

管线钢 LF 脱氧脱硫热力学及实验分析

储莹¹⁾ 郭汉杰¹⁾ 杨学民²⁾ 陈君¹⁾

1) 北京科技大学冶金与生态工程学院, 北京 100083 2) 中国科学院过程工程研究所多相复杂系统国家重点实验室, 北京 100190

摘 要 通过对 LF 冶炼高级别管线钢的脱氧热力学分析和脱硫影响的研究, 确定了合理的脱氧剂量. 为对比改进效果进行了工业实验, 同时分析了渣中各氧化物和造渣工艺对脱硫效率的影响, 给出了首钢迁钢要达到高脱硫效率所需的最佳渣系和各指标值, 并指出进站 20 min 内是脱硫最关键的时段. 改进后的工艺可以使 LF 冶炼周期缩短约 8 min.

关键词 管线钢; 脱硫; 脱氧; 热力学

Industrial experiment and thermodynamic analysis of deoxidization and desulfurization in the LF refining process of clean pipe steel

CHU Ying¹⁾, GUO Han-jie¹⁾, YANG Xue-min²⁾, CHEN Jun¹⁾

1) School of Metallurgical and Ecological Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China
2) State Key Lab of Multiphase Complex System, Institute of Process Engineering, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China

ABSTRACT Deoxidization reaction of high grade pipe steel refining in LF was calculated and analyzed in thermodynamics. The reasonable deoxidizer dosage was obtained. The effects of oxides in slag and the slagging process on desulphurization were investigated by comparing the different factors in industrial experiments. A better slag system and indexes were recommended to increase the desulphurization efficiency. The results indicate that the first 20 min during the LF process is the most important period of desulphurization. The new method can shorten the melting time by nearly 8 min.

KEY WORDS pipeline steel; desulphurization; deoxidization; thermodynamics

管线钢属于超低硫钢, 目前其平均硫含量(质量分数)要求控制在 0.001 0% 以下. 首钢迁钢生产高级别管线钢工艺为: 转炉-LF-RH-连铸, LF 精炼进行深脱硫. 有研究认为^[1], LF-VD, RH-LF, LF-RH 三种精炼流程生产管线钢平均硫含量(质量分数)分别为 0.002 3%、0.002 0% 和 0.001 8%, 可见 LF-RH 流程是合理的. 但生产 X80 管线钢时, 经过长达约 80 min 处理, 仍有 3% 的炉次不能达到平均硫含量(质量分数)低于 0.002 0% 的基本要求. 本文通过热力学分析和工业实验, 确定脱氧和脱硫精炼渣成分与剂量.

1 精炼中的 Al 脱氧问题

1.1 脱氧热力学分析

冶炼超低硫钢种时, LF 中钢水平均硫含量是至

关重要的. Richardson^[2]给出了炉渣硫容量 C_S 的定义:

$$C_S = \frac{K \cdot a_{(O^{2-})}}{f_{(S^{2-})}} = (\%S) \cdot \sqrt{\frac{P_{O_2}}{P_{S_2}}} \quad (1)$$

式中, K 为脱硫反应平衡常数; $a_{(O^{2-})}$ 为渣相中 O 的活度; $f_{(S^{2-})}$ 为渣相中 S 的活度系数; $(\%S)$ 为渣中 S 含量; P_{O_2} 和 P_{S_2} 分别为脱硫反应中的氧分压和硫分压.

可以看出, 当温度一定时, C_S 只与炉渣组成有关, 由此 C_S 可以反映炉渣的脱硫能力. 殷瑞钰^[3]等人推导出硫在渣钢间的分配比 (L_S) 关系式为:

$$\lg L_S = \lg \left(\frac{(\%S)}{[\%S]} \right) = 1.467 - \frac{828.6}{T} + \lg f_{[S]} + \lg C_S - \lg a_{[O]} \quad (2)$$

式中, $[\%S]$ 为钢水中的 S 含量; T 为冶炼温度; $f_{[S]}$ 为钢中 S 的活度系数; $a_{[O]}$ 为钢中 O 的活度.

