

高品质钢制备理论与技术

姜茂发 著



東北大學出版社
Northeastern University Press

高品质钢制备理论与技术

姜茂发 著

东北大学出版社

• 沈 阳 •

© 姜茂发 2008

图书在版编目 (CIP) 数据

高品质钢制备理论与技术 / 姜茂发著. — 沈阳 : 东北大学出版社, 2008.7
ISBN 978-7-81102-572-9

I. 高… II. 姜… III. 炼钢 IV. TF7

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2008) 第 103955 号

出 版 者: 东北大学出版社

地址: 沈阳市和平区文化路 3 号巷 11 号

邮编: 110004

电话: 024—83687331 (市场部) 83680267 (社务室)

传真: 024—83680180 (市场部) 83680265 (社务室)

E-mail: neuph @ neupress.com

http: // www. neupress. com

印 刷 者: 沈阳中科印刷有限责任公司

发 行 者: 东北大学出版社

幅面尺寸: 184mm×260mm

印 张: 13

字 数: 333 千字

出版时间: 2008 年 7 月第 1 版

印刷时间: 2008 年 7 月第 1 次印刷

责任编辑: 冯淑琴

责任校对: 姚 远

封面设计: 唐敏智

责任出版: 杨华宁

ISBN 978-7-81102-572-9

定 价: 53.00 元

前 言

本书集结了新一代钢铁材料制备技术研究室近三年来的研究成果,主要内容涵盖了高品质钢生产工艺及理论、稀土和铌在洁净钢中的应用、冶金辅助材料系列化、冶金固体废弃物高附加值资源化、直接还原与熔融还原、冶金科技史等六个研究方向。

本书可供从事钢铁冶金研究与实践的科技工作者阅读,也可供高等学校冶金工程专业及相关专业的教师和学生参考,希望本书可以为我国钢铁冶金工业的发展提供些许推动作用。

参加本书撰写的工作人员有:姜茂发、刘承军、王德永、闵义、史培阳、李春龙、陈建军、任子平、孟劲松、陶力群、王云盛、沈建国、刘岩、孙丽枫、王博、冯巍、张大勇、方磊、屈天鹏、吴伟、王宏坡、靳随城、张强、金丹等。全书由姜茂发教授审定。

由于作者水平所限,书中错误和不妥之处在所难免,恳请各位读者批评指正。

作 者

2008年7月

目 录

第 1 章 高品质钢生产工艺及理论	1
1.1 复吹转炉应用无氟造渣剂——铁矾土的生产实践	1
1.2 铝灰在管线钢脱硫中的作用	5
1.3 钙处理条件下钢包底吹氩工艺的模拟与优化	9
1.4 FTSC 中间包控流装置的物理模拟	12
1.5 Water Modelling Research for Flow Control Combinations in a Slab Continuous Casting Tundish	15
1.6 水口吹氩工艺条件下连铸结晶器内气泡运动行为的物理模拟	22
1.7 基于改进 BP 算法的连铸板坯中心偏析预报模型	25
1.8 连铸板坯质量评价及改善措施	29
第 2 章 稀土和铌在洁净钢中的应用	34
2.1 稀土对不同洁净度高碳钢力学性能的影响	34
2.2 Effects and Mechanism of Rare Earth in Clean High-Carbon Steel	39
2.3 碳对稀土重轨钢组织和性能的影响	45
2.4 Model Study and Forecast on the Behavior of Rare Earth during Solidification Process of Heavy Rail Steel	49
2.5 Model Study on the Behavior of Niobium in High Carbon Rare Earth Steel	55
2.6 高强耐候 310 乙字钢的研究与开发	61
2.7 稀土对 B450NbRE 钢耐大气腐蚀性能的影响	69
2.8 Effect of Nitrogen on the Electrochemical Behavior of Weathering Steel in Corrosion Solution Simulated Industrial Atmosphere	75
第 3 章 冶金辅助材料系列化	82
3.1 高碱度 LF 合成精炼渣的泡沫化性能研究	82
3.2 RE_xO_y 对中间包覆盖剂物化性能的影响作用机制	86
3.3 BN 对于 IF 钢连铸结晶器保护渣理化性能的影响	91
3.4 连铸保护渣的结晶性能及其模型预测	95
3.5 Thermal Insulation Capacity of Mold Fluxes	100
3.6 含二氧化钛连铸保护渣的黏性特征	105
3.7 不同温度条件下连铸保护渣矿相结构的研究	111
3.8 铝镇静钢连铸保护渣的夹杂物吸收能力	116

第4章 冶金固体废弃物高附加值资源化	122
4.1 溶剂热结晶法制备纳米氧化铁的工艺研究	122
4.2 利用转炉渣制备硫酸钙晶须的研究	126
4.3 利用转炉渣制备微晶玻璃	131
4.4 矿渣微晶玻璃的析晶行为与性能	135
4.5 铁尾矿、硼泥、粉煤灰制备微晶玻璃的研究	143
4.6 脱硅渣合成钾肥的溶出特性	148
4.7 Development of Glass Ceramics Prepared from Ferrous Tailings and Slag in China	153
4.8 Crystallization Behavior of Glass Ceramics from Converter Slag	160
第5章 直接还原与熔融还原	167
5.1 利用 CO-CO ₂ -H ₂ 混合气体生产碳化铁的实验研究	167
5.2 铬矿在 CaO-SiO ₂ -MgO-Al ₂ O ₃ 渣系中的溶解行为	173
5.3 Kinetic Study on Chromium Ore Dissolution in CaO-SiO ₂ -MgO-Al ₂ O ₃ Melts	179
第6章 冶金科技史	186
6.1 元代矿冶业生产赋课制度研究	186
6.2 中国古代矿冶业赋课制度浅析	191

