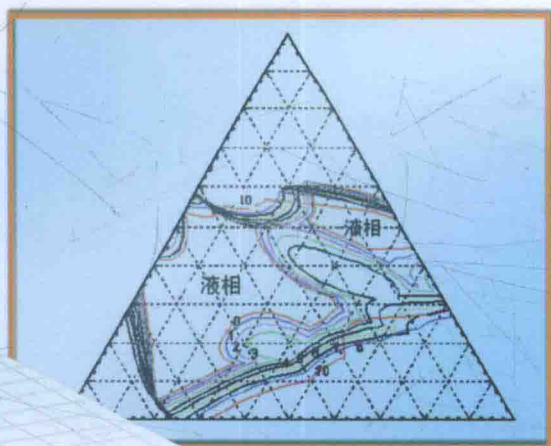


彭 军 王艺慈 © 著

低氟(无氟)环保型冶金渣 研究与应用



冶金工业出版社
www.cnmp.com.cn

低氟(无氟)环保型冶金渣 研究与应用

彭 军 王艺慈 著

北 京
冶 金 工 业 出 版 社
2016

内 容 提 要

本书共分7章,首先简要介绍了冶金含氟熔渣的应用及研究现状,阐明了研究和开发新型低氟(无氟)预处理脱磷渣系、炉外精炼渣系和连铸结晶器保护渣系的必要性;然后将冶金热力学相图计算与实验相结合,对铁水预处理和炉外精炼用新型低氟(无氟)渣进行了研究开发,重点讨论了低氟精炼渣的熔化性能、对钢液的脱硫脱氧去夹杂作用、对耐火材料的侵蚀作用及其在工业生产中的应用情况;最后总结了新型低氟(无氟)连铸结晶器保护渣的理化性能,以及渣膜传热控制方面的研究成果。

本书可供科研院所和冶金企业的专业技术人员阅读,也可供高等院校冶金专业师生参考。

图书在版编目(CIP)数据

低氟(无氟)环保型冶金渣研究与应用/彭军,王艺慈
著. —北京:冶金工业出版社,2016.11

ISBN 978-7-5024-7375-4

I. ①低… II. ①彭… ②王… III. ①冶金渣—无污染
技术—研究 IV. ①TF111.17

中国版本图书馆CIP数据核字(2016)第272986号

出 版 人 谭学余

地 址 北京市东城区嵩祝院北巷39号 邮编 100009 电话 (010)64027926

网 址 www.cnmp. com. cn 电子信箱 yjcs@cnmp. com. cn

责任编辑 赵亚敏 王雪涛 美术编辑 杨 帆 版式设计 孙跃红

责任校对 禹 蕊 责任印制 李玉山

ISBN 978-7-5024-7375-4

冶金工业出版社出版发行;各地新华书店经销;固安华明印业有限公司印刷

2016年11月第1版,2016年11月第1次印刷

169mm×239mm; 10.25印张; 203千字; 151页

48.00元

冶金工业出版社 投稿电话 (010)64027932 投稿信箱 tougao@cnmp. com. cn

冶金工业出版社营销中心 电话 (010)64044283 传真 (010)64027893

冶金书店 地址 北京市东四西大街46号(100010) 电话 (010)65289081(兼传真)

冶金工业出版社天猫旗舰店 yjgycbs. tmall. com

(本书如有印装质量问题,本社营销中心负责退换)

序

冶金企业广泛使用的铁水预处理渣、转炉渣、电炉渣、各种钢包精炼渣及连铸结晶器保护渣，渣中都含有一定量的氟化物。氟化物在改善渣的物理化学性能的同时，也加重了对冶金设备的腐蚀和对环境的污染。由于我国钢铁企业对各种冶金渣使用量巨大和国家对污染物排放限制的日益严格，降低熔渣中氟化物含量是非常必要的。当前对低氟（无氟）渣，特别是铁水预处理脱磷渣、炉外精炼渣和连铸保护渣的研究较少，且比较零散、不系统。

彭军博士和王艺慈博士多年来一直从事低氟（无氟）冶金渣研究与开发，撰写了许多篇相关的学术论文，并在国内外专业刊物上发表。在此基础上，他们系统梳理、精心总结，编写了这本《低氟（无氟）环保型冶金渣的研究与应用》。全书行文流畅，条理清楚，对铁水预处理用新型低氟渣、炉外精炼用新型低氟渣、低氟精炼渣对耐火材料的侵蚀、低氟精炼渣在工业生产中的应用、低氟（无氟）新型连铸结晶器保护渣的理化性能及无氟结晶器保护渣渣膜传热控制等问题进行了系统的阐述。