从上式可以看出, 硫在钢渣间的分配比除了与 C_S 有关外, 还与钢液氧活度有很大关系. 根据迁钢渣成分, 代入式(2)得到硫分配比与钢液氧活度即钢液中溶解氧含量($[\%O]$)的关系(如图 1 所示). 从图可以看出, 若要得到高脱硫率, 必须将钢液氧含量降至很低. 在进行超低硫精炼时, 如希望 L_S 大于 250, 则与此平衡的钢液氧含量必须在 5×10^{-6} 以下. 由于实际化学反应与平衡条件下的化学反应还有距离, 因此钢液氧含量须脱除至 $1 \times 10^{-6} \sim 3 \times 10^{-6}$. 这要求使用 Al 做脱氧剂, 这是因为用 CaO 做脱硫剂时, 在石灰颗粒表面形成了致密的高熔点 $3CaO \cdot SiO_2$ (熔点 $2\,130\,^{\circ}C$) 反应层, 阻碍了钢水中硫的进一步向石灰颗粒内部扩散. 而脱硫的同时加入 Al 和 CaO, 过量的 CaO 与被氧化的 Al 可以生成更稳定、熔点更低的钙铝酸盐(如 $12CaO \cdot 7Al_2O_3$, 熔点 $1\,415\,^{\circ}C$).

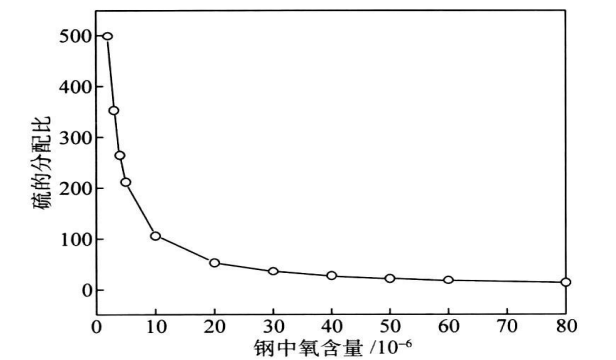


图 1 钢中氧含量与硫分配比理论关系

炉渣的氧化程度取决于渣中 FeO 及 MnO 的含量, 其在渣中的含量影响着脱硫反应的进行. 因此渣中全铁含量($(\%FeO)$, 质量分数)应降至 $0.4\% \sim 1.0\%$ ^[3], 最好低于 0.5% . 对实际生产进行取样(图 2)发现 FeO 及 MnO 含量在结束时较高. 对于此渣, 脱氧剂的利用率及剂量是否欠缺就成为需要考察的重点.

需要注意的是虽然用 Al 直接脱氧熔炼超低硫钢最合适, 但 Al 以铝粒的形式进行脱氧, 动力学条件不好, 顶渣局部有铝富集, 回硅、回磷严重, 易增铝^[4], 因此改进时不建议增加剂量. 事实证明, 以缓释脱氧剂的形式(成分见表 1), 在出钢时加入效果良好, 既能均匀连续的熔化又提供充分的反应时间, 有利于反应进行. 因此, 本研究主要集中在增加缓释脱氧剂的用量上面.

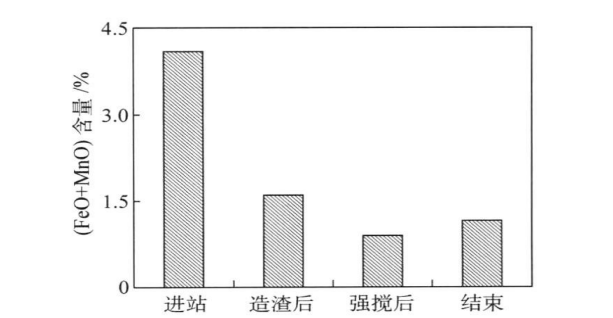


图 2 精炼过程中 FeO+MnO 含量(质量分数)变化

表 1 缓释脱氧剂成分(质量分数) %				
Al	CaO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	MgO
15~20	18~25	30~50	5~6	15~18

