

氧气转炉出钢脱硫-LF 精炼生产超低硫钢的工艺

郝 宁¹ 王新华¹ 王海涛¹ 李 宏¹ 崔爱民² 王国连² 龚 坚² 李 林²

(1 北京科技大学冶金与生态工程学院,北京 100083; 2 首钢集团总公司,北京 100041)

摘 要 因 210 t BOF 冶炼终点 NVA32 (% : 0.12 ~ 0.18C, 1.30 ~ 1.60Mn) 钢中硫含量由 0.005% 升高至 0.020%, 通过 BOF 出钢过程加入 1 000 kg 二元合成渣 CaO-CaF₂、200 kg 铝粒, 并加入硅锰和硅铝钡合金, 可使钢中硫含量降低 0.007% ~ 0.008%, 脱硫率达 30%。在 LF 精炼时, 通过进一步加入合成渣 800 kg, 600 ~ 900 L/min 吹氩, 加热后喂 600 m 硅钙线, 30 ~ 45 L/min 吹氩 10 min, 终渣碱度 R = 4.5 ~ 5.5, 钢中硫含量进一步降低至 0.001% ~ 0.002%。

关键词 氧气转炉 出钢脱硫 LF 精炼 超低硫钢

Process for Production of Ultra-Low Sulphur Steel by BOF Tapping Desulphurizing-LF Refining

Hao Ning¹, Wang Xinhua¹, Wang Haitao¹, Li Hong¹, Cui Aimin², Wang Guolian², Gong Jian² and Li Lin²

(1 School of Metallurgical and Ecological Engineering, University of Science and Technology, Beijing 100083;

2 Shougang Group Corp, Beijing 100041)

Abstract Because the sulphur content in steel NVA32 (0.12 ~ 0.18C, 1.30 ~ 1.60Mn) increases to 0.020% at 210 t BOF melting end point from original 0.005%, it shall be added 1 000 kg binary synthetic slag CaO-CaF₂ and added 200 kg aluminium during BOF tapping and added Si-Mn alloy and Si-Al-Ba alloy to decrease sulphur content in steel by 0.007% ~ 0.008% with desulphurization rate up to 30%. During LF refining, sulphur content in steel further decreases to 0.001% ~ 0.002% by further added 800 kg synthetic slag, blown argon 600 ~ 900 L/min, after heating fed 600 m silicon-calcium wire then blown argon 30 ~ 45 L/min for 10 min with end slag basicity R = 4.5 ~ 5.5.

Material Index BOF, Desulphurizing during Tapping, LF Refining, Ultra-Low Sulphur Steel

对于普碳钢、低合金钢热轧中、厚板, 为了减少钢板各向异性, 普碳钢[S]含量应控制在 0.010% ~ 0.012%, 低合金钢[S]应控制在 0.008% ~ 0.010% 之间, 其中重要用途低合金钢[S]应控制在 0.005% 以下^[1]。目前, 国内在超低硫钢冶炼工艺过程中, 铁水脱硫后硫含量可脱除至 0.005% 以下。脱硫预处理后的低硫铁水, 在氧气转炉炼钢过程中, 由于入炉的废钢、石灰、萤石等原料及铁水预处理渣会带入较多的硫, 使得转炉回硫严重, 出钢时[S]增加至 0.015% 左右, 提高了精炼脱硫的初始硫含量, 加重了精炼工序的负担, 成为生产低硫和超低硫钢的重大障碍。因此选用一种在高的转炉出钢硫含量下仍能快速冶炼超低硫钢的工艺具有重要的现实意义。本文介绍了首钢二炼钢转炉冶炼、LF 精炼过程中硫含量的变化, 分析了在 0.020% 左右的转炉出钢硫水平下, 快速冶炼出 0.002% 超低硫钢的工艺及其影响因素。

1 研究方法

冶炼超低硫钢的研究是在首钢二炼钢进行的。

表 1 NVA32 钢的化学成分/%

Table 1 Chemical compositions of steel NVA32 / %

成分要求	C	Si	Mn	P	S	Al _l
标准	0.12 ~ 0.18	0.20 ~ 0.50	1.30 ~ 1.60	≤ 0.025	≤ 0.020	0.020 ~ 0.500
内控	0.12 ~ 0.15	0.20 ~ 0.50	1.30 ~ 1.45	≤ 0.020	≤ 0.015	0.022 ~ 0.500

