

· 试验研究 ·

低碳低硅铝镇静钢 LF 顶渣硫分配比预报模型

孙彦辉 钱宇婧 李啸磊 蔡开科
(北京科技大学冶金与生态工程学院,北京 100083)

摘要 根据钢厂 100 t BOF-吹氩-LF-RH-Ca 处理流程生产优质深冲 (DDQ) 级深冲热轧带钢 SPHE (% : $\leq 0.07C, \leq 0.03Si, 0.20 \sim 0.30Mn, \leq 0.020P, \leq 0.010S, 0.02 \sim 0.06Als$) 时 Ca 处理过程 S 含量过高的情况,通过 KTH 硫容量模型,分析了 CaO/SiO₂、Al₂O₃ 和 MgO 对精炼渣硫分配比 L_s 的影响,建立了 CaO-MgO-SiO₂-Al₂O₃ 四元渣系脱硫模型,优化 LF 脱硫的精炼渣成分。结果表明,使用优化后的精炼渣 (% : 50CaO、6MgO、 $\leq 5SiO_2$ 、30 ~ 35Al₂O₃),LF 精炼钢水的脱硫率 $\geq 80\%$ 。模型预测值与实测值误差为 $\pm 5\%$ 的占 80%。

关键词 LF 精炼渣 预报模型 硫分配比

A Prediction Model for Sulfur Partition Ratio of LF Slag for Low-Carbon Low-Silicon Al-Killed Steel Refining

Sun Yanhui, Qian Yujing, Li Xiaolei and Cai Kaike
(School of Metallurgical and Ecological Engineering, University of Science and Technology, Beijing 100083)

Abstract According to the situation of over-high S content in deep drawing hot rolled DDQ class SPHE strip steel (% : $\leq 0.07C, \leq 0.03Si, 0.20 \sim 0.30Mn, \leq 0.020P, \leq 0.010S, 0.02 \sim 0.06Als$) produced by 100 t BOF-argon stirring-LF-RH-Ca treatment flow sheet, the effect of CaO/SiO₂, Al₂O₃ and MgO on refining slag sulfur partition ratio L_s is analyzed by KTH sulfur capacity model and the desulphurization model of CaO-MgO-SiO₂-Al₂O₃ quaternary slag series is established to optimize the ingredient of LF refining slag for desulphurization. Results show that after using optimizing refining slag (% : 50CaO, 6MgO, $\leq 5SiO_2$, 30 ~ 35Al₂O₃), the desulphurization ratio of LF refining liquid steel is $\geq 80\%$, the $\pm 5\%$ error between prediction value by model and measured value makes up $\geq 80\%$ of total prediction value.

Material Index LF, Refining Slag, Prediction Model, Sulfur Partition Ratio

SPHE (Steel plate hot drawn extra) 属于 DDQ (Deeply drawing quality) 级深冲热轧带钢,其力学性能及深冲性能优良,广泛应用于汽车、家电等行业。

SPHE 钢常用 CSP (Compact Strip Production) 薄板连铸连轧工艺生产,相比其他连铸工艺,CSP 要求钢液中硫含量更低^[1]。因为在生产低碳低硅铝镇静钢时,硫含量过高影响 Ca 处理效果,生成 (CaS) 夹杂物并妨碍低熔点钙铝酸盐复合夹杂物的生成,形成水口堵塞,影响连浇炉数。

对 LF 顶渣脱硫模型的研究方法有:

(1) 根据光学碱度模型, KTH 硫容量模型等经验或半经验模型计算出精炼渣的硫容量或硫分配比。这种研究方法以实验室数据为基础,适用性较广,但模型本身实验条件与现场条件相差较远,使得模型只能达到预测趋势的目的,很难做到精确计算出生产中精炼渣的硫容量或硫分配;

(2) 通过神经网络的预测精炼渣硫容量或硫分配比及 LF 精炼终点钢液中硫含量方法。该方法针对不同现场条件,采用不同算法,如 BP 神经网络或模糊神经网络方法,预测出冶炼终点硫含量或精炼

渣硫容量等, BP 算法为最常用的算法^[2,3]。但这种研究方法需要大量的实验或生产数据作为基础,并且适用范围仅局限于个别钢厂或实验。

本文为第 1 种模型研究的延伸,针对低碳低硅铝镇静钢,通过 KTH 硫容量模型建立 CaO-MgO-SiO₂-Al₂O₃ 四元渣系脱硫模型,分析了渣中各个组元对硫分配比的影响。在现场进行生产试验后,通过 Matlab 工程软件对 KTH 模型计算结果进行修正,与生产试验结果结合进行回归分析后得出适合该钢厂的硫分配比预测模型。

1 理论背景

1.1 硫容量

模型认为表征炉渣脱硫能力的硫容量 C_s 表达式为^[4-6]: $C_s = \exp\left(-\frac{\Delta G^\ominus}{RT}\right) \cdot \left(\frac{a_{O_2}}{f_{S_2}}\right)$ (1)

