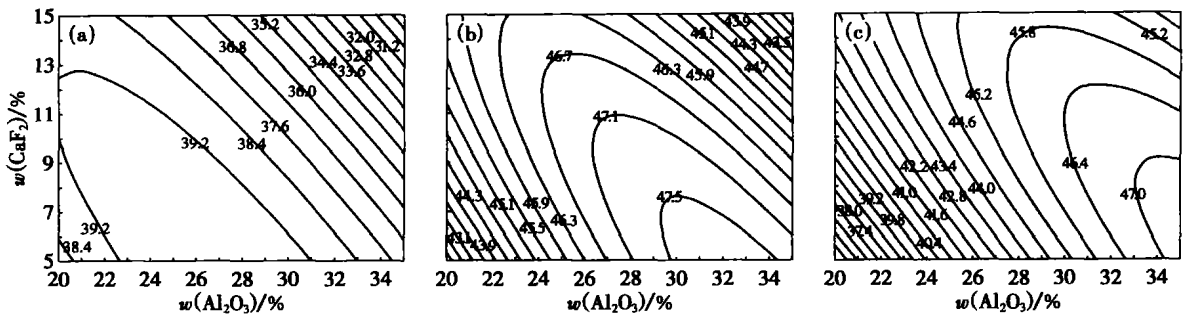


图 2 Al_2O_3 和 CaF_2 质量分数对脱硫率的影响

Fig. 2 Effects of CaF_2 and Al_2O_3 content on desulphurization rate

(a) — $w(\text{CaO})/w(\text{SiO}_2) = 5$; (b) — $w(\text{CaO})/w(\text{SiO}_2) = 9$; (c) — $w(\text{CaO})/w(\text{SiO}_2) = 13$.

在图 2b,图 2c 中,当 Al_2O_3 质量分数较低时,随 CaF_2 质量分数增加,脱硫率增大,但当 Al_2O_3 质量分数较高时,脱硫率出现先增加后降低或者持续降低的趋势,原因与低碱度时相同.

分析认为,在一定炉渣组成下, Al_2O_3 质量分数增加,可以提高渣的流动性,促进脱硫反应的进行.但当 Al_2O_3 质量分数达到一定值时,随 Al_2O_3 质量分数增加,脱硫率反而下降,主要由于渣中 Al_2O_3 在碱性渣中呈酸性,随其含量增加导致 CaO 绝对量减少,脱硫能力降低. CaF_2 本身没有脱硫能力,但 CaF_2 可以降低渣黏度,改善脱硫动力学条件,另外 F^- 可破坏硅酸盐化合键,形成空隙,使硫更容易扩散到 CaO 内部^[8,9]. 随脱硫反应进行,渣-钢界面处有 CaS 形成,而 CaS 的存在阻止了脱硫反应进行,而且使液相量减少. 渣中加入 CaF_2 ,有利于 CaS 固体的破坏,使液相量增加,改善了脱硫条件. 对于精炼渣中 CaF_2 加入量,目前没有统一认识. 综合前人的研究成果,LF 精炼渣中 CaF_2 质量分数波动于 7.5%~30% 之间^[10]. 从本实验结果看, CaF_2 的加入量控制在 8%~10% 范围内为宜.

2.3 渣中 FeO 含量和渣量对脱硫率的影响

FeO 质量分数的多少标志着炉渣氧化性的大小,而炉渣氧化性是影响炉渣脱硫热力学的主要因素,在本实验条件下, FeO 质量分数对脱硫率的影响如图 3 所示.

可见随渣中 FeO 质量分数降低,脱硫率明显升高. 理论分析表明,当渣中 FeO 质量分数小于 0.5% 时,硫在渣-钢间具有较大的分配系数. 生产低硫钢时,渣中 FeO 最好控制在 0.5% 以下,因此减少转炉下渣量、钢包顶渣改质处理和炉渣扩散脱氧等工艺措施至关重要.

当炉渣组成一定时,其脱硫效率主要取决于

渣量,本实验采用的渣量分别为精炼渣质量的 1.0%,2.0%和 3.0%,结果如图 4 所示. 可见,脱硫率随渣量增加而增大,但在 LF 精炼过程中,保持钢包一定的净空高度有利于增强搅拌,为促进钢-渣充分反应提供自由空间,脱硫剂量加入过多,使钢包净空减少,对脱硫不利. 而且脱硫剂量加入过多,成本也相应增加.

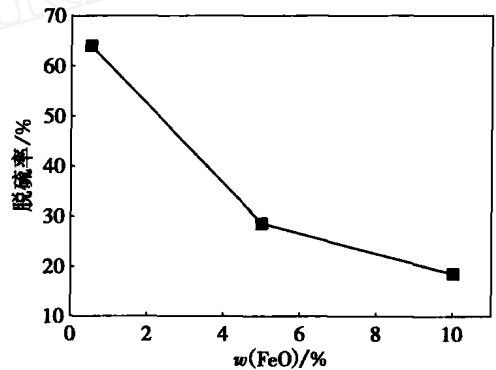


图 3 FeO 质量分数对脱硫率的影响

Fig. 3 Effect of FeO content on desulphurization rate

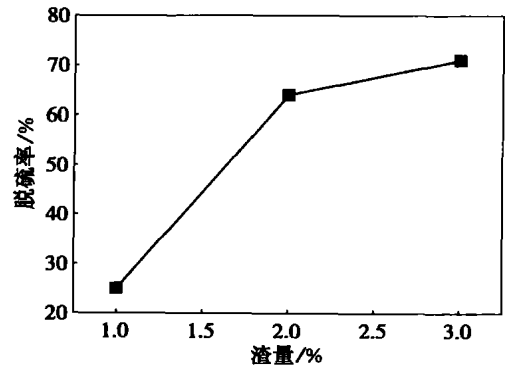


图 4 渣量对脱硫率的影响

Fig. 4 Effect of slag amount on desulphurization rate

3 结 论

(1) 在本实验条件下,当渣中 $w(\text{FeO})$ 为 0.5%, $w(\text{MgO})$ 为 9% 时,随炉渣 $w(\text{CaO})/$