$$\begin{cases} 2[Al]+3[O]=Al_2O_{3(s)} \\ \Delta G^{\ominus}=-1\,218\,799+394.13\,T \end{cases} \quad (3)$$

$$\lg K=\frac{\Delta G^{\ominus}}{-2.303RT}=\frac{63\,655}{T}-20.58 \quad (4)$$

式中, $\Delta G^{\ominus}$ 为化学反应的标准吉布斯自由能; T 为反应温度; R 为理想气体常数. Al_2O_3 可视为纯物质, 近似活度 $a_{Al_2O_3}=1$; 因铝和氧的含量较低, 活度系数可视为 1. 将 $[\%O]$ 设定为目标值 3×10^{-6} , 由平衡常数与活度关系得到, 当 $T=1\,600\,^{\circ}C$ 时, 钢中 Al 的质量分数为 0.039% .

每 100 g 钢液脱氧剂(纯铝)用量($W([Al])$)为下式所示:

$$W([Al])=2\,M_{Al}\frac{[\%O]_0-[\%O]}{3\,M_O}+[\%Al] \quad (5)$$

式中, M_{Al} 为 Al 的摩尔质量, $M_{Al}=27\,g \cdot mol^{-1}$; M_O 为 O 的摩尔质量, $M_O=16\,g \cdot mol^{-1}$; $[\%O]_0$ 为初始钢水中的 O 含量; $[\%O]$ 为设定的结束钢中 O 含量的目标值; $[\%Al]$ 为反应平衡时钢水中的 Al 含量.

计算可求得 $W([Al])=0.129\,g$, 即 210 t 钢液需纯 Al 量 271 kg; 取下渣量约 $3\,kg \cdot t^{-1}$, 渣需纯 Al 量为 138 kg. 这表示在保持 LF 进站加铝粒不变并考虑利用率的情况下, 转炉出钢时需加 330 kg 纯 Al. 因此认为缓释脱氧剂的用量从 $1.4\,kg \cdot t^{-1}$ 增加到 $1.8\,kg \cdot t^{-1}$ 才能满足渣和钢对极低氧含量的要求.

1.2 实验操作要点

转炉出钢时加入脱氧剂(缓释脱氧剂和 Fe-Al). LF 精炼炉进站时补充脱氧剂, 吹氩正常后, 进行测温取样并加入造渣剂, 加入量为: 石灰 1 000~1 200 kg, 铝矾土 500 kg, 合成渣 1 000 kg. 加热过程中分两批加渣, 分别在到站、造渣后、强搅后、结束四

个点对钢水测温 and 取样, 加热后期对钢液进行合金化, 使之达到钢种要求的成分. 造渣原料成分如表 2 所示.

表 2 精炼原料成分(质量分数)					%
项目	CaO+MgO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaF ₂	S
合成渣	67~76	<5	6~10	8~15	<0.05
石灰	≥91	≤2.5	—	—	≤0.05
铝矾土	—	≤10	≥15	—	—

表 3 改进前后精炼效果对比						
	进站[%O]/×10 ⁻⁶	进站[%S]/×10 ⁻⁶	结束[%O]/×10 ⁻⁶	结束[%S]/×10 ⁻⁶	脱氧率/%	脱硫率/%
改进前	9.3	55	5.2	18	44.1	67.3
改进后	5.9	39	3.1	9	47.5	76.9

2 精炼渣脱硫问题

精炼结束钢中硫含量分布见图 3, 可见实验的脱硫稳定性有了很大提高. 虽然良好的脱氧能保证较强的脱硫效果(7 炉数据见表 4), 但脱硫渣系及操作工艺也是 LF 精炼的关键点, 因此研究合理脱硫渣系对进一步稳定和提高脱硫效果有着重要意义.

