

改质剂对 LATS 精炼钢包渣粘度的影响

王宏明¹, 李桂荣¹, 徐明喜¹, 李波², 张学军², 史国敏²

(1. 江苏大学材料科学与工程学院, 江苏 镇江 212013; 2. 宝钢集团上海第一钢铁有限公司, 上海 200431)

摘要: 为减少 LATS 合金化精炼钢包浸渍罩粘渣, 研究了 LATS 精炼前后钢包渣粘度的变化, 并分别用 $\text{CaO}+\text{CaF}_2$, $\text{CaO}+\text{B}_2\text{O}_3$ 及 Li_2O 作为钢包渣的改质剂来降低渣粘度. 采用旋转柱体法的粘度测试结果表明, LATS 合金化精炼钢包渣的粘度高及 LATS 处理后渣的粘度进一步升高是造成浸渍罩粘渣的主要原因之一. 实验所用 3 种改质剂均能有效降低钢包渣的粘度. 在 1500°C 无改质剂时 LATS 处理后钢包渣粘度为 $6\text{ Pa}\cdot\text{s}$, 当加入 10% $\text{CaO}+\text{CaF}_2$ 后渣粘度低于 $3\text{ Pa}\cdot\text{s}$, 而加入 10% $\text{CaO}+\text{B}_2\text{O}_3$ 或加入 4% Li_2O 都可使渣粘度低于 $2\text{ Pa}\cdot\text{s}$.

关键词: LATS 精炼; 浸渍罩; 钢包渣; 粘度; 改质剂

中图分类号: TF777.4

文献标识码: A

文章编号: 1009-606X(2006)02-0227-04

1 前言

随着对钢质量要求的提高, 炉外精炼技术成为优质钢生产的必要手段, 其中带有浸渍罩的底吹氩钢包精炼技术由于设备投资低、精炼功能全面等优点而应用日益广泛.

宝钢集团上海第一钢铁有限公司采用钢包合金化密封吹氩精炼(Ladle Alloying Treatment Station, LATS)工艺对低合金钢和碳钢进行吹氩、合金成分调整及吹氧升温处理, 合金收得率高, 钢水成分、温度等指标的合格率接近 100%, 为无缺陷板坯连铸提供了钢水保证. 但是目前 LATS 精炼钢包上方的浸渍罩罩裙耐火材料部位粘渣的问题比较突出, 使浸渍罩罩裙增粗明显, 一方面由于重力和热应力的作用引起罩裙耐火材料的断裂和剥落, 使用寿命降低, 另一方面, 大量粘渣给现场的操作带来诸多不利因素, 如渣圈过大导致无法下罩、浸渍罩过重时提升机构动力不足并存在安全隐患等. 因此, 在 LATS 合金化精炼及升温过程中, 浸渍罩频繁出现挂渣和渣壳涨大的问题严重, 阻碍了精炼功能的正常发挥和生产的顺利进行, 该问题已经引起采用相同或相近精炼工艺的生产企业的高度重视^[1].

浸渍罩粘渣的原因非常复杂, 因为浸渍罩粘渣与罩裙耐火材料种类、转炉出钢下渣量及钢渣物理化学性能、冶炼钢种及各种操作制度如底吹氩制度、脱氧方式和脱氧剂加入顺序、时机等诸多因素有关, 使该问题一直没有得到有效解决^[2]. 本工作研究了在钢包渣中加入 $\text{CaO}+\text{CaF}_2$, $\text{CaO}+\text{B}_2\text{O}_3$ 及 Li_2O 作改质剂对钢包渣粘度的影响, 旨在利用改质剂降低钢包渣的粘度以减少由于钢

渣粘度高导致的粘渣.

2 实验

2.1 粘度测试方法

采用旋转柱体法在 RTW-08 型熔体物性仪上进行粘度测试. 实验时, 将渣料放入石墨坩埚, 在 MoSi_2 棒加热炉中熔化至 1500°C 以上, 保证渣完全熔化均匀, 然后测试降温过程中渣的粘度-温度曲线.

