

DOI: 10.13228/j.boyuan.issn0449-749x.20180134

180 t RH 真空精炼炉脱硫工艺开发及应用

赵家七, 蔡小锋, 邹长东

(江苏省(沙钢)钢铁研究院, 江苏 张家港 215625)

摘要: 针对铝镇静无取向硅钢成品硫质量分数超标问题, 开发了 RH 脱硫工艺。通过选择合适的脱硫渣系以及工艺参数, 使 RH 工位脱硫率达到 30%~60%, W800 系列无取向硅钢成品 $w(\text{S}) \leq 0.005\ 0\%$, 达标率由 72.19% 提高至 98% 以上, 同时确保了 RH 出钢 $w(\text{T[O]}) < 0.002\ 0\%$, $w(\text{N}) < 0.001\ 5\%$ 。通过转炉出钢和 RH 过程炉渣脱氧改质, 将 RH 出钢渣中 $w(\text{TFe})$ 控制在 3% 以下, RH 过程炉渣碱度保持在 5.0 以上, 使渣-钢之间硫的分配比达到 80~260, 有助于提高 RH 脱硫效果。

关键词: 无取向硅钢; RH 真空炉; 脱硫剂; 钢包渣

文献标志码: A **文章编号:** 0449-749X(2018)11-0041-06

Development and application of desulfurization process for 180 t RH vacuum refining furnace

ZHAO Jia-qi, CAI Xiao-feng, ZOU Chang-dong

(Institute of Research of Iron and Steel, Jiangsu Province(Shasteel), Zhangjiagang 215625, Jiangsu, China)

Abstract: The desulfurization technology in the RH process was developed to reduce the sulfur mass percent in the non-oriented silicon steel. The desulfurization degree was controlled at 30%-60% in a RH reactor, and the ratio of in the W800 non-oriented silicon steel with $w(\text{S}) \leq 0.005\ 0\%$ was increased from 72.19% upto 98%. Meanwhile, this process was able to ensure that $w(\text{T[O]}) < 0.002\ 0\%$ and $w(\text{N}) < 0.001\ 5\%$ at the end of the RH treatment. Through the slag deoxy-modification during the tapping and the RH treatment, $w(\text{TFe})$ at the end of the RH treatment was controlled below 3%. The slag basicity was kept above 5.0, and the sulfur distribution ratio between slag and steel was controlled at 80-260, which is favored to the improvement of the desulfurization process in the RH treatment.

Key words: non-oriented silicon steel; RH vacuum furnace; desulfurizer; ladle slag

无取向硅钢中的 MnS、AlN 类的微细析出物不利于晶粒长大、会阻碍磁畴壁的运动、对再结晶织构产生危害, 从而影响硅钢的磁性能^[1-4]。随着对无取向电工钢质量要求的日益提高, 其中硫质量分数的控制也越来越严格。沙钢生产 W600、W800 系列无取向硅钢工艺流程为 KR→BOF→RH→CC, KR 工位具备较强的脱硫能力, 可将铁水硫质量分数控制在 0.001 0% 以下。转炉和 RH 冶炼过程均使钢水增硫, 且 RH 工位不具备脱硫能力, 从而导致成品硫质量分数偏高。国内外诸多钢铁企业在生产超低碳、超低碳钢种时, 一般采用 RH 顶枪喷粉脱硫, 脱硫能力强, 成品硫质量分数可控制在 0.001% 以下^[5-6]。

沙钢 W600、W800 系列无取向硅钢 2013 年全年成品 $w(\text{S})$ 不大于 0.005 0%, 达标率分别为 84.39%、72.19%, 达标率整体偏低。2014 年初开展 RH 真空炉脱硫工艺开发, 降低钢水硫质量分数, 提高成品

硫质量分数达标率。结合沙钢 180 t RH 真空炉设备特点, 采用顶枪喷粉脱硫方法设备改造难度较大, 且费用高。根据文献调研结果^[7], 一般生产普通无取向硅钢可采用料仓投入法加入脱硫剂对钢水进行脱硫。料仓投入法脱硫能力比顶吹喷粉法差, 但可以满足普通无取向硅钢成品 $w(\text{S})$ 不大于 0.005 0% 的控制要求, 因此, 沙钢采用料仓投入法对 W600、W800 等系列无取向硅钢进行脱硫处理, 提高成品硫质量分数达标率, 进而稳定硅钢的产品性能及质量。