$w(\text{SiO}_2)$ 增加, 脱硫率均先增大后减小。当 $w(\text{CaO})/w(\text{SiO}_2)$ 不同时, Al_2O_3 和 CaF_2 质量分数对脱硫效果影响不同, 主要原因是渣中 CaO 含量变化引起的。

(2) LF 生产低硫钢时, 精炼渣中 $w(\text{FeO})$ 含量应控制在 0.5% 以下, 且渣量适宜。

(3) 本实验优化的最佳脱硫渣系组成如下: $w(\text{CaO})/w(\text{SiO}_2)$ 为 9~11, $w(\text{Al}_2\text{O}_3)$ 为 27%~29%, $w(\text{MgO})$ 为 9%, $w(\text{CaF}_2)$ 为 8%~10%, $w(\text{FeO})$ 小于 0.5%。

参考文献:

- [1] 赵沛, 成国光, 沈斐. 炉外精炼及铁水预处理使用技术手册[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2004. 390 - 403.
(Zhao P, Cheng G G, Shen S. *Technical handbook of secondary refining and hot metal pretreatment* [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2004. 390 - 403.)
- [2] Takahashi A, Ogawa H. Influence of microhardness and inclusion on stress oriented hydrogen induced cracking of line pipe steels[J]. *ISIJ International*, 1996, 36(3): 334.
- [3] 姜周华, 张贺艳, 战东平, 等. LF 炉冶炼超低硫钢的工艺条件[J]. 东北大学学报(自然科学版), 2002, 23(10): 952 - 955.
- (Jiang Z H, Zhang H Y, Zhan D P, *et al.* Technical condition of LF for pipe-line steel smelting[J]. *Journal of Northeastern University (Natural Science)*, 2002, 23(10): 952 - 955.)
- [4] 成国光, 宋波, 陆钢, 等. 钢液深脱硫精炼工艺的研究[J]. 钢铁, 2001, 36(3): 21 - 23.
(Cheng G G, Song B, Lu G, *et al.* Research of refining technique of deep desulphurization in liquid steel[J]. *Iron and Steel*, 2001, 36(3): 21 - 23.)
- [5] Drakaliysky E, Du S, Seetharaman S. An experimental study of the sulphide capacities in the system $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-SiO}_2$ [J]. *Canadian Met Quarterly*, 1997, 36(2): 115 - 120.
- [6] Nzotta M M, Du S, Seetharaman S. Sulphide capacities in some multi component slag systems[J]. *ISIJ International*, 1998, 38(11): 1170 - 1179.
- [7] Yuasa G, Yajima T, Ukai A, *et al.* Refining practice and application of the ladle furnace (LF) process in Japan[J]. *Trans ISIJ*, 1984, 24(4): 412 - 418.
- [8] Hassall G J, Jackaman D P, Hawkins R J. Phosphorus and sulphur removal from liquid steel in ladle steelmaking processes[J]. *Ironmaking and Steelmaking*, 1991, 18(5): 359 - 369.
- [9] Duffy J A. Optical basicity of fluoride containing slag[J]. *Ironmaking and Steelmaking*, 1990, 17(6): 410.
- [10] Hassall G J, Jackaman D P, Hawkins R J. Phosphorus and sulphur removal from liquid steel in ladle steelmaking processes[J]. *Ironmaking and Steelmaking*, 1991, 18(5): 359 - 369.

Composition Optimizing of Lab-Prepared Refining Slag for LF

MENG Jir-song, JIANG Maofa, WANG De-yong, LIU Cheng-jun

(School of Materials & Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110004, China. Correspondent: WANG De-yong, E-mail: deyong.wang@163.com)

Abstract: A model of quadratic orthogonal regression design was designed to investigate the influences of $w(\text{CaO})/w(\text{SiO}_2)$ and mass fraction of Al_2O_3 and CaF_2 in refining slag on the desulphurization in LF. The results showed that, in the slag if FeO and MgO contents are 0.5% and 9%, respectively, the desulphurization rate increases then decreases with the increasing $w(\text{CaO})/w(\text{SiO}_2)$ value whose change will affect the influence of Al_2O_3 , CaF_2 content on the desulphurization rate. The main reason is the change in the useful CaO content in refining slag. In addition, the desulphurization rate increases obviously with increasing slag volume and decreasing FeO content. In the experiment the optimum slag composition was found to be $w(\text{CaO})/w(\text{SiO}_2)$: 9~11, $w(\text{Al}_2\text{O}_3)$: 27%~29%, $w(\text{MgO})$: 9%, $w(\text{CaF}_2)$: 8%~10% and $w(\text{FeO})$: less than 0.5%.

Key words: LF (ladle furnace); lab-prepared refining slag; desulphurization rate; quadratic orthogonal regression design; basicity; CaO content

(Received December 7, 2005)