

12Mn 钢精炼渣 $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 值优化

王 旭¹ 魏 军¹ 仇圣桃¹ 李召岭² 李 维²

(1. 钢铁研究总院连铸技术国家工程研究中心, 北京 100081; 2. 天津钢铁集团有限公司, 天津 300301)

摘 要: 通过对 12Mn 钢精炼渣系进行调整, 优化 $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 值使得渣系脱硫率提高, 熔化温度降低, 钢中氧含量降低。结果显示 $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 值由调整前的平均值 3.29 降到了 1.64, 使得熔点降低进而提高脱硫率; 最终通过脱硫率和钢中氧含量验证了 $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 值在 1.4~1.7 时效果最佳。该研究对 12Mn 钢精炼渣系调整具有重要指导意义。

关键词: 12Mn 钢; $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ 精炼渣系; $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 值; 熔化温度; 脱硫率; 氧含量

中图分类号: TF769 文献标志码: A 文章编号: 1004-7638(2020)03-0122-06

DOI: 10.7513/j.issn.1004-7638.2020.03.021

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



听语音
与作者互动
聊科研

Optimization of $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ Ratio in Refining Slag for 12Mn Steel

Wang Xu¹, Wei Jun¹, Qiu Shengtao¹, Li Zhaoling², Li Wei²

(1. National Engineering Research Center of Continuous Casting Technology, Central Iron and Steel Research Institute, Beijing 100081, China; 2. Tianjin Iron and Steel Group Co., Ltd., Tianjin 300301, China)

Abstract: By adjusting the slag system of 12Mn steel refining and optimizing the $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ratio, the desulfurization rate of the slag system is increased, the melting temperature is reduced, and the oxygen content in the steel is diminished. The results showed that the $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ratio decreased from the average value of 3.29 to 1.64, which caused the melting point decrease and the desulfurization rate increase. Finally, the effect of $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ value in the range of 1.4~1.7 was verified by the desulfurization rate and oxygen content in steel. This study is of great significance to the adjustment of refining slag system of 12Mn steel.

Key words: 12Mn steel, $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ slag system, $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ratio, melting temperature, desulphurization rate, oxygen content

0 引言

在精炼过程中向钢包加入合适的合成渣料,并在电极加热情况下使得合成渣变成液态渣,以此达到优化精炼钢液和保温的目的。渣系作用有:保护炉衬,降低包衬对钢液影响;捕捉钢液中夹杂物,获得纯净钢液;防止钢液与空气接触,减少氧化;采用合理渣系可进一步降低钢中的氧和硫。

二次精炼过程中的精炼渣具有非常重要的冶金

功能,因此科技人员开展了很多关于冶金炉渣性能的研究,如脱硫方面,包括: CaO ^[1-4]、 CaF_2 ^[5]、 MgO ^[6]、 CaO/SiO_2 ^[7-9]对脱硫的影响,提高渣中 BaO 和 SrO 比例可以提高脱硫效率;有文献指出在高碱度(3.0~4.5)条件下,钢中氧含量和镁铝尖晶石夹杂物数量均降低^[8]。王立峰等^[9]发现精炼渣低碱度 0.71~1.00 下,钢中夹杂物分散较为均匀。然而关于管线钢精炼渣中的 $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 优化细节方面并没有得到完善,笔者对影响渣系黏度和熔点的原理进

收稿日期: 2019-09-20

作者简介: 王 旭(1987—),男,博士研究生,主要研究方向:方坯质量,Email: wx4594@126.com。通讯作者: 仇圣桃,博士生导师,Email: qjst@vip.sina.com。

行了较全面的分析,在此基础上对天钢 12Mn 钢进行了不同 CaO/Al₂O₃ 精炼渣的工业试验,并以钢中含氧量和脱硫率对理论分析结果进行了验证。

1 试验

天钢 12Mn 钢的生产工艺为:铁水预处理→转炉冶炼→LF 精炼→VD 真空处理→圆坯连铸。在 LF 精炼渣中进行了不同 CaO/Al₂O₃ 的试验。由于其不同比值影响渣系熔点,而熔点高低又对钢液脱硫有影响,此外也影响钢液与空气接触程度,因此以