第 1 章 高品质钢生产工艺及理论

1.1 复吹转炉应用无氟造渣剂——铁矾土的生产实践

1.1.1 无氟造渣剂——铁矾土化渣造渣机理

1.1.1.1 铁矾土化学成分

考虑到铁矾土中主要成分及其含量对炉渣性质的影响，据参考文献^[1]报道的应用效果，选择了化学成分如表 1.1 所示的铁矾土造渣剂。

表 1.1 铁矾土理化指标

$w_B/\%$								粒度/mm
Al_2O_3	SiO_2	Fe_2O_3	CaO	MgO	TiO_2	P	S	
46.25	27	10.74	6.80	1.90	1.60	0.024	0.057	5~30

铁矾土主要是以 $Al_2O_3 \cdot SiO_2$ 形式结合的矿物存在，在 $950^\circ C$ 左右受热分解成 $\gamma-Al_2O_3$ 和 SiO_2 以及其他物质。其中 $\gamma-Al_2O_3$ 是一种表面疏松、多细孔结构的比表面积大的活性氧化铝。 SiO_2 具有一定的化渣作用。铁矾土中另一个主要成分是 Fe_2O_3 ，具有很强的化渣造渣能力，并且增加了炉渣的氧化特性。

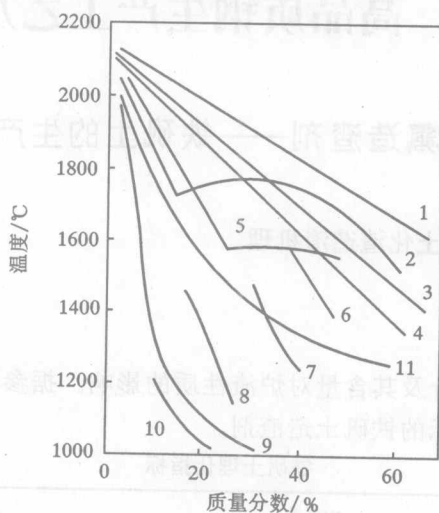
1.1.1.2 铁矾土对炉渣的熔点和黏度的影响

铁矾土的主要成分 $w(Al_2O_3, SiO_2, Fe_2O_3)$ 之和约 84%，向炉渣中加入一定数量铁矾土后，炉渣组成 $(CaO)-(Al_2O_3)-(SiO_2)$ 和 $(CaO)-(SiO_2)-(Fe_2O_3)$ 两个主要的三元渣系。根据文献^[2]介绍，在 $1500^\circ C$ 时，前一个三元渣系中 $w(CaO)$ 约 55%， $w(SiO_2)$ 约 38% (上述成分含量和转炉前期末的基本一致)，当 $w(Al_2O_3)$ 在 5%~12% 范围，炉渣黏度最低，约 $0.3 Pa \cdot s$ 。根据文献^[3]介绍，此处三元渣系的熔点在 $1310 \sim 1400^\circ C$ 范围。后一个三元渣系，在保证与前者渣系的碱度不变， $w(T.Fe)$ 在 15%~20% 左右 (与现场炉渣含量基本一致) 的炉渣熔点在 $1300 \sim 1400^\circ C$ 范围。该处三元渣系的黏度在 $0.20 \sim 0.25 Pa \cdot s$ 程度。

1.1.1.3 比较铁矾土与萤石对炉渣黏度和熔点的影响

从参考文献^[3]的炉渣二元相图可知，萤石中的 CaF_2 对炉渣中的 (CaO) 熔点降低，最低达 $1360^\circ C$ ；而铁矾土中的 Al_2O_3 对炉渣中的 (CaO) 熔点降低，最低达 $1395^\circ C$ ，不如萤石中 CaF_2 降低温度幅度大。但是，铁矾土中的 Fe_2O_3 对炉渣中的 (CaO) 熔点降低幅度就大多了，最低可降至 $1155 \sim 1205^\circ C$ 的程度。从图 1.1^[4]可知，萤石中的 CaF_2 对炉渣中 $2(CaO) \cdot (SiO_2)$ 化合物熔点降低要比 Al_2O_3 降得多。但是从图也可知， Fe_2O_3 也具有降低 $2(CaO) \cdot$

(SiO_2)熔点的作用。尤其是 Fe^{3+} 离子是炉渣中所有阴、阳离子中半径最小的, 其渗透能力非常强^[5]。不仅对炉渣中(CaO)的渗透熔化起作用, 对像 $2(\text{CaO}) \cdot (\text{SiO}_2)$ 的高熔点复合化合物渗透破坏外壳, 乃至熔化也起着重要作用。



1— $2\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$; 2— TiO_2 ; 3— Fe_mO_n ; 4— Fe_2O_3 ;
5— Al_2O_3 ; 6— $3\text{CaO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$; 7— $2\text{CaO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$;
8— $\text{CaO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$; 9— B_2O_3 ; 10— $2\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$; 11— CaF_2