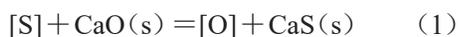
1 RH 脱硫工艺分析

1.1 RH 脱硫热力学与动力学条件分析

RH 脱硫主要具备以下特点: (1) RH 冶炼低碳铝镇静硅钢脱氧合金化后, 钢水中自由氧活度非常低, 有利于脱硫; (2) 需经 RH 脱碳处理钢种, 钢包渣氧化性较高, 但 RH 处理过程脱硫剂直接加入真空

室与钢水反应,可避开钢包渣氧化性影响;(3)脱硫剂随钢水循环搅动,在钢液分散较为均匀,利于与钢水中硫反应^[7]。

RH真空室内钢水脱硫主要化学反应见式(1),该反应平衡常数见式(2)。

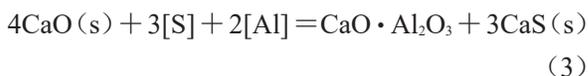


$$K_1 = \frac{a_{[\text{O}]} \cdot a_{(\text{CaO})}}{a_{[\text{S}]} \cdot a_{(\text{CaS})}} = \frac{w([\text{O}]) \cdot a_{(\text{CaO})}}{w([\text{S}]) \cdot a_{(\text{CaS})}} \quad (2)$$

式中: K_1 为式(1)反应平衡常数; $a_{[\text{O}]}$ 、 $a_{[\text{S}]}$ 分别为钢水中氧和硫的活度; $a_{(\text{CaO})}$ 、 $a_{(\text{CaS})}$ 分别为 CaO、CaS 活度; $w([\text{O}])$ 、 $w([\text{S}])$ 分别为钢水中氧与硫的质量分数,由于脱氧合金化后钢水中氧与硫的质量分数较低,近似认为 $a_{[\text{O}]} = w([\text{O}])$ 、 $a_{[\text{S}]} = w([\text{S}])$ 。

结合式(1)和式(2)可以看出,脱硫过程要降低硫质量分数,必须先降低氧质量分数。

沙钢 W600、W800 系列无取向硅钢采用金属铝脱氧,成品铝质量分数为 0.2%~0.4%,钢水中自由氧质量分数极低。因此,低碳铝镇静硅钢钢水中脱硫反应式见式(3)。



在 1 600 °C 温度下, CaO 和 CaS 均为固态,则其活度为 1。根据文献[8]不同渣系下硫和氧平衡与温度的关系可知,对 CaS-CaO 体系,式(2)中 $K_1 = w([\text{O}])/w([\text{S}]) \approx 0.05$, 可得 $w([\text{S}]) \approx 20w([\text{O}])$ 。在 1 600 °C 温度下,若 $w([\text{S}]) \leq 0.005 0\%$, 则 $w([\text{O}]) \leq 0.000 25\%$ 。实际生产过程中, RH 脱氧合金化后定氧探头测定自由氧质量分数多为 0.000 05%~0.000 10%,对 RH 脱硫较为有利。

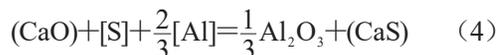
无取向硅钢脱氧合金化后钢水氧质量分数极低,热力学条件非常有利于脱硫反应的进行。但由于钢水中硫氧质量分数极低,还需控制良好的动力学条件。钢水中硫质量分数较低时,一般认为硫向钢水-脱硫剂界面扩散为该反应的控制环节,增大循环流量有助于促进脱硫反应的进行^[9]。增加循环流量可以通过增大提升气体流量、降低真空室压力来实现。此外,脱硫剂加入真空炉可快速循环进入钢水中,有利于与钢水中硫接触;同时, RH 脱硫剂必须熔点较低,加入钢水中可快速熔化,提高与钢水中硫反应能力。

1.2 RH 顶渣成分控制分析

硅钢 RH 处理前期进行深脱碳处理,钢水、炉渣氧势较高, RH 脱氧合金化后钢水中氧质量分数迅

速降低,但钢包渣仍具有较高的氧化性。加入钢水中的脱硫剂与钢水中硫反应后循环上浮至钢包渣中,若炉渣氧化性、碱度等控制不当,易造成 RH 后期及连铸过程钢包顶渣向钢水回硫,需对 RH 脱碳结束后的钢包顶渣成分进行控制。RH 真空处理过程中钢包无底吹搅拌, RH 处理后 $w(\text{TFe}) + w(\text{MnO})$ 为 2%~12%,炉渣碱度偏低,一般为 1.5~2.5^[10],炉渣氧化性高、碱度低易造成回硫。

