

## 高强度管线钢精炼渣系的开发与实践

焦兴利 王 泉

(马鞍山钢铁股份有限公司第四钢轧总厂, 马鞍山 204302)

**摘 要** 根据马钢生产高强度管线钢的需求, 结合  $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  相图  $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$  生成区域, 开发了管线钢用钢包精炼渣系 ( $\% : 55 \sim 60\text{CaO}, 7 \sim 12\text{SiO}_2, 25 \sim 30\text{Al}_2\text{O}_3, 4 \sim 8\text{MgO}$ )。300 t LF 精炼实践表明, 该精炼渣的平均脱硫率为 73.2%, 钢中终点硫含量可控制在 0.002% 以下; 而且该渣系具有较好的吸收夹杂物的能力, 精炼后钢中 Alt-Als 含量较低, 为 0.002% ~ 0.013%。

**关键词** 管线钢 精炼渣 脱硫率 夹杂物

## Development and Practice of Refining Slag Series for High Strength Pipe Line Steels

Jiao Xingli and Wang Quan

(No4 Steelmaking and Rolling General Works, Maanshan Iron & Steel Co Ltd, Maanshan 204302)

**Abstract** According to the requirement of production for high strength pipe line steels at Masteel and combined with the forming region of  $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$  of  $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  phase diagram, the ladle refining slag series ( $\% : 55 \sim 60\text{CaO}, 7 \sim 12\text{SiO}_2, 25 \sim 30\text{Al}_2\text{O}_3, 4 \sim 8\text{MgO}$ ) for pipe line tube has been developed and applied. 300 t LF refining practice shows that with using the refining slag series, the average desulphurization rate is 73.2%, the end sulphur content in steel is controlled less than 0.002%; and the slag series has nice capability to absorb inclusions, the Alt-Als content in steel is lower, i. e. 0.002% ~ 0.013%.

**Material Index** Pipe Line Steel, Refining Slag, Desulphurization Rate, Inclusions

管道运输是一种规模大而且经济有效的石油、天然气的输送方式, 管线钢主要用于国家重点工程中的石油、天然气的运输管道, 对材料低磷、低硫、抗氢致裂纹、抗低温冲击等性能都有较高要求, 并要求其综合性能好, 因此对冶炼钢水洁净度控制要求很高<sup>[1]</sup>。

### 1 管线钢 LF 精炼渣系的选择

LF 常用的精炼渣有  $\text{CaO}-\text{CaF}_2$ 、 $\text{CaO}-\text{SiO}_2$ 、 $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$  等渣系<sup>[2,3]</sup>。由于  $\text{CaO}-\text{SiO}_2$  渣系脱硫能力较弱, 并且低碳含铝钢中酸溶铝较高, 对渣中 ( $\text{SiO}_2$ ) 有还原作用, 因此在低碳含铝钢中难于采用  $\text{CaO}-\text{SiO}_2$  渣系。

$\text{CaO}-\text{CaF}_2$  渣系具有很强的脱硫能力, 但是该渣系含有较高的  $\text{CaF}_2$ , 一方面对包衬的侵蚀较快, 使钢包使用寿命缩短; 另一方面冶金过程挥发出的  $\text{F}_2$  会危害操作工人的健康, 对大气造成污染<sup>[3]</sup>。

由于大多数钢采用铝脱氧, 铝脱氧生成的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  较多, 这些产物在精

炼渣中含量可达到 10% 以上, 因此, 目前精炼渣更多地倾向于采用  $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$  渣系。为了使精炼渣具有较好的脱硫效果和有利于对上浮  $\text{Al}_2\text{O}_3$  等脱氧产物的同化和吸收, 常将精炼终渣成分选定在  $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  相图的  $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$  生成区域, 在该区域 (图 1<sup>[4]</sup>),  $\text{Al}_2\text{O}_3$  含量为 30% 左右或  $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 1.8$  左右时, 存在  $L_s$  较高的区域, 并且在该