冶炼钢种为 NVA32, 表 1 为冶炼钢种的标准和内控成分。

二炼钢采用单吹颗粒镁的铁水预脱硫技术, 能稳定将铁水硫含量从 0.035% 左右脱除至约 0.005%。而在随后 210 t 转炉的冶炼过程中, 由于加入原料及带入铁渣的影响, 转炉冶炼完毕后, 硫含量升高到 0.020% 左右, 硫含量增幅约为 0.015%。表 2 为首钢二炼钢氧气转炉炼钢炉内钢中硫的来源比例, 其所用脱硫处理铁水[S]为 0.004%。

表 2 给出了首钢二炼钢转炉回硫的主要来源。由表 2 可见, 带入转炉 S 来源的比例中, 废钢所占比例为 31%, 其次是萤石为 26%。因此降低废钢比,

表2 首钢二炼钢转炉钢中硫来源比例

Table 2 Ratio of source of sulphur in steel melting by BOF at No2 steelmaking plant, Shougang Corp

炉料	钢水硫来源比例/%
废钢	31
铁水	24
萤石	26
铁渣	10
石灰	9

提高废钢质量以及提高加入萤石的质量,可以降低转炉出钢的终点硫含量,进而减少转炉的回硫。

针对转炉回硫严重和出钢硫含量高的问题,同时满足节奏较快的冶炼生产,特采用转炉出钢脱硫和LF精炼深脱硫相结合的脱硫工艺来生产超低硫钢。生产工艺路线见图1。其中出钢过程加入的二元合成渣CaO-CaF₂约1 000 kg,在LF精炼过程中,进一步加入合成渣800 kg左右,根据脱硫情况可加入石灰和铝钒土;出加热站后向钢液喂入600 m硅钙线。

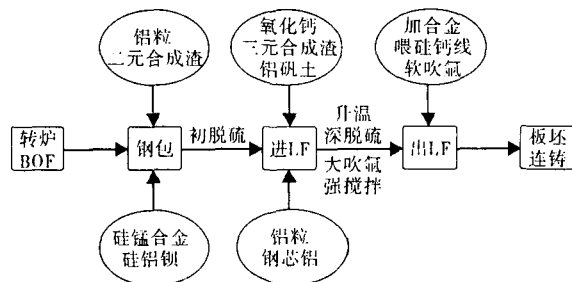


图1 首钢二炼钢 NVA32 钢脱硫工艺流程图

Fig. 1 Schematic of desulphurizing process flow sheet for steel NVA32 at No2 steelmaking plant, Shougang Corp

2 研究结果及分析

2.1 转炉出钢渣洗脱硫

转炉出钢时,不可避免会伴有转炉下渣,转炉炉渣是高氧化性渣,给LF的深脱硫工序增加了负担,因此在出钢过程中,炉渣改质工作十分必要。

210 t转炉出钢前向钢包内投入200 kg铝粒,出钢过程中加入硅铝钡和硅锰合金,并加二元CaO-CaF₂合成渣对钢液初脱硫,出完钢后向钢包渣面投入铝粒30 kg。

在不延长冶炼时间的情况下,各炉次加入二元炉渣改质剂,出钢渣洗的效果如表3所示。

由表3可见,转炉渣中3炉(FeO+MnO)含量均大于20%,通过加入顶渣改质剂和铝块,显著降低了顶渣的氧化性,(FeO+MnO)由平均25.44%降到平均8.54%;碱度R由平均3.65提高到4.75;Al₂O₃含量由平均1.43%增加到16.37%;说明顶渣改质已经取得了一定效果,但改质后顶渣的氧化性还是偏高,需要进一步改进,使得改质后渣中(FeO+MnO)≤2%,甚至≤1%。在出钢渣洗过程中,3炉的脱硫量分别为(%)0.008、0.007、0.007,显著降低了钢包入LF的初始硫含量。

