

特殊鋼

第四次全國噴射冶金暨鋼的精煉
學術會議論文集

增刊

1984

冶金部特殊鋼科技情報網

特 殊 钢

一八九四年增刊

总第二十二期

目 录

——·理论研究·——

喷吹冶金过程气泡行为及气液相接触面积的水模型探讨·····	关玉龙等 (1)
高铬镍钢液还原脱磷的研究·····	知 水等 (10)
钢液钙处理脱硫特性的工艺分析·····	林国用 (17)
用含 CaCl_2 或 CaF_2 的石灰基熔剂进行铁水予处理同时脱磷脱硫研究·····	张德铭 (23)
高铬钢水真空吹氧脱碳过程锰元素对铬氧化的影响机理的研究·····	秦永锡等 (31)
小型VOD炉若干问题的理论分析·····	上海钢研所 (39)
钢包精炼炉脱气能力的分析·····	周必忠 (45)

——·喷射冶金实践·——

钢包喷射冶金基本工艺参数的优化·····	韩业涛等 (56)
70吨钢包喷碳粉冶炼中高碳钢的试验·····	卜庆元等 (65)
在强电石渣下喷吹 CaSi 粉对不锈钢脱磷的研究·····	杨印东等 (73)
钢包喷吹 CaSi 粉处理轴承钢工艺及其效果的讨论·····	许鸿斌等 (80)
200吨钢包喷吹石灰基渣粉冶金效果·····	李 光 (88)
电炉喷煤粉助熔·····	首钢特钢公司 (94)
采用SL喷粉处理钢制造优质锻件·····	齐 钢 (97)
电炉炉内喷粉工艺的应用·····	荣 亮 (104)
电炉钢包喷射冶金新工艺的应用·····	熊宗禹 (111)
钢包喷吹 CaO 基粉剂的特性和效果·····	齐钢等 (118)
喷射冶金中气力输送设备的工艺设计·····	知 水 (127)
氮对钙处理16Mn钢机械性能的影响·····	许珞萍等 (134)
钢包喷粉对钢中夹杂物形态控制及其对机械性能的影响·····	知 水等 (141)
钢包喷粉解决1Cr ₅ Mo钢轴心晶间裂纹的研究·····	张文波等 (148)
喷射冶金对钢材断裂韧度的影响及其分析·····	胡文虎 (153)
试验确定喷吹用石灰系复合脱硫剂的合适成份·····	张信昭等 (158)
用天然碱进行铁水予处理试验研究·····	范国光等 (164)

细石灰粉铁水脱硫的工业性研试	赵荣玫等(169)
应用钢包喷粉工艺生产超低硫钢及其过程分析	上海钢研所等(176)
钢包喷粉脱硫与16Mn钢的质量	赵文友等(182)
110吨钢包喷粉应用于生产车轴钢的试验研究	刘 平等(194)

——·炉外精炼实践·——

VOD精炼工艺最佳参数的研究	马廷温等(203)
6吨VOD过程经验模型及其元素变化规律的研究	马廷温等(211)
转炉200吨钢水缶加合成渣吹氩脱硫研究	韩 晔等(218)
真空吹氩法精炼轴承钢工艺探索	贾恩双等(223)
VOD冶炼精密合金4J29的研究	马春山(229)

——·喷粉用粉剂及耐火材料研究·——

经VI处理钢的非金属夹杂物	周爱琪等(233)
喷射冶金用硅钙粉剂的制备研究	徐鹿鸣等(238)
喷射粉剂物性测定和输送性能的研究	张秉英等(245)
全合成镁铬砖在VOD炉渣线部位的使用	张恩立等(251)
组对对炉外精炼用全合成镁铬质耐材特性的影响	陈人品(257)

——·其 它·——

整体喷枪的试用	任嘉新(263)
电炉炉内工艺改革效果之初步分析	甘志强(265)
16MnR钢包内喷射稀土粉的工艺研究	张庆登等(267)
吉林铁合金厂生产的石灰粉剂和硅钙粉剂的技术性能	曾宪斌(269)
关于渣中氢溶解度的研究	刘沛环等(271)
喷吹粉体合成渣对钢水脱氢的影响	刘沛环等(272)
VHD造渣制度的研究	徐世铮(273)
利用NaOH水溶液—CO ₂ 系模型研究喷吹钢包内裸露液面吸气速率	张华书等(279)

喷吹冶金过程气泡行为 及气液相接触面积的水模型探讨

关玉龙 许诚信 盛援义

(北京钢铁学院)

一、前言

喷吹冶金过程中,人们越来越意识到气液相接触面积的重要性以及求解的困难性。由于气泡的行为极不规则,气液相接触面积几乎不可能利用数学模型计算得到,而由于高温钢液中测试手段的限制,直接测取也十分困难。但这个参数对于分析冶金过程动力学又是必不可少的。因此,许多冶金学者在做一些冶金动力学计算时,不得不利用它和传质系数的乘积。这虽然是一个方法,但却不是彻底解决问题的方法。迄今为止,虽然学者们做了大量有意义的工作,但还没有能够彻底揭示喷吹过程气液相接触面积的变化规律。在前人工作的基础上,本文为了能得到一种计算气液相接触面积的方法,提出了“等效接触面积”的概念,并在分析和计算该参数方面做了下列的尝试:

在水模型上,通过电探针法测定了气泡频率和含气率的空间分布。推导得到了相应的气泡尺寸空间分布及气液相接触面积和气体流量等值间的积分关系式,然后利用电子计算机对积分式求解,得到了不同实验条件下的九组实验的气液相等效接触面积。在此基础上,利用因次分析法和计算机回归法,得到了计算喷吹过程气液相“等效接触面积”

的准数关系式:

$$\frac{A}{d_{ni}^2} = \beta_1 \cdot Fr^{0.341} \cdot \left(\frac{H}{d_{ni}} \right)^{0.314} \quad (1)$$