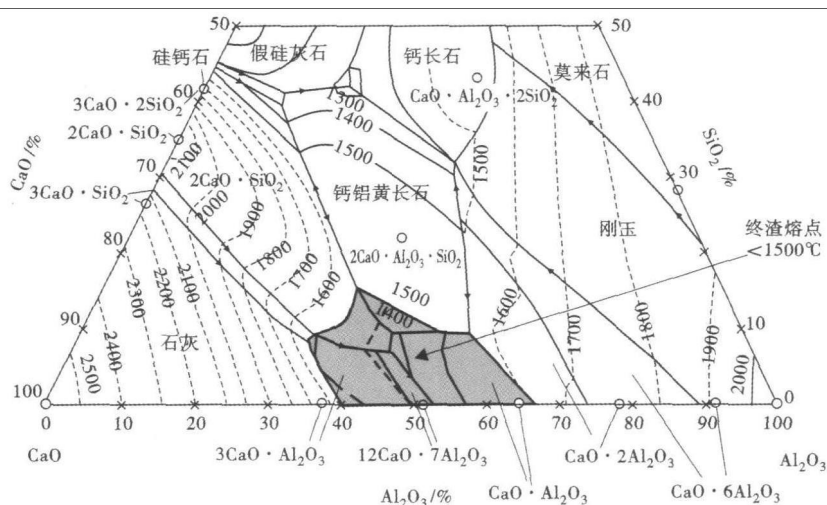


图 1  $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  相图 Fig. 1 Phase diagram of  $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$

区域精炼渣熔点较低,有利于与夹杂的结合,更重要的是在这种渣系条件下,由  $\text{SiO}_2$  引起的钢水中的铝- $[\text{Al}]$  的再氧化趋势能得到抑制。为了减小精炼渣对钢包渣线耐火材料的侵蚀,渣中添加 4% ~ 8%  $\text{MgO}$ 。所以,精炼终渣的设计成分(%)为:  $\text{CaO} = 55 \sim 60$ 、 $\text{SiO}_2 = 7 \sim 12$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3 = 25 \sim 30$ 、 $\text{MgO} = 4 \sim 8$ 。

## 2 LF 精炼渣生产管线钢实践

马钢四钢轧厂转炉公称容量为 300 t,其生产油气输送用管线钢的工艺流程为:KR 法铁水预处理脱硫→转炉冶炼→合金微调站→LF 精炼→连铸。

铁水预处理前后都进行拔渣处理,铁水脱硫后,要求  $[\text{S}] \leq 0.002\%$ ,目标值 0.001%;转炉终点  $[\text{P}]$  和  $[\text{S}]$  控制小于 0.006%,出钢过程进行预脱氧和合金化,出钢采用气动挡渣,下渣量  $\leq 3 \text{ kg/t}$ ;在合金微调站主要对 Mn 含量、Als 和碳含量进行调整。

渣料主要在出钢过程加入,主要用石灰和铝矾土成渣,在控制总渣量的情况下,一般根据转炉终点活度氧的含量和  $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 1.8$  的比例相应的加入石灰和铝矾土,对应关系如图 2 所示。

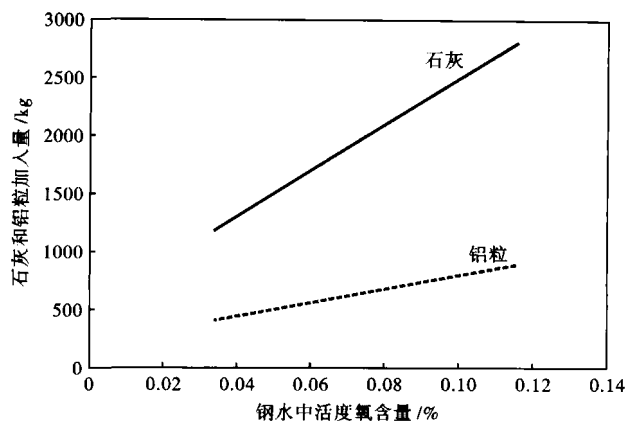


图 2 转炉出钢过程石灰、铝粒加入量与钢水活度氧关系图  
Fig. 2 Relation between adding lime and aluminium amount and active oxygen during converter tapping

钢包到达 LF 工位进行升温后,根据渣子稀粘和渣样结果,适当加入石灰或铝矾土。升温结束造好白渣后,进行合金微调,再进行喂线和弱搅拌。

## 3 实验结果及分析

通过对管线钢生产 LF 精炼渣成分进行了跟踪分析,其中共采集了 15 炉数据。表 1 给出了终点渣

表 1 精炼渣终点成分和 LF 精炼过程  $[\text{S}]$  的变化  
Table 1 End ingredient of refining slag and change of  $[\text{S}]$  during LF refining