脱硫率和 LF 出站氧含量作为验证。

表 1 为 12Mn 钢的主要化学成分,表 2 为优化前后的渣系成分(平均值),为便于观察,将 10 炉渣系调整前后成分列于表 3,其他成分保持不变,只对 CaO 和 Al₂O₃ 进行调整。

表 1 12Mn 钢化学成分

Table 1 Main chemical compositions of 12Mn steel %						
钢种	C	Mn	P	S	Si	TAl
12Mn	0.1	1.24	0.013	0.002	0.28	0.03

表 2 12Mn 钢渣系优化前后成分

Table 2	Chemical components of slag before and after optimization in 12Mn steel							%
	FeO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	MnO	P ₂ O ₅	S
优化前	0.46	11.07	19.14	61.4	7.32	0.12	0.012	0.45
优化后	0.47	12.5	22.51	52.18	9.9	0.19	0.017	0.39

注: 10 炉精炼渣成分的平均值。

表 3 12Mn 钢精炼渣试验前后 CaO/Al₂O₃ 变化情况
Table 3 Change of CaO/Al₂O₃ before and after slag test of 12Mn steel

炉次	CaO/Al ₂ O ₃		炉次	CaO/Al ₂ O ₃	
	试验前	试验后		试验前	试验后
1	3.39	1.73	6	2.89	1.49
2	3.30	1.67	7	3.45	1.67
3	3.53	1.76	8	3.32	1.75
4	3.02	1.41	9	3.29	1.48
5	3.59	1.60	10	3.21	1.81

注: 试验前后取 10 炉渣做对比。

根据精炼渣成分变化,作碱度与脱硫率之间的关系如图 1 所示。

脱硫反应方程式为:

[S]+(CaO)=[O]+(CaS) (1)

由式(1)可以看出,随着 CaO 含量增加(即碱度增加),脱硫率也是增加的,但其碱度限制在 2~3 时,图 1(a)说明了这一情况^[2]。图 1(b)表明碱度在 3.0 以后继续增加时,脱硫率随碱度升高保持不变甚至缓慢下降。之所以出现这种情况,是因为精炼渣中高熔点 2CaO·SiO₂(熔点 2 130 ℃)析出,渣系进入 2CaO·SiO₂-3CaO·SiO₂ 固液两相区^[2],渣流动性降低,动力学条件对脱硫不利,不利于渣钢间脱硫反应的发生。

2 结果与讨论

2.1 脱硫率

2.1.1 碱度对脱硫率的影响

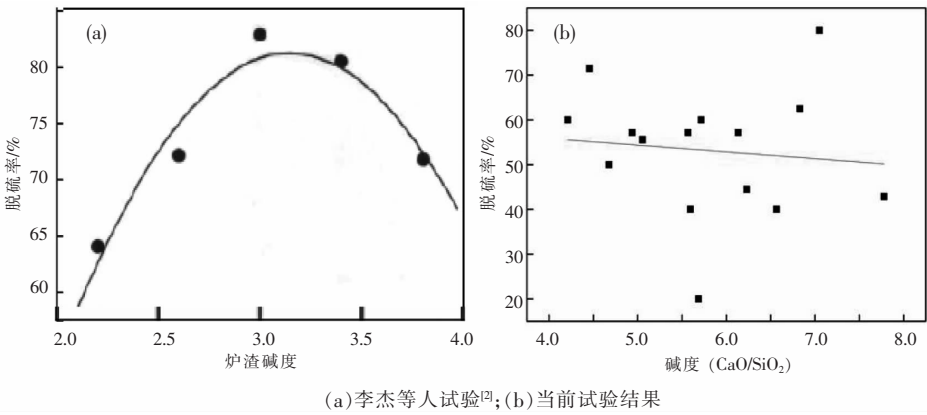
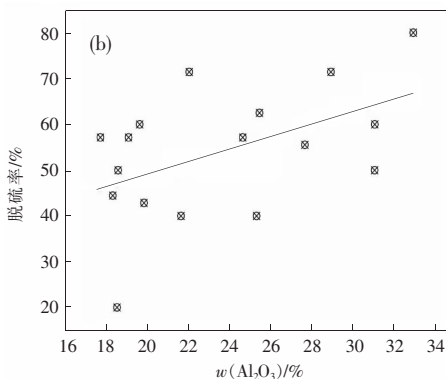
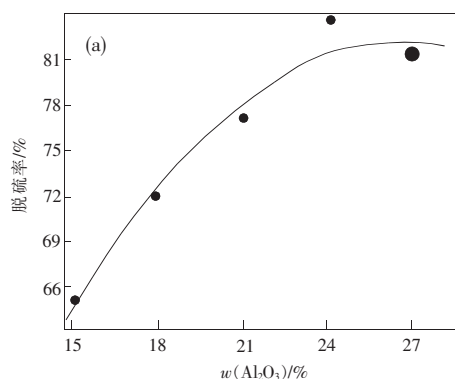