上式可简化为:

$$A = \beta_2 \cdot Qg^{0.682} \cdot H^{0.314} \cdot d_{ni}^{-0.019} \quad (2)$$

为验证上述公式,在相同的模型包内,进行了向NaOH水溶液中喷吹CO₂气体的实验,实验测得的面积和校正后的计算值间达到了十分一致的吻合。

二、实验设备及检测原理

本实验所使用的水模型包及测定气泡频率的设备见图一1、图一2。

水模型包用有机玻璃制成,包内充水深度为430mm,喷枪插入深度为360mm。喷枪用铜管制成, $d_{ni} \times d_{no}$ 分别为 2×4 、 4×6 、 6×8 mm。

在水模型包内,相对喷枪对称地安置两个电探针,分别和气泡分析仪和转速记数仪联接。用电探针法测量气泡频率和含气率已屡有先例。气泡频率的计算公式为:

$$f = N/t \quad (3)$$

含气率的物理意义是气泡经过某测量点的累积时间之和与总测量时间之比。K.Mori

的测定方法是將一定測量時間內的脈沖波長總和除以總測量時間長度。本實驗所用氣泡分析儀的測定原理和K.Mori的類似，但採用了邏輯集成電路進行數據處理，直接顯示測得含氣率值^[3]。用公式表示即為：

$$\alpha = \frac{\text{氣泡經過探針的累積時間之和}}{\text{總測量時間}} = \frac{\sum t_i}{t} \quad (4)$$

三、氣泡頻率和含氣率的測定

3.1. 實驗設計

選擇了氣體流量 Q_g ，噴槍內徑 d_{ni} 和氣體種類三個變化因素。每個參數選擇三個水平，按正交設計安排實驗順序（表—1），實驗中各相似準數的變化範圍見表—2。

按正交設計安排的實驗順序表 表1

No	A	B	C
1	0.6	1.4	air
2	0.4	0.4	air
3	0.2	0.8	air
4	0.2	1.4	Ar
5	0.4	0.8	Ar
6	0.6	0.4	Ar
7	0.6	0.8	H ₂
8	0.2	0.4	H ₂
9	0.4	1.4	H ₂

A— d_{ni} (cm) B— Q_g (Nm³/h)

C—氣體種類

九組實驗的相似準數變化範圍

表2

Reg	Re	Fr	Wb	ρ_c/ρ
440~18050	23600~247525	0.086~1282	1300~426000	$8.24 \times 10^{-5} \sim 1.18 \times 10^{-3}$

3.2. 實驗過程

按第二節所述安裝設備，實驗順序及參數選擇見表—1。開始噴吹後，待流場穩定即開始測定。從噴槍出口處上方3cm起，每隔3cm設一檢測層，共十個檢測層。每一檢測層上，在過噴槍的一直徑線上，由里及外，每隔5mm設一測量點，直至氣泡頻率接近於零為止。轉速記數儀每20秒讀一次數，取16次讀數的均值，氣泡分析儀每秒讀數一次，取36次讀數的均值，每組實驗平均測數約15,000個。

3.3. 實驗結果和數據處理

將測得的數據，經過整理後，繪製成氣泡頻率和含氣率的空间分布圖（圖—3）。為了考查頻率和含氣率的分布和正態高斯分布的近似程度，利用計算機進行了回歸處

理，結果是具有相當好的近似程度。如第三組實驗的回歸結果為：

$$\alpha = 13.193 (X_1)^{0.617} \cdot \exp \{ -390.53 \cdot X_1 \cdot X_2^2 \} \quad (5)$$

$$f = 9.359 X_1^{0.483} \cdot \exp \{ -355.43 \cdot X_1 \cdot X_2^2 \} \quad (6)$$

$$Ra = 0.9216 \quad R_f = 0.8988$$

式中所用坐標見圖—2， $H = 360\text{mm}$ 。

為了直觀地描述氣泡的行為，實驗中進行了照像。不同噴吹參數及不同位置處的氣泡形態，見照片1—8，照片中的噴槍由兩節銅管接成，上部銅管 $d_{ni} = 4$ ， $d_{no} = 6\text{mm}$ ，下部銅管長約15cm， $d_{ni} = 2$ ， $d_{no} = 4\text{mm}$ 。氣體為氬氣。

3.4. 討論

在水和其它低溫液體中測定氣泡的頻率

和含气率分布,已有些报道,但象本实验这样以如此密集的方式进行测量,尚为仅见。这样更准确地反映气泡行为变化的连续性。由图—3可知,在高度方向上,二相区的范围不断扩大,而中心线峰值则逐渐降低,在径向上,气泡频率和含气率不断减少,可近似地用正态高斯曲线拟合,该结论和文献的推导结果是一致的。由照片1—8可直观地考查气泡的形态。当 Qg 较小时,在喷口处形成界面较清晰的气泡,它们在上浮一段距离后,往往破裂成较小的气泡形成气泡群,其中时而有较大尺寸的气泡,当 Qg 较大时,气泡在出口处的形状极不规则,表面呈皱纹状,而气泡群中大气泡数目明显增加。

和文献中介绍的气泡形成比较,喷吹过程形成的气泡群和单独运动时的气泡形成明显不同,气泡群中气泡形状极不一致,更不规则,而且处于不断变形破裂聚合之中,只是在液相上部,气泡运动逐渐平稳,才有一些气泡成较规则的球冠形或椭球形。

四、气泡当量直径和气液相接触面积

4.1 气泡当量直径

水模型上,温度和静压的影响可忽略,有下式成立:

$$Qg = \frac{\pi}{6} d^3 h \cdot f_h \quad (7)$$

$$\tau_b = \frac{\sum t_i}{N} = \frac{\sum t_i / t}{N/t} = \frac{\alpha}{f} \quad (8)$$