试验炉号	精炼渣终点成分/%									精炼过程 $[\text{S}]$ / %			脱硫率/%
	$\text{SiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{MgO}$	$\text{MnO}$	S	$\text{TiO}_2$	TFe	CaO	$\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$	进站	微调后	终点	
1	10.30	31.25	5.44	0.08	0.28	0.82	0.50	59.23	1.90	0.006	0.002 6	0.001 3	78.3
2	10.55	29.56	5.67	0.13	0.18	0.66	0.61	55.32	1.87	0.004 3	0.002	0.001 6	62.8
3	10.48	30.22	6.01	0.08	0.19	0.78	0.60	56.69	1.88	0.003 6	0.001 1	0.000 6	83.3
4	11.62	29.14	5.63	0.25	0.16	0.80	0.75	55.18	1.89	0.004 2	0.002 4	0.001 4	66.7
5	11.32	29.54	5.45	0.13	0.20	0.63	0.65	53.35	1.81	0.004 1	0.001 9	0.001 6	61.0
6	11.51	29.65	5.55	0.21	0.30	0.78	1.19	52.01	1.75	0.006	0.002 2	0.000 7	88.3
7	8.21	31.25	5.13	0.17	0.21	0.61	0.74	55.62	1.78	0.003 4	0.002	0.001 2	64.7
8	10.73	32.54	5.45	0.07	0.28	0.69	0.56	60.52	1.86	0.005 9	0.002 9	0.001	83.1
9	12.41	33.15	5.77	0.18	0.27	0.48	0.74	60.00	1.81	0.005 5	0.002 8	0.001 2	78.2
10	10.66	29.32	5.35	0.73	0.22	0.61	1.18	52.36	1.79	0.004 8	0.002 6	0.001 4	70.8
11	10.77	32.67	5.23	0.16	0.27	0.83	0.79	61.34	1.88	0.005 3	0.002 3	0.001 1	79.2
12	12.09	33.54	5.69	0.17	0.27	0.26	0.74	58.70	1.75	0.005 8	0.002 4	0.001 2	79.3
13	10.31	31.87	5.31	0.36	0.27	0.60	0.88	59.60	1.87	0.005	0.002	0.001 2	76.0
14	6.95	30.26	4.88	0.30	0.24	0.57	0.79	56.32	1.86	0.005	0.000 7	0.000 4	92.0
15	9.52	30.98	5.34	0.19	0.20	0.90	0.76	56.05	1.81	0.004 3	0.000 6	0.000 8	81.4

成分。

终渣主要成分范围(%)为: 6.95 ~ 12.41  $\text{SiO}_2$ 、27.63 ~ 33.54  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、4.88 ~ 6.08  $\text{MgO}$ 、0.08 ~ 0.73  $\text{MnO}$ 、0.16 ~ 0.296  $\text{S}$ 、0.26 ~ 0.9  $\text{TiO}_2$ 、0.50 ~ 1.19  $\text{TFe}$ 、0 ~ 0.01  $\text{P}_2\text{O}_5$ 、 $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  为 1.75 ~ 1.90, 可以看到该渣基本处于设计范围。

### 3.1 精炼渣对脱硫的影响

从精炼过程看,成渣速度快,化渣情况良好,能够迅速形成白渣,表 1 给出了部分实验炉次精炼过

程硫含量变化情况,最低硫含量达 0.004%,脱硫率最高为 92.0%,说明所设计的精炼渣有较强的脱硫能力。

由表 1 可以看出,LF 进站钢水  $[\text{S}]$  平均含量为 0.004 7%,微合金化后降为 0.002%,LF 出站钢水  $[\text{S}]$  平均含量为 0.001 1%,最高仅为 0.001 6%,最低达 0.000 4%,平均脱硫率为 73.2%,达到钢种对硫含量控制的要求。

从进站到成分初调过程脱硫量占全过程的一半,成分微调后又脱了50%的硫,脱硫量与时间成正比,说明硫在钢中的扩散成为限制环节,精炼过程为了加快脱硫应加强搅拌。

### 3.2 精炼渣硫容量研究

硫容量是表征渣脱硫能力的一个重要参数,硫容量用  $C_s$  表示,其定义如下<sup>[5,6]</sup>:

$$C_s = k_s / C'_s$$

式中: $C_s$ - 硫容量;

$$k_s = \frac{[a_o]}{[a_s]} \left( \frac{P_{S_2}}{P_{O_2}} \right)^{1/2}, C'_s = (\%S) \left( \frac{a_{[O]}}{a_{[S]}} \right)$$