图 1 碱度和脱硫率的关系
Fig.1 Relationship between basicity and desulfurization rate

2.1.2 Al_2O_3 对脱硫率的影响

改变渣系中 Al_2O_3 含量,其对脱硫的影响如图2所示。图中数据包含试验前后结果。从图2可以



(a)李杰等人试验^[9]; (b)当前试验结果

图2 精炼渣中 Al_2O_3 含量与脱硫率的关系

Fig.2 Relationship between Al_2O_3 content and desulfurization rate in refining slag

Al_2O_3 本身不具备脱硫能力,主要起助溶剂作用。 Al_2O_3 能降低 CaO 熔点,提高精炼渣流动性,促进脱硫反应的进行。

2.1.3 $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 与脱硫率关系

降低 $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 值到 1.41~1.74 区域,脱硫率情况见图3。从图3可以看出, $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 降低的同时,脱硫率整体也较高,说明 $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 的降低使得熔化温度降低,提高 12Mn 钢精炼渣的流动性,进而增加了脱硫率。需要说明的是,由于来料铁水含硫较低(平均 0.020%),且转炉还有 30% 的脱硫率,铁水进站前硫含量已达目标值,所以整体脱硫率不高。

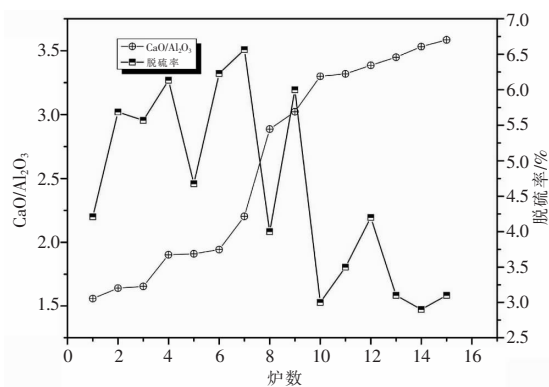


图3 脱硫率与渣中 $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 值的关系

Fig.3 Relationship between desulfurization rate and $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ in slag

2.2 渣系熔化温度

由图4可以看出,随着碱度(CaO/SiO_2)的增

看出,脱硫率随着 Al_2O_3 含量的增加而增加。这也说明优化后脱硫率是增加的。李杰等人^[2]试验结果(图3b)也表明了这一变化规律。

加,精炼渣的熔点与熔速都是先下降然后再缓慢上升,且熔点在碱度为 4 以后基本保持不变,而试验设定的渣系碱度为 4.1~5.5,因此可以判断优化前后碱度对熔化温度影响不大。