在本书中，作者针对低氟（无氟）渣的研究开发，提出了一些新的观点和方法，丰富和完善了冶金渣理论，为解决冶金渣的低氟（无氟）化问题，减轻冶炼过程中氟对环境的污染和对冶金设备的侵蚀，实现低氟（无氟）渣在冶金工业生产中的大规模应用提供了基础信息和理论依据。相信本书的正式出版，对从事冶金生产和研究领域的人们不无裨益。

北京科技大学教授，博士生导师



2016. 7. 25 于北京

前 言

目前,萤石在铁水预处理渣、炉外精炼渣及连铸结晶器保护渣中还在大量使用,其中氟元素会以气体、粉末和溶于水三种方式进入环境中,使局部环境氟含量超标并对耐火材料及其他冶金设备造成严重侵蚀。为了减少冶金渣中氟化物用量,我们从实际生产所用渣系成分出发,研究了铁水预处理渣系、炉外精炼渣系及连铸结晶器保护渣系中不同物质替代 CaF_2 后熔点和冶金效果的变化情况。

本书对低氟(无氟)环保型冶金渣进行了系统的研究和详细的阐述,主要研究了铁水预处理渣、炉外精炼渣及连铸结晶器保护渣的低氟(无氟)化问题,目的是减轻钢铁冶炼过程中因使用 CaF_2 产生的环境污染及对冶金设备的侵蚀。本书以物理化学基础理论和方法为依据,通过热力学计算并结合实验,以不同物质替代 CaF_2 形成低氟或无氟渣系,研究了替代物含量对铁水预处理过程中脱磷、精炼过程中脱硫脱氧去夹杂、精炼过程中对耐火材料的侵蚀、连铸结晶器保护渣的理化性能及结晶器与凝固坯壳间渣膜传热等方面的影响规律;最后将渣系的熔点和冶金性能进行对比,确定了 CaF_2 的最佳替代物和适用于铁水预处理、炉外精炼及连铸结晶器的低氟渣(无氟渣)组成。其中,依据低氟精炼渣系开发的改质剂已成功应用于实际生产,验证了基础研究结果的正确性。

本书内容共分7章,其中1~5章为彭军所著,6、7章为王艺慈所著。本书两位作者均为内蒙古科技大学材料与冶金学院教师,多年来一直从事冶金领域的教学与科研工作,致力于冶金物理化学原理及冶金新工艺方面的研究,主持和参与了多项与冶金渣相关的科研课题,

对冶金渣的理化性质、作用机理等做了较深入的研究。

本书的研究工作及出版得到了国家自然科学基金和上海宝钢集团公司联合资助项目 (50674001)、内蒙古自然科学基金项目 (20080404MS0704)、国家自然科学基金项目 (51264031) 和 2016 年内蒙古自治区教育厅高等学校科学研究重点项目 (NJZZ16153) 的资金支持, 在此致以深深的谢意!

本书撰写过程中, 参考了国内外的相关文献资料, 在此特向文献作者致谢, 并向在本书撰写、出版过程中给予帮助和支持的所有人员致以诚挚的谢意! 希望本书的正式出版能对低氟 (无氟) 渣在冶金生产中的应用做出应有的贡献。

由于作者水平所限, 书中疏漏和不足之处, 诚望读者指正。作者将虚心接受并愿意与读者进行广泛交流。

作 者
2016 年 7 月

目 录

1 绪论	1
1.1 研究背景	1
1.2 冶金含氟熔渣应用及研究现状	2
1.2.1 氟的危害及其在冶金中的排放	2
1.2.2 CaF_2 在预处理、精炼渣及连铸保护渣中的作用	6
1.2.3 冶金熔渣应用现状	6
1.2.4 冶金熔渣研究现状	10
1.3 研究目的和主要内容	21
1.3.1 研究目的	21
1.3.2 主要研究内容	21
2 铁水预处理用新型低氟渣研究	23
2.1 低氟铁水预处理渣熔化性能的研究	24
2.1.1 实验	24
2.1.2 实验结果及分析	25
2.1.3 工业原料实验	28
2.2 低氟渣预处理脱磷的研究	29
2.2.1 实验	29
2.2.2 实验结果及分析	31
2.2.3 讨论	33
2.3 本章小结	49
3 炉外精炼用新型低氟渣研究	51
3.1 低氟精炼渣熔化性能的研究	51
3.1.1 精炼渣熔化性能的理论分析	51
3.1.2 渣系熔化性能的实验测定	57
3.2 低氟炉外精炼渣脱硫的研究	59
3.2.1 实验方法	59
3.2.2 精炼渣脱硫动力学结果及分析	60