2.2 研究方案

(1) 取正常生产状况下 LATS 精炼前后的钢包渣, 粉碎去除残存的铁珠熔化后测试其粘度, 并结合渣化学成分分析结果, 讨论 LATS 处理后钢包渣粘度变化情况.

(2) 取多炉正常生产状况下 LATS 精炼后的钢包渣, 混合、粉碎去除残存的铁珠熔化, 按比例配加改质剂后进行粘度测试, 研究改质剂对渣粘度的影响.

研究所用的 3 种改质剂分别为 CaO 和 CaF_2 按质量比 1:1 组成的混合改质剂 $\text{CaO}+\text{CaF}_2$, CaO 和 B_2O_3 按质量比 1:1 组成的混合改质剂 $\text{CaO}+\text{B}_2\text{O}_3$, 工业用 Li_2O .

3 结果及分析

3.1 LATS 精炼前后钢包渣粘度变化

实验测得 LATS 精炼前后的钢包渣粘度见图 1. 从图可以看出, LATS 处理前后的钢包渣粘度都较高, 在渣温 1500°C 时的粘度分别为 4 和 $6\text{ Pa}\cdot\text{s}$, 且从曲线走向看, 当温度超过 1500°C 后, 曲线变缓, 即提高温度对降低粘度的作用不大. 因此, 在 LATS 精炼过程中, 钢包渣的高粘度是造成浸渍罩出现大量粘渣的重要原因之一.

收稿日期: 2005-08-10, 修回日期: 2005-09-06

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(编号: 50474037); 江苏省高校自然科学基金研究计划资助项目(编号: 04BJK 430022)

作者简介: 王宏明(1974-), 男, 河北省深州市人, 博士研究生, 讲师, 钢铁冶金专业, 从事炼钢精炼方向的教学和科研工作, Tel: 0511-5814516, E-mail: whmlgr@ujs.edu.cn.

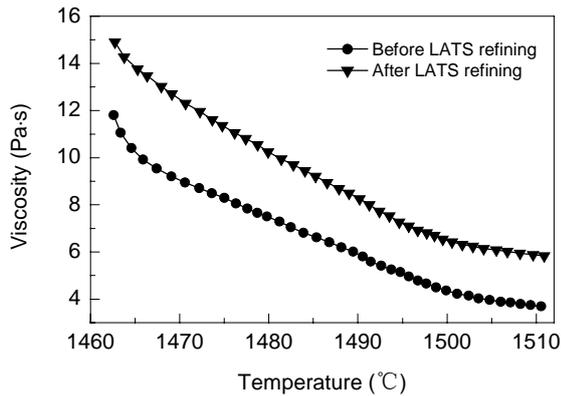


图1 LATS 处理前后渣粘度变化

Fig.1 Slag viscosity before and after LATS refining

分析现场钢包渣粘度高的原因主要有两点^[3]: (1) 由于 LATS 处理的钢水均为铝镇静钢, 在转炉出钢过程中向钢中投加铝块脱氧, 生成的 Al_2O_3 进入钢包渣, 使渣熔点及粘度升高; (2) 在出钢后期向钢包渣中加入还原剂电石块(主要成分 CaC_2), 渣中 FeO 被还原, 也使渣粘度升高。

此外, 从图还可以看出, LATS 处理后钢包渣的粘度比处理前明显升高, 这是由于合金化及加铝吹氧升温过程中产生的高熔点物质(如 Al_2O_3)进入炉渣所致. 生产中采用吹氧升温后粘渣量明显增高也证实了这一点。