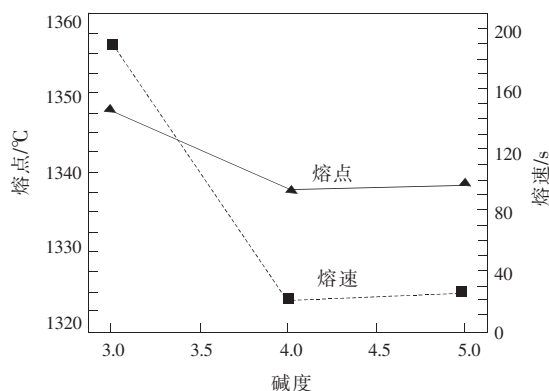
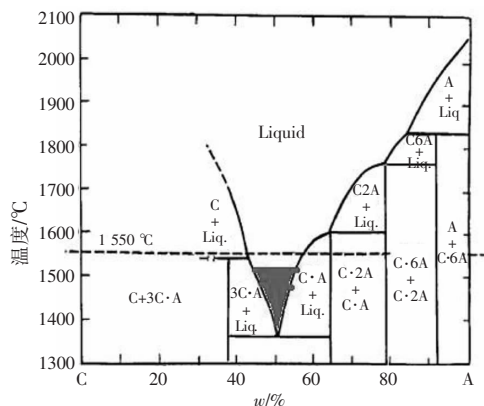


图4 碱度(CaO/SiO_2)对精炼渣熔点和熔化速率的影响^[10]

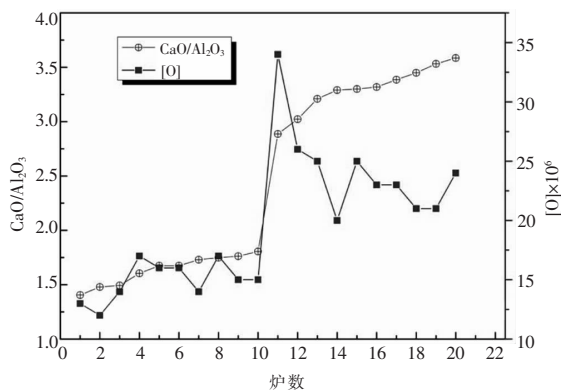
Fig.4 Effect of alkalinity on melting point and melting rate of refining slag^[10]

根据 $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ 三元相图,随着 Al_2O_3 含量在一定范围内逐渐提高,渣的熔化温度逐渐降低。当 CaO 、 SiO_2 、 Al_2O_3 含量分别为 50%~60%、10%~20%、30%~40% 时,熔化温度只有 1510℃ 左右,这是由于随着渣中 Al_2O_3 含量的提高, Al_2O_3 和 CaO 结合生成熔点低的铝酸钙类低熔点化合物,如图5阴影部分区域。因此渣中 Al_2O_3 含量提高会促进化渣和造渣。

图5 $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ 体系^[11]Fig.5 The system of $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ ^[11]

2.3 $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 与 $[\text{O}]$ 关系

天钢将精炼渣成分进行调整,降低 $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 值到 1.41~1.74 区域,钢中 $[\text{O}]$ 含量变化趋势如图 6 所示。从图 6 可以看出, $[\text{O}]$ 和 $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 有相同的变化趋势,即 $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 越低, $[\text{O}]$ 也越低, $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 值在 1.41~1.74 区域渣系熔点低,使得覆盖效果好,减少了精炼过程中钢水与空气的接触, $[\text{O}]$ 变得较低且相对稳定。

图6 $[\text{O}]$ 与渣中 $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 关系Fig.6 Relationship between $[\text{O}]$ and $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ in slag

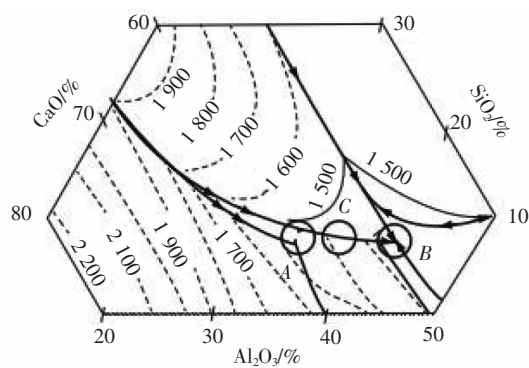
3 $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 值优化机理