实验炉次终点温度和氧活度见表2。

表2 实验炉次终点温度和氧活度

Table 2 End temperature and active oxygen of test heats

试验炉号	终点温度/°C	终点 $a_{[O]}$
1	1 599	6.1
2	1 597	4.7
3	1 603	3.0
4	1 597	5.3
5	1 605	1.7
6	1 622	2.6
7	1 610	3.1
8	1 603	1.9
9	1 606	2.3
10	1 597	3.7
11	1 604	3.1
12	1 603	2.7
13	1 600	4.3
14	1 623	2.0
15	1 608	2.0

结合表1、表2数据,先用瓦格纳法计算  $a_{[S]}$ ,计算 LF 精炼渣系硫容量,见表3。

由表3可见,钢中硫活度系数在0.93~0.94,钢中硫已经接近稀溶液范围,  $\lg C_s$  在-4.52~-3.72,所设计精炼渣系具有合适硫的容量。

### 3.3 试验精炼渣对夹杂物的影响

试验过程中测量了钢中的全铝含量-[Al]和酸溶铝-[Als]含量(表3)。全铝和酸溶铝之间差值表示了钢中含  $Al_2O_3$  夹杂物数量,其范围在0.0019%~0.013%,处于较低水平,说明该 LF 精炼渣系吸收夹杂物性能较好,由图1可以看出,该渣系所平衡的夹杂物熔点较低,有利于夹杂物的上浮排除,降低夹杂物含量。

表3 试验精炼渣硫容量和钢中 Alt、Als 含量

Table 3 Capacity of sulphur of test refining slag and Alt, Als content in steel

试验炉号	精炼渣硫容量/%			钢中铝含量/%		
	$f_{[S]}$	$a_{[S]}$	$\lg C_s$	Alt	Als	Alt - Als
1	0.94	0.001 2	-3.72	0.033	0.027	0.006
2	0.94	0.001 5	-4.11	0.040	0.037	0.003
3	0.93	0.000 6	-3.87	0.030	0.022	0.008
4	0.94	0.001 3	-4.06	0.036	0.025	0.011
5	0.94	0.001 5	-4.52	0.042	0.029	0.013
6	0.94	0.000 7	-3.81	0.029	0.026	0.003
7	0.93	0.001 1	-4.11	0.052	0.046	0.006
8	0.93	0.000 9	-4.12	0.032	0.023	0.009
9	0.93	0.001 1	-4.13	0.032	0.025	0.007
10	0.93	0.001 3	-4.09	0.035	0.031	0.004
11	0.93	0.001 0	-3.96	0.030	0.025	0.005
12	0.94	0.001 9	-4.30	0.043	0.041	0.002
13	0.93	0.001 1	-3.86	0.037	0.032	0.005
14	0.93	0.000 4	-3.77	0.039	0.037	0.002
15	0.93	0.000 7	-4.16	0.036	0.034	0.002

## 4 结论

(1)根据相图设计 LF 精炼渣成分(%)为:55~60CaO、7~12SiO<sub>2</sub>、25~30Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、4~8MgO。

(2)所设计 LF 精炼渣脱硫率在61.0%~92.0%,终点硫含量在0.0004%~0.002%,取得了较好的脱硫效果。

(3)LF 精炼渣硫容量在  $10^{-4.52}$  ~  $10^{-3.72}$ ,能够满足该钢种对深脱硫的要求。

(4)LF 精炼渣精炼终点全铝与酸溶铝含量差在0.0019%~0.013%,处于较低水平,该精炼渣具有强的吸收夹杂能力,并与之平衡的夹杂物熔点低,有利于夹杂物的上浮排除。

### 参考文献

- 施雄樑,张建平,钱海帆,等. 马钢2250热连轧生产厚壁X80管线钢. 钢铁,2008,43(8):61
- 吕同军,倪友来,张雪松. 50 t钢包炉(LF)用精炼渣的研制. 特殊钢,2002,23(5):41
- 徐国华. 高效预熔精炼渣的冶金效果试验. 炼钢,2002,18(1):55
- 李素芹,李士琦,朱 荣. 极低硫钢精炼渣系硫容量热平衡试验研究. 包头钢铁学院学报,2002,21(3):223
- Wang Chengli, Lu Qing, Zhang Shuhui, et al. Study on Sulphide Capacity of CaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO-FeO Slags. Journal of University of Science and Technology, Beijing, 2006,13(3):213
- 战东平,姜周华. CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaF<sub>2</sub>-MgO-SiO<sub>2</sub> 五元预熔渣系钢水深脱硫实验研究. 炼钢,2002,18(6):33

焦兴利(1970-),男,博士生,高级工程师,炼钢工艺研究。

收稿日期:2009-11-13