气泡和探针的平均接触长度为:

$$l_b = \tau_b \cdot U_s = \frac{\alpha}{f} \cdot U_s \quad (9)$$

$$U_s = 1.02 \sqrt{R_{ve} \cdot g} \quad (10)$$

假设气泡的当量直径 d_{ve} 正比于 l_b :

$$d_{ve} = \beta l_b \quad (11)$$

则有:

$$d_{ve} = 509.44 \beta^2 \cdot \left(\frac{\alpha}{f} \right)^2 \quad (12)$$

费明等曾在同一水模型上测定出口气泡的大小。根据他的测定结果,并假设出口气泡尺寸和 $h=33\text{cm}$ 处相等,则可估算到(12)式中系数 β 值约为6.1,因此(12)式可写成:

$$d_{ve} = 1.904 \cdot \left(\frac{\alpha}{f} \right)^2 \times 10^4 \quad (13)$$

气泡的平均当量直径为:

$$d_h = \frac{2}{X_{2h}} \int_0^{X_{2h}} d_{ve} \cdot X_2 \cdot dx_2 \quad (14)$$

计算得到的 d_h 和 d_{ve} 值分别见图—4和图—5。由图—5可知,气泡尺寸沿径向的分布也很接近正态高斯分布。由于气泡的上浮速度和气泡尺寸成比例,可以推论,二相流区的速度分布也应接近正态高斯分布,这和文献的实验结果是一致的。图—4中所示的气泡尺寸沿高度方向上的变化,也和文献报道及本实验照像的结果基本吻合。

4.2 气液相的等效接触面积

4.2.1 动力学模型和准数方程

设在气液相界面存在元素 (i) 的传质,则有:

$$l_n \frac{[i]_i - [i]_e}{[i]_0 - [i]_e} = - \frac{A}{V_i} \cdot K[i] \cdot t \quad (15)$$

如 i 为 H^+ ,而且 $[H^+]_i, [H^+]_0 \gg [H^+]_e$,则有:

$$\Delta p H = p H_0 - p H_t = \frac{A}{2.303 V_i} \cdot K [H^+] \cdot t \quad (16)$$

在深度为 h 的水平截面上,气泡上浮 dh 高度需要时间:

$$dt = \frac{dh}{U_s} = \frac{dh}{0.721 \sqrt{d_h \cdot g}} \quad (17)$$

该过程中气泡和此区域液相的接触面积为:

$$dA = \pi d_h^2 \cdot f_n \cdot \frac{dh}{0.721 \sqrt{d_h \cdot g}}$$

该区域内的传质效果则为:

$$dpH = \frac{K \cdot t}{2.303 V_1} \cdot dA = 0.1154 \frac{K \cdot t}{V_1} \cdot Qg \cdot d_h^{-3/2} \cdot dh \quad (18)$$

将 dh 化成无量纲高度 dx_1 ,然后积分得:

$$\Delta pH = 3.491 \frac{K \cdot t}{V_1} \cdot Qg \int_0^1 d_h^{-3/2} \cdot dX_1 \quad (19)$$

和(16)比较则得:

$$A = 8.04 \cdot Qg \cdot \int_0^1 d_h^{-3/2} \cdot dX_1 \quad (20)$$

计算得到的A值列于表—3。用计算机

九组实验的气液相接触面积的计算值

表 3

EX	1	2	3	4	5	6	7	8	9
A (Cm ²)	1015.1	417.1	468.4	1265.9	884.8	1039.5	976.2	579.33	597.11

对表—3中的A值进行回归,可得到计算A值的准数关系式:

$$\frac{A}{d_{ni}^2} = 477.55 Fr^{0.341} \cdot \left(\frac{H}{d_{ni}} \right)^{0.314} \quad (21)$$

4. 2.2 NaOH水溶液—CO₂系统上A值的校验

在同一水模型上进行了向NaOH水溶液中吹入CO₂气泡以测定气液相接触面积的实验。首先在容水2650ml的小水模型上测定K。将气泡以连续可数形式吹入,同时用另一支喷枪吹入氩气搅拌,用PH仪记录酸度的变化。十三次测定的结果见图—6。图中横坐标为搅拌气体流量。

将 $k = 4.8226 \text{ cm}^3/\text{S}$ 和 $V_1 = 71500 \text{ ml}$ 代入(16)式并进行适当整理得:

$$A = 3.41 \times 10^4 \cdot \frac{\Delta PH}{t} \quad (22)$$

进行了九次测定A值的实验,实验参数和结果见表—4。将测得的结果和按(21)式

CO₂吸收法测得的九组A值 表 4

A / (Cm ² / (Qg Nm ³ /hr))	dni / cm	0.2	0.4	0.6
0.4		237.8	216.0	190.3
0.8		435.5	282.5	296.5
1.3		588.4	538.7	460.6

算得的结果进行比较得图—7。

4. 3 讨论

(21)式为定量计算喷吹过程气液相接触面积提供了可能性。由(21)式可知,气体流量越大,喷枪插入越深,则气液相的接触面积越大。而喷枪口径的影响则较小。(21)式和研究类似现象的一些学者的结论有较好的吻合。如Inada研究气泡群的传质得到 $A \cdot k = \beta Qg^{0.68}$ 的关系式。考虑到Qg对k的影响较小,该式和(21)式是很接近的。dliellon和Brandlick推导的关系式中,A分别和 $H^{0.36}$ 和 $H^{0.30}$ 成正比,而在(21)式中,A和 $H^{0.314}$ 成正比。

从图—7看来,(21)式和实测值间有较大的差距。这主要原因是二个方面。其一,出口气泡大于 $h = 33 \text{ cm}$ 处的气泡,按两者相等的假设估算的 β 值过大。其二,积分计算中,气泡群是以假想的密集型排列上浮的,实际气泡要比这松散。用实测值校正(21)式,可得:

$$\frac{A}{d_{ni}^2} = 210.75 Fr^{0.341} \cdot \left(\frac{H}{d_{ni}} \right)^{0.314} \quad (23)$$

在本实验条件下:

$$A = 72.98 \left(\frac{\rho g}{\rho} \right)^{0.341} \cdot Qg^{0.682} \cdot d_{ni}^{-0.018} \quad (24)$$