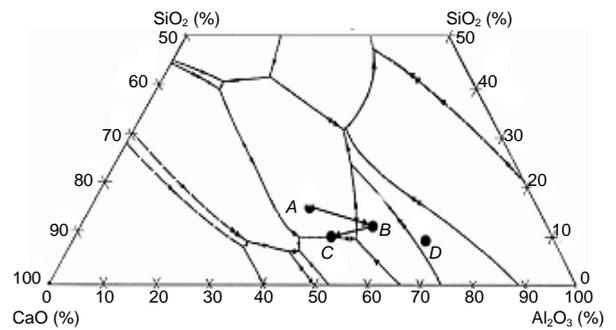
为证实上述观点, 取多炉 LATS 处理前后的钢包渣及浸渍罩粘渣层的熔渣测定平均成分. 为便于比较, 将渣中组元按酸碱性折算成 Al_2O_3 - CaO - SiO_2 三元系^[1], 见表 1. 从表可知, LATS 处理前, 由于钢液用铝脱氧镇静, 钢渣中的 Al_2O_3 含量高。

表 1 钢包渣及浸渍罩粘渣层主要成分含量
Table 1 Main components of ladle slag (% , ω)

Slag (corresponding points in Fig.2)	Al_2O_3	CaO	SiO_2
Before LATS (point A)	41.93	42.97	15.10
After LATS (point B)	55.80	32.71	11.49
After adding 20% ($\text{CaO}+\text{CaF}_2$) (point C)	49.61	40.18	10.21
Sticking slag layer (point D)	64.70	26.12	9.18

从 Al_2O_3 - CaO - SiO_2 三元系相图^[4](图 2)来看, 处理前渣组分位于 A 点, 渣的熔点高, 导致粘度高. LATS 处理过程中采用了 Al 热法, 处理后渣中 Al_2O_3 含量进一步升高, 成分从 A 点到 B 点, 熔点升高约 65°C , 渣中存在一定数量熔融态或固态 Al_2O_3 , 从而导致粘度进一步升高. 浸渍罩内高熔点高粘度的渣相在顶吹氧、底吹氩作用下, 部分熔融状态的 Al_2O_3 很容易被高铝质耐材浇注成的浸渍罩内外壁粘结吸附, 形成 Al_2O_3 富集的粘渣层(D 点区域), 其熔点达到 1650°C 以上, 在精炼温度下(上钢一厂 LATS 精炼温度为 $1590\sim 1630^\circ\text{C}$)很难熔化, 被罩牢固地吸附在罩壁上. 随着精炼次数增加, 罩裙附

着物厚度也逐渐增大, 影响精炼功能。

图2 Al_2O_3 - CaO - SiO_2 相图Fig.2 Phase diagram of Al_2O_3 - CaO - SiO_2 system

从以上分析可知, 钢包渣中过高的 Al_2O_3 导致渣粘度过高及 LATS 处理是导致粘渣的主要原因, 通过向钢包渣中添加改质剂来降低钢包渣的粘度是减少浸渍罩粘渣的可能措施之一。

采用 $\text{CaO}+\text{CaF}_2$, $\text{CaO}+\text{B}_2\text{O}_3$ 及 Li_2O 作改质剂的理论根据分析如下:

(1) CaO 的作用机制. 首先, 如图 2 所示, 组成为 B 点的处理后钢包渣, 加入 CaO 后渣组成由 B 点沿 BC 线向 C 点移动, 渣熔点降低, 当到达 C 点时渣熔点在 1380°C 左右, 这样渣的过热度大幅提高, 渣粘度也会随之大幅度降低; 其次, 从离子熔体的微观结构来看^[5], Al_2O_3 在碱性渣系中显示酸性, 要吸收 O^{2-} 形成铝氧复合离子 $\text{Al}_x\text{O}_y^{z-}$ 存在于渣中, CaO 的加入提高了 O^{2-} 浓度, 利于 Al_2O_3 在渣中的熔解, 减少了渣中熔融态或固态 Al_2O_3 量, 从而降低了熔渣粘度, 同时, O^{2-} 可以起到使 $\text{Al}_x\text{O}_y^{z-}$ 解体的作用(例如发生反应 $\text{Al}_3\text{O}_7^{5-}+2\text{O}^{2-}=3\text{AlO}_3^{3-}$), 因此提高 O^{2-} 浓度, 渣中铝氧复合离子 $\text{Al}_x\text{O}_y^{z-}$ (高碱度渣中主要的粘滞单元)的尺寸变小, 粘度降低。