2.2 LF深脱硫

LF深脱硫渣样是人工用一钢棒在钢包炉沾取,钢样是在测温时自动获取。大吹氩过程采用600~900 L/min的吹氩量,软吹时的吹氩量为30~45 L/min,软吹10 min。所取的各个钢、渣样分别用L1、L2、L3、L4表示。

LF精炼过程各炉钢水温度和成分变化以及炉

表3 各炉次改质前后炉渣成分和出钢时钢水中硫含量

Table 3 Ingredient of slag and sulphur content in steel during tapping of each heat before and after modified technology

炉次	阶段	炉渣成分/%				R	(S)/%	[S]/%	脱硫量/%
		CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	(FeO+MnO)				
4A04441	改质前	46.46	11.77	1.28	29.05	3.95	0.08	0.016	0.008
	改质后	48.47	10.47	19.71	9.30	4.63	0.41	0.008	
4C05014	改质前	49.81	13.78	1.38	21.62	3.61	0.11	0.027	0.007
	改质后	52.47	10.45	14.70	5.73	5.02	0.27	0.020	
4A04444	改质前	47.66	13.92	1.63	25.65	3.42	0.10	0.018	0.007
	改质后	49.33	10.70	14.71	10.58	4.61	0.21	0.011	

渣平均成分变化,如表4和图2、表5所示。

由表4可看出,4C05014炉次第1阶段的脱硫速度很快,原因是这2炉在这一阶段的[Al₂O₃]较高,钢液的氧化性较低,有利于脱硫。且在此以后钢中的[Al₂O₃]均保持在0.020%以上,与之平衡的氧活度 $<5 \times 10^{-6}$,给脱硫提供有利的条件。从表4还可看

出,经LF处理后,3炉均将[S]降到0.001%,表明首钢二炼钢LF精炼过程造渣的灵活性和所炼终渣有较大的硫容量。

造渣后各炉炉渣的变化规律基本一致,且终渣成分接近,表明造渣的稳定性较好。各炉炉渣的碱度升高,(FeO+MnO)降低,且迅速实现白渣精炼的

表 4 LF 精炼过程各炉钢水成分变化
Table 4 Change of chemical compositions of each heat molten steel during LF refining

炉号	试样号	时间/ min	温度/ ℃	成分/%			
				S	P	[Al] _s	[Al] _l
4A04441	L1	0	1 550	0.008	0.015	0.019 9	0.032 2
	L2	22	1 570	0.002	0.016	0.015 6	0.018 6
	L3	42	1 574	0.001	0.017	0.027 5	0.030 0
	L4	59	1 560	0.001	0.015	0.034 9	0.035 4
4C05014	L1	0	1 568	0.020	0.016	0.064 2	0.068 3
	L2	21	1 573	0.005	0.017	0.020 9	0.022 4
	L3	37	1 573	0.002	0.017	0.035 2	0.036 5
	L4	54	1 558	0.001	0.019	0.032 9	0.033 9
4A04444	L1	0	1 598	0.011	0.016	0.017 4	0.028 9
	L2	16	1 584	0.006	0.019	0.013 7	0.018 4
	L3	29	1 573	0.003	0.019	0.037 5	0.041 7
	L4	48	1 554	0.001	0.022	0.021 9	0.025 7