五、结 论

5.1 在水模型上用电探针法测定了喷吹过程气泡频率和含气率的空间分布,两者都可以用正态高斯分布曲线拟合。

5.2 气体流量对气泡频率和含气率的分布有明显影响,而喷枪口径和气体种类的影响较小。

5.3 计算得到了喷吹过程中气泡当量直径的空间分布,其也可以用正态高斯分布曲线拟合。

5.4 喷吹过程中气液相“等效接触面积”是可以计算的:

$$\frac{A}{d_i^2} = 210.75 Fr^{0.341} \left(\frac{H}{d_i} \right)^{0.314}$$

5.5 对气泡行为的照像说明,群态气泡的形状、上浮速度等和文献中介绍的单气泡运动时的行为有明显差别。群态气泡中的气泡行为往往处于不稳定状态。

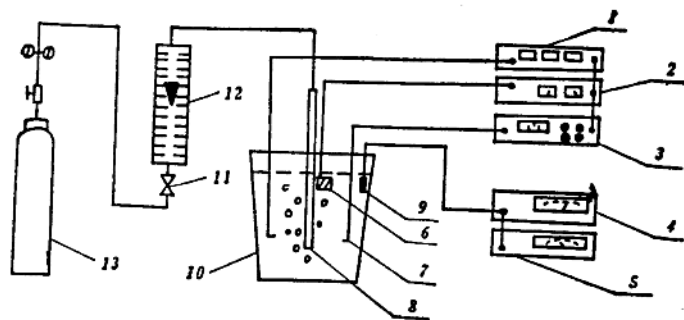
六、主要符号一览表

A——气液相等效接触面积 cm^2
 d_{no}, d_{ni} ——喷枪外径和内径 cm

dve——气泡体积当量直径 cm
 d_h, dv_h ——h高度处气泡平均直径 cm
 f ——气泡频率 S^{-1}
 f_h ——h高度水平截面上的气泡总频率 S^{-1}
H——喷枪插入深度 cm
N——t时间内测得的某点气泡个数 个
 R_h ——h高度处二相流股的半径 cm
 Q_g ——气体流量 Nm^3/S
 U_o ——气体出口气速 cm/S
 $X_1 = h/H, X_2 = r/H$ ——无量纲深度, 径向距离。
 α ——含气率 %
 ρ, ρ_g ——液相和气体密度 g/cm^3
 β, β_1, β_2 ——常系数
 τ_o ——气泡和探针的平均接触时间 S
 μ, μ_g ——水和气体的粘度 pois
 σ ——气液界面张力, 取水和空气的界面张力值: $\sigma = 71.96 \text{ dyn}/\text{cm}$

$$Fr = \frac{\rho g \cdot u_o}{\Delta \rho \cdot g \cdot d_{ni}} \quad Reg = \frac{\rho g \cdot u_o \cdot d}{\mu g}$$

$$Re = \frac{\rho \cdot u_o \cdot d_{ni}}{\mu} \quad Wb = \frac{\rho \cdot u_o^2 \cdot d_{ni}}{\sigma}$$



1. 气泡分析仪 2. 稳压电源 3. 转速记数仪 4. PH仪 5. X—Y函数仪
 6. 铜板负极 7. 电探针 8. 喷枪 9. PH电极 10. 水模型包
 11. 稳压阀 12. 转子流量计 13. 贮气瓶

图1 水模型实验设备示意图

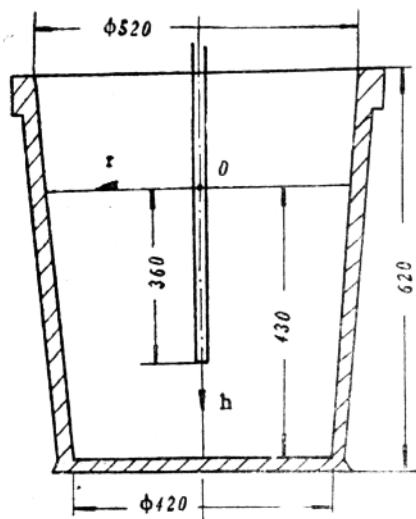
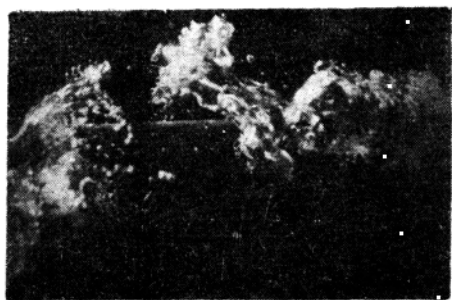
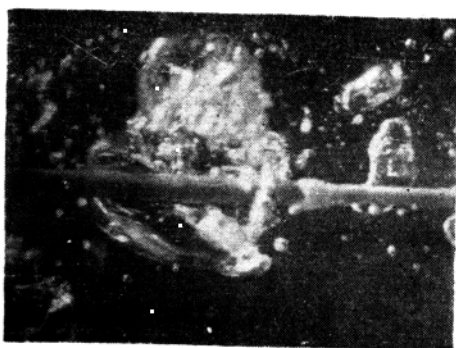


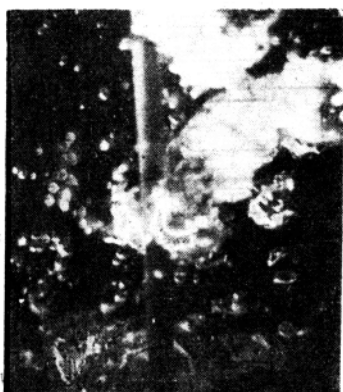
图2 水模型示意图及坐标系的选择。



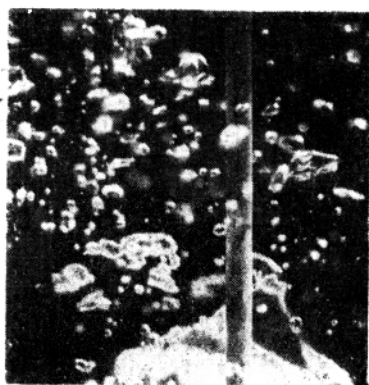
Ph.1 $Q_g = 1.872 \text{ Nm}^3/\text{h}$ 出口处