鉴于上述原因,需对 RH 处理后钢包渣成分进行控制,减少炉渣回硫,同时使其具备一定的脱硫能力。硅钢渣-钢界面脱硫反应见式(4)和式(5)^[11]。



$$K_1 = \frac{a_{(\text{CaO})}^{1/3} \cdot f_{(\text{S})}}{a_{(\text{CaO})}} \left[\frac{1}{(w([\text{Al}])^{2/3})} \right] \left[\frac{w([\text{S}])}{w([\text{S}])} \right] \quad (5)$$

式中: K_1 为式(4)反应平衡常数; $a_{(\text{Al}_2\text{O}_3)}$ 和 $a_{(\text{CaO})}$ 分别为渣中 Al_2O_3 和 CaO 的活度; $w([\text{Al}])$ 、 $w([\text{S}])$ 和 $w(\text{S})$ 分别为钢液中铝、硫的质量分数和渣中硫的质量分数; $f_{(\text{S})}$ 为渣中硫的活度系数。

由式(5)可以看出,脱硫反应平衡常数 K_1 随着硫的平衡分配比 $w(\text{S})/w([\text{S}])$ 增大而增大。

根据文献研究结果^[12],炉渣成分为 $w(\text{CaO}) = 60\%$ 、 $w(\text{Al}_2\text{O}_3) = 30\%$ 、 $w(\text{SiO}_2) = 10\%$ 时, CaO-SiO₂-Al₂O₃ 渣系硫的分配比较大,炉渣脱硫效果好,可使钢液中的硫低于 0.000 5%。硅钢钢包渣较难达白渣水平,且 RH 处理过程无底吹搅拌,钢包渣脱硫较慢,主要为了防止回硫。因此,选择在 RH 处理过程中向钢包渣面加入一定量的低碳钢渣面脱氧剂,脱氧剂主要由 CaO、Al₂O₃ 与金属铝粒组成, CaO-Al₂O₃ 组分用于调整炉渣碱度和 $w(\text{CaO})/w(\text{Al}_2\text{O}_3)$, 铝粒用于还原炉渣,使钢包顶渣成分接近上述目标。

综合上述分析结果,硅钢 RH 后期顶渣成分控制为 $w(\text{CaO}) = 45\% \sim 55\%$ 、 $w(\text{Al}_2\text{O}_3) = 25\% \sim 35\%$ 、 $w(\text{SiO}_2) \leq 10\%$ 、 $w(\text{MgO}) \leq 10\%$ 、 $w(\text{TFe}) \leq 3\%$ 以及其他不可避免的杂质。

1.3 RH 脱硫剂选择

一般在冶炼高品质低硫钢种时,为达到低硫目的,选用 CaO-CaF₂ 渣系, $w(\text{CaO}):w(\text{CaF}_2) = 6:4$, 该渣系熔点低,脱硫能力强^[13]。为减少对耐材侵蚀,诸多学者尝试研究开发新类型的 RH 脱硫渣系,多以 CaO-CaF₂ 渣系为基础添加适量的 Al₂O₃、MgO、SiO₂, 减少 CaF₂ 组分比例,保护耐材,同时取得良好的脱硫效果^[14-15]。由于沙钢 RH 真空炉初步开发脱硫功能,采用脱硫能力较强的 CaO-CaF₂ 渣系。

此外,脱硫剂的粒度要求较为严格,若粒度过小易被真空系统抽走,过大则不利于与钢水中硫反应,脱硫剂尺寸选择为3~15 mm,脱硫剂主要成分见表1。

表1 RH用脱硫剂主要成分(质量分数)

CaO+CaF ₂	Al ₂ O ₃	C	S
≥85	≤5	≤0.2	<0.05

2 RH脱硫生产试验方案

试验钢种为W800,冶炼工艺流程:KR铁水预处理→转炉→RH真空炉→连铸,RH脱氧合金化后由料仓投入脱硫剂进行脱硫。根据上述分析结果,转炉出钢、RH过程均采用渣面脱氧剂对钢包渣进行改质,所用炉渣脱氧剂主要成分见表2。此外,为防止脱硫剂加入后随着钢水循环快速上浮至渣面,延长脱硫剂在钢水中停留时间,即延长脱硫剂与钢水中硫反应时间,将脱硫剂分2~3个批次加入,每批次脱硫剂间隔3~5 min加入,试验方案见表3。

表2 炉渣脱氧剂主要成分(质量分数)

