

试验研究

LF炉发泡剂的实验室试验研究

魏亚飞,孔德州

(济南钢铁股份有限公司,山东 济南 250101)

摘要:实验室试验了含不同碳酸盐和碳化物的20组LF发泡剂的发泡效果。结果表明,熔渣发泡高度在2~4 min时达到最大值;CaCO₃与MgCO₃的最佳摩尔比为3:1;碳酸盐与CaC₂的最佳摩尔比为7:1;适量的CaCl₂、NaCl能显著改善发泡剂发泡性能。优化的最佳发泡剂质量分数为:CaCO₃ 57.06%、MgCO₃ 15.98%、CaC₂ 6.96%、CaCl₂ 10%、NaCl 10%。对比试验表明,无论是实验室基渣,还是现场LF渣,优化的发泡剂发泡效果都明显好于现场发泡剂。

关键词:LF;炉外精炼;发泡剂;精炼渣

中图分类号:TF111.17

文献标识码:A

文章编号:1004-4620(2011)02-0034-04

1 前言

在使用传统的LF工艺时,钢包的炉壁暴露于电弧的辐射之中,使得炉衬耐火材料的工作环境恶劣,造成了钢包的快速消耗。为了降低冶炼成本,提高精炼的热效率,减少电弧对钢包炉衬的高温辐射,提高钢包的使用寿命,减少钢水的二次氧化机会,通常采用在LF炉冶炼过程中加入发泡剂造泡沫渣实现埋弧操作。目前多数现场使用的发泡剂只适用于低碱度、氧化性精炼渣,而LF生产超低硫用的是高碱度、还原性渣,因而现有发泡剂不能满足生产工艺的要求。研制出合适的发泡剂来提供气源并调整炉渣性能,使之具有合适的储泡能力,成为解决该问题的最佳手段。本研究将对LF高碱度、深脱硫精炼渣发泡剂进行试验,并根据试验结果确定发泡剂的最佳配方,即碳酸盐、碳化物、以及氯化物之间的最佳配比,为实际生产提供参考依据,满足LF炉深脱硫升温发泡要求。

2 试验原理及方法

2.1 发泡剂发泡理论分析

LF传统工艺中气体来源较少,加入发泡剂的目的是增加气体发生量并调整炉渣性能,使之具有合适的储泡能力。因此,发泡剂的选择要有良好的气源,同时又能促进精炼操作。常用的发泡剂主要有碳酸盐、C和含碳化物两类,不同发泡剂所产生的气体量有很大差别。由表1可知,C和碳化物的气体发生量明显大于碳酸盐,而且在气体产生速度上,碳酸盐开始分解温度和沸腾温度都较低,其反应速度主要受CO₂气体在颗粒内的扩散控制^[1]。可以预计在炼钢温度下其反应速度将很快,而C或

碳化物与渣中(FeO)的反应速度在精炼高温环境下不受界面反应的控制,主要受渣中反应物和产物组元在渣中扩散的控制^[2]。这些反应的气体发生速率要比碳酸盐分解的气体发生速率慢得多,因而有利于延长炉渣泡沫化的持续时间。

表1 100 g物质分解或反应产生的气体量(标准状态下)及相关温度

| 项目 | CaCO ₃ | MgCO ₃ | BaCO ₃ | Na ₂ CO ₃ | Na ₂ O | SiC | CaC ₂ | C |
|-------------------------------------|-------------------|-------------------|-------------------|---------------------------------|-------------------|-----|------------------|-----|
| 气体量×10 ³ /m ³ | 20.4 | 26.7 | | | 21.1 | 56 | 70 | 187 |
| 开始分解温度/℃ | 530 | 320 | 690 | 1 150 | | | | |
| 开始沸腾温度/℃ | 910 | 680 | 1 350 | | | | | |