Ph.2 $Q_g = 1.872 \text{ Nm}^3/\text{h}$ $h = 30 \sim 15 \text{ cm}$



Ph.3 $Q_g = 1.872 \text{ Nm}^3/\text{h}$ $h = 20 \sim 10 \text{ cm}$



Ph.4 $Q_g = 1.872 \text{ Nm}^3/\text{h}$ $h = 10 \sim 0 \text{ cm}$

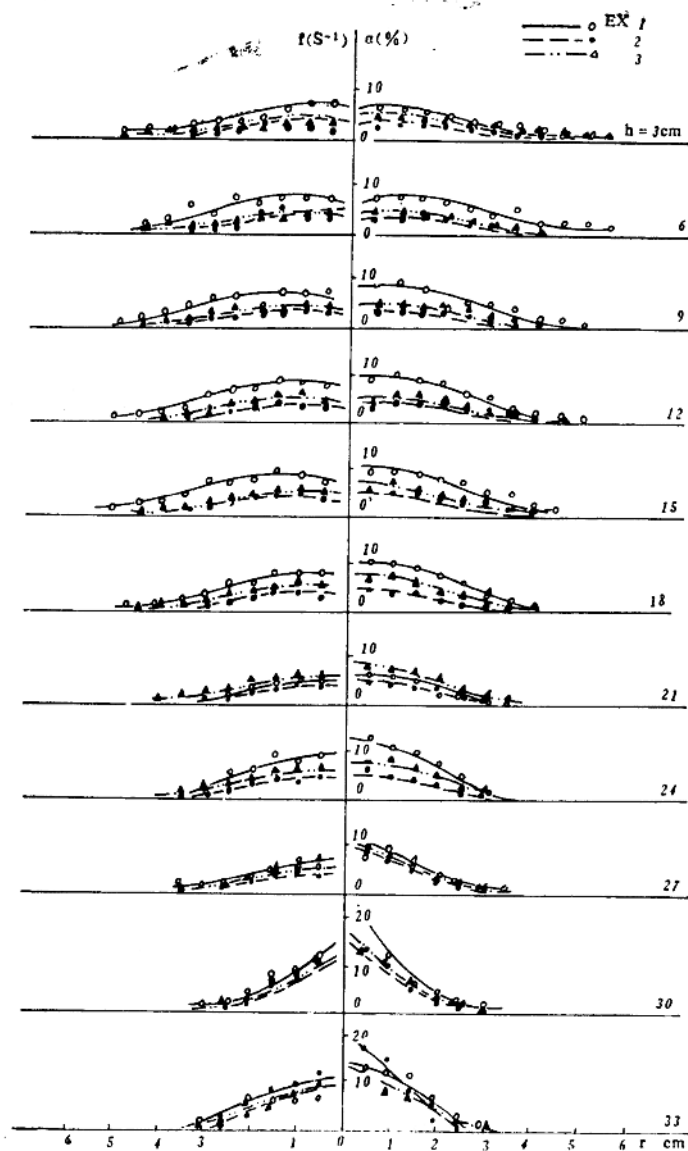


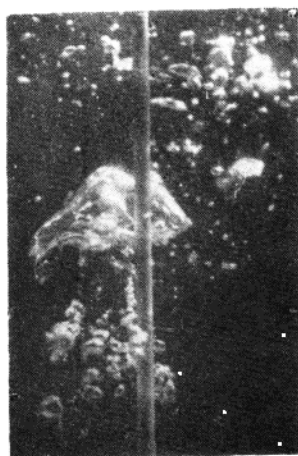
图3 气泡频率及含气率的空间分布



Ph.5 $Q = 0.936 \text{ Nm}^3/\text{h}$ 出口处



Ph.6 $Q_s = 0.936 \text{ Nm}^3/\text{h}$ $h = 25 \sim 100 \text{ cm}$



Ph.7 $Q_g = 0.936 \text{ Nm}^3/\text{h}$ $h = 20 \sim 5 \text{ cm}$



Ph.8 $Q_g = 0.936 \text{ Nm}^3/\text{h}$ $h = 15 \sim 0 \text{ cm}$

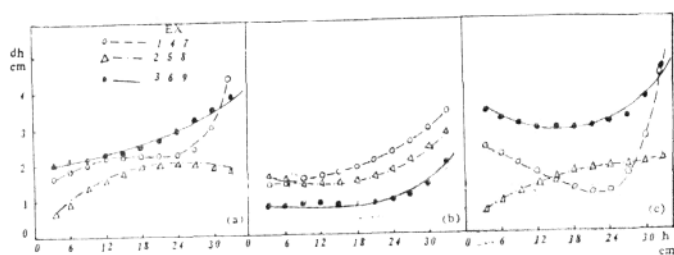


图4 气泡尺寸沿高度方向上的变化

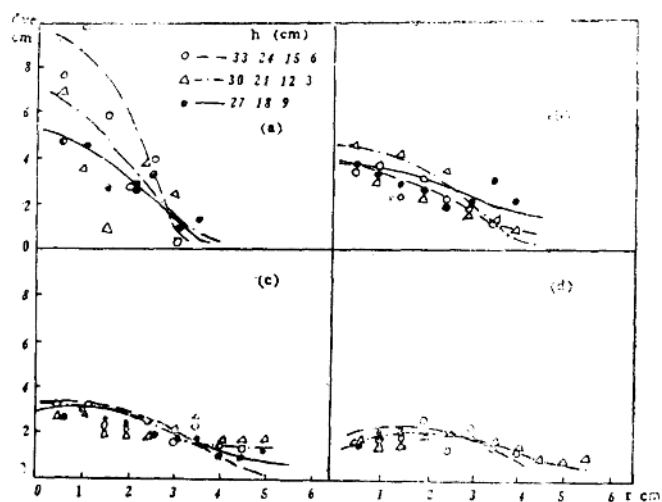


图5 气泡尺寸沿径向的变化 (实验一)