Al	CaO	Al ₂ O ₃	CaF ₂	SiO ₂
25~35	20~30	15~25	10~20	<5

表3 RH脱硫试验方案

转炉出钢石灰/kg	转炉出钢脱氧剂/kg	RH脱碳后脱氧剂/kg	RH合金化3~5 min脱硫剂/(kg·t ⁻¹)	RH合金化5~8 min脱硫剂/(kg·t ⁻¹)
200~400	50~400	80~150	1~3	1~3

3 试验结果及讨论

3.1 RH脱硫效果分析

RH脱硫结果统计如图1所示。由图1中可以看出,RH工位脱硫量大部分为0.001 0%~0.002 5%,部分炉次达到0.003 0%以上,平均脱硫量为0.001 74%。此外,根据生产调研结果,考虑RH脱碳、脱氧合金化过程钢水的回硫(一般回硫量0.000 5%左右),RH脱硫工艺的实际脱硫量更大。

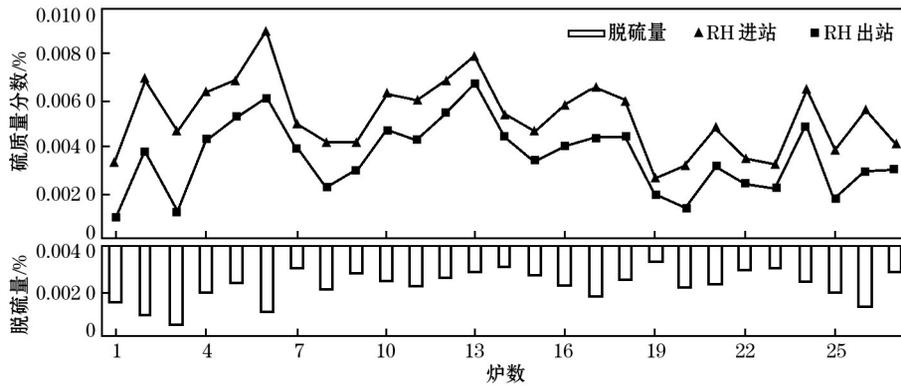


图1 优化工艺RH脱硫效果

Fig. 1 Results of RH desulfurization of optimized process

试验中,RH进站硫质量分数(大于0.005 0%)超标炉次较多,结合钢包渣脱氧改质,降低炉渣氧化性,提高了RH脱硫效果,多数炉次硫质量分数可降至0.004 0%以下。其中4炉RH出钢硫质量分数在0.005 0%以上,主要因为进站前硫质量分数达0.007 0%以上,硫质量分数过高,且钢水温度、RH处理节奏均不能满足继续加入脱硫剂调剂,硫质量分数难以进一步降低。

根据钢水前硫质量分数确定脱硫剂加入量,实际生产操作中略有变动,脱硫剂单耗如图2所示。每脱0.001 0%硫,脱硫剂平均单耗为2.07 kg/t,基本达到工艺设计目标要求,满足生产需要,且控制了

脱硫剂使用成本。

3.2 RH处理过程硫质量分数变化分析

对RH进站钢水硫质量分数在0.003 0%~0.009 0%范围内选择5个典型炉次A、B、C、D、E,对其RH处理过程进行取样分析,如图3所示。由图3可以看出,RH进站至RH脱碳结束、第二批脱硫剂加入后3~5 min至RH出钢过程钢水硫质量分数波动较小,主要因为炉渣改质,减少了RH前期、后期钢水回硫,稳定了脱硫效果。