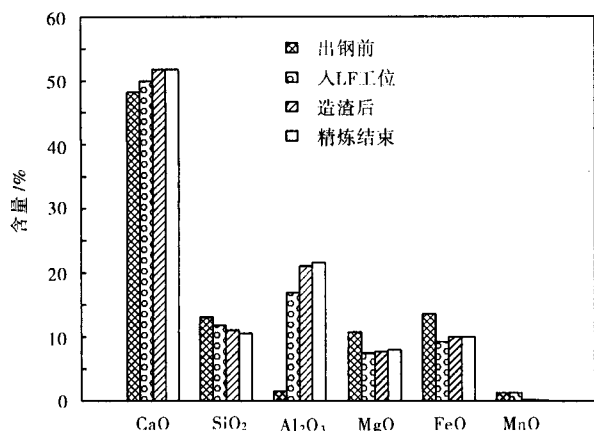


图 2 精炼时炉渣平均成分的变化
Fig. 2 Change of average slag ingredient during refining

表 5 各工序炉渣中的硫含量
Table 5 Sulphur content in slag at each procedure

工序	S/%
出钢前	0.09
入 LF 工位	0.33
造渣后	0.55
精炼结束	0.54

要求。精炼终渣的碱度分别为 5.4、5.02、4.41，均大于 4，碱度较高；LF 精炼过程中，通过向渣面加入铝粒、向钢水加入钢芯铝对炉渣和钢水脱氧，使得精炼终渣的 (FeO + MnO) 含量 (%) 分别为 1.08、0.94、0.73，基本接近白渣精炼，给脱硫创造了一个良好的热力学条件。

考虑渣钢间硫分配比 L_s 与炉渣的 $100(\text{FeO} + \text{MnO})/R$ (碱度) 的关系，其中 $R = \text{CaO}/\text{SiO}_2$ ，结果如图 3。

由图 3 可见， L_s 和渣中的 $100(\text{FeO} + \text{MnO})/R$ 基本成反比例关系。也就是说 L_s 和渣中的

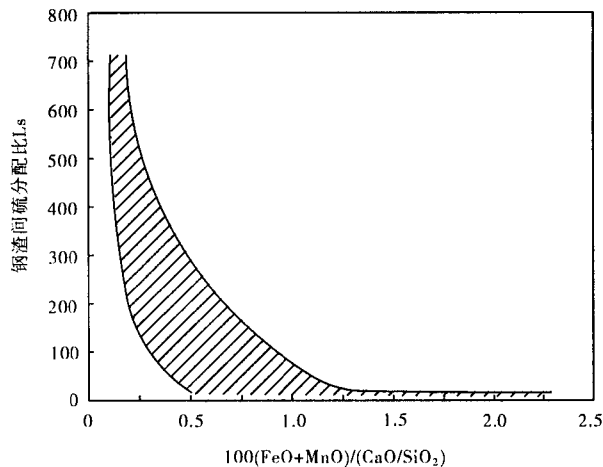


图 3 硫分配比 L_s 和 $100(\text{FeO} + \text{MnO})/(\text{CaO}/\text{SiO}_2)$ 的关系
Fig. 3 Relation between sulphur partition ratio L_s and $100(\text{FeO} + \text{MnO})/(\text{CaO}/\text{SiO}_2)$

(FeO + MnO) 成反比，和渣的碱度 R 成正比。

各炉入 LF 工位和 LF 精炼结束时的炉渣的流动温度均 $\leq 1400^\circ\text{C}$ ，而在 LF 入位、LF 精炼过程、LF 精炼结束时的冶炼温度都在 1530°C 以上，说明在整个精炼过程中的炉渣的熔化状况良好，流动性很好。

3 结论

(1) 在不延长冶炼时间的前提下，出钢过程加二元合成渣的渣洗脱硫率达到 30% 左右，显著降低了 LF 精炼的初始硫含量和顶渣氧化性。如果减少转炉下渣量，可进一步提高脱硫效率。

(2) 首钢二炼钢出钢渣洗过程中，将转炉下渣中 (FeO + MnO) 由平均 25.44% 降到平均 8.54%，炉渣的氧化性明显降低。但应进一步改进，使钢水进 LF 精炼时，渣中 (FeO + MnO) $\leq 2\%$ ，甚至达到 1%。

(3) LF 终渣 R 为 4.5 ~ 5.5， Al_2O_3 为 19% ~ 25%，这种配比的炉渣可将 [S] 脱到 20×10^{-6} ，炉渣的熔点低，流动性好，加快了脱硫速率。

(4) 提高钢包入 LF 的温度，并提高入 LF 后第 1 次加热的热效率，使钢水温度能迅速升至 1570°C 以上，加快化渣速度，缩短化渣时间，是提高 LF 精炼效率的重要方法。

参考文献

1 王新华. 普通热轧钢材的合理洁净度及生产工艺探讨. 河南冶金, 2003, 11(6): 3

郝宁 (1979-), 女, 北京科技大学 2003 届博士生, 从事电弧炉、精炼炉冶炼等工艺研究。

收稿日期: 2006-06-01