3.2.3 精炼渣脱硫热力学研究	63
3.3 低氟精炼渣对脱氧的影响	69
3.3.1 实验方法	69
3.3.2 精炼渣脱氧热力学结果及分析	69
3.4 精炼渣组成对夹杂物含量的影响	72
3.4.1 金相照片的处理方法	72
3.4.2 Al_2O_3 取代 CaF_2 对夹杂物数量和成分的影响	73
3.4.3 SiO_2 取代 CaF_2 对夹杂物数量和成分的影响	77
3.4.4 CaO 取代 CaF_2 对夹杂物数量和成分的影响	80
3.4.5 B_2O_3 取代 CaF_2 对夹杂物数量和成分的影响	83
3.5 精炼渣组成对钢中硅含量的影响	85
3.6 本章小结	86
4 低氟精炼渣对耐火材料侵蚀的研究	88
4.1 实验方法	88
4.1.1 坩埚试样的制备	88
4.1.2 实验过程	88
4.2 实验结果及分析	89
4.2.1 实验数据处理思路	89
4.2.2 Al_2O_3 替代 CaF_2 对钢包用镁炭砖的侵蚀	89
4.2.3 SiO_2 替代 CaF_2 对钢包用镁炭砖的侵蚀	97
4.2.4 B_2O_3 替代 CaF_2 对钢包用镁炭砖的侵蚀	101
4.3 最佳无氟精炼渣组成范围	105
4.4 本章小结	106
5 低氟精炼渣在工业中的应用	108
5.1 含铝钢钢包顶渣改质剂的选择	108
5.2 含氟和低氟精炼渣工业生产试验	109
5.2.1 工业试验工艺流程	109
5.2.2 低氟渣工业试验工艺参数	110
5.3 工业生产试验结果及分析	111
5.3.1 含氟和低氟精炼渣全铁含量及碱度对比	111
5.3.2 含氟和低氟精炼渣对溶解铝的影响	112
5.3.3 含氟和低氟精炼渣对脱硫的影响	113
5.3.4 含氟与低氟精炼渣对回磷的影响	114

5.3.5 低氟与含氟精炼渣对回硅的影响	115
5.4 改质剂特点及经济与环境效益	116
5.4.1 改质剂特点	116
5.4.2 经济效益	117
5.4.3 环境效应	117
5.5 低氟精炼渣系冶金效果验证	117
5.6 本章小结	119
6 新型低氟(无氟)连铸结晶器保护渣理化性能研究	120
6.1 B_2O_3 对低氟结晶器保护渣理化性能的影响	120
6.1.1 原料条件	120
6.1.2 实验仪器及测定方法	121
6.1.3 低氟渣系理化性能测定结果	121
6.1.4 低氟渣熔化特性	122
6.1.5 低氟渣黏度	123
6.1.6 低氟渣析晶温度	123
6.1.7 低氟熔渣表面张力 $\sigma_{\text{渣-气}}$	124
6.1.8 低氟渣系的理化性能	124
6.2 BaO对无氟结晶器保护渣熔化及结晶性能的影响	124
6.2.1 无氟结晶器保护渣组成及配制	125
6.2.2 熔化温度和结晶温度的测定方法	125
6.2.3 BaO对无氟渣熔化性能及结晶性能的影响	126
6.2.4 无氟渣结晶矿相	127
6.3 含氟渣与无氟渣黏熔特性及控制传热性能的对比	129
6.3.1 实验	129
6.3.2 含氟渣和无氟渣黏度及熔化性温度对比	130
6.3.3 含氟渣和无氟渣结晶性能对比	131
6.3.4 含氟渣和无氟渣对结晶器热流的控制	132
6.3.5 含氟渣与无氟渣性能及控制传热情况总结	132
6.4 本章小结	133
7 无氟结晶器保护渣渣膜传热控制研究	134
7.1 结晶器固态渣膜形成过程及传热研究	134
7.1.1 实验内容及方法	135
7.1.2 固态渣膜形成过程中厚度的变化	135