RH脱碳结束至第二批脱硫剂加入后3~5 min,RH脱硫反应主要发生在该阶段,硅钢中铝质量分数较高,钢水中自由氧极低,小于0.000 1%,由式

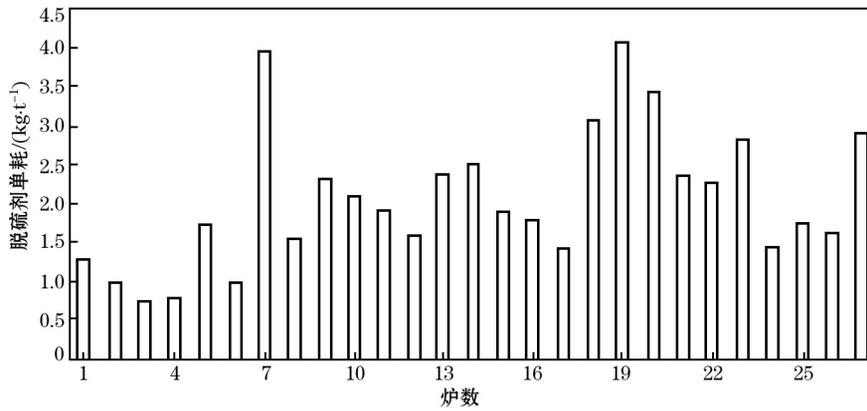


图2 优化工艺脱硫剂单耗

Fig. 2 Desulfurizer consumption of optimized process

(1)和式(2)可知,脱硫反应易向右进行;脱硫剂中加入20%~30%的CaF₂,降低了脱硫剂熔点,加快脱硫剂在钢水中熔化速度,进一步促进了钢水中脱硫反应的进行。由图3可以看出,RH快速脱硫阶段,即第一批脱硫剂加入时刻至第二批脱硫剂加入后3~5 min,整个过程持续约为8~12 min,平均约为10 min,此后,钢水中脱硫剂逐渐上浮进入渣中,脱硫反应减弱,该过程脱硫反应速率方程见式(6)。

$$w([S])_t = -k_s \cdot t + w([S])_0 \quad (6)$$

式中: $w([S])_t$ 为 t 时刻硫质量分数; $w([S])_0$ 为进站前硫质量分数; k_s 为脱硫系数。

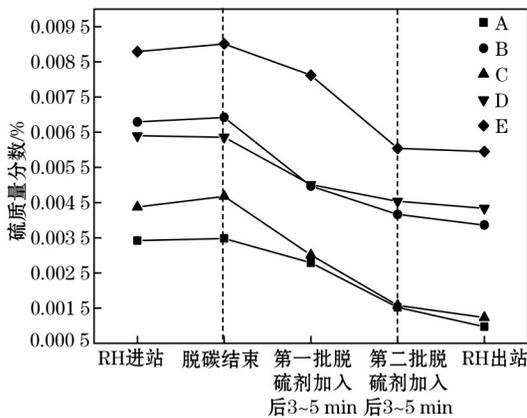


图3 RH处理过程硫质量分数变化

Fig. 3 Variation of sulfur mass percent with RH treatment process

根据式(6)可知,为了提高脱硫速率,需增大脱硫系数 k_s ,脱硫系数与钢水搅拌强度有关,通过增大提升气体流量和降低真空室压力促进钢水搅拌,脱硫阶段提升气体流量控制在150~200 L/min,真空度在200 Pa以下。此外,由于RH处理周期稳定,不能无限延长脱硫时间,因此,需降低RH进站前钢水中硫质量分数 $w([S])_0$ 。结合图3中各炉次脱硫前后硫

质量分数,计算得出 $-k_s = (1.8 \sim 3.1) \times 10^{-4} \%/min$,平均约为 $2.5 \times 10^{-4} \%/min$,根据脱硫持续时间约10 min,计算得出最大脱硫量为0.0025%,硅钢要求将钢水硫质量分数降至0.0050%以下,计算得出RH前硫 $w([S])_0$ 不能超过0.0075%。

3.3 RH终渣成分对脱硫效果的影响

RH终渣氧化性、碱度与脱硫率以及硫分配比关系如图4~图7所示。由图4和图5可以看出,随着终渣 $w(TFe)$ 的降低,碱度增大,脱硫率逐渐增大。炉渣碱度为5.0~9.0, $w(TFe)$ 为1.2%~2.3%,RH脱硫率在30%~60%。RH脱硫反应主要发生在钢水中,如化学反应式(1)和式(3)。由式(3)可知,脱硫反应生成的CaS会随着钢水循环进入钢包渣中,钢包渣对脱硫产物必须具备良好的吸附能力,防止回硫。

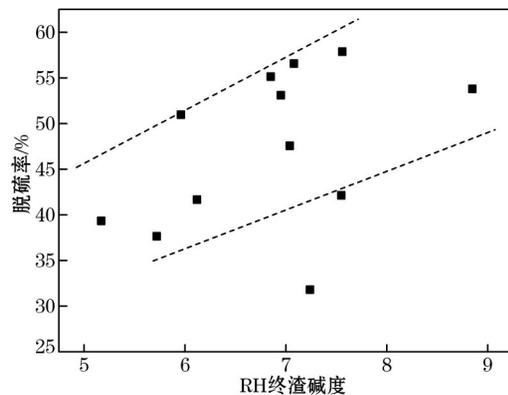


图4 RH终渣碱度与脱硫率关系

Fig. 4 Relationship between ladle slag basicity and desulfurization

通过转炉出钢和RH过程炉渣脱氧改质,将RH前渣和后渣 $w(TFe)$ 分别控制在15%、3%以下,有利于增大硫分配比,减少钢包渣回硫^[6]。由式(5)可知,渣-钢之间硫分配比 L_s 越大,说明炉渣的脱硫能