2.2 试验方法

试验以选定的脱硫渣作基渣,成分见表2,其中CaO/SiO₂=9~10。采用对比试验设计方法,发泡剂成分为CaCO₃-MgCO₃-CaCl₂-NaCl-CaC₂。试验通氩气保护(经脱水及脱氧、脱氮),每炉试验时间15 min,共做20炉。每份渣样重量25 g,配制20份,研磨混匀后分别装入石墨坩埚备用。

表2 试验渣成分(质量分数)%

| CaO | Al ₂ O ₃ | MgO | SiO ₂ |
|-----------|--------------------------------|-----|------------------|
| 56.7~60.9 | 24~28 | 9 | 5.7~6.7 |

试验装置采用MoSi₂电阻炉、石墨坩埚,试验温度为1 580℃。石墨坩埚尺寸φ55 mm×100 mm,为防止石墨粉对试验的影响,坩埚内衬钼片厚度为0.5 mm。使用钼丝挂渣法测渣的厚度,将石英管固定的钼丝插入渣中,触到坩埚底部后取出并确定渣的高度,作为熔渣的初始高度H₀,加发泡剂后第1、2、4、6、8、10、12、15 min分别取样,记录渣的高度H_i,发泡高度H_i=H_i-H₀。本试验考察发泡剂的发泡效果(发泡高度与持续时间),根据试验结果确定在本试验条件下发泡剂的最佳组成。

2.3 发泡剂配方

试验配制20组发泡剂,每份10 g。渣料采用化学纯试剂。

收稿日期:2010-12-02

作者简介:魏亚飞,男,1981年生,2006年毕业于东北大学冶金工程专业。现为济钢原料处助理工程师,从事冶金原料研究及管理工作。

1)发泡剂配方 I。基本组分(质量分数): CaC_2 、 NaCl 、 CaCl_2 均为10%;碳酸盐($\text{CaCO}_3+\text{MgCO}_3$)均为70%。试验编号1~5对应的 $x(\text{CaCO}_3):x(\text{MgCO}_3)$ (摩尔比)分别为2:1、4:1、8:1、10:1、12:1。

2)发泡剂配方 II。基本组分(质量分数): NaCl 、 CaCl_2 均为10%;(碳酸盐+ CaC_2)均为80%;碳酸盐的摩尔比即 $x(\text{CaCO}_3):x(\text{MgCO}_3)=3:1$;试验编号6~10对应的 $x(\text{碳酸盐}):x(\text{CaC}_2)$ 分别为2:1、4:1、8:1、10:1、12:1。

3)发泡剂配方 III 各组分分配比见表3。

表3 发泡剂配方 III 各组分分配比(质量分数) %

| 编号 | CaCl_2 | NaCl | CaCO_3 | MgCO_3 | CaC_2 |
|----|-----------------|---------------|-----------------|-----------------|----------------|
| 11 | 0 | 10 | 57.52 | 16.11 | 16.37 |
| 12 | 5 | 10 | 54.32 | 15.22 | 15.46 |
| 13 | 10 | 10 | 51.13 | 14.32 | 14.55 |
| 14 | 15 | 10 | 47.93 | 13.43 | 13.64 |
| 15 | 20 | 10 | 44.74 | 12.53 | 12.73 |
| 16 | 10 | 0 | 57.52 | 16.11 | 16.37 |
| 17 | 10 | 5 | 54.32 | 15.22 | 15.46 |
| 18 | 10 | 10 | 51.13 | 14.32 | 14.55 |
| 19 | 10 | 15 | 47.93 | 13.43 | 13.64 |
| 20 | 10 | 20 | 44.74 | 12.53 | 12.73 |

3 试验结果及讨论

3.1 碳酸钙与碳酸镁的最佳摩尔比

按照上述试验方法,测定原始渣厚 H_0 为6 mm,分别测出1~5组发泡剂不同时间渣厚(H_t),计算出发泡高度 $H_f(H_f=H_t-H_0)$,将得到的结果绘制成图1。由图1可看出,不同 CaCO_3 、 MgCO_3 含量下炉渣起泡高度随时间的变化差别明显,在使用碳酸盐为主的发泡剂(由配方可知)后,炉渣发泡高度在2~4 min时达到最大值。