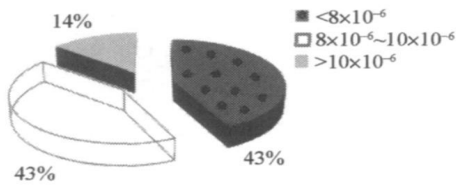


图 3 精炼结束时钢中的硫含量分布

表 4 精炼前后钢中硫含量(质量分数)对比				
炉次号	温度/℃	精炼前 S 含量/%	精炼后 S 含量/%	脱硫率/%
08206311	1624	0.003 9	0.000 6	84.615
08206312	1618	0.002 3	0.000 7	69.565
08106775	1590	0.004 5	0.000 9	80.000
08106776	1605	0.004 8	0.000 7	85.417
08206315	1575	0.003 4	0.001 1	67.647
08306880	1585	0.004 0	0.000 9	77.50
08306881	1590	0.004 4	0.000 8	81.818
平均	1583	0.003 9	0.000 9	76.850

2.1 渣成分分析

为得到适合的熔渣成分, 对渣中不同氧化物的脱硫影响进行了研究. 随着 CaO 含量的提高, 硫含量基本降低, 当然 CaO 含量不可过高. 7 炉数据所绘熔渣中 CaO 含量与硫的分配比关系如图 4 所示. 碱度过高炉渣熔化困难, 流动性不好, 从实验数据中

1.3 实验结果和分析

在现有条件下对 LF 进行 7 炉现场实验. 从 7 炉实验渣氧化性看出, 渣中全铁含量(质量分数)较改进前降低了 0.3%. 钢中改进前后脱氧、脱硫效果对比见表 3. 从实验结果看出, 改进后的平均脱氧率提高了 3.4 个百分点, 平均脱硫率更是提高了 9.6 个百分点, 结束时的钢中平均 S 含量在 9×10^{-6} , 达到了优质水平, 精炼效果提高显著.

看到, 当二元碱度 $R_2=7.55$ 时, 脱硫率为 84.62%, 当二元碱度 $R_2=9.56$ 时, 脱硫率为 67.65%. 但是渣中 CaO 能吸附 Al_2O_3 , 降低其活度, 有助于脱氧, 所以稍增加 CaO 的质量分数到 55%~57% 较合理.

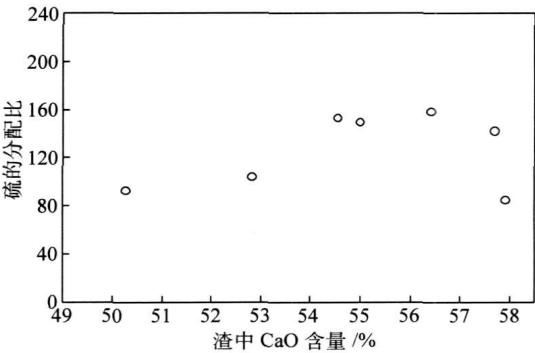


图 4 熔渣中 CaO 含量(质量分数)和硫的分配比的关系

MgO 也是碱性氧化物, 在铝酸钙中含有少量 MgO 对改善熔渣脱硫效率是有益的. 因少量的 MgO 对脱硫效率影响不大, 可保持原定的质量分数(7%~8%).

SiO₂ 可以调节渣的碱度和黏度, 生产中 SiO₂ 的质量分数约为 7%, SiO₂ 在此邻近范围内对硫的分配比的影响不大, 因此实验时未做改变.

有关文献认为, 精炼脱硫渣中 Al₂O₃ 含量(质量分数)的最佳范围是 20%~25%^[5]. 生产中 Al₂O₃ 含量高于 28%, 实验时降低到了 23%. Al₂O₃ 可做稀释剂, 从精炼效果来看适当的含量能降低脱硫产物熔点, 降低 CaS 活度, 因此其值约 25% 时较合理.