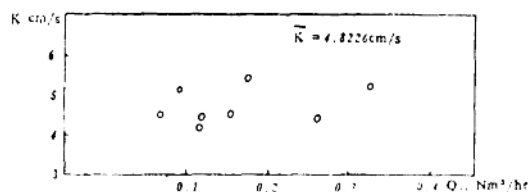


图6 传质系数 k 的测定结果

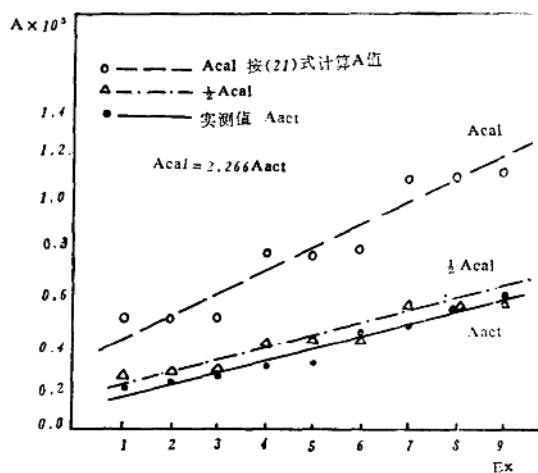


图7 计算得到的 A 值和实测值比较

高铬镍钢液还原脱磷的研究

知水, 杨印东, 李万象

(北京钢铁研究总院)

一、绪 言

高铬镍钢采用氧化方法脱磷是困难的。近年来, 国外开发了用Ca和 CaC_2 还原脱磷的新工艺。采用还原脱磷工艺不会引起钢中铬、锰、硅等元素的损失, 因此受到重视。

金属钙的密度小, 沸点较低, 直接向钢液中添加很困难; CaC_2 粉脱磷高铬钢中的磷是有效的。但是, CaC_2 易于和水蒸汽、水反应生成易爆的乙炔气, 制粉、运输和保存中需要采取特殊的措施。并且, 脱磷后钢液的脱碳也是比较困难的。所以, 在不锈钢的脱磷处理中使用钙或碳化钙都不够理想。

因此, 有必要就新的还原脱磷剂进行研究。在实验中, 选用钡、铈和硅钙合金作为还原脱磷剂进行了试验, 钡和钙是同族元素, 具有强金属性, 沸点比钙略高, 钡和磷的化合物 Ba_3P_2 在高温下稳定存在, 近年来, 钡的合金被广泛用于钢液的脱氧、脱硫。铈是稀土族元素, 有很强的化学活性, 铈和磷在隔

绝空气加热时, 发生猛烈的反应, 据报道, 不锈钢添加铈后, 磷含量降低15~20%; 硅钙已被试验证明可以为高铬钢脱磷, 硅钙粉的制备、运输、储存比较安全, 脱磷处理后钢液脱硅也比较容易。

二、实 验

实验分小型实验和中间实验两步进行。

2.1 小型实验的情况

小型实验使用钼丝炉, 实验装置如图1。炉内的温度由放置在坩埚下面的铂铑10~铂铑30热电偶测量。实验时, 用另一支铂铑10~铂铑30热电偶插到钢水中, 校正温度读数。用硅钙粉试验时, 坩埚上面放置一个石墨管, 防止添加硅钙时喷溅的渣侵蚀炉管。由炉子下部输入1~2 l/min氩气保持炉内中性气氛。

实验使用 Al_2O_3 坩埚, 不锈钢料(成份见表1)放在坩埚内加热到予定的温度后, 加入 $\text{CaC}-\text{CaF}_2$ 渣粉。渣粉熔化后, 加入脱

小型和中间试验使用钢料的成份

表 1

	C	Mn	Si	Cr	Ni	P	S
钼丝炉用钢料	<0.10	1.0	0.6	18	10	0.030	<0.010
感应炉用钢料	<0.01	6.0	0.35	20	10	0.030	<0.010

磷剂并立即用不锈钢管搅拌。Ba、Ce 是块状，硅钙为粉末（ <40 目，成份见表2），用镍铜泊分成五包，投入坩埚。添加脱磷剂前和添加后每间隔五分钟，用石英管吸取钢样。钢样用于分析〔P〕、〔O〕。

硅钙和含钡合金的成份 表 2

	Ca%	Ba%	Al%	Si%
CaSiAlBa	<15	<15	30	30
CaSi	29.0			53.8

分析〔P〕用铂兰比色法，〔O〕用红外法或库仑法。

2. 2 小型实验的结果

添加 $5 \sim 10\text{kg/T}$ 钡或 5kg/T 铈的，都没有得到显著的脱磷结果。

实验证实硅钙可以显著地降低钢液中的磷。

在图2中示出了添加硅钙后，钢中〔P〕、〔O〕、〔S〕、〔Si〕的变化情况。由图中可以看出，添加硅钙时钢中磷下降很快，以后变慢，添加硅钙后 $5 \sim 10$ 分钟，磷还在下降。硅钙有很强的脱氧、脱硫作用。试验中，添加硅钙后氧含量显著降低；钢中原始硫含量很低，添加硅钙后钢中硫变化不大。

加入硅钙增加钢液的硅含量。实验结果表明，硅钙的硅接近 100% 被钢液吸收。

在图3中对比了在 1530°C 和 1600°C 用硅钙脱磷的试验结果，在 1530°C 使用同样数量的硅钙脱磷效果比 1600°C 要好。

在图3中也可以看出添加硅钙的数量和脱磷率之间的关系。硅钙数量为 40kg/T ，脱磷率为 $17 \sim 35\%$ ；添加 20kg/T ，脱磷率为 $10 \sim 20\%$ 。

试验中注意到使用 Al_2O_3 坩埚，添加硅钙后钢中铝含量明显增加。钢液增铝量和添加硅钙的数量有关，和钢液温度关系不大。

添加 40kg/T 硅钙粉，钢液增铝 0.25% ；添加 20kg/T 硅钙粉钢液增铝 0.08% ；当渣中含有 SiO_2 时，脱磷效果不好，实验中有一炉号在取样时，掉入 30mm 一段石英管，结果该炉号一点磷也没有脱除。