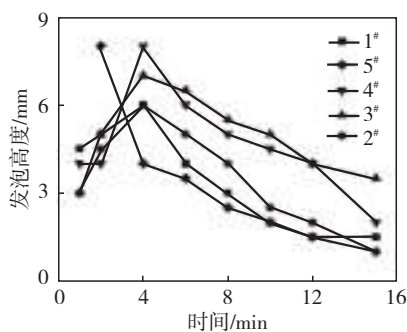


图1 配方 I 发泡剂熔渣发泡高度随时间的变化

目前现场LF炉的加热时间一般为10 min左右,为实现LF的全程埋弧操作,所以要求基渣在10 min左右时仍然有较好的起泡高度。因此,基渣在 t 分别为8、10、12 min时的发泡高度应是重点考察对象,将试验结果整理如图2所示。

由图2可以看出,当 CaCO_3 与 MgCO_3 的摩尔比为3:1时,基渣可得到较好的发泡效果。随着 CaCO_3 与

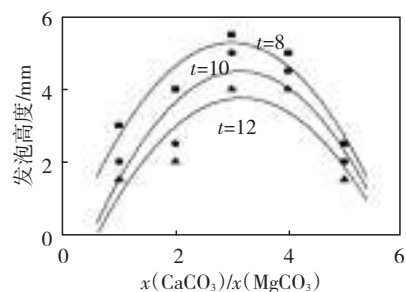


图2 配方 I 发泡剂熔渣起泡高度随碳酸盐摩尔比的变化
 MgCO_3 的摩尔比的增加,渣中 CaO 含量增加,导致渣的碱度增加。一方面, CaO 作为高熔点的粒子存在于渣中,提高了渣的表观黏度,有利于渣中泡沫的保持。但是黏度过高会影响气泡的弥散分布,反而使发泡高度降低。另一方面,随着熔渣碱度升高,碱性氧化物增大熔渣表面张力的作用变大,其保持泡沫的能力减小^[3]。因此,在本试验条件下, CaCO_3 与 MgCO_3 的最佳摩尔比为3:1。

3.2 碳酸盐与碳化物的最佳摩尔比

按照发泡剂配方 II 配制的6~10组发泡剂,试验过程同上,整理后的发泡结果如图3所示。其中,8~12 min的试验结果如图4所示,从图中可以看出,当碳酸盐与 CaC_2 的摩尔比为7:1时,炉渣的发泡效果最好。

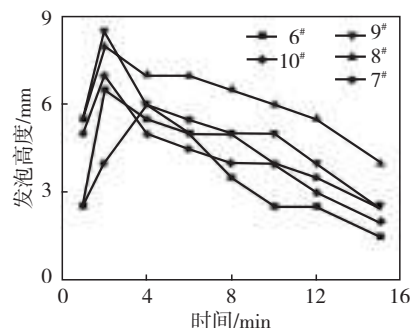


图3 配方 II 发泡剂熔渣发泡高度随时间的变化

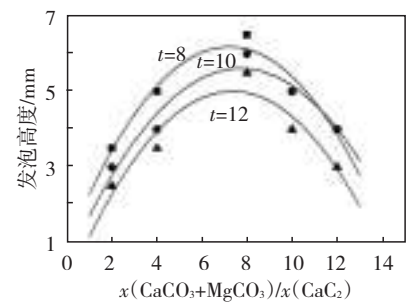


图4 配方 II 发泡剂熔渣发泡高度随碳酸盐与 CaC_2 摩尔比的变化

一方面, CaCO_3 和 MgCO_3 热分解产生的 CO_2 气体,提供泡沫渣所需要的内生气源,另一方面, CaC_2 与碳酸盐分解产生的 CO_2 反应得到 CO 气体^[4],使气体体积增大,从而加大了气体产生量。在理论上当 CaCO_3 和 MgCO_3 的总物质量与 CaC_2 的物质量比为3:1时,反应产生的气体量是最大的,即图4中回归曲