钢液中初始硫含量越高, 脱硫率越大, 但高初始硫含量经 LF 处理后的硫含量是低初始硫含量处理后的近两倍(见图 5), 因此必须降低初始硫含量. 数据显示, 转炉出钢温度相对高 20℃ 的炉次, 可使进

站硫含量明显降低,结束时平均低 2×10^{-6} ,且造渣阶段化渣更快,缩短精炼周期 $2\sim 5\text{ min}$.

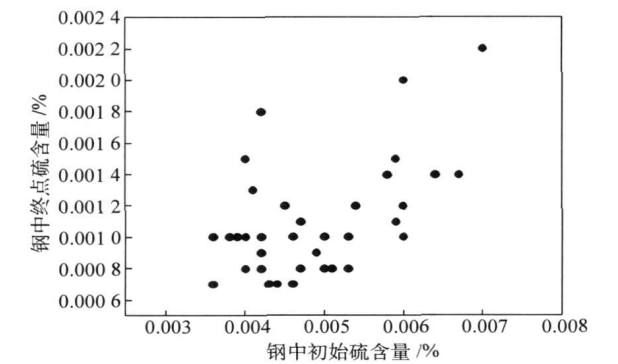


图5 钢中初始硫含量与终点硫含量(质量分数)关系

一般采用 $(\% \text{CaO})/[(\% \text{SiO}_2)\cdot(\% \text{Al}_2\text{O}_3)]$ 表示熔渣成分对脱硫的影响,其值称为 MI 指数. 在本实验条件下,MI 值在 $0.34\sim 0.37$ 时,对应的脱硫效率最高.

2.2 造渣工艺分析

LF 精炼渣根据其功能由基础渣、脱硫剂、还原剂、发泡剂和助熔剂等组成. 渣熔点一般控制在 $1300\sim 1450\text{ }^\circ\text{C}$. 高级别管线钢采用出钢挡渣,下渣量厚度一般控制在 $50\sim 70\text{ mm}$. 顶渣量大,必定会带来温降的增加.

氩气搅拌是 LF 炉一个重要功能,迁钢为双孔底吹氩,双孔同时操作时吹氩情况良好,强搅时为流量 $500\sim 800\text{ NL}\cdot\text{min}^{-1}$,需要注意的是吹氩孔堵塞问题.

LF 精炼每炉钢水通常需要 45 min ,但进行超低硫精炼和夹杂物控制时,分两批次投入 2.6 t 左右的渣料,同时受到 S 和 O 传递速度的限制. 即使在电极助熔的条件下,每批次加料也需 3 min 后再加下批料,从两个批次加完到完全熔化需 8 min ,周期较长. 迁钢原平均每炉 LF 冶炼周期为 80 min ,实验证明可缩短为平均 72 min ,并采用双工位操作,使平均每炉周期达到 36 min . 研究指出^[6],要想满足连铸生产的顺利进行就必须满足 LF 精炼周期(T_4)+钢水从 LF 精炼炉起吊到方坯开浇状态的中间衔接时间 $\leq$ 浇铸周期(T_2).

$$T_2=\frac{G}{adv\rho n}$$

(6)

式中, G 为平均出钢量, $\text{t}\cdot\text{炉}^{-1}$; a 、 b 为铸坯断面尺寸, mm ; v 为平均拉速, $\text{m}\cdot\text{min}^{-1}$; ρ 为钢的密度, $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$; n 为铸机流数. 当 $T_3=8\text{ min}$, $T_4=36\text{ min}$ 时可以满足连铸需要.