上述结果说明,优化 $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 值可以实现脱磷率提高和钢中氧含量的降低。为了更全面且深入的理解渣系优化原理,以下从两方面解释。

3.1 热力学及动力学综合考虑

3.1.1 热力学条件

从热力学角度来看,精炼渣熔点要在 1500 °C 以下, $a(\text{Al}_2\text{O}_3)$ 要低,碱度要高。从图 7 三元相图可以看出 A 区符合要求^[12]。

图7 $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 三元相图Fig.7 Three-phase diagram of $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$

A 区成分范围为: CaO 为 57%~61%、 Al_2O_3 为 31%~35%、 SiO_2 为 10%~26%, $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 1.6\sim 2.0$ 。A 区成分 $a(\text{Al}_2\text{O}_3)$ 较低, (CaO) 含量趋近于饱和,有利于吸收氧化物夹杂;缺点是精炼渣熔点较高,在 LF 精炼过程中精炼渣流动性较差,吸收夹杂物的动力学条件不足。

3.1.2 动力学条件

动力学条件最合适的区域是图 7 中的 B 区,其熔点小于 1400 °C。B 区成分为: CaO 48%~52%、 Al_2O_3 41%~45%、 SiO_2 5%~9%, $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 1.1\sim 1.26$ 。B 区优点是熔点低,精炼渣流动性好,易吸收钢中夹杂物,即动力学条件合适,不利之处就是 $a(\text{Al}_2\text{O}_3)$ 偏高, (CaO) 含量低,对热力学条件不利。

3.1.3 $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ 基净化剂组成的优化

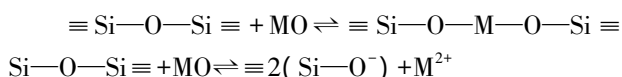
精炼渣的 $a(\text{Al}_2\text{O}_3)$ 越低、碱度越高,同时热力学条件越好;精炼渣熔点越低、动力学条件就越好。在其三元相图中, SiO_2 含量恒定条件下, $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 值决定了其熔点。因此关键就是寻找最佳的 $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 值,在这个条件下,应达到以下两个目的: ① 渣系 $a(\text{Al}_2\text{O}_3)$ 在 0.02~0.04^[2], 具有较好的热力学条件; ② 熔点小于 1450 °C, 使得精炼渣有较好流动性,提高其动力学条件。由图 7 可知上述 2 个目标的 $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ 区域是 C, 该成分范围: CaO 55%~59%、 Al_2O_3 34%~39%、 SiO_2 5%~9%, $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 的值在 1.41~1.74。

3.2 硅熔融体网状结构理论

SiO_2 是渣系的一个主要组分,构架了硅熔融体的主体结构,随着 SiO_2 含量的增加,渣系能够明显提高黏度及熔点。

碱土氧化物 CaO 为硅熔融体网状结构的修正

者,其含量的增大会导致渣系黏度及熔点的下降,其原理如下:



Al_2O_3 作为两性氧化物,在 $\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{CaO}$ 体系中,Taylor 和 Brown^[13-14] 通过光谱分析的方法得出如下结论: Al^{3+} 离子容易形成四配位结构,对网状结构起支架作用,缺失部分的电荷通常由含有较低场强的碱土金属离子补偿,具体见图 8。