图 1.1 添加各种物质对 $2(\text{CaO}) \cdot (\text{SiO}_2)$ 熔点的影响

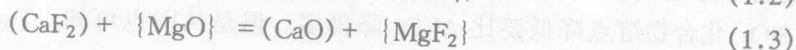
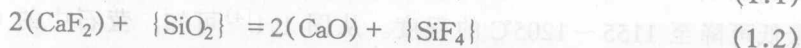
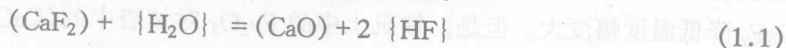
对于多元渣系而言, 如分别加入 5% (质量分数) 的萤石或者铁矾土后形成 $(\text{CaO})-(\text{CaF}_2)-(\text{SiO}_2)$ 和 $(\text{CaO})-(\text{Al}_2\text{O}_3)-(\text{SiO}_2)$ 两组三元渣系, 从文献^[3]可知, 二者黏度分别为 $0.23 \sim 0.29 \text{ Pa} \cdot \text{s}$, $0.25 \sim 0.30 \text{ Pa} \cdot \text{s}$, 差别不大。

1.1.1.4 铁矾土造渣剂对脱 [S]、脱 [P] 的影响

如前面所述, 铁矾土具有促进炉渣中 (CaO) 、 $2(\text{CaO}) \cdot (\text{SiO}_2)$ 等快速熔化的助熔剂作用, 造成具有一定流动性和碱度以及氧化性的炉渣, 对脱 [S]、脱 [P] 有积极作用。加入铁矾土造渣剂后, 炉渣中除了能够形成上述两个三元渣系之外, 还可以形成 $(\text{CaO})-(\text{Al}_2\text{O}_3)-(\text{Fe}_2\text{O}_3)$ 三元渣系。上述的 $(\text{CaO})-(\text{Al}_2\text{O}_3)-(\text{SiO}_2)$ 三元渣系具有很强的脱硫能力。根据文献^[6]报道, $(\text{CaO})-(\text{Al}_2\text{O}_3)-(\text{Fe}_2\text{O}_3)$ 三元渣系脱 [P] 能力也很强, 具有与萤石造渣剂的脱 [P] 相同的能力。

1.1.1.5 铁矾土和萤石中的主要成分挥发特性比较

根据文献^[7]报道, 转炉内氧气流股冲出区的火焰温度高达 $2000 \sim 2600^\circ\text{C}$ 程度, 不仅金属中各成分要挥发, 金属表面的炉渣各成分也不同程度被挥发。加入萤石造渣剂时, 其主要成分 CaF_2 一部分在炉内高温和炉渣作用下, 会发生如下的反应:



$$3(\text{CaF}_2) + (\text{Al}_2\text{O}_3) = 3(\text{CaO}) + 2 \{ \text{AlF}_3 \} \tag{1.4}$$

$$5(\text{CaF}_2) + \{ \text{V}_2\text{O}_5 \} = 5(\text{CaO}) + 2 \{ \text{VF}_5 \} \tag{1.5}$$

上述反应产物均为气相氟化物，随着烟尘进入除尘系统。由此看来，萤石中的 CaF_2 虽然是一个化渣能力很强的造渣剂，但是在炉渣中不稳定，逐渐减少，持续时间不长。而铁矾土中的 Al_2O_3 ， Fe_2O_3 ， SiO_2 等成分相对比较稳定地存在于渣中，操作工艺易掌握。

综上分析，铁矾土具有较强的降低炉渣熔点和黏度的能力，即化渣造渣能力。同时避免像萤石中的 CaF_2 变成气相氟化物的污染危害。因此，选择铁矾土作为造渣剂是合理的。

1.1.2 铁矾土造渣剂应用实践效果

1.1.2.1 加入铁矾土造渣剂操作工艺

根据工业生产实践可知，铁矾土造渣剂加入量受铁水中的 $[\text{Si}]$ 含量影响，经过工业试验总结，结果如表 1.2 所示。

表 1.2 铁矾土造渣剂加入量与铁水中 $[\text{Si}]$ 含量的关系

铁水中 $w[\text{Si}]/\%$	铁矾土加入量/kg
<0.3	1000
0.3~0.4	800
0.5~0.6	500

注：表中为复吹转炉工业试验取得的数据

虽然铁矾土中的 SiO_2 对前期化渣有利，但是为了保证炉渣中有一定的碱度，因此以铁水中的 $[\text{Si}]$ 含量确定铁矾土的加入量，如表 1.2 所示。在吹炼过程中分两批加入，第一批在前期加入量占总加入量的 $1/2 \sim 2/3$ ，余下为中期加入量。冶炼中、高碳钢时，可以适当多加，而且前期加入更多一些，目的是控制前期升温速度和促进快速造渣脱 $[\text{P}]$ 。冶炼中期加入铁矾土造渣剂可以缓解炉渣“返干”引起的喷溅产生。

1.1.2.2 加入铁矾土造渣剂的炉渣成分变化

分别加入铁矾土和萤石造渣剂，终点炉渣成分统计平均值如表 1.3 所示。

表 1.3 分别加入铁矾土和萤石造渣剂的终渣成分

造渣剂名称	加入量/kg	$w_B/\%$						
		Al_2O_3	F^-	CaO	SiO_2	MgO	Fe_2O_3	FeO
萤石	400	0.60	0.60	48.50	15.50	9.72	4.53	15.00
铁矾土	780	4.76	0.10	45.58	17.96	12.82	4.79	12.64

由表 1.3 数据可知，加入铁矾土造渣剂的炉渣中 $w(\text{F}^-)$ 远远低于加萤石的造渣剂，下降了 83% 程度。因此可以预想 F^- 或者氟化物对人体或者对设备的腐蚀作用将会大大减轻。虽然炉渣碱度下降 0.6， $w(\text{T.Fe})$ 下降 1.66%，但是 $w(\text{Al}_2\text{O}_3)$ 却增加 4.16% 程度，经过生产应用实践证明，上述表 1.3 中加入铁矾土造渣剂的终渣成分满足了冶炼工艺中化渣造渣的目的。