7.1.3	固态渣膜形成过程中结晶矿相分析	136
7.1.4	固态渣膜形成过程中热流密度变化	136
7.1.5	影响固态渣膜传热因素分析	137
7.2	碱度对无氟渣渣膜传热及结晶行为的影响	138
7.2.1	实验原料和方法	139
7.2.2	碱度对热流密度的影响	139
7.2.3	碱度对无氟渣结晶性能的影响	140
7.2.4	碱度对结晶矿物组成的影响	142
7.3	本章小结	144
参考文献		145

1 绪 论

1.1 研究背景

近年来,我国钢铁工业发展迅速,为了优化工艺、提高钢材质量,铁水预处理、各种钢包精炼、连铸已成为越来越多的钢铁企业重要的生产手段,这就从客观上要求,铁水预处理渣系、各种钢包精炼渣系及连铸保护渣系的研究及其产品应满足我国钢铁生产的需要,所以,本书以预处理脱磷渣、炉外精炼渣、连铸保护渣为研究对象。

目前,冶金企业广泛使用的铁水预处理渣、转(电)炉渣、各种钢包精炼渣、连铸保护渣中都含有一定量的氟化物^[1,2]。我国最现代化的钢铁企业宝钢,在对铁水进行脱磷预处理时,粉剂中约含氟化钙8%。连铸保护渣通常加入6%~10%的氟化物如 NaF_2 、 CaF_2 、 Na_3AlF_6 等作熔剂材料。熔渣在冶金过程中的作用相当重要,一个好的渣系必须具有一定的碱度、黏度和较低的熔化温度等性质。熔渣的组分对其性质有较大的影响,熔渣的主要成分是 CaO 、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 FeO (Fe_2O_3)、 CaF_2 。在熔渣众多物理性质中,碱度和黏度是最重要的,传统的熔渣研究认为,向熔渣中加入氟化物,如 CaF_2 ,可以降低熔渣的熔化温度、熔渣黏度、熔渣表面张力和改善熔渣的流动性,增大熔渣与金属液的接触面积,促进熔渣与金属之间反应^[3,4]。然而, CaF_2 易挥发、难重熔、严重侵蚀炉衬,增加冶金过程消耗,并与熔渣中的 SiO_2 和 H_2O 反应生成气体 SiF_4 和 HF 随炉气进入大气中,污染空气;而且渣中的 CaF_2 可以部分溶于水^[5],增加地下水中氟离子含量,对人和动植物产生危害。

目前,氟化物在熔渣中起到较重要的冶金作用,但是对低氟(无氟)渣系的研究却不多。随着我国钢铁企业对各种冶金渣的需求量不断增加和政府对绿色冶金的大力倡导,它们不利的一面越来越突出,因此,降低熔渣中的氟化物含量是非常必要的,研究、开发新型的低氟(无氟)渣系势在必行。此外,新型环保冶金渣系技术及其产品将对冶金工业节能增效、提高产品质量,实现可持续发展,具有十分重要的意义。

本书研究的目的在于降低三种渣系中的 CaF_2 使用量,而不影响冶金效果。对于铁水预处理渣,主要研究低氟(无氟)渣的熔化性能和脱磷效果;对于炉

外精炼渣，主要研究低氟（无氟）精炼渣的熔化性能及其脱硫、脱氧、去除夹杂等精炼效果和精炼渣对钢包耐火材料的侵蚀；对于连铸保护渣，主要研究低氟（无氟）渣的熔化性能、黏度、结晶性能及连铸结晶器壁与凝固坯壳间的传热控制问题。

对于低氟（无氟）渣系的研究，主要是通过添加其他的氧化物或增加渣中其他氧化物含量，来降低氟化物的含量，使它们在渣系中起到与氟化物同样的作用效果，同时达到减轻对设备腐蚀和环境污染的目的。

当前对低氟（无氟）渣，特别是铁水预处理脱磷渣、炉外精炼渣和连铸保护渣的研究较少，且比较零散、不系统，本书拟系统地研究预处理脱磷渣、炉外精炼渣和连铸保护渣的低氟（或无氟）化问题，通过对冶金过程中不同工位的实验和模拟，结合热力学计算，综合研究含氟渣系在氧化性较强的预处理脱磷渣系、氧化性较弱的炉外精炼渣系及连铸保护渣系中，使用不同的物质替代渣系中的氟化物后，冶金渣的基本物理化学性质及冶金效果，从而得出最佳低氟（无氟）渣配比。