(2) CaF_2 的作用机制. 首先, CaF_2 熔点低, 有很好的助熔作用, 有利于降低渣系粘度; 其次, CaF_2 提供的 F^- 比 O^{2-} 尺寸更小, 数目更多, 促进 Al_2O_3 熔解和使铝氧络离子解体的作用比 O^{2-} 更强, 如形成尺寸比 AlO_2^- 更小的 AlOF^- . 但由于 CaF_2 在渣中的稳定性较差, 可与渣中酸性组元生成有害气体如 AlF_3 , AlOF 和 SiF_4 等^[6], 污染环境, 因此使用量受到一定限制, 一般不应超过 15%。

(3) B_2O_3 的作用机制. 从 B_2O_3 - Al_2O_3 - CaO 和 B_2O_3 - SiO_2 - CaO 等含 B_2O_3 渣系相图^[7]可知, B_2O_3 可以与多种氧化物结合成低熔点共晶物, 从而使渣系熔点降低, 渣的粘度降低; 同时由于 B_2O_3 自身的熔点非常低, 易于早化渣和促进 Al_2O_3 的熔解, 降低渣粘度. 此外, B_2O_3 比 CaF_2 稳定性好, 应用备受重视。

(4) Li_2O 的作用机制. 首先 Li_2O 比 CaO 碱性更强, 更有利于熔融态或固态 Al_2O_3 的熔解并促进 $\text{Al}_x\text{O}_y^{z-}$ 的解体, 起到降低粘度的作用, 其次, Li_2O 可以与渣系中组元形成低熔点共晶体, 因此 Li_2O 作用更加明显^[8].

3.2 $\text{CaO}+\text{CaF}_2$ 对钢包渣粘度的影响

CaF_2+CaO 加入钢包渣中, 其添加量对钢包渣粘度的影响结果见图 3. 从图可知, CaO 和 CaF_2 按 1:1 配合作改质剂对降低 LATS 精炼钢包渣粘度的作用非常明显. 首先, 加入改质剂后, 粘度曲线上粘度随温度变化的转折点温度下降很多, 如不加改质剂时的转折点温度为 1500°C , 而当 $\text{CaO}+\text{CaF}_2$ 加入总量为 5% 和 10% 后, 粘度曲线的转折点温度分别下降为 1440°C 和 1370°C , 可见, 加入改质剂后, 渣粘度随温度变化的稳定性变好, 减少了温度波动的影响; 其次, 加入改质剂后, 当温度高于粘度曲线上的转折点温度后, 熔渣的粘度比不加改质剂时大幅度降低, 例如不加改质剂时, 熔渣温度为 1500°C 时, 渣粘度约为 $6\text{ Pa}\cdot\text{s}$, 加入改质剂后, 熔渣温度为 1500°C 时, 渣粘度均低于 $3\text{ Pa}\cdot\text{s}$, 且随着改质剂加入量的增加, 熔渣的粘度降低, 当 $\text{CaO}+\text{CaF}_2$ 加入总量为 20% 时, 渣组成为图 2 中的 C 点, 熔渣温度高于转折点温度后的粘度在 $1\text{ Pa}\cdot\text{s}$.