1.1.2.3 加入铁矾土造渣剂对脱 [S]、脱 [P] 的影响

分别加铁矾土和萤石造渣剂, 终点钢液中的 [C]、[S]、[P] 的含量统计平均值如表 1.4 所示。

表 1.4 分别加入铁矾土和萤石造渣剂的终点钢液中的 [C]、[S]、[P] 含量

铁水(w_B)/%			每吨铁造渣剂加入量/kg			终点钢液中(w_B)/%			
[Si]	[S]	[P]	活性石灰	轻烧白云石	萤石	铁矾土	[C]	[S]	[P]
0.40	0.024	0.05	44.25	22.66	—	780	0.05~0.11	0.0170	0.010
0.42	0.023	0.05	57.02	20.74	400	—	0.05~0.11	0.0167	0.009

对比加入萤石造渣剂, 虽然加入铁矾土造渣剂的炉次活性石灰加入量减少了 22.4%, 轻烧白云石多加了 9.3%, 炉渣碱度保持在 2.5 以上, 但是从表 1.4 中的终点钢液中的 [S]、[P] 含量来看, 二者脱 [P]、脱 [S] 效果基本相同。

1.1.2.4 加入铁矾土造渣剂转炉污水中的 F 质量分数大幅度下降

如表 1.3 所示, 加入萤石造渣剂炉渣中 $w(F^-)$ 比加入铁矾土造渣剂增加了 83% 程度。其中一部分挥发为气相并随着烟尘进入除尘系统, 遇到了水蒸气或者水生成了强酸 HF 溶解在污水中。采用铁矾土造渣剂后, 转炉污水中 F^- 质量分数由原来的应用萤石造渣剂的 100.99mg/L 下降到 4.55mg/L。转炉污水中 F^- 含量大大下降, 避免了对环境、农作物等污染的危害。

1.1.2.5 采用铁矾土造渣剂有利于提高转炉炉衬寿命

应用铁矾土造渣剂可以避免萤石中的 CaF_2 对炉衬的严重侵蚀。根据文献^[3]报道, 用含 (Al_2O_3) 的炉渣对镁质耐火材料润湿角很小, 约在 30° 左右。根据参考文献^[2]报道, (Al_2O_3) 在炉渣中是以“网络”形式, 并且以“短渣”特征存在。因此, 含有 (Al_2O_3) 的炉渣, 在渣护炉时很容易牢固黏结在炉衬上。采用铁矾土造渣剂以后, 转炉寿命由原来平均 7000 多炉次提高到 9000 多炉次。综上所述, 复吹转炉应用铁矾土造渣剂工艺可行, 已在鞍钢 2 个钢厂应用; 同时每吨钢成本降低约 3.43 元; 避免对人体和设备腐蚀以及环境、农作物污染。另外, 铁矾土资源丰富。

1.1.3 小 结

采用铁矾土替代萤石造渣工艺生产实践表明:

- ① 铁矾土可以替代萤石造渣剂, 完全满足冶炼过程化渣造渣工艺需要。
- ② 应用铁矾土替代萤石造渣, 对终点钢液中的 [P]、[S] 含量影响甚微。
- ③ 采用铁矾土造渣剂, 终渣中的 $w(F^-)$ 下降 83% 程度; 转炉污水 $w(F^-)$ 下降 95% 程度, 符合环保规定。
- ④ 每吨钢造渣剂成本下降 3.43 元, 铁矾土资源丰富。

参考文献

- [1] 东北工学院, 北京钢铁学院. 专业炼钢学(上册) [M]. 北京: 中国工业出版社, 1961: 238.
- [2] 梁连科, 车荫昌, 杨怀. 冶金热力学及动力学 [M]. 沈阳: 东北工学院出版社, 1990: 161-178.
- [3] 渣图集 [M]. 王俭, 彭育强, 毛裕文, 译. 西德: 1989, 26-38, 65-85.
- [4] 氧气转炉造渣制度 [M]. 氧气转炉造渣制度翻译组, 译. 北京: 冶金工业出版社, 1975: 33.
- [5] 首钢炼钢厂, 北京钢铁学院. 氧气顶吹转炉 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 1971: 197-199.
- [6] 万谷志郎, 日野光え, 长林烈, 等. $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-2Fe}_x\text{O}_y$ 系フッ钢ツクスによる溶銑の脱りル, 脱硫处理 [J]. 铁と钢, 1989, 75(1): 66-73.
- [7] 川上公成. 转炉法の酸素江ッけ火点における蒸发现象 [J]. 铁と钢, 1988, 74(5): 831-837.