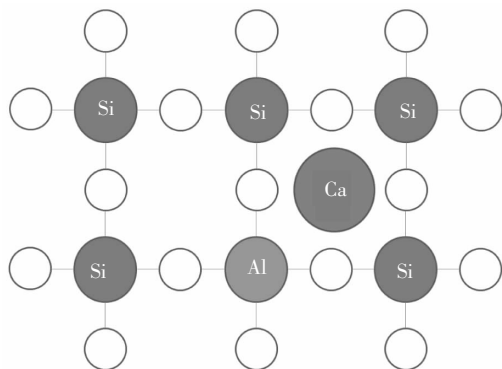


图 8 钙对铝的电荷补偿示意

Fig.8 The schematic of calcium charge compensation for aluminum

Al_2O_3 添加进入到碱土金属氧化物的硅熔融体时,如果 $n(\text{Al}_2\text{O}_3) < n(\text{M}_2\text{O}) + n(\text{MO})$,此时 Al_2O_3 对网状结构起促进作用,但由于铝为两性氧化物,容易发生非桥氧键的消失,电荷缺失由碱性阳离子补偿;如果 $n(\text{Al}_2\text{O}_3) > n(\text{M}_2\text{O}) + n(\text{MO})$, Al_2O_3 缺乏用于平衡的阳离子电荷,多余铝离子将会形成高配位,对网状结构起修正作用,这样就会降低结构的稳定性。

4 结论

针对天钢 12Mn 钢 LF 精炼工艺,对精炼渣 $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比值进行了优化,以脱硫率和精炼钢液中氧含量进行验证,得到如下结果:

- 1) $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 保持在 1.41~1.74 相对合理。
- 2) $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 通过生成钙铝酸盐使得渣系流动性降低,提高渣系熔化温度导致脱硫率降低和钢液中氧含量升高。
- 3) $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 并非越高越好,并从热力学及动力学作了解释,因为其值越高,会形成铝酸钙复合化合物,降低黏度,进而降低流动性。
- 4) 铝酸钙复合化合物降低黏度的机理是 Al 和 Ca 对原硅熔融体网状结构的改变而导致。

参考文献

- [1] Gao Xiangming, Sun Lijun, Li Guijun *et al.* The influence of refining slag components to distribution ratio of sulfur in clean steel [J]. *Metal Materials and Metallurgy Engineering* 2008, 36(1): 25-29.
(高祥明, 孙力军, 李桂军, 等. 洁净钢精炼渣组分对硫分配比的影响 [J]. 金属材料与冶金工程 2008, 36(1): 25-29.)
- [2] Li Jie, Rong Guangping, Wang Xiaolan *et al.* Experimental study of ladle furnace desulfurization with $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ based refining slag [J]. *Steelmaking* 2013, 29(1): 48-51.
(李杰, 荣光平, 王晓兰, 等. $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 基精炼渣 LF 脱硫的试验研究 [J]. 炼钢 2013, 29(1): 48-51.)
- [3] Yu Huixiang, Wang Xinhua, Zhang Jing *et al.* Cleanliness of alloying structural steel [J]. *Journal of Iron & Steel Research* 2011, 18(12): 6-11, 21.
- [4] Yu Huixiang, Wang Xinhua, Wang Mao *et al.* Desulfurization ability of refining slag with medium basicity [J]. *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials* 2014, 21(12): 1160-1166.
- [5] Zhao Heming, Wang Xinhua, Xie Bing. Effect of component on desulfurization of an $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{CaO}$ base pre-molten slag containing SrO [J]. *Journal of University of Science and Technology Beijing* 2005, 12(3): 225-230.
- [6] Hao Ning, Wang Xinhua, Liu Jingang *et al.* Effect of MgO content on desulphurization of $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{MgO}$ slag [J]. *Steelmaking* 2009, 25(4): 16-19.
(郝宁, 王新华, 刘金刚, 等. MgO 含量对 $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{MgO}$ 精炼渣脱硫能力的影响 [J]. 炼钢 2009, 25(4): 16-19.)
- [7] Li Daoming, Wang Jingdong. Application research on $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Al}$ property-optimized material in 180 t converter-LF furnace [J]. *Henan Metallurgy* 2012(5): 14-17.
(李道明, 王竞东. $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Al}$ 基钢包改质剂在 180 t 转炉—LF 炉的应用研究 [J]. 河南冶金 2012(5): 14-17.)
- [8] Yu Ping, Chen Weiqing, Feng Jun *et al.* Investigation of inclusions in bearing steel under refining with high basicity slag [J]. *Iron and Steel* 2004(39): 20-23.

