

# Experiment Study on Desulfurization of Low-Fluoride LF Refining Slag for Aluminum Killed Steel

Hao Xu, Jue Wang\*, Liushun Wu, Yuanchi Dong

School of Metallurgical Engineering, Anhui University of Technology, Ma'anshan Anhui  
Email: [adaswa@163.com](mailto:adaswa@163.com), [165141583@qq.com](mailto:165141583@qq.com)

Received: Mar. 6<sup>th</sup>, 2015; accepted: Mar. 20<sup>th</sup>, 2015; published: Mar. 27<sup>th</sup>, 2015

Copyright © 2015 by authors and Hans Publishers Inc.  
This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).  
<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

## Abstract

Desulfurization efficiency of CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-MgO-CaF<sub>2</sub> slag for Al-killed steel was studied with Li<sub>2</sub>O replacing CaF<sub>2</sub>. Experimental results show that at 1500°C, the viscosity of CaO (55.8%)-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (20%)-SiO<sub>2</sub> (11.2%)-MgO (10%)-Li<sub>2</sub>O (3%) slag is lower than 0.3 Pa·s, having good flow properties; at 1600°C, under the condition of slag-metal ratio of 1:10, desulfurization rate of the slag can reach 77.14%, and sulfur content in steel decreases to 0.008%. Desulfurization rate can even reach to 80% with Li<sub>2</sub>O content increasing in slag after composition optimization.

## Keywords

LF Refining, Desulphurization, Viscosity, Aluminum Killed Steel, Li<sub>2</sub>O

# 铝镇静钢LF低氟精炼渣系的脱硫实验研究

徐昊, 王珏\*, 吴六顺, 董元麓

安徽工业大学冶金工程学院, 安徽 马鞍山  
Email: [adaswa@163.com](mailto:adaswa@163.com), [165141583@qq.com](mailto:165141583@qq.com)

收稿日期: 2015年3月6日; 录用日期: 2015年3月20日; 发布日期: 2015年3月27日

\*通讯作者。

## 摘要

本文采用CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-MgO-CaF<sub>2</sub>基础渣系，以Li<sub>2</sub>O替代CaF<sub>2</sub>，进行铝镇静钢LF脱硫实验。研究结果表明：渣中CaF<sub>2</sub>经Li<sub>2</sub>O替代后，在1500℃时，CaO (55.8%)-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (20%)-SiO<sub>2</sub> (11.2%)-MgO (10%)-Li<sub>2</sub>O (3%)渣的粘度低于0.3 Pa·s，渣的流动性能良好；温度1600℃、渣金比1:10时，该渣脱硫率77.14% (脱硫之前采用铝脱氧)，钢水硫含量能降到0.008%。随着渣中Li<sub>2</sub>O含量的增加，脱硫率升高，最高可达80%。

## 关键词

LF精炼，脱硫，粘度，铝镇静钢，Li<sub>2</sub>O

## 1. 引言

铝镇静钢在生产中主要作为冷轧用料和深冲制品的薄板钢材，其性能特点是能够承受低温冲击，被广泛运用于工业生产中，例如汽车生产、机械制造、电力、化工、建筑、家电、航空航天等[1]。由于质量要求非常高，所以对铝镇静钢中C、O、S、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>含量的控制相对较严格。LF精炼主要担负铝镇静钢的脱氧、脱硫、去夹杂任务，精炼渣合适成分的选择直接影响其精炼效果[2]。在工业生产中，萤石(CaF<sub>2</sub>)是精炼渣的主要成分，但其在使用中会污染环境，腐蚀设备[3]。本文以Li<sub>2</sub>O替代CaF<sub>2</sub>，研究了CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-MgO-Li<sub>2</sub>O低氟精炼渣的二元化学碱度R以及Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、MgO、Li<sub>2</sub>O成分变化对渣系脱硫效果的影响。

## 2. 实验材料与方法

本实验所用铝镇静钢成分如表1所示。

实验选用一组CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-MgO-CaF<sub>2</sub>五元渣系作为基础渣系，然后以Li<sub>2</sub>O替代CaF<sub>2</sub>，同时调整渣系其它成分含量，所得渣系成分变化如表2所示。实验用LF精炼渣全部采用分析纯化学试剂配制。