1.2 铝灰在管线钢脱硫中的作用

随着石油、天然气开采量的增加以及能源运输路线的延长和恶劣环境的挑战, 对管线钢质量的要求日益苛刻, 其成分也向“超高纯、超均质、超细化”的方向发展。硫是影响石油管线钢抗氢致裂纹(HIC)和抗硫应力裂纹(SSC)的主要元素。研究表明, 随硫含量增加, HIC的敏感性显著增加, 当钢中 $[\text{S}] < 0.002\%$ 时, HIC 明显降低。生产高级别石油管线钢时, 要求钢中 $[\text{S}] \leq 0.001\%$, $[\text{H}] \leq 0.0002\%$, 钢中脆性 Al_2O_3 夹杂和条状 MnS 夹杂为痕迹, 夹杂物尺寸 $D < 100\mu\text{m}^{[1-5]}$ 。

石油管线钢开发的核心技术之一是如何实现在精炼过程中深度、快速脱硫, 快速脱硫技术不仅体现了 LF 炉的操作水平, 同时也是制约精炼-连铸之间工艺衔接的主要因素。

铝灰是电解铝或铸造铝生产工艺中产生的熔渣经冷却加工后的产物, 其含金属 Al 约 15%~20%, 其余主要成分是 Al_2O_3 和 SiO_2 。20 世纪 70 年代后期, 日本将铝渣灰用于电炉冶炼, 将电炉的还原期控制在 5min 或没有还原期。鄂城钢厂和无锡锡兴钢厂用铝渣灰做普通电炉还原期脱硫试验也取得了不错的效果。北京科技大学用铝渣灰做电炉还原期脱硫试验表明, 一次脱硫率几乎都在 50% 以上, 且脱硫时间明显减少^[6]。

本文使用不同类型工业铝灰代替精炼渣中 Al_2O_3 制成铝灰脱硫剂, 讨论铝灰脱硫剂对管线钢深脱硫效果的影响, 研究成果同时可为二次资源的综合利用开辟一种新的途径。

1.2.1 实验方法

实验用钢取自某钢厂 LF 炉精炼前管线钢水样, 平均硫含量 45.0×10^{-6} , 其成分如表 1.5 所示。脱硫实验使用电熔 MgO 坩埚盛放钢料, 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。实验选用某铝厂产生的电解铝灰和熔铸铝灰, 成分见表

1.6 所示。脱硫剂配方分别为实验室自配渣、某钢厂使用的精炼渣和自制的铝灰脱硫剂，三种脱硫剂成分见表 1.7 所示。

表 1.5 实验用钢的典型成分 (质量分数/%)

C	Si	Mn	P	S	Als	Cr	Ni	Cu	Nb	Mo	V
0.073	0.136	1.391	0.013	0.0045	0.025	0.021	0.013	0.007	0.033	0.003	0.030

表 1.6 实验用铝灰化学成分 (质量分数/%)

	Al	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Na ₂ O	MgO	CaO	FeO + MnO
电解铝灰	25.58	31.55	5.56	2~3	2.0~3.0	<2.00	<1.0
熔铸铝灰	10	50~60	3.0~5.0	1.0~1.5	2.0~3.0	1.5~3.0	<1.0

表 1.7 不同原料组成的精炼渣成分 (质量分数/%)

序号	CaO/SiO ₂	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaF ₂	MgO	FeO	备 注
1#	11.9	38.73	3.10	28.26	9.32	9	0.5	实验室自配渣
2#	5.39	35.30	8.30	35.32	0.9	8.32	1.36	某钢厂使用的现场渣
3#	11.35	39.01	3.23	27.93	8.67	8.10	0.37	自制电解铝灰脱硫剂

实验室脱硫实验步骤如下：

- ① 取 600g 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。
- ② 实验过程中通氩气保护钢样，氩气流量控制在 $0.001\text{m}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ 左右，氩气预先通过由硅胶、分子筛、镁屑组成的净化装置以去除杂质元素。
- ③ 达到实验温度后，采用固体电解质定氧探头测定钢中氧活度，时间 10s，然后加 0.2g 铝丝脱氧。
- ④ 取初始钢水样，然后加入脱硫剂 12g。
- ⑤ 在加入脱硫剂后的 5, 10, 25, 50min 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。
- ⑦ 降温，结束实验。

1.2.2 脱硫效果分析

从实验中两次测定氧活度的数据看，尽管由于实验方法的限制，钢中氧活度有缓慢升高的趋势，在本实验条件下脱硫实验 50min 时间内，氧活度基本稳定在 $10 \times 10^{-6} \sim 15 \times 10^{-6}$ 的水平，为脱硫创造了较好的热力学条件。

图 1.2 为三种脱硫渣系的脱硫效果比较，从实验结果看，某钢厂使用精炼渣脱硫效果一般，在 10min 内，钢中硫的质量分数可从 0.0055% 降至 0.0038%，但在 10min 之后，脱硫速度明显降低，到 50min 时，钢中的硫的质量分数仍然达到 0.0033%，脱硫率仅为 40%，且终点硫的质量分数与高级管线钢硫质量分数要求仍有较大差距。分析可能的原因是，该现场渣碱度较低，用于脱硫的自由 CaO 质量分数低，且由于渣中 Al₂O₃ 的质量分数过高 (35.32%) 和 CaF₂ 的质量分数较低 (0.9%) 导致炉渣黏稠。但是，使用实验室自配渣以及成分与其接近的电解铝灰脱硫剂进行脱硫实验，10min 后，钢中硫的质量分数可分别从