线的峰值在横轴所对应的比值为3。

但试验结果并非如此,原因是碳酸盐分解的 CO_2 气体并不会全部保存在渣中与 CaC_2 反应,存在一部分 CO_2 没有与 CaC_2 反应就从渣中逸出,所以当 CaCO_3 和 MgCO_3 的总物质量与 CaC_2 的物质量比为3:1时,渣中的 CaC_2 并没有反应完全,当增大碳酸盐与 CaC_2 的摩尔比时,渣中的 CaC_2 进一步反应直至完全反应,因此发泡高度会有所增加。而 CaC_2 完全反应后,进一步增大碳酸盐与 CaC_2 的摩尔比是没有意义的,由图4可以看出,当碳酸盐与 CaC_2 的摩尔比超过7:1时,炉渣发泡高度开始下降,也验证了这一点。因此,在本试验条件下,确定碳酸盐与 CaC_2 的最佳配比为7:1。

3.3 氯化钙含量对炉渣发泡高度的影响

为了考察发泡剂中 CaCl_2 成分对炉渣发泡高度的影响,设计了不同 CaCl_2 含量下的对比试验,根据发泡剂配方Ⅲ配制了11~15组发泡剂(组成见表3)并进行试验,试验结果整理如图5所示。其中,8~12 min的试验结果见图6。可以看出,当 CaCl_2 含量为10%时,炉渣的发泡效果最好。 CaCl_2 对熔渣发泡的作用类似于 CaF_2 ,一方面, CaCl_2 含量增加使炉渣表面张力降低,有利于熔渣发泡;但另一方面,其量增加又使熔渣黏度降低,不利于发泡。适当的 CaCl_2 含量可以明显改善熔渣的发泡性能,由图中的试验结果可以证明这一点。因此,在本试验条件下,确定发泡剂中 CaCl_2 最佳含量为10%。