实验在MoSi<sub>2</sub>高温马弗炉中进行，使用氧化铝坩埚，外套石墨坩埚保护，实验过程中通氮气。实验温度为1600℃，钢样熔化后，加铝进行脱氧。实验钢样初始硫含量为0.035%，配渣量为钢液质量的10%，实验前对配渣进行预熔处理，脱硫时间为30 min。

## 3. 实验结果与分析

### 3.1. 碱度对脱硫的影响

实验选择表2中的17#~21#渣系，固定渣中MgO (10%)、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (22%)、Li<sub>2</sub>O (3%)含量，改变精炼渣碱度，分析渣系脱硫率的变化，结果如图1所示。实验结果表明，低氟精炼渣碱度从3增加到7过程中，随着碱度的变化，脱硫率先是逐渐增大，其中渣系碱度为5时，脱硫率最大，为77.14%；随着碱度继续增大，脱硫率又逐渐降低到62.86%，碱度在4~5之间时有个脱硫率顶点。总体而言，随着碱度的增加，低氟精炼渣脱硫率先增大后减小。

生产铝镇静钢过程中为了防止回硅，精炼渣中SiO<sub>2</sub>含量不宜过高，Ca/Si值较大。在LF精炼过程中，随着碱度R增大，CaO含量增加，提供的O<sup>2-</sup>增多，光学碱度增大，熔渣的硫容量也增大，硫在渣钢间的分配比L<sub>s</sub>提高，从而有利于脱硫。脱硫反应式如下[4]：

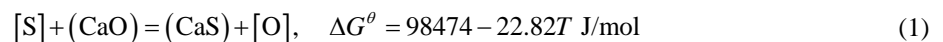


Table 1. Chemical composition of steel sample, wt%

表 1. 实验钢样成分, wt%

成分	C	Si	Mn	P	S
含量	0.10	0.057	0.26	0.025	0.035

Table 2. Chemical composition of experimental LF refining slag, wt%

表 2. 实验用 LF 精炼渣成分, wt%

成分 编号	SiO <sub>2</sub>	CaO	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Li <sub>2</sub> O	CaF <sub>2</sub>	R = CaO/SiO <sub>2</sub>
1	10.3	51.7	10	22	0	6	5
2	11	55	10	22	2	0	5
3	10.8	54.2	10	22	3	0	5
4	10.7	53.3	10	22	4	0	5
5	10.5	52.5	10	22	5	0	5
6	10.3	51.7	10	22	6	0	5
7	11.5	57.5	10	18	3	0	5
8	11.2	55.8	10	20	3	0	5
9	10.8	54.2	10	22	3	0	5
10	10.5	52.5	10	24	3	0	5
11	10.2	50.8	10	26	3	0	5
12	11.2	55.8	8	22	3	0	5
13	11	55	9	22	3	0	5
14	10.8	54.2	10	22	3	0	5
15	10.7	53.3	11	22	3	0	5
16	10.5	52.5	12	22	3	0	5
17	16.25	48.75	10	22	3	0	3
18	13	52	10	22	3	0	4
19	10.8	54.2	10	22	3	0	5
20	9.3	55.7	10	22	3	0	6
21	8.1	56.9	10	22	3	0	7