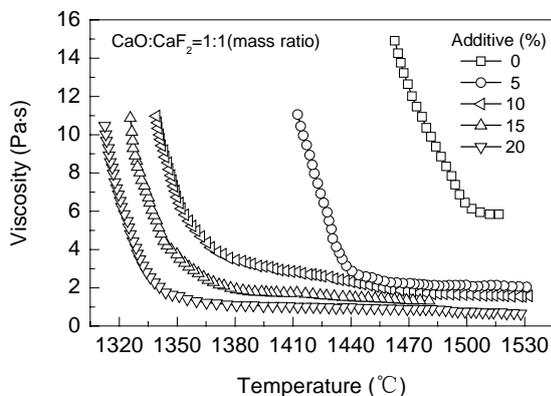


图 3 $\text{CaO}+\text{CaF}_2$ 对钢包渣粘度的影响
Fig.3 Effect of $\text{CaO}+\text{CaF}_2$ addition on ladle slag viscosity

综合考虑 LATS 精炼过程浸渍罩防粘渣对钢渣的粘度要求和处理成本及环保方面的问题, 在粘度满足要求的前提下, 应尽量减少改质剂特别是 CaF_2 的使用量, 因此, 选择 $\text{CaO}+\text{CaF}_2$ 加入总量为 5%~10% 应当是比较理想的.

3.3 $\text{CaO}+\text{B}_2\text{O}_3$ 对钢包渣粘度的影响

B_2O_3 是冶金中常见的助熔剂, 为酸性物质, 它的加入会降低原钢包渣的碱度, 进而影响钢包渣的化学性质, 主要是碱度降低, 会降低钢包渣的脱硫磷能力^[9]. 因此选择 CaO 与 B_2O_3 按 1:1 比例配合作为改质剂. 图 4

给出了以 $\text{CaO}+\text{B}_2\text{O}_3$ 作改质剂对钢包渣粘度的影响.

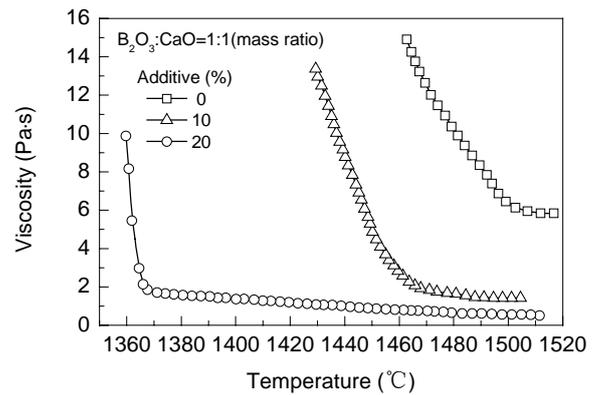


图 4 $\text{CaO}+\text{B}_2\text{O}_3$ 对钢包渣粘度的影响
Fig.4 Effect of $\text{CaO}+\text{B}_2\text{O}_3$ addition on ladle slag viscosity

从图可知, $\text{CaO}+\text{B}_2\text{O}_3$ 作改质剂降低钢包渣粘度的作用也非常明显. 首先, 加入改质剂后粘度-温度曲线上粘度随温度变化的转折点温度下降明显, $\text{CaO}+\text{B}_2\text{O}_3$ 加入量为 10% 时, 转折点温度降为 1460°C , 当 $\text{CaO}+\text{B}_2\text{O}_3$ 加入量为 20% 后, 转折点温度下降到 1365°C , 比无改质剂时的转折点温度 1500°C 低很多, 这样熔渣有足够的过热度使粘度稳定在一个较低的值; 其次, 从粘度曲线可以看出, 温度高于转折点温度后, 加入改质剂后渣的粘度低于 $2\text{ Pa}\cdot\text{s}$, 远低于不加改质剂时的粘度.

比较改质剂加入量为 10% 和 20% 的渣粘度曲线可知, 若 LATS 处理时间短, 浸渍罩温度较低时, 采用加入量为 20% 时更能保证减少粘渣. 相反, 若处理时间长, 浸渍罩温度高, 采用改质剂加入量为 10% 也可使在处理后期与钢渣接触的浸渍罩温度高于渣粘度的转折点温度, 使渣具有良好的流动性, 即可减少浸渍罩挂渣.