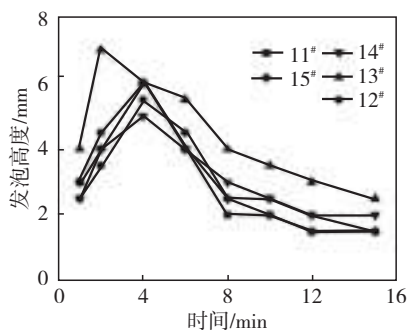


图5 11~15组发泡剂熔渣发泡高度随时间的变化

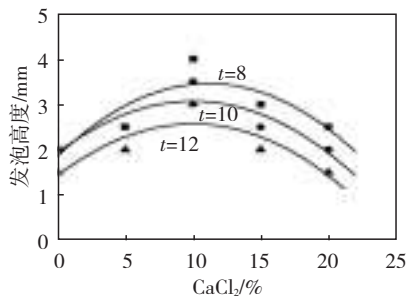


图6 11~15组发泡剂熔渣发泡高度随 CaCl_2 含量的变化

3.4 氯化钠含量对炉渣发泡高度的影响

为了考察发泡剂中 NaCl 成分对炉渣发泡高度的影响,设计了不同 NaCl 含量下的对比试验,根据

发泡剂配方Ⅲ配制16~20组发泡剂(组成见表3)进行试验,整理试验结果如图7所示。其中,8~12 min的试验结果如图8所示。

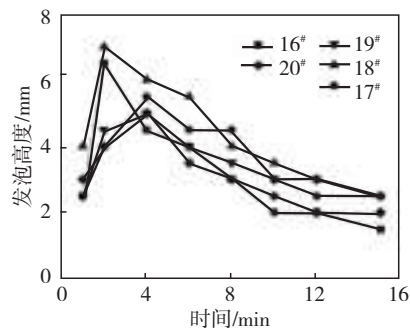


图7 16~20组发泡剂熔渣发泡高度随时间的变化

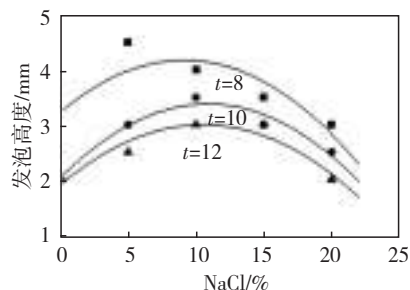


图8 16~20组发泡剂熔渣发泡高度随 NaCl 含量的变化

从图8可以看出,当 NaCl 含量为10%时,炉渣的发泡效果最好。 NaCl 对发泡效果的影响也是两方面的:一方面,少量的 NaCl 可以增加 CaCO_3 分解形成的 CaO 的活性,有利于熔渣发泡^[5];另一方面,随着 NaCl 含量的增加,炉渣黏度显著降低,在复合发泡剂中增加其含量无论对炉渣发泡高度还是发泡时间都是不利的。因此,在本试验条件下,确定发泡剂中最佳 NaCl 含量为10%。

3.5 优化的发泡剂试验

综合试验结果,本试验条件下的最佳发泡剂配方如表4所示。其中 CaCO_3 与 MgCO_3 的摩尔比为3:1,碳酸盐与 CaC_2 的摩尔比为7:1, CaCl_2 和 NaCl 含量各为10%。

表4 发泡剂成分(质量分数) %

| CaCO_3 | MgCO_3 | CaC_2 | CaCl_2 | NaCl |
|-----------------|-----------------|----------------|-----------------|---------------|
| 57.06 | 15.98 | 6.96 | 10 | 10 |

对用表4中的配方配制出的发泡剂进行试验,其试验结果如图9所示,其中原始渣厚为4.5 mm。由图9中可以看出,优化出的发泡剂的持续发泡时间较长,而且在8~12 min期间的发泡高度较高。

3.6 对比试验

为了进一步验证优化出的发泡剂的发泡效果,与炼钢现场发泡剂做对比试验。第1组选用实验室基渣(成分见表2)。试验步骤与以上相同,配制25 g基渣2份,分别加入10 g优化发泡剂和现场发泡剂,在相同的试验条件下进行对比试验,试验结

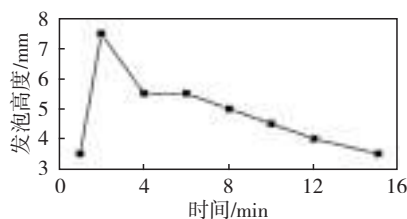


图9 优化发泡剂熔渣发泡高度随时间的变化

果如图10所示。第2组选用鞍钢现场LF渣,其成分见表5,配制25g基渣2份,分别加入10g优化发泡剂和现场发泡剂,在相同的试验条件下进行对比试验,试验结果如图11所示。

表5 LF渣成分(质量分数)%

| FeO | SiO ₂ | MnO | Al ₂ O ₃ | CaO | MgO | Fe ₂ O ₃ | S |
|-----|------------------|------|--------------------------------|-------|------|--------------------------------|-------|
| 0.9 | 9.92 | 0.51 | 33.23 | 45.97 | 7.11 | <0.10 | 0.203 |