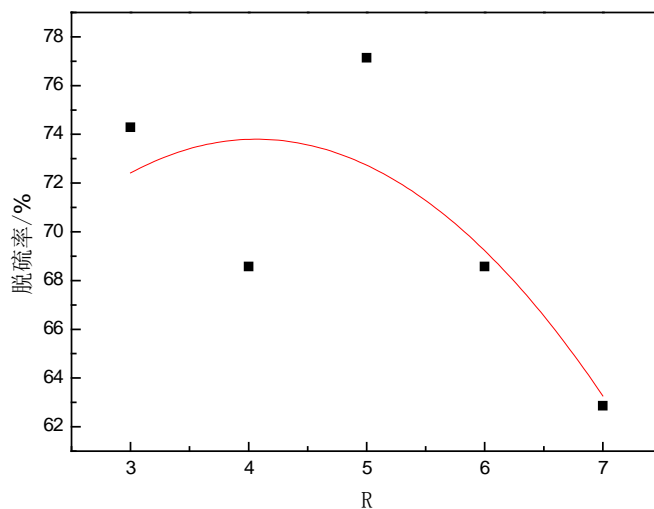


Figure 1. Effect of basicity on desulfurization rate of 17# - 21# slags

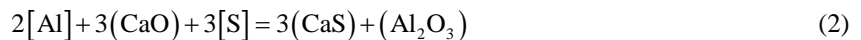
图 1. 17#~21#渣系碱度与脱硫率的关系图

不过由于 CaO 熔点较高,当渣系碱度过大时,过高的 CaO 含量使得渣中存在固相质点;同时渣钢界面脱硫产物 CaS 富集量增加,渣-钢间有效反应界面积减小;此外, SiO<sub>2</sub> 属于表面活性物质,碱度过大,其含量过低,使炉渣粘度升高,渣流动性恶化。以上原因均能导致精炼渣的脱硫动力学条件变差。图 2 为 17#~21#渣系的粘度图,从图中可以看出随着碱度增大,粘度不断变大,从而影响脱硫的动力学条件,不利于精炼渣脱硫反应。结合粘度变化,LF 低氟精炼渣碱度为 5 左右时,脱硫效果较佳。

### 3.2. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 对脱硫的影响

实验选择表 2 中的 7#~11#渣系,固定渣中 MgO (10%)、Li<sub>2</sub>O (3%)含量和碱度(R = 5),改变精炼渣中 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含量,分析渣系脱硫率的变化,结果如图 3 所示。实验结果表明,该系列低氟渣系的最大脱硫率 77.14%,并且随着精炼渣中 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含量的增加,渣系脱硫率总体呈逐步减小趋势。

在 LF 精炼渣中添加适量的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 能够降低精炼渣的熔化温度,对其粘度也有一定的优化作用。铝镇静钢采用铝脱氧,也会生成一定量的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,其脱硫脱氧的总反应式如下:



本实验采用铝完全脱氧,Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 为主要的夹杂物,为控制其在钢中含量,精炼渣中 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的含量不宜过高。从实验效果来看,在渣中 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含量较低时,LF 低氟精炼渣的流动性是随 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含量的增加而提高。从脱硫动力学的角度来讲,这有利于渣-金界面间脱硫反应的进行以及脱硫产物向熔渣中的扩散,如图 3 所示,7#到 8#变化中脱硫率提高。然而,Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 本身不具备脱硫性能,在碱性 LF 精炼渣中 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 呈酸性,因此进一步增加 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含量会导致精炼渣中有效 CaO 浓度降低,脱硫率反而会降低。当渣样从 9#到 11#时,渣中 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含量增加,尽管渣二元碱度不变,但 CaO 含量降低。由式(2)分析可知,随着 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含量增大,CaO 含量减小,CaO 的活度将降低,脱硫动力学条件居于次要,脱硫反应向反方向进行,不利于 CaS 生成。LF 精炼渣中过高的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含量将会使 LF 精炼渣的碱度降低,不利于脱硫,同时也不利于对钢液中 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 夹杂物的吸收。综合以上分析,铝镇静钢低氟渣系中 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含量不宜过高,Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含量在 20%左右,脱硫率最高。

### 3.3. MgO 对脱硫的影响

精炼渣中加入 MgO 主要是为了防止冶炼过程中熔渣对炉衬的侵蚀。此外,如式(3)所示,MgO 本身也具有一定的脱硫能力,在精炼过程中 MgO 能提高熔渣 O<sup>2-</sup>活度,降低渣中 SiO<sub>2</sub> 活度,因此适量添加 MgO 有利于熔渣脱硫反应。