1.2 冶金含氟熔渣应用及研究现状

1.2.1 氟的危害及其在冶金中的排放

1.2.1.1 氟的危害

氟是人、畜正常生长所必需的微量元素之一，适量的氟对机体牙齿、骨骼的钙化，神经兴奋的传导和酶系统的代谢均有促进作用，但氟过剩与缺乏均可导致疾病。Hirano（1996）研究证明过量氟可引起肺、肾细胞周期的改变和诱导细胞的凋亡；Maylin（1987）甚至发现氟可通过母体胎盘危及子代。

由于土壤对氟的富集与迁移，高氟水导致高氟（水溶性氟）土壤。研究表明，地下水氟含量与土壤氟含量呈正相关。土壤中的高氟使土壤微生物，抑制土壤纤维素的分解、土壤的硝化、土壤酸性磷酸酶的活性。部分植物对氟有较强的蓄积能力，高氟土壤将导致植物含氟高。研究表明，土壤氟含量与大米、茶叶的氟含量呈显著正相关，常导致粮食型和饮茶型氟中毒。高氟使其干物质积累减少、分蘖少、成穗率低、光合组织受伤、叶片坏死等^[6]。

人与畜禽长期饮用高氟水或食（饲）用高氟食品（日粮）将导致急性、慢性氟中毒（简称地氟病），主要表现为患氟斑牙和氟骨症。研究表明，饮用高氟水儿童氟斑牙患病率高，且与剂量呈强的正相关；骨组织对氟有高度亲和力，总摄入量的50%被吸收，机体终生处于蓄氟状态，低剂量可刺激成骨活性增强，使骨基质形成增加，成骨作用大于破骨作用导致骨质硬化；高剂量引起骨的矿

化,引起骨胶原纤维合成障碍、密度降低,导致骨质疏松。另外,高氟可使骨的代谢发生紊乱,以及骨癌发生率大大提高^[7]。

高氟不但会对亲代造成多方面的危害,而且可通过胎盘屏障对子代造成各种不良影响。氟可经胎盘传给胎儿,并在胎儿的骨、心、肝、脑等器官蓄积,造成各种病理损伤,尤其氟通过血脑屏障,对子代智力产生严重影响;氟也是一种发育毒物,可抑制细胞内酶活性、DNA、蛋白的合成而影响胚胎的发育,也可危害出生个体的发育^[8]。

萤石在冶金中有利的一面是降低渣的熔点、增加渣流动性和提高冶金效果,但 CaF_2 也加剧了对各种耐火材料腐蚀。连铸浇注过程中消耗的保护渣中氟化物 20%~30% 溶入二冷水中,使其呈酸性,造成水的污染并腐蚀铸机,降低铸机寿命^[9]。

1.2.1.2 氟的排放

钢铁企业氟的排放方式有三种:氟化物气体、含氟粉尘和炉渣中的氟溶解于水中。 CaF_2 在冶炼过程中可以和 SiO_2 、 H_2O 发生反应生成 SiF_4 和 HF 有害气体。

张金文测量了包钢炼钢厂铁水预处理时萤石加入量与气体排放量的关系^[10],测试结果见表 1-1,分析得出排氟浓度与萤石加入量呈线性关系,见图 1-1。

表 1-1 预处理过程排氟浓度及排氟量

测试炉数	排氟浓度/ $\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$ (标态)			排放量	
	浓度范围	浓度均值	kg/h	kg/炉^1	kg/(t 铁)
28	20.3~230.9	90.8	4.63	1.54	0.00223