3.4 Li_2O 对钢包渣粘度的影响

Li_2O 碱性比 CaO 更强, 常用在连铸保护渣中调节渣粘度, 在钢包渣中添加 Li_2O 对钢包渣的影响见图 5.

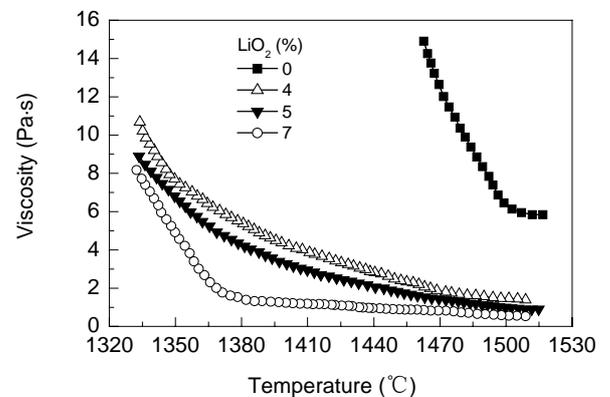


图 5 Li_2O 对钢包渣粘度的影响
Fig.5 Effect of Li_2O addition on ladle slag viscosity

从图5可知, Li_2O 降低钢包渣粘度的作用非常明显, 加入4%的 Li_2O 就可使钢包渣在 1500°C 时的粘度降低到低于 $2\text{ Pa}\cdot\text{s}$, 且随 Li_2O 添加量的增加, 粘度降低。此外, 当 Li_2O 添加量为4%或5%时, 渣粘度随温度变化的稳定性明显提高, 曲线变缓, 这是 Li_2O 作改质剂时对钢包渣粘度的影响不同于本研究其他改质剂的优点所在, 即钢包渣的温度波动不会导致渣粘度的急剧变化, 这有利于提高生产上的稳定性。但在实际工业生产中, 考虑到 Li_2O 价格较高, 且在钢包渣中难以回收, 不建议使用。

综合以上分析, 实验中所用的 $\text{CaO}+\text{CaF}_2$, $\text{CaO}+\text{B}_2\text{O}_3$, Li_2O 三种改质剂都能有效降低钢包渣的粘度, 在 1500°C 时, 使渣粘度低于 $2\text{ Pa}\cdot\text{s}$ 所需3种改质剂的最小量分别为 $\text{CaO}+\text{CaF}_2$ 10%, $\text{CaO}+\text{B}_2\text{O}_3$ 10%, Li_2O 4%。生产中根据3种改质剂的不同特点选用, $\text{CaO}+\text{CaF}_2$ 作改质剂要尽量减少 CaF_2 的危害; $\text{CaO}+\text{B}_2\text{O}_3$ 作改质剂时, 要注意当温度低于转折点温度后, 粘度急剧增大, 所以对操作温度和改质剂加入量进行严格控制; Li_2O 作改质剂时渣粘度低, 稳定性好, 且加入量低, 强碱性氧化物对控制回磷回硫都有利^[10], 但由于 Li_2O 本身价格高, 使处理成本高些。

4 结论

(1) LATS 精炼钢包渣的粘度较高, 处理前后的钢包渣在 1500°C 时的粘度分别为4和 $6\text{ Pa}\cdot\text{s}$ 左右, 这样高

的粘度是造成浸渍罩大量粘渣的重要原因之一。

(2) 本研究中所用的 $\text{CaO}+\text{CaF}_2$, $\text{CaO}+\text{B}_2\text{O}_3$, Li_2O 三种改质剂都能有效降低钢包渣的粘度, 生产中可根据其不同特点, 综合环保、安全及成本等因素选用。

参考文献:

- [1] 于华财, 魏运波, 黄健. 活性石灰在钢水精炼中的应用 [J]. 炼钢, 2004, 20(1): 30-33.
- [2] 鞠学臣. 提高连铸精炼包浸渍罩寿命的途径 [J]. 耐火材料, 2001, 35(4): 242-243.
- [3] 姚金甫, 田守信. 钢包粘渣与包衬耐火材料 [J]. 耐火材料, 2003, 37(2): 108-110.
- [4] 德国钢铁工程师协会. 渣图集 [M]. 王俭, 彭榆强, 毛裕文, 译. 北京: 冶金工业出版社, 1989. 64.
- [5] Shahbazian F, Sichen D, Seetharaman S. The Effect of Addition of Al_2O_3 on the Viscosity of $\text{CaO}-\text{FeO}-\text{SiO}_2-\text{CaF}_2$ Slags [J]. ISIJ Int., 2002, 42(2): 155-162.
- [6] Behera R C, Mohanty U K. Viscosity of Molten $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Cr}_2\text{O}_3-\text{CaO}-\text{CaF}_2$ Slags at Various $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CaO}$ Ratios [J]. ISIJ Int., 2001, 41(8): 834-843.
- [7] Hamano T, Tsukihashi F. The Effect of B_2O_3 on Dephosphorization of Molten Steel by $\text{FeO}_x-\text{CaO}-\text{MgO}_{\text{sat}}-\text{SiO}_2$ Slags at 1873 K [J]. ISIJ Int., 2005, 45(2): 159-165.
- [8] Li G R. Effect of Strong Basic Oxide (Li_2O , Na_2O , K_2O and BaO) on Property of CaO -based Flux [J]. J. Iron Steel Res. Int., 2003, 10(3): 6-9.
- [9] 李桂荣, 祝贞学, 戴起勋. BaO 和 Li_2O 对 CaO 基脱硫精炼渣熔点和粘度的影响 [J]. 特殊钢, 2005, 26(4): 16-18.
- [10] 王宏明, 杨吉春, 李桂荣. Li_2O 对 $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{MnO}_2-\text{MgO}-\text{P}_2\text{O}_5$ 系钢包渣变性处理的实验研究 [J]. 包头钢铁学院学报, 2001, 20(2): 107-110.

Effect of Additives on Viscosity of LATS Refining Ladle Slag

WANG Hong-ming¹, LI Gui-rong¹, XU Ming-xi¹, LI Bo², ZHANG Xue-jun², SHI Guo-min²

(1. School of Materials Science and Engineering, Jiangsu University, Zhenjiang, Jiangsu 212013, China;

2. Baosteel Group Shanghai No.1 Iron & Steel Corp., Shanghai 200431, China)

Abstract: To avoid slag sticking onto the ladle snorkel during the process of ladle alloying treatment station (LATS), the variation of the ladle slag viscosity before and after LATS refining process was studied. The additives including $\text{CaO}+\text{CaF}_2$, $\text{CaO}+\text{B}_2\text{O}_3$ and Li_2O were employed to decrease the viscosity of ladle slag. The rotary cylinder method was adopted in the viscosity testing experiments. The results showed that the viscosity of ladle slag was very high and further increased after LATS refining process, which was one of main reasons of slag sticking onto the snorkel. All the three kinds of additives employed in this study could decrease the viscosity of ladle slag remarkably. At 1500°C , the viscosity of ladle slag without additives is $6\text{ Pa}\cdot\text{s}$. By adding 10% (ω) $\text{CaO}+\text{CaF}_2$, the viscosity was decreased lower than $3\text{ Pa}\cdot\text{s}$. Whereas by adding 10% (ω) $\text{CaO}+\text{B}_2\text{O}_3$ or 4% (ω) Li_2O , the viscosity was lower than $2\text{ Pa}\cdot\text{s}$.

Key words: LATS refining; snorkel; ladle slag; viscosity; additives