实验选择表 2 中的 12#~16#渣系,固定渣中 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (22%)、Li<sub>2</sub>O (3%)含量和碱度(R = 5),改变精炼渣中 MgO 含量,分析渣系脱硫率的变化,结果如图 4 所示。实验结果表明,MgO 含量从 8%至 11%变化过程中,渣系脱硫率逐渐上升,MgO 含量为 11%时,脱硫率最大为 77.14%;之后 MgO 含量继续增大,但渣系脱硫率反而下降。这是因为 MgO 的脱硫效果不如 CaO,同时其熔点高达 2800℃,随着其含量继续增大,熔渣迅速稠化,渣的流动性变差,过高的 MgO 含量不利于 LF 低氟精炼渣脱硫反应的进行。结合 MgO 在精炼渣中的主要作用和 MgO 的高熔点、低脱硫性,LF 低氟渣系中 MgO 含量以 10%左右为佳。

### 3.4. Li<sub>2</sub>O 替代 CaF<sub>2</sub> 对脱硫的影响

本实验使用 Li<sub>2</sub>O 替代 CaF<sub>2</sub>,研究了 Li<sub>2</sub>O 含量变化对 LF 低氟精炼渣脱硫性能的影响。实验选择表 2 中的 2#~6#渣系,固定渣中 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (22%)、MgO (10%)含量和碱度(R = 5),改变渣中 Li<sub>2</sub>O 含量,分析渣系

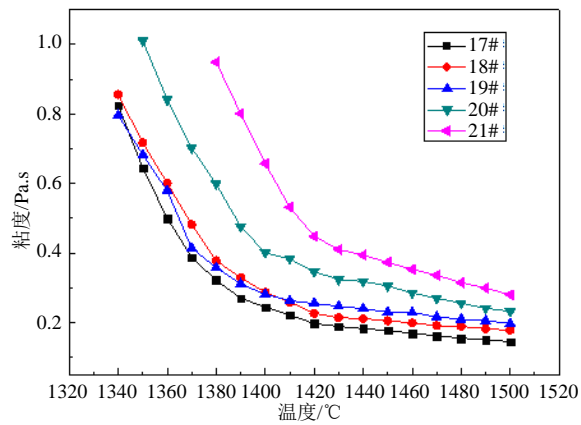


Figure 2. Relationship between viscosity and temperature of 17# - 21# slags  
图 2. 17#~21#渣系粘度随温度的变化图

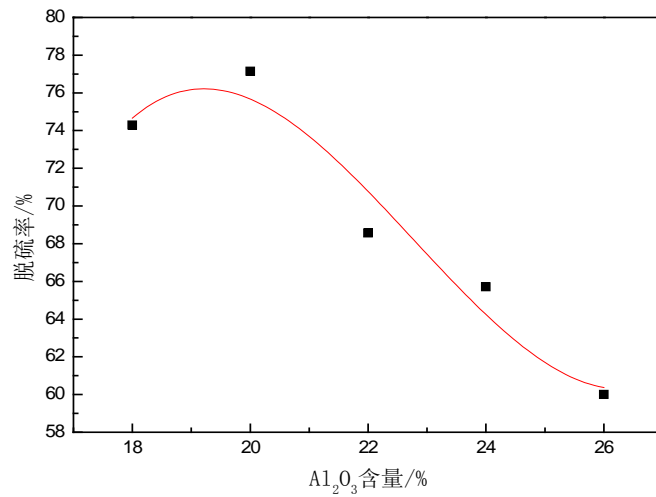


Figure 3. Effect of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> content on desulfurization rate of 7# - 11# slags  
图 3. 7#~11#渣系 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含量与脱硫率的关系图

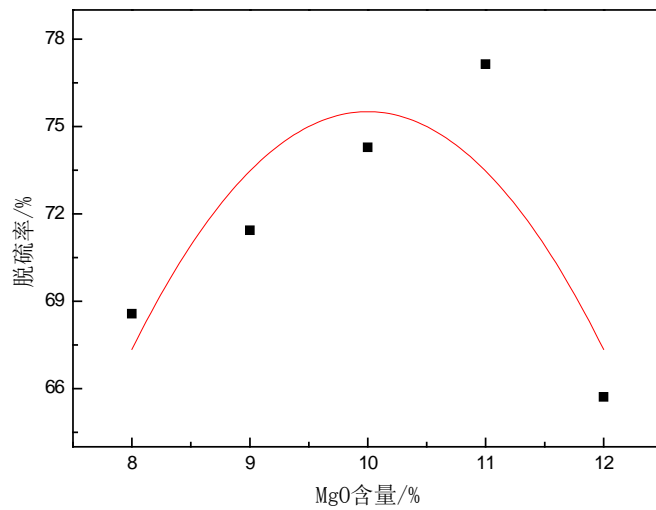


Figure 4. Effect of MgO content on desulfurization rate of 12# - 16# slags  
图 4. 12#~16#渣系 MgO 含量与脱硫率的关系图