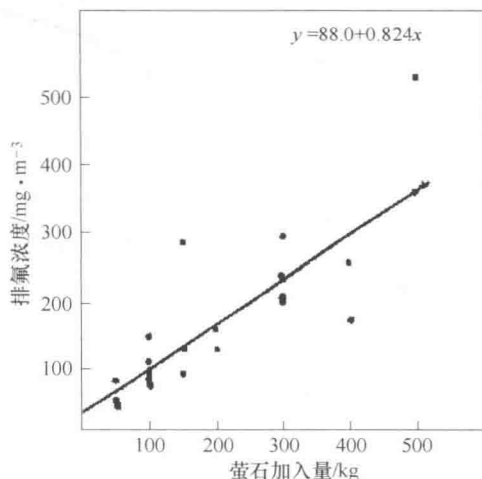


图 1-1 萤石加入量与排氟浓度的关系

赵国庆等统计了包头钢铁公司排氟量，见表 1-2^[11,12]，可以看出绝大部分年限是刚好达标或超标，大气氟污染突出表现为对农牧业生产造成严重的经济损失，1990 年污染面积达到 4024km²，造成生态经济系统损失 861 万元。包钢为了治理氟的排放投入了大量资金，例如烧结厂投入 1100 万元装备了一台喷淋吸收除氟设备，年运行费用高达 227 万元，每年可除氟 407.2t^[13]。

炉渣中氟也可以溶于水中导致氟含量升高。Hideo Mizukami 等研究了含氟渣中氟的溶出，其研究所用渣见表 1-3^[5]。

表 1-2 包头市允许排氟量和包钢排氟量

年度	包头市许可排放量/t·年 ⁻¹			包头市实际排氟量/t·年 ⁻¹			包钢钢产量/万吨
	植物生长	非植物生	合计	植物生长	非植物生	合计	
	季节	长季节		季节	长季节		
1993	524	868	1392	714.17	931.83	1646	308
1994	524	868	1392	669.48	715.21	1356	304
1995	434	868	1302	621.94	706.09	1359	330
1996	434	868	1302	527.20	691.80	1246	405
1997	434	868	1302	764.73	625.27	1390	422
1998	434	868	1302	698.74	580.26	1279	380

表 1-3 氟溶出实验渣成分（质量分数） %

渣号	CaF ₂	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	P ₂ O ₅	C/S
F2	1.6	46.6	25.5	5.2	1.8	5.8	1.8
F4	3.8	46.1	24.6	6.9	2.9	5.5	1.9
F6	6.2	46.0	24.4	5.5	3.0	5.7	1.9
F13	13.3	46.7	24.7	4.8	2.7	5.5	1.9

Hideo Mizukami 测量了渣颗粒、碱度、渣成分、pH 值等对氟溶出的影响见图 1-2~图 1-4^[5]。实验方法为振动测试法，所用渣量为 50g，渣颗粒直径等于或小于 2.0mm，水 pH 值为 5.8~6.3，用 500mL 水，振动时间为 6h，每分钟振动 200 次。