力越强。由图6和图7可以看出,随着终渣 $w(\text{TFe})$ 的降低,碱度增大, L_s 逐渐增大。炉渣碱度在5.0以上, $w(\text{TFe})$ 为1.2%~2.3%, L_s 为80~260,具备良好的脱硫效果。

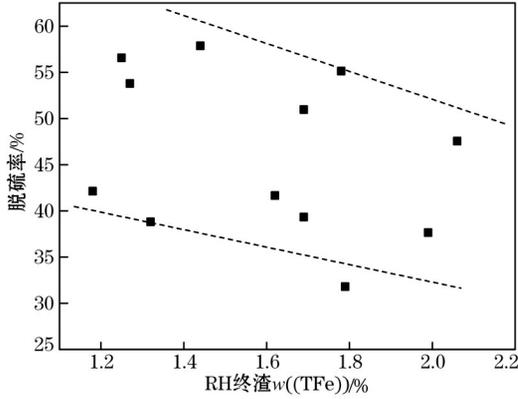


图5 RH终渣 $w(\text{TFe})$ 与脱硫率关系

Fig. 5 Relationship between $w(\text{TFe})$ in ladle slag degree and desulfurization degree

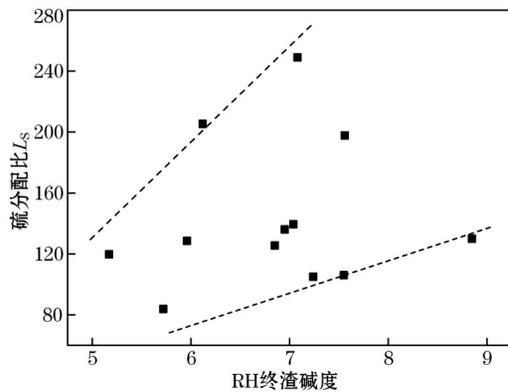


图6 RH终渣碱度与硫分配比关系

Fig. 6 Relationship between ladle slag basicity and sulfur distribution ratio

3.4 RH脱硫对钢水气体的影响

RH脱硫过程中,加入脱硫剂量大,会增加钢水

中夹杂物总量。为降低脱硫剂对钢水洁净度的影响,RH净循环处理时间大于10 min,确保RH终点钢水洁净度。图3中试验5个炉次RH终点 $w(\text{T[O]})$ 、 $w(\text{[N]})$ 见表4,RH终点 $w(\text{[N]})$ 控制水平与原工艺基本一致, $w(\text{T[O]})$ 较原工艺有所改善。原工艺由于RH后期钢包渣氧势偏高,RH终点 $w(\text{T[O]})$ 为0.001 5%~0.003 0%,波动较大,通过转炉出钢、RH过程钢包渣改质有利于提高钢水洁净度^[10]。

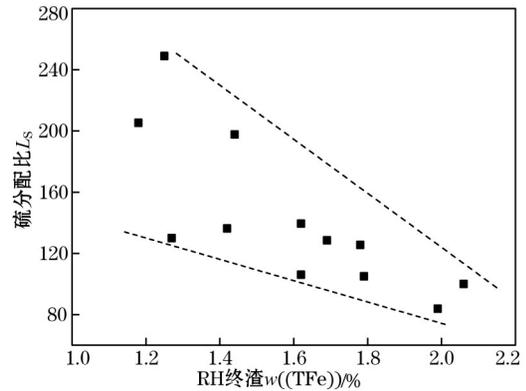


图7 RH终渣 $w(\text{TFe})$ 与硫分配比关系

Fig. 7 Relationship between $w(\text{TFe})$ in ladle slag and sulfur distribution ratio

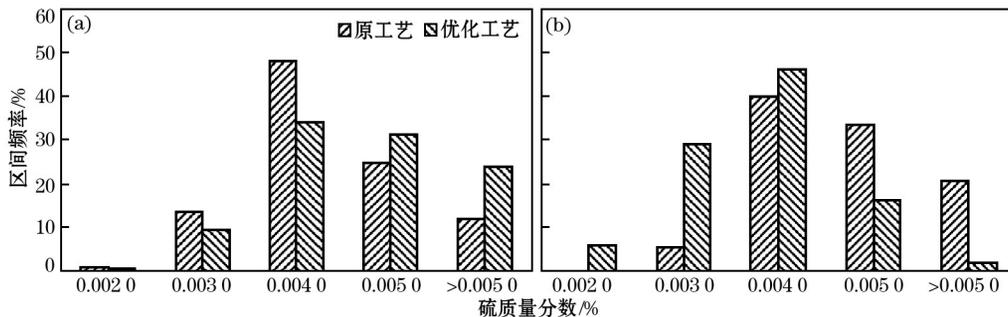
表4 RH终点 $w(\text{T[O]})$ 和 $w(\text{[N]})$