脱硫率的变化，并与  $\text{CaF}_2$  含量 6% 的 1# 渣样进行比较。结果表明，含氟 1# 渣样的脱硫率仅为 62.86%，而 2#~6# 低氟渣系的脱硫率均稳定在 68% 以上。当渣中  $\text{Li}_2\text{O}$  含量达到 3% 以上时，渣系脱硫率能达到 74% 以上，如图 5 所示。含锂 LF 低氟精炼渣脱硫率显著提高的原因在于  $\text{Li}_2\text{O}$  为碱性氧化物，其光学碱度与  $\text{CaO}$  一样均为 1.0，本身就具有较强的脱硫能力[5]-[7]。根据离子理论， $\text{Li}^{2+}$  的离子半径比  $\text{Ca}^{2+}$  小，静电势也比  $\text{Ca}^{2+}$  低，在熔渣中比  $\text{CaO}$  更易释放氧离子。并且  $\text{Li}_2\text{O}$  分子量比  $\text{CaO}$  小，同等质量的  $\text{Li}_2\text{O}$  和  $\text{CaO}$ ， $\text{Li}_2\text{O}$  所能提供的  $\text{O}^{2-}$  要比  $\text{CaO}$  多，所以精炼渣中加入  $\text{Li}_2\text{O}$  可增强渣中氧离子的活度，更容易与扩散到钢-渣界面的硫反应，故它的脱硫效果要优于  $\text{CaO}$ ，硫容量也有所提高，脱硫效果更好。同时  $\text{Li}_2\text{O}$  还能与渣中其它成分形成低熔点的复合化合物(如  $2\text{Li}_2\text{O}\cdot\text{SiO}_2$ ， $900^\circ\text{C}$ ； $\text{Li}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ ， $1295^\circ\text{C}$ )，从而降低精炼渣的熔化温度，有利于脱硫反应的进行。与  $\text{Li}_2\text{O}$  相比，在精炼渣中， $\text{CaF}_2$  也能降低渣系的熔化温度，提高渣系流动性，改善精炼渣的脱硫动力学条件，但  $\text{CaF}_2$  本身并不能脱硫，因此含  $\text{CaF}_2$  渣系的综合脱硫效果不如含  $\text{Li}_2\text{O}$  渣系。不过截至目前，含  $\text{Li}_2\text{O}$  矿物的过高成本限制了  $\text{CaO}\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-MgO}\text{-Li}_2\text{O}$  低氟渣系的应用。从成本考虑，部分添加  $\text{Li}_2\text{O}$  的  $\text{CaO}\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-MgO}\text{-Li}_2\text{O}\text{-CaF}_2$  渣系更适合于高品质铝镇静钢的冶炼。本实验中  $\text{Li}_2\text{O}$  替代  $\text{CaF}_2$  有很好的脱硫率， $\text{Li}_2\text{O}$  含量大于 3% 时，LF 低氟渣系具有很好的脱硫效果。

#### 4. 结论

本实验主要研究了  $\text{Li}_2\text{O}$  完全替代  $\text{CaF}_2$  后  $\text{CaO}\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-MgO}\text{-Li}_2\text{O}$  渣中  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{Li}_2\text{O}$  含量及碱度变化对渣系脱硫效果的影响：