2. 3 中间试验的情况

在 30kg 高频感应炉上进行了喷吹硅钙的中间试验。试验装置示意图如图4。在 30kg 高频感应炉坩埚（ MgO ）内放置 20kg 不锈钢料（成份见表1），熔化后，用铝脱氧并扒除脱氧渣，用萤石（ $10 \sim 15\%$ ），石灰（ $50 \sim 70\%$ ），和 CaC_2 粉（ $15 \sim 40\%$ ），共 $0.8 \sim 1.0\text{kg}$ 做覆盖渣。炉口盖上石墨质炉盖。硅钙粉（粒度 ≤ 40 目）以氩气作载气，通过试验室用小型粉料分配器流态化，用 $\phi 5\text{mm}$ 石英管作为喷枪喷吹到钢液中。喷粉前后分别用快速热电偶测定钢液温度，钢液温度控制在 $1500 \sim 1600^\circ\text{C}$ 之间。喷粉前、喷粉后和喷粉后五分钟取样，分析〔P〕、〔O〕。分析方法同前。

2. 4 中间试验的结果

在图5中对比了喷吹硅钙和向坩埚内投加硅钙的脱磷结果。硅钙用量都是 20kg/T 。喷吹硅钙的脱磷效果要好一些。

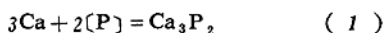
实验中注意到在渣中混加 CaC_2 ，钢液增碳不多，但脱磷效果可大大改善。

在钙还原脱磷的情况下，造出还原性强的白渣是很重要的。钢液应予脱氧并扒除脱氧后的渣，否则会影响脱磷效果。喷吹试验的多数炉号由于扒除了脱氧后的渣并用 CaO 、 CaF_2 、 CaC_2 造新渣，渣中 Al_2O_3 、 SiO_2 含量大大减少，这些炉号在喷吹硅钙前后，渣的成份变化不大，脱磷效果也较好。但1—1炉号由于扒除脱氧渣不彻底，渣中含有较高的 Al_2O_3 、 SiO_2 （图6中▲点），喷吹硅钙时，渣的成份急剧变化， Al_2O_3 、 SiO_2 含量显著下降，喷吹后为图6中的★点，结果该炉的脱磷效果很差，仅有 10% 。

三、讨 论

3. 1 还原脱磷反应的热力学

目前,许多磷化物的热力学数据还没有测定出来。就钙还原脱磷反应来说,虽然有



的标准自由能数据,但钙对磷的活度的影响,钙在钢液中的活度, Ca_3P_2 在渣中的活度都还不了解。因此,对钙还原脱磷反应进行热力学的讨论还有困难。

钡、铈的磷化物的热力学数据更为缺乏。在试验的准备过程中,仅根据一些初步的认识估计一下他们和钢中磷反应的可能性。试验中发现:使用钡、铈没有得到稳定的脱磷,是否是由于他们的磷化物不够稳定造成的,还有待于研究。

3. 2 硅钙脱磷的过程

硅钙的脱磷过程可以分为下列两个步骤

①硅钙的熔化、分解,释放出钙;

②钙经和钢中夹质反应或气化等途径消耗掉。

由硅钙的二元相图可以看出,硅钙的化合物 CaSi (Ca , 59%wt; Si , 41%wt) 的熔点是 1245°C 。工业硅钙的熔点还要低一些。在 $1500\sim 1600^\circ\text{C}$ 的钢液中,硅钙会很快熔化。铁和硅在液态无限互溶。硅钙熔化后,硅易于被铁液吸收,释放出钙。实验中发现,加入硅钙后钢中硅含量很快上升。由此可知,向钢中添加硅钙,硅钙的熔化,钢液吸收硅释放出钙的过程是很快的。

产生的钙以下列四种情况消耗掉:

①溶解在渣中;

②和磷、硫、氧等钢中夹质反应;

③和耐火材料、渣以及气氛中的氧反应;

④气化逸散。

为了提高硅钙脱磷的效果,钢液应予以脱氧、脱硫,还应尽量减少③、④两项中消耗

的钙。选择适合的耐火材料,采用严密的炉盖和造出还原性强的渣,对钙还原脱磷是很重要的。根据实验的结果,钙还原脱磷不宜使用 Al_2O_3 和粘土质的耐火材料,应该使用白云石质或氧化镁耐火材料,并注意降低覆盖渣中的 Al_2O_3 、 SiO_2 含量。对于减少钙的蒸发损失,在使用 CaC_2 脱磷的工艺中,钢中初始碳含量起着重要的作用,它影响 CaC_2 的分解、释放钙的速度。减慢释放钙的速度可以减少钙的气化损失。对硅钙来说,钢中硅含量对硅钙分解、释放钙的过程没有显著的影响。在我们的实验中,钢液的初始硅含量在 0.30% 和 1.80%,添加同样数量的硅钙,脱磷效果没有明显的差别,钢液增硅的数量和速度也几乎相同。采用喷吹技术和在较低的钢液温度下 ($1500\sim 1550^\circ\text{C}$) 进行脱磷处理,可以减少钙的气化损失。喷吹可以在一般时间内连续均匀地向钢液输送硅钙,并可以使钢液充分搅拌。这可以避免在短时间内集中产生大量钙来不及和钢液反应气化损失掉。在钢液温度较低的情况下,可以显著地降低钙的蒸汽压。根据钙的蒸汽压把 Hultgren 等公式在适用的温度范围外推:

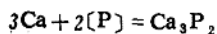
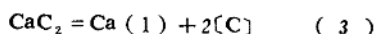
$$\log 760P = -8920T^{-1} - 1.39\log T + 12.45 \quad (2)$$

在 1600°C $P = 1.81\text{atm}$; 在 1500°C $P = 1.10\text{atm}$ 。

在 1530°C 左右的温度下,在钢液深处,由于钢水的静压力和大气压力的作用,在较长的时间内钙可以以液态和钢水作用。所以,应用硅钙还原脱磷在钢液温度较低的情况下,喷吹硅钙可以提高脱磷效果。