Table 4 $w(\text{T[O]})$ and $w(\text{[N]})$ at RH end point %

成分	A	B	C	D	E
$w(\text{T[O]})$	0.001 67	0.001 92	0.001 45	0.001 76	0.001 64
$w(\text{[N]})$	0.001 42	0.001 36	0.001 25	0.001 31	0.001 22

4 生产应用效果

通过多批次生产试验,稳定RH料仓投入法脱硫操作要点,并在大生产中推广应用。原工艺未脱硫炉次与优化工艺应用炉次分别调研取样181炉和134炉。原工艺与优化工艺RH进站、结晶器钢水硫质量分数分布规律对比如图8所示。



(a) RH进站; (b) 结晶器。

图8 原工艺和优化工艺下硫质量分数分布

Fig. 8 Distribution of mass percent of sulfur in original process and optimized process

原工艺 RH 不具备脱硫功能, 并且 RH 处理至连铸过程中合金、炉渣等会带来一定量的回硫, 对比图 8 可以看出, RH 进站与结晶器相比, 钢水硫质量分数大于 0.004 0% 炉次比例明显增高; 此外, RH 进站钢水硫质量分数超过 0.005 0% 的炉次为 12.15%, 结晶器达到 20.99%, 导致成品硫质量分数达标率显著降低。

新开发的 RH 脱硫工艺主要对进站钢水硫质量分数大于 0.003 0% 以上的炉次进行脱硫处理, 由图 8 可以看出, RH 进站硫质量分数整体较高, 0.005 0% 以上炉次达到 24%。经 RH 硫处理后, 结晶器钢水硫质量分数大于 0.005 0% 炉次降至 2% 以下, 每脱 0.001 0% 硫脱硫剂单耗为 2.5~3.5 kg/t。少数炉次 RH 进站前硫质量分数达到 0.007 5% 以上, 若将其降至 0.005 0% 以下, 脱硫剂加入量非常大, 且 RH 处理时间长, 钢水温度、生产节奏均不允许脱硫操作时间过长。因此, 若需将成品硫质量分数达标率提高至 100%, 除了加强 RH 脱硫能力外, 还需严格控制 RH 进站硫质量分数, 将其控制在 0.007 5% 以内或更低。

5 结论

(1) 根据硅钢 RH 工位脱硫特点, 将硅钢 RH 后期顶渣成分设计为 $w(\text{CaO})=45\% \sim 55\%$ 、 $w(\text{Al}_2\text{O}_3)=25\% \sim 35\%$ 、 $w(\text{SiO}_2) \leq 10\%$ 、 $w(\text{MgO}) \leq 10\%$ 、 $w(\text{TFe}) \leq 3\%$, 可减少钢包渣回硫, 提高 RH 脱硫剂脱硫效果。

(2) 采用 $\text{CaO}-\text{CaF}_2$ 渣系脱硫剂, 由真空炉料分批投入进行脱硫, RH 进站硫质量分数为 0.004 0%~0.007 5%, 每脱 0.001 0% 硫, 脱硫剂单耗为 1~4 kg/t, 脱硫量为 0.001 0%~0.003 0%, 可将成品硫质量分数控制在 0.005 0% 以下。

(3) RH 后渣碱度为 5.0~9.0, $w(\text{TFe})$ 为 1.2%~2.3%, RH 脱硫率为 30%~60%; 渣-钢之间硫分配比 L_s 为 80~260, 具备良好的脱硫效果, 同时避免了 RH 后期钢包渣回硫。

(4) RH 真空炉脱硫工艺方法大生产应用中, 将 W600、W800 硅钢成品硫质量分数达标率由 84.39%、72.19% 提高至 98% 以上, 结合转炉冶炼过程回硫控制, 将转炉终点硫质量分数控制在 0.007 5% 以内或者更低, 可以实现成品硫质量分数小于 0.005 0%、达标率 100% 的控制目标。

参考文献:

[1] Boc I. Correlation of aluminum content inclusion structure and core loss of non-oriented electrical steel[J]. Appl Phys, 1986, 64(10): 53.
[2] 吴爽, 樊立峰, 毛一标, 等. 高牌号无取向电工钢中硫化物、氮化物析出的热力学分析[J]. 冶金丛刊, 2009, 180(2): 13. (WU