- 1) 实验结果表明，在  $1600^\circ\text{C}$  渣金比为 1:10 的条件下，6#、8#、15#、19# 渣样的脱硫效果较好，脱硫率均在 77% 以上。根据这四组渣样成分，结合图 1 至图 5 分析，LF 含锂低氟精炼渣碱度  $R = 4\sim 5$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  含量 20% 左右、 $\text{MgO}$  含量 10%~11%、 $\text{Li}_2\text{O}$  含量不小于 3% 时，渣系具有较好的脱硫能力；
- 2) LF 精炼渣中加入  $\text{Li}_2\text{O}$  可有效提高渣的脱硫率。在含  $\text{Li}_2\text{O}$  3% 的渣系中，脱硫率最高的可达 77.14%；当  $\text{Li}_2\text{O}$  加入量为 6% 时，渣系脱硫率高达 80%，最终硫含量可降到 0.007%，但考虑  $\text{Li}_2\text{O}$  成本较高，添加量控制在 3% 左右合宜；
- 3) 将实验结果与实际 LF 精炼渣成分相结合， $\text{CaO}$  (54%~56%) $\text{-Al}_2\text{O}_3$  (20%) $\text{-SiO}_2$  (10%~12%) $\text{-MgO}$  (10%) $\text{-Li}_2\text{O}$  (3%) 铝镇静钢 LF 低氟精炼渣的脱硫效果最好。

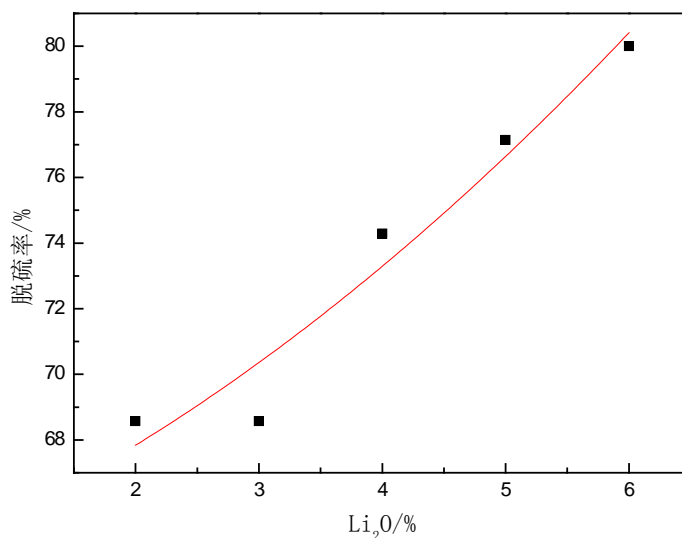


Figure 5. Effect of  $\text{Li}_2\text{O}$  content on desulfurization rate of 2# - 6# slags

图 5. 2#~6# 渣系  $\text{Li}_2\text{O}$  含量与脱硫率关系图

## 基金项目

国家自然科学基金项目(51174001)。

## 参考文献 (References)

- [1] 杨叠, 王新华, 秦颐鸣, 邓小旋, 杨文 (2003) BOF-LF-CSP 工艺低碳铝镇静钢精炼过程的夹杂物变化. *北京科技大学学报*, **6**, 580-581.
- [2] 高泽平 (2001) 炉外精炼教程. 冶金工业出版社, 北京, 116-117.
- [3] Mizukami, H., Ishikawa, M. and Hirat, T. (2004) Dissolution mechanism of fluorine in aqueous solution from fluorine containing synthetic slag. *ISIJ International*, **44**, 623-629.
- [4] 黄希祜 (2002) 钢铁冶金原理. 冶金工业出版社, 北京, 380-383.
- [5] 祝贞学, 王宏明, 李桂荣, 戴起勋, 黄成兵 (2006)  $\text{Li}_2\text{O}$  和  $\text{B}_2\text{O}_3$  对精炼渣脱硫性能影响的实验研究. *上海金属*, **1**, 19-23.
- [6] Shahbazian, F., Sichen, D. and Seetharaman, S. (2002) The effect of adition of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  on the viscosity of  $\text{CaO-FeO-SiO}_2\text{-CaF}_2$  slags. *ISIJ International*, **42**, 155-162.
- [7] Behera, R.C. and Monhanty, U.K. (2001) Vscosity of molten  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3\text{-CaO-CaF}_2$  slags at various  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CaO}$  ratios. *ISIJ Internationa*, **41**, 834-839.