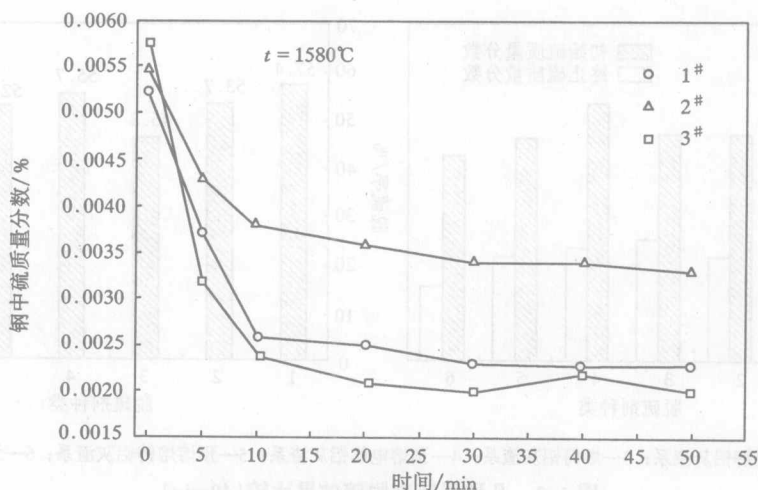


图 1.2 三种脱硫剂配方脱硫效果比较

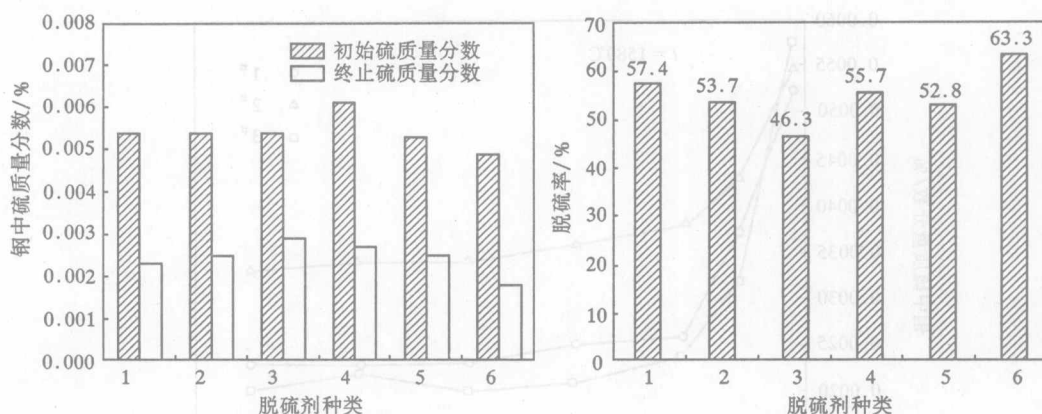
0.0052%和 0.0057% 分别降低到 0.0023% 和 0.0020% 的水平, 50min 时的脱硫率分别为 55.8% 和 64.9%, 说明含铝灰的脱硫剂的脱硫效果是比较让人满意的, 且脱硫剂在使用过程中无“回硫”现象。

铝渣灰配入脱硫剂中所起的作用主要有两个方面: ① 渣中含有一定量的金属铝, 可将钢包浮渣中的氧化铁还原。北京科技大学的周世祥等人^[6]在工业实验中发现, 转炉出钢过程加入含有铝渣灰的脱硫剂后, 待钢包吊至 LF 炉工位时渣子已经变黄白; ② 铝渣灰中含有 Al_2O_3 和 SiO_2 可促进脱硫剂快速熔化, 便于提前成渣。

为了比较不同铝灰种类构成的脱硫剂脱硫效果, 作者在实验过程中尝试在精炼渣成分尽可能不变的前提下(即成分接近表 1.7 中的 1# 精炼渣), 按照不同配方制成几种铝灰脱硫剂进行系统比较和评价。配制原则为使用不同铝灰将脱硫剂进行预熔和非预熔处理, 并考虑在脱硫剂中是否添加 CaF_2 。按照上述原则分别制成了以下配方的铝灰脱硫剂: ① 电解铝灰脱硫剂, ② 熔铸铝灰脱硫剂, ③ 预熔电解铝灰脱硫剂, ④ 预熔熔铸铝灰脱硫剂, ⑤ 无氟电解预熔铝灰脱硫剂。

图 1.3 为几种铝灰脱硫剂在管线钢脱硫中的应用效果比较。可见, 使用不同铝灰替代精炼渣中 Al_2O_3 进行脱硫实验时, 几种铝灰脱硫剂均有十分理想的脱硫效果, 在 30~40min 内, 实验管线钢中的硫的质量分数都可以降低至 0.003% 以下。比较几种铝灰脱硫剂的脱硫率, 按照从大到小的顺序依次为无氟电解铝灰渣系, 实验室自配渣, 预熔电解铝灰渣系, 电解铝灰渣系, 预熔熔铸铝灰渣系, 熔铸铝灰渣系, 脱硫率分别为 63.3%, 57.4%, 55.7%, 53.7%, 52.8% 和 46.3%。可见, 使用电解铝灰脱硫剂的脱硫效果要优于熔铸铝灰。主要原因是, 表 1.6 铝灰成分中, 电解铝灰中残余金属 Al 的质量分数较高, Al_2O_3 的质量分数比熔铸铝灰低, 代替精炼中相同质量分数的 Al_2O_3 需要的电解铝灰量要大于熔铸铝灰; 另外, 电解铝灰脱硫剂中金属 Al 量也大于熔铸铝灰, 在脱硫过程中, 电解铝灰中进行有效脱氧的 Al 量多, 钢中氧活度相对降低, $[\text{Al}]_s$ 的质量分数较高, 因此脱硫率也高。

另外, 在实验过程中还发现, 无论预熔电解铝灰渣系还是预熔熔铸铝灰渣系, 脱硫效果均比未预熔渣系要好。主要原因是预熔渣成渣速度快, 缩短了成渣时间, 增强了脱硫动力学



1—自配渣；2—电解铝灰渣系；3—熔铸铝灰渣系；4—预熔电解铝灰渣系；5—预熔熔铸铝灰渣系；6—无氟电解铝灰渣系

图 1.3 几种脱硫剂脱硫效果比较(40min)