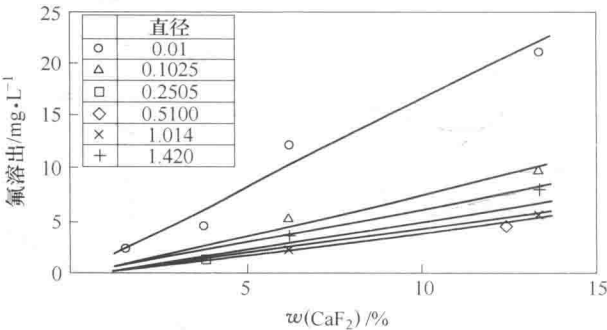


图 1-2 渣颗粒和渣中 CaF₂ 含量对氟溶出的影响

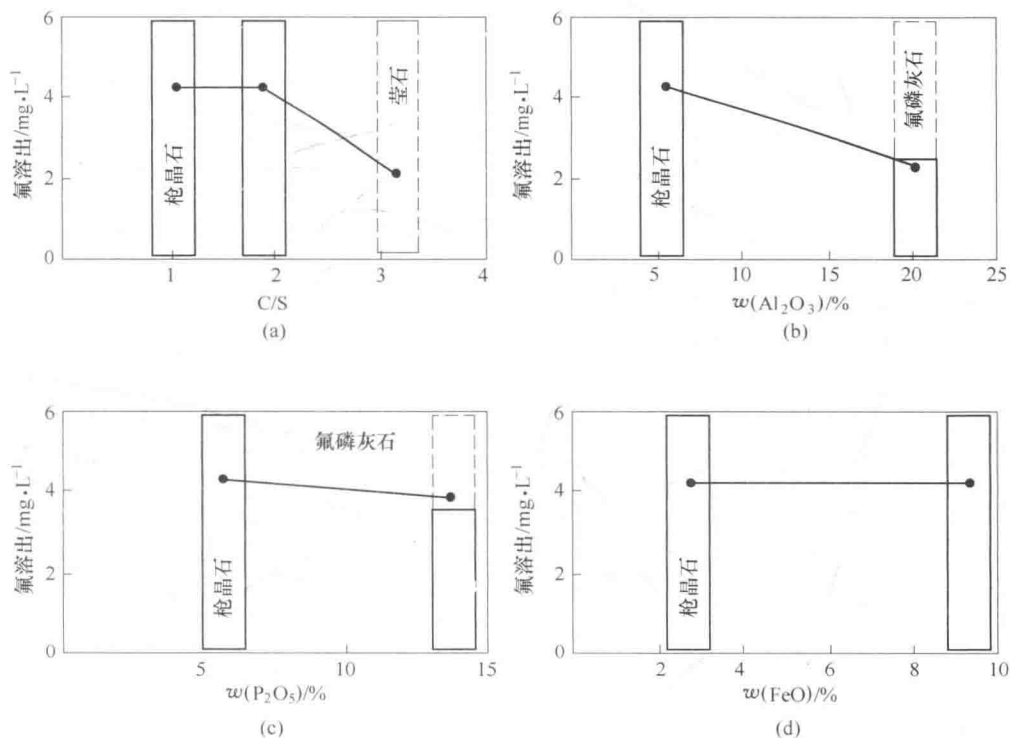


图 1-3 渣组成含量对氟溶出的影响

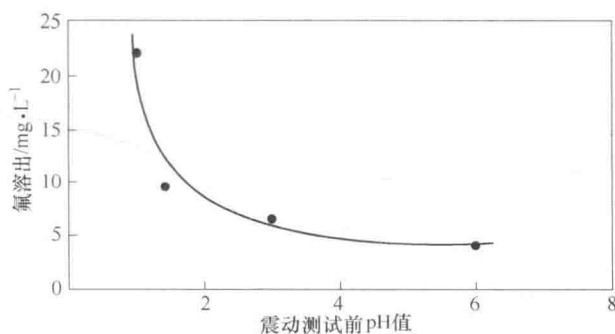
(a) 碱度; (b) Al_2O_3 含量; (c) P_2O_5 含量; (d) FeO 含量

图 1-4 pH 值对氟溶出的影响

世界卫生组织 (WHO) 规定的饮用水中氟含量为 1mg/L ^[1]。由 Hideo Mizukami 测试结果可以看出, 无论在何种条件下钢渣的氟溶出量都远远超标, 特别是在高 CaF_2 含量、低碱度、碱性水和细颗粒条件下, 甚至超标 19 倍。在我国, 唐山钢厂的废水中 F^- 含量高达 $10\sim 15\text{mg/L}$, 使唐山陡河两岸灰岩井水氟含量逐年上升, 最高值达 6mg/L ^[8,14]。

1.2.2 CaF_2 在预处理、精炼渣及连铸保护渣中的作用

CaF_2 在冶金渣中主要起到助熔和降低渣黏度的作用,因为 CaO 、 MgO 和 CaF_2 之间存在低熔共晶,可以降低熔点,而 CaF_2 熔化后电离出的 F^- 可以断开 Si-O 网络键,降低黏度^[15]。

从热力学方面看,有人认为氟对冶金效果影响不大^[16~18],例如 W. H. Vanniekerk 等研究了 CaF_2 对 CaO 基预处理渣脱硫的影响,图 1-5 示出了 CaF_2 含量和碱度对硫分配比和硫容量的影响。可见硫分配比和硫容量都与碱度呈正比关系,而与 CaF_2 关系不大, CaF_2 对冶金效果的影响仅在于其对渣的稀释作用,所以建议 CaF_2 的用量仅需维持其熔化性即可。而在传统的连铸保护渣中,通常采用 CaF_2 来降低渣的黏度和熔化温度。