图 6 为原生产和工业试验情况下 LF 精炼过程

中硫含量的变化情况. 可看出到站后 20 min 内是脱硫效率最高的时段,充分把握此时段脱硫效果就能保证高脱硫率,这就要求钢中氧含量在很短时间内脱除. 由于 LF 炉到站后取样的回样时间为 $6\sim 8\text{ min}$,这时 LF 造渣过程已进行一半,错过了最佳的渣调整阶段,所以应通过钢水初始氧含量预判此炉能否达标,对不达标炉次进行处理.

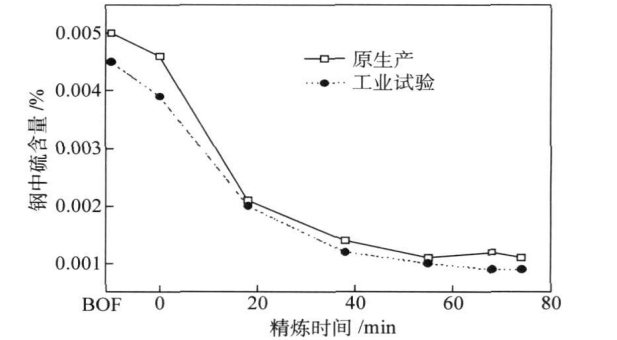


图6 原生产和工业试验情况下精炼周期内硫含量(质量分数)的变化比较

3 结论

- (1) 钢液氧含量须脱除至 $1\times 10^{-6}\sim 3\times 10^{-6}$,渣中全铁含量(质量分数)也应降低至 $0.4\%\sim 1.0\%$.
- (2) 缓释脱氧剂的用量增加到 $1.8\text{ kg}\cdot\text{t}^{-1}$ 后,平均脱氧率提高了 3.4 个百分点.
- (3) LF 进站温度最好保证在 $1585\text{ }^\circ\text{C}$ 以上,进站 20 min 内是脱硫效率最高的时段.
- (4) 建议 LF 精炼最佳渣系为: $\text{CaO}=55\%\sim 57\%$ (质量分数), $\text{SiO}_2=8\%\sim 10\%$ (质量分数), $\text{MgO}=7\%\sim 8\%$ (质量分数), $\text{Al}_2\text{O}_3=25\%$ (质量分数), $(\text{FeO}+\text{MnO})<0.5\%$ (质量分数); $R_2=6\sim 7.5$, $R_4=1.8\sim 2$, $\text{MI}=0.3\sim 0.4$.
- (5) 改进后的 LF 冶炼周期可以缩短约 8 min ,满足连铸需要.

参 考 文 献

[1] Liu J H, Bao Y P, Li T Q, Han L N, et al. Refining process analysis of clean pipe steel. *J Univ Sci Technol Beijing*, 2007, 29(8): 789
(刘建华,包燕平,李太全,韩丽娜,等. 高级别管线钢精炼工艺分析. 北京科技大学学报,2007,29(8):789)

[2] Richardson F D, Fincham C J B. Sulphur in silicate and aluminate slags. *J Iron Steel Inst*, 1954, 178(9): 4

[3] Yin R Y, Wang X H. Discussion on proper secondary refining methods of steel grades for cold rolled sheets. *IRON STEEL*, 2007, 42(5): 3
(殷瑞钰,王新华. 适用于冷轧薄板类钢种的合理炉外精炼工

艺的探讨. 钢铁, 2007, 42(5): 3)

[4] Song M T, Wang H Z, Ma C S. Development and application of gradually release of deoxidizer. *Steelmaking*, 2006, 22(3): 4
(宋满堂, 王会中, 马春生. 缓释脱氧剂的开发与利用. 炼钢, 2006, 22(3): 4)

[5] Gladman T. Developments in inclusion and their effects on steel

properties. *Ironmaking Steelmaking*, 1992, 19(6): 456

[6] Wu H M. *Effect of Converter Final Control on Refining of LF* [Dissertation]. Shenyang: Northeastern University, 2006
(吴华民. 转炉终点控制对 LF 精炼的影响[学位论文]. 沈阳: 东北大学, 2006)