条件,这和 LF 现场造“白渣”前期在石灰和铝矾土中配入精炼渣原理相同。实验过程中发现,使用电解铝灰脱硫剂时,即使不再额外向精炼渣中添加 CaF_2 ,即无氟电解铝灰脱硫剂配方,在几组实验中的脱硫率也最大,说明使用电解铝灰做脱硫剂原料可节省甚至无需配入 CaF_2 作助熔剂。从本文作者以前的实验研究结果中推测,若精炼渣中 Al_2O_3 的质量分数适量,即使精炼渣中无 CaF_2 作助熔剂,炉渣仍可以保持较好的流动性,不影响脱硫的动力学条件。

1.2.3 小 结

本文通过实验室管线钢脱硫实验,研究了不同种类铝灰代替精炼渣中 Al_2O_3 构成的铝灰脱硫剂的脱硫效果,结果表明,在本实验条件下:

① 铝灰脱硫剂的脱硫效果令人满意,管线钢中硫的质量分数可以从 0.0050% 降低到 0.0020% 水平左右,脱硫率均接近 76%,其脱硫效果等同于实验室自配渣。

② 比较几种铝灰脱硫剂的脱硫率,按照从大到小的顺序排列,依次为无氟电解铝灰渣系,实验室自配渣系,预熔电解铝灰渣系,电解铝灰渣系,预熔熔铸铝灰渣系,熔铸铝灰渣系,脱硫率分别为 63.3%, 57.4%, 55.7%, 53.7%, 52.8% 和 46.3%。

③ 无氟电解铝灰脱硫剂配方的脱硫效果最好,说明使用电解铝灰做脱硫剂原料可节省甚至无需配入 CaF_2 作助熔剂。

参考文献

- [1] 赵沛,成国光,沈缙,等. 炉外精炼与铁水预处理技术手册 [M]. 北京:冶金工业出版社,1996: 3-10.
- [2] 刘浏. 超低硫钢生产工艺技术 [J]. 特殊钢, 2000, 21(5): 29-33.
- [3] 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.

- [4] Ushiyama H, Yoasa G, Yajima T. Ladle-furnace process in Japan [J]. Ironmaking and Steelmaking, 1978, 5 (3): 121-134.
- [5] Yuasa G, Yajima T, Ukai A, et al. Refining practice and application of the ladle furnace (LF) process in Japan [J]. Transaction, ISIJ, 1984, 24 (4): 412-418.
- [6] 周世祥, 许诚信, 屠宝洪, 等. 铝渣灰脱硫剂对提高 LF 炉脱硫效果的影响 [J]. 北京科技大学学报, 1997, 19(4): 33.

1.3 钙处理条件下钢包底吹氩工艺的模拟与优化

钙处理是一种简单易行的钢水炉外精炼技术。它的作用主要包括脱氧脱硫、降低夹杂物的数量、改变夹杂物的形态、防止水口堵塞等。在实际的生产操作中, 往往由于钢包钙处理与底吹氩工艺不匹配, 影响钙处理的效果。本实验针对钢包钙处理工艺, 通过相似原理建立了物理模型, 研究喂丝位置、深度及底吹气量对钢液均混时间的影响, 确定了钢包钙处理的最佳底吹工艺参数。

1.3.1 物理模型建立

1.3.1.1 物理模型的建立

以国内某钢铁公司 150t 钢包为原型, 根据相似原理, 建立了钙处理条件下钢包底吹氩工艺的物理模型, 实验模型与原型的几何相似比为 1:4, 为保证模型与原型动力学相似, 需满足修正佛鲁德准数相等^[1]。

$$Fr'_m = Fr'_p \quad (1.6)$$

修正佛鲁德准数定义为:

$$Fr' = \frac{\rho_g u^2}{\rho_l g H} \quad (1.7)$$

特征速度 u 可由式(1.8)给出:

$$u = \frac{4Q}{\pi D^2} \quad (1.8)$$

由式(1.6)可得:

$$\left(\frac{Q_m}{Q_p}\right) = \sqrt{\left(\frac{D_m}{D_p}\right)^4 \left(\frac{H_m}{H_p}\right) \left(\frac{\rho_{lm}}{\rho_{lp}}\right) \left(\frac{\rho_{gp}}{\rho_{gm}}\right)} \quad (1.9)$$

考虑到气体在高温下膨胀, 对式(1.9)进行温度修正, 得

$$\left(\frac{Q_m}{Q_p}\right) = \sqrt{\left(\frac{D_m}{D_p}\right)^4 \left(\frac{H_m}{H_p}\right) \left(\frac{\rho_{lm}}{\rho_{lp}}\right) \left(\frac{\rho_{gp}}{\rho_{gm}}\right) \left(\frac{P_m}{P_p}\right) \left(\frac{T_p}{T_m}\right)} \quad (1.10)$$

式中: 下标 m —模型; 下标 p —原型; u —特征速度; H —熔池深度; ρ_g, ρ_l —气体和液体的密度; Q —气体体积流量; D —喷嘴直径; P —平均压力; T —液体温度。

原型与模型的主要参数如表 1.8 所示。

表 1.8

原型与模型的主要参数

参数	上口直径 /mm	下口直径 /mm	钢包内高 /mm	150t 钢水液 面深度/mm	喷吹气体密 度/(kg/m^3)	液体密度 /(kg/m^3)	液体温度 /K
钢包原型	3152	2885	3850	3110	1.78	7000	1873
钢包模型	788	721	962	778	1.29	1000	293