Shuang, FAN Li-feng, MAO Yi-biao, et al. Thermodynamics of sulfide and nitride precipitation in high-grade non-oriented electrical steel[J]. Metallurgical Collections, 2009, 180(2): 13.)
[3] 彭其春, 邱雷, 邹健, 等. 无取向硅钢 W800 生产过程中夹杂物演变规律[J]. 钢铁, 2015, 50(8): 34. (PENG Qi-chun, QIU Lei, ZOU Jian, et al. Evolution of inclusions in non-oriented silicon steel W800 during production process[J]. Iron and Steel, 2015, 50(8): 34.)
[4] 夏彬, 韩松, 张楠, 等. 硅钢的研究现状及发展趋势[J]. 中国冶金, 2018, 28(6): 9. (XIA Bin, HAN Song, ZHANG Nan, et al. Research status and development trend of silicon steel[J]. China Metallurgy, 2018, 28(6): 9)
[5] Okada Y, Fukagawa S, Leda K, et al. Development of RH powder top blowing process[J]. ISIJ, 1994, 80(1): 9.
[6] 区铁, 刘振清, 刘良田, 等. RH 装置的粉剂顶吹脱硫[J]. 钢铁, 2006, 41(2): 250. (OU Tie, LIU Zhen-qin, LIU Liang-tian, et al. Desulfurization powder to pin injection process in RH degasser[J]. Iron and Steel, 2006, 41(2): 250.)
[7] 艾立群, 蔡开科. RH 处理过程钢液脱硫[J]. 炼钢, 2001, 17(3): 53. (AI Li-qun, CAI Kai-ke. Desulphurization technology for molten steel in RH treatment process[J]. Steelmaking, 2001, 17(3): 53.)
[8] 徐匡迪. 关于洁净钢的若干基本问题[J]. 金属学报, 2009, 45(3): 257. (XU Kuang-di. Certain basic subjects on clean steel [J]. Acta Metallurgica Sinica, 2009, 45(3): 257.)
[9] 区铁, 周国治, 刘建功. RH 法的脱碳及脱硫速率[J]. 炼钢, 2000, 16(2): 57. (OU Tie, ZHOU Guo-zhi, LIU Jian-gong. Decarbonization and desulphurization rate of RH process[J]. Steelmaking, 2000, 16(2): 57.)
[10] 赵家七, 邹长东, 耿涛, 等. 炉渣脱氧改质工艺对铝镇静硅钢总氧质量分数的影响[J]. 炼钢, 2016, 32(2): 12. (ZHAO Jia-qi, ZOU Chang-dong, GENG Tao, et al. Effect of slag deoxidation modification process optimization on the total oxygen content of aluminium deoxidation silicon steel[J]. Steelmaking, 2016, 32(2): 12.)
[11] 邹长东, 耿涛, 周彦召, 等. 沙钢管线钢 LF 精炼的低成本深脱硫工艺[J]. 钢铁, 2012, 47(11): 36. (ZOU Chang-dong, GENG-Tao, ZHOU Yan-zhao, et al. Low-cost deep desulphurization process for pipeline steel in shasteel[J]. Iron and Steel, 2012, 47(11): 36.)
[12] Ogura Y, Kikuchi Y, Hasegawa T, et al. Development of secondary refining process and its application to production of clean steel[J]. Tetsu-to-Hagane, 1986, 72(9): 1309.
[13] Endoh K, Kaneko T, Nagata S, et al. Effect of MgO content in $\text{CaO}-\text{CaF}_2$ based flux on desulphurization of steel[J]. ISIJ, 1986, 72(12): 1108.
[14] 于学斌, 时启龙, 陈清泉, 等. RH 用新型脱硫剂的开发[J]. 炼钢, 2006, 22(4): 51. (YU Xue-bin, SHI Qi-long, CHEN Qing-quan, et al. Development of new type desuiphurizer for RH vacuum treatment[J]. Steelmaking, 2006, 22(4): 51.)
[15] 张才贵, 吴旭峰, 韩乃川. 预熔型 RH 脱硫剂的开发与应用[J]. 炼钢, 2009, 25(6): 26. (ZHANG Cai-gui, WU Xu-feng, HAN Nai-chuan. Development and application of RH pre-melted desulphurizer[J]. Steelmaking, 2009, 25(6): 26.)
[16] Endoh K, Kaneko T, Nagata S, et al. Effects of some factors on desulphurization by RH-injection method[J]. ISIJ, 1986, 72(4): 263.