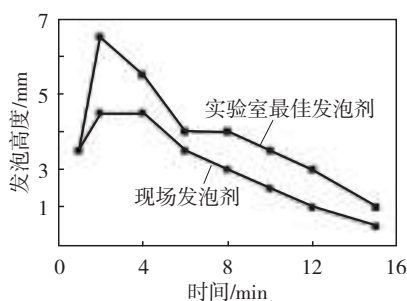


图10 实验室基渣发泡高度随时间的变化

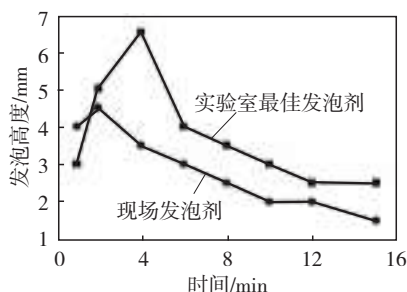


图11 现场LF渣发泡高度随时间的变化

由图10和图11中的试验结果不难看出,无论是采用实验室基渣,还是采用现场LF渣,优化的发

泡剂的发泡效果明显好于现场发泡剂。

由本试验优化出的发泡剂可以为实际生产提供参考依据,并建议在大生产中进一步试验,检验优化发泡剂的发泡效果,确定其适宜的加入参数,得出现场的应用数据,从而更好地满足生产要求。

4 结论

4.1 在本试验中,不同成分含量的发泡剂对熔渣发泡效果具有显著影响。

4.2 加入发泡剂后,熔渣发泡高度在2~4 min时达到最大值;在本试验条件下,当CaCO₃与MgCO₃的摩尔比为3:1时,炉渣发泡效果最佳。

4.3 在本试验条件下,当碳酸盐与CaC₂的摩尔比为7:1时,炉渣发泡效果最佳。

4.4 适当的CaCl₂含量可以明显改善熔渣的发泡性能。在本试验条件下,当CaCl₂含量为10%时,熔渣的发泡效果最好。

4.5 适量的NaCl有利于熔渣发泡,在本试验条件下,当NaCl含量为10%时,熔渣的发泡效果最好。

4.6 在本试验条件下,无论是采用实验室基渣,还是采用现场LF渣,优化的发泡剂的发泡效果都明显好于现场发泡剂。因此,优化的发泡剂配方可以为实际生产提供参考依据。

参考文献:

- [1] 黄希祜.钢铁冶金原理[M].北京:冶金工业出版社,1981.
- [2] 刘润藻,战东平,姜周华,等.LF精炼用发泡剂的发泡效果[J].材料与冶金学报,2004,3(4):250-251.
- [3] 俞皓.精炼渣泡沫化的试验研究[J].上海金属,2003,25(6):58-60.
- [4] 张东力,王晓鸣,匡世波,等.LF埋弧精炼渣发泡剂试验研究[J].钢铁研究学报,2003,15(6):56.
- [5] 迪林,王平.精炼渣复合发泡剂配方的实验[J].特殊钢,1998,19(6):26.

Laboratory Experimental Study on the Foaming Agent of Ladle Furnace

WEI Ya-fei, KONG De-zhou

(Jinan Iron and Steel Co., Ltd., Jinan 250101, China)

Abstract: It was made that Laboratory Experimental Study on the foaming effects of twenty group LF foaming agents with different carbonate and carbide. The results showed that, the maximum height of foaming slag is in 2 to 4 minutes, the best molar ratios of CaCO₃ to MgCO₃ and carbonate to CaC₂ are respectively 3:1 and 7:1, and appropriate amount of CaCl₂ and NaCl can improve the foaming performance. The optimal mass fractions of foaming agent are as follows: CaCO₃ 57.06%, MgCO₃ 15.98%, CaC₂ 6.96%, CaCl₂ 10% and NaCl 10%. Comparison test showed that no matter use laboratory slag, or LF refining slag, the optimal foaming agent had better effects than original foaming agent.

Key words: ladle furnace; secondary refining; foaming agent; refining slag

信息园地

常见单位符号大小写混淆示例

| 单位名称 | 错误符号 | 标准符号 | 单位名称 | 错误符号 | 标准符号 | 单位名称 | 错误符号 | 标准符号 |
|------|------|------|-------|--------------------|------|------|------|------|
| 米 | M | m | 帕[斯卡] | pa | Pa | 摩尔 | Mol | mol |
| 秒 | S | s | 瓦[特] | w | W | 升 | l | L |
| 吨 | T | t | 赫兹 | HZ, H _z | Hz | 千克 | Kg | kg |