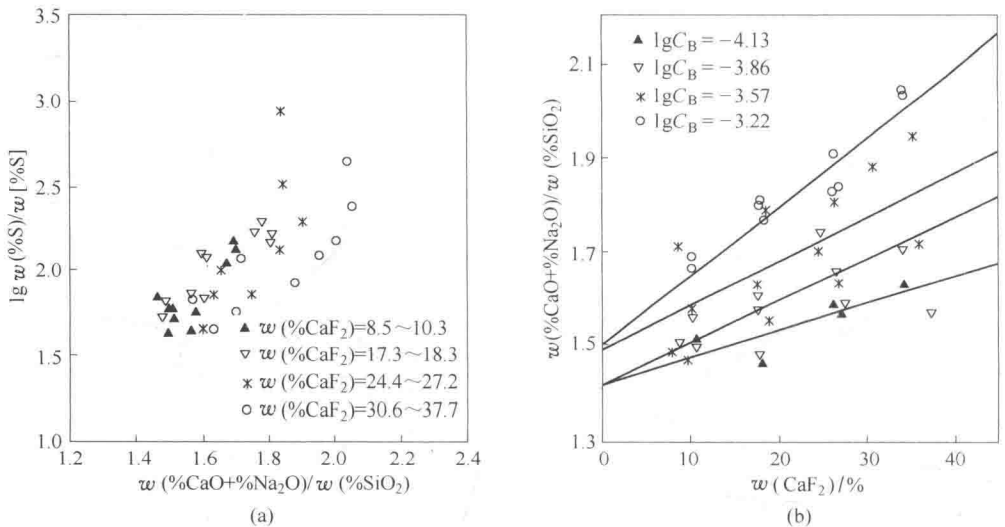


图 1-5 碱度和 CaF_2 含量对硫分配比和硫容量的影响

(a) 硫分配比; (b) 硫容量

1.2.3 冶金熔渣应用现状

目前,炼钢过程所用到的冶金渣中含有 CaF_2 的主要有铁水预处理渣和精炼渣,连铸结晶器保护渣也为含氟渣。铁水预处理脱硫一般采用喷吹钝化镁粒、 CaO 和 CaF_2 ,而预处理脱磷则采用喷吹 CaO 、 CaF_2 和氧化剂的方法;精炼渣广泛采用 $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-MgO-CaF}_2$ 低碱度渣系;而连铸结晶器保护渣也通常以 $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O-CaF}_2$ 为基本渣系。

1.2.3.1 铁水预处理渣系

当前,许多钢铁企业设有铁水预处理脱硫装置,但只有少数几家有预处理脱磷,除上海宝钢外,有预处理脱磷的主要为不锈钢生产企业,如山西太钢不锈钢股份有限公司和酒泉钢铁集团有限公司的不锈钢生产厂。

对于铁水预处理脱硫,大部分厂家采用喷吹钝化镁或钝化石灰加钝化镁的方法,但上海宝钢和宣化钢厂预处理脱硫采用了钙基脱硫剂。对于预处理脱磷,太钢和酒钢采用钙基脱磷剂,而宝钢采用苏打(Na_2CO_3)系。

上海宝山钢铁公司在鱼雷罐中进行铁水预处理脱硫,所用的脱硫剂见表1-4。虽然可以不使用 CaF_2 和 Na_2CO_3 ,但从现场数据可以看出两者还是有一定的使用量。

表 1-4 宝钢铁水预处理脱硫剂

kg/t

组 成	CaC_2	CaO	CaF_2	Na_2CO_3
1	4.7	—	—	—
2	—	12.93	—	—
3	1.66	11.43	—	—
4	—	8.809	1.19	—
5	—	13.11	1.24	4.45

宣化钢铁厂铁水预处理脱硫则采用喷吹石灰和萤石的方法,其石灰和萤石的含量分别为 97% 和 3%,其脱硫率在 60% 左右^[19]。

大部分企业预处理脱硫采用金属镁和石灰,部分钢铁厂预处理脱硫剂见表 1-5^[20~23]。可见在 CaO 、 Mg 混合喷吹中, CaO 用量相当高,而且渣中 CaF_2 比例都大于 10%。

表 1-5 CaO 、 Mg 脱硫剂配比

%

厂 家	CaO	CaF_2	Mg	C
太 钢	75	10	15	—
武钢一炼	90	—	10	—
承德钢厂	45	15	25	15
北台钢厂	75~80	20~25	—	—

山西太钢不锈钢股份有限公司用转炉生产不锈钢母液前对铁水进行预处理脱磷处理工艺为^[24]:钢包顶加转炉红泥球或喷吹铁磷粉,用氮气作为载体喷吹石灰和萤石,同时顶部喷吹氧气。原设计石灰和萤石加入量分别为 19kg/t 和 3.8kg/t,经过优化后,太钢石灰用量为 13.4kg/t,萤石用量则为 2.6kg/t。优化后脱磷剂用量大大降低,但萤石所占比例略有提高。