3. 3 渣中混加 CaC_2 的作用

我们知道 CaC_2 可以为不锈钢钢液脱磷。 CaC_2 还原脱磷是按下列反应和钢中磷作用的;



应用碳化钙还原脱磷，钢液增碳 $0.5 \sim 1.00\%$ 。在喷吹硅钙的试验中，在渣中混加部份碳化钙粉，钢液增碳仅有 $0.10 \sim 0.40\%$ 。这是由于用硅钙脱磷时，钢液温度较低，不利于碳化钙和钢水作用。但由于碳化钙使渣有较强的还原性，使脱磷过程中产生的 Ca_3P_2 在渣中很稳定，因而改善了硅钙的脱磷效果。

四、结 论

在 Al_2O_3 坩埚内，向不锈钢添加 $0.5 \sim 1.0\%$ 的钡或者 $0.5 \sim 0.7\%$ 的铈，没有得到稳定的脱磷。添加 2% 以上的硅钙，可以脱除不锈钢中的磷，并在 30kg 高频感应炉上喷吹硅钙证实了这一实验结果。得到用硅钙为不锈钢脱磷的工艺条件如下：

1. 钢液的温度对硅钙的脱磷效果有明显的影响，钢液温度在 $1500 \sim 1550^\circ\text{C}$ 范围内脱磷效果较好；

2. 硅钙还原脱磷采用喷吹工艺是适当的。在实验室内，喷吹 20kg/g 硅钙，脱磷率为 $20 \sim 45\%$ ；

3. 应使用 MgO 或白云石质耐火材料，钢液应予脱氧并扒除脱氧后渣，重新用石灰、萤石粉造出覆盖渣，防止 Al_2O_3 、 SiO_2 降低脱磷效果。

4. 在覆盖渣中混加部份碳化钙粉，可以提高硅钙的脱磷效果。

致 谢

在本试验工作中，钢铁研究总院十四室做了全部试样的化验工作，中间厂的同志协助完成了部份试验工作，在此一并表示感谢。

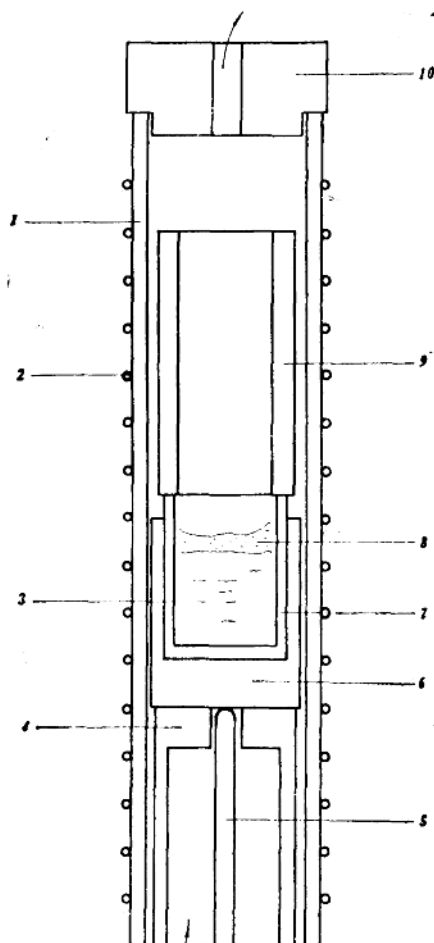


图1 钼丝炉添加硅钙的实验装置

1. 高铝管； 2. 线圈； 3. 钢液； 4. 坩埚托； 5. 热电偶； 6. 石墨坩埚； 7. 氧化铝坩埚； 8. 渣； 9. 石墨管； 10. 炉盖。

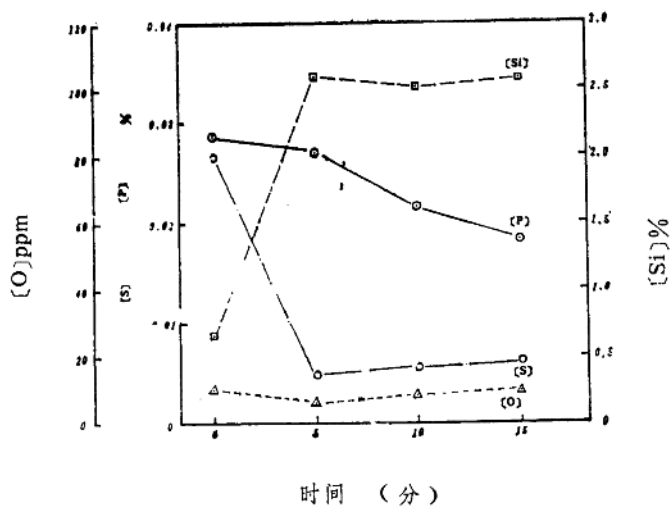


图2 添加硅钙后钢液成份的典型变化

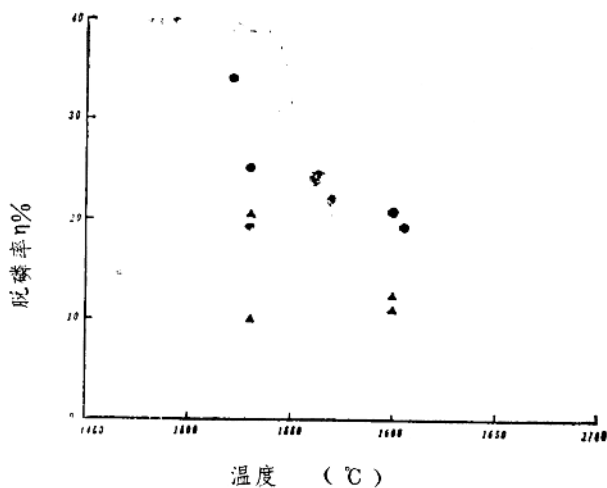


图3 温度对硅钙脱磷效果的影响

• 添加 40kg/T 硅钙 ▲ 添加 20kg/T 硅钙