- (于平 陈伟庆 冯军 等.高碱度渣精炼的轴承钢中夹杂物研究[J].钢铁 2004(39):20-23.)
- [9] Wang Lifeng Zhang Jiongming Wang Xinhua *et al.* Experimental research of composition control of $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ Inclusion by using low basic top slag for tire cord steel[J]. Journal of University of Science and Technology Beijing 2004 26(1):26-29.
(王立峰 张炯明 王新华 等.低碱度顶渣控制帘线钢中 $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ 类夹杂物成分的实验研究[J].北京科技大学学报 2004 26(1):26-29.)
- [10] Dong Fang Deng Haohua Qie Junmao. Effect of ingredient and particle size on semispherical melting-point and melting rate of high basicity refining slag[J]. Special Steel 2014 35(2):9-12.
(董方 邓浩华 郗俊懋.组分和粒度对高碱度精炼渣半球熔点和熔化速率的影响[J].特殊钢 2014 35(2):9-12.)
- [11] Zhao Heming Wang Xinhua Xie Bing. Study on melting temperature and viscosity of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$ based pre-molten refining slag[J]. Iron Steel Vanadium Titanium 2004 25(2):13-18.
(赵和明 王新华 谢兵.铝钙型预熔精炼渣熔化温度和粘度的研究[J].钢铁钒钛 2004 25(2):13-18.)
- [12] Yan Genfa Huang Zhiyong Liu Hongbo *et al.* Optimization on the composition of $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ based molten steel cleaning agent[J]. J. of Anhui University of Technology 2010 32(3):229-232.
(颜根发 黄志勇 刘洪波 等. $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ 基钢液净化剂组成的优化[J].安徽工业大学学报 2010 32(3):229-232.)
- [13] Toplis M J Dingwell D B. Shear viscosities of $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ and $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ liquids: Implications for the structural role of aluminium and the degree of polymerisation of synthetic and natural aluminosilicate melts[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta 2004 68(24):5169-5188.
- [14] Zhang Zhiwen Wang Zengying Liang Qinfeng *et al.* Analysis and prediction of the viscosity of the $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$ ternary system in completely molten state[J]. Proceeding of the CSEE 2008 28(5):39-43.
(张志文 王增莹 梁钦锋 等.完全熔融状态下 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$ 体系的黏度分析与预测[J].中国电机工程学报 2008 28(5):39-43.)

编辑 杨冬梅

河钢科创成果入选“中国生态环境十大科技进展”

(2020年6月9日消息)近日,中国科协生态环境产学研联合体向社会发布2019年度“中国生态环境十大科技进展”,由河钢集团牵头研发的“钢铁行业多工序多污染物超低排放控制技术”荣列其中,被认定为“取得我国钢铁行业超低排放核心技术的重大突破”,是冶金领域唯一上榜的科创成果。

河钢集团联合中科院过程工程研究所、中冶焦耐、中钢天澄等单位组建技术团队,历经10余年攻关研发钢铁行业超低排放技术。技术团队首先以污染物源头和过程减排为导向,研发高炉炉料结构优化技术,并在河钢唐钢建立了首台套示范工程,在国内率先实现80%以上球团配比的绿色冶炼。基于烧结(球团)、焦炉、转炉烟气各自特点,研发了高效、低耗的污染物控制技术,分别在河钢邯钢、宝武、鞍钢建立了首台套示范工程,实现了多工序、多污染物的超低排放。

截至目前,该项目成果已在国内外完成近百台套工程应用,年处理废气规模达2.475亿 m^3 ,经济和环境效益显著。

此次评选由中国科协生态环境产学研联合体牵头遴选出16项候选成果,后由15位两院院士担任评审专家讨论并投票产生,是我国生态环境领域首次开展此类遴选活动。

(摘自 http://hebei.hebnews.cn/2020-06/09/content_7903072.htm)