1.3.1.2 实验装置及方法

本实验底吹位置采用现场钙处理时底吹位置,通过改变示踪剂加入位置、深度及底吹气量对钢液均混时间的影响来模拟钢包钙处理时喂丝位置、深度和底吹气量对钢液均混时间的影响,从而确定钢包钙处理最佳工艺参数。图 1.4 为物理模型装置示意图,图 1.5 为示踪剂加入位置示意图。在本实验条件下,钢包底吹氩透气砖的布置位置为 60° 、 $1/2R$ 处。

本实验采用均混时间来判定钢液的搅拌能力,均混时间越短,钢液的搅拌能力越强。均混时间可以通过测定示踪剂电导率的方法来确定。具体方法如下:把电导电极固定在水中测点,调节流量计使数值稳定,在设定位置注入 200mL 示踪剂(示踪剂为饱和 NaCl 溶液),同时启动电导率仪和计算机程序,计算机开始采集测点的电导率值,直至电导率值恒定为止,把实验开始至电导率平衡所需时间记为均混时间。每组实验重复测量三次以确保实验准确性。

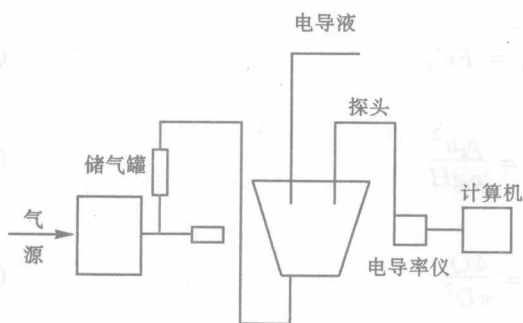


图 1.4 物理模型装置示意图



图 1.5 示踪剂加入位置示意图

1.3.2 喂丝位置对钢液均混时间的影响

图 1.6 给出了在示踪剂加入深度为 $0.7H$ (H 表示熔池深度)的条件下,原型底吹气量分别是 50, 100, 200L/min 时,示踪剂加入位置对钢液均混时间的影响结果。

从图 1.6 中可以看出,在本实验条件下,钢液均混时间最短的示踪剂加入位置为点 7、点 14、点 22。点 22 距离底吹气体流股较近,不利于提高 Ca 的收得率,而 7 点距离钢包壁较近,容易侵蚀钢包衬耐火材料,因此本实验选定喂丝位置为点 14。

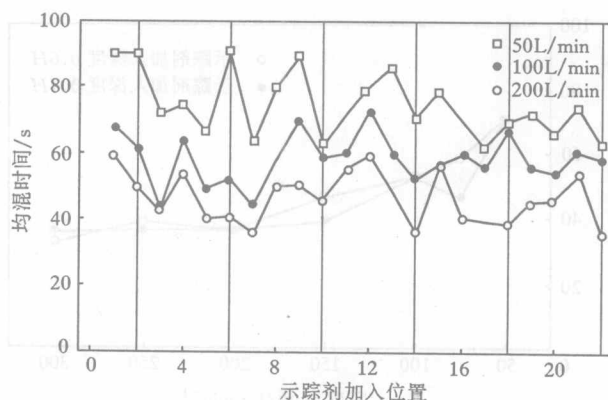


图 1.6 示踪剂加入位置对钢液均混时间的影响(示踪剂加入深度为 $0.7H$)

1.3.3 喂丝深度对钢液均混时间的影响

在钙处理的过程中, 由于钙的蒸气压较大^[2], 相当于 $1.5m$ 深钢水的静压力^[3], 因此钙大部分以气体的形态逸出钢液。为了增加钙在钢水中的停留时间, 提高钙的收得率, 硅钙线加入深度必须大于 $1.5m$ 才能得到较好的钙处理效果。在本实验条件下, 本实验考察了示踪剂加入深度对钢液均混时间的影响, 实验结果如图 1.7 所示。

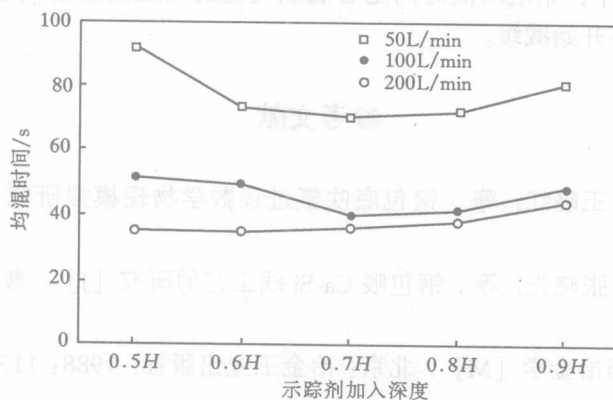


图 1.7 示踪剂加入深度对钢液均混时间的影响(示踪剂加入位置为点 14)

从图 1.7 可以看出, 随着示踪剂加入深度的增加, 钢液均混时间先减小而后逐渐增大, 当加入深度为 $0.6H \sim 0.8H$ 时, 钢液均混时间最短。因此, 在本实验条件下, 钙处理时选定喂丝深度为 $0.6H \sim 0.8H$ 。

1.3.4 底吹气量对钢液均混时间的影响

图 1.8 中给出了示踪剂加入位置为点 14 时, 底吹气量对钢液均混时间的影响。

由图 1.8 可以看出, 随着底吹气量的增加, 钢液均混时间显著减小, 当达到 $200L/min$ 时, 减小的趋势开始减缓。根据南钢现场调研发现当底吹气量为 $250L/min$ 时, 钢包液面发生卷渣和液面裸露。因此, 在本实验条件下, 钢包钙处理时底吹气量选择为 $200L/min$ 。