式中: R - 气体常数/(J · mol⁻¹); T - 开尔文温度/K。 ΔG^\ominus 表达式为:

$$\Delta G^\ominus = 118\,535 - 58.815\,7\,T \quad \text{J/mol} \quad (2)$$

$$(1) \text{ 式中 } \frac{a_{O_2}}{f_{S^2}} = \exp\left(-\frac{\xi}{RT}\right) \quad (3)$$

(3) 式中 ξ 为多元系中脱硫时组元相互作用系数, 是由实验得出的温度与渣系组成的函数, 任意一个复杂氧化物体系的相互作用系数的表达式为:

$$\xi = \sum X_i \xi_i + \xi_{\text{mix}} \quad (4)$$

其中, 下标 i 代表渣中的组元 i , X_i 是多渣系中组元 i 的摩尔分数, ξ_i 是不考虑其他组元时, 组元 i 与温度之间的线性关系; ξ_{mix} 表示不同组元之间的相互作用关系。四元系 CaO-MgO-SiO₂-Al₂O₃ 的 ξ 可表示为:

$$\begin{aligned} \xi = & X_{\text{Al}_2\text{O}_3} \xi_{\text{Al}_2\text{O}_3} + X_{\text{CaO}} \xi_{\text{CaO}} + X_{\text{MgO}} \xi_{\text{MgO}} + X_{\text{SiO}_2} \xi_{\text{SiO}_2} + \\ & \xi_{\text{int. eraction}}^{\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaO}} + \xi_{\text{int. eraction}}^{\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2} + \xi_{\text{int. eraction}}^{\text{CaO} - \text{SiO}_2} + \xi_{\text{int. eraction}}^{\text{MgO} - \text{SiO}_2} + \\ & \xi_{\text{int. eraction}}^{\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaO} - \text{MgO}} + \xi_{\text{int. eraction}}^{\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaO} - \text{SiO}_2} + \xi_{\text{int. eraction}}^{\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{MgO} - \text{SiO}_2} + \\ & \xi_{\text{int. eraction}}^{\text{CaO} - \text{MgO} - \text{SiO}_2} \end{aligned} \quad (5)$$

由式(1)~(5)即可求出四元渣系的硫容量。

1.2 硫分配比

硫分配比有两种计算方法, 一种根据其定义, 即炉渣中硫含量与钢液中硫含量比值^[7]: $L_s = \frac{(S)}{[S]}$ (6)

式中: (S)- 炉渣中硫含量; [S]- 钢液中硫含量。

在根据生产数据计算时, 选择式(6)计算。

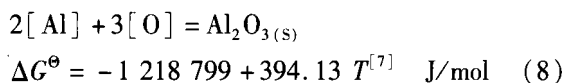
另一种为根据实验得出的硫分配比与硫容量关系的经验公式, 不同的理论研究者得到了不同的经验公式, 本模型计算中选择式(7):

$$\lg L_s = -935/T + 1.375 + \lg C_s + \lg f_{[S]} - \lg a_{[O]} \quad (7)$$

式中: C_s 根据式(1)~(5)计算得出, $f_{[S]}$ 为钢液中 [S] 元素的活度系数, 可通过 Wagner 等式计算出, 难点是 $a_{[O]}$ 的计算。

1.3 氧活度

对于低碳低硅铝镇静钢, 控制钢液中 [O] 活度的主要为 [Al]。钢液中存在铝氧平衡:



由式(8)可得出氧活度表示为:

$$\lg a_{[O]} = \frac{1}{3} \left(\lg a_{\text{Al}_2\text{O}_3} - 2 \lg f_{[\text{Al}]} - 2 \lg [\text{Al}] + \frac{\Delta G^\ominus}{2.303RT} \right) \quad (9)$$

式(9)中 $a_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ 为精炼渣中 Al₂O₃ 活度, 可通过 KTH 活度模型求出的。由此即可得出钢液中氧活

度与渣钢间的硫分配比。

2 KTH 模型计算精炼渣成分对硫分配比影响

2.1 CaO/SiO₂

与其他钢种不同, 在生产低碳低硅铝镇静钢过程中, 为防止钢液回硅, 要求精炼渣中 SiO₂ 含量 ≤ 5%^[1], CaO/SiO₂ 比值相对较大。图 1(a) 为 CaO-MgO-SiO₂-Al₂O₃ 四元系中 CaO/SiO₂ 对 L_s 的影响。从图 1(a) 中可以看出, 随着温度的升高, L_s 减小。1 873 K 下, CaO/SiO₂ 比小于 20 时, 随着比值的增大, 顶渣的脱硫能力增加很快。大于 20 后, L_s 的增加趋于缓慢。这是因为, 炉渣中 CaO 是主要的脱硫组元, 随着渣中 CaO 含量的增加, 炉渣的脱硫能力增加, 但是过高的 CaO 会造成炉渣的粘度过高, 恶化了脱硫动力学条件。从图 1(a) 中可以看出, 当 CaO/SiO₂ 比为 15~20 时, 硫分配比 L_s 可保证在 350~450。若 SiO₂ 含量为 3%, 则 CaO 含量为 45%~60%。

2.2 Al₂O₃ 含量

图 1(b) 为 L_s 与渣中 Al₂O₃ 含量之间的关系。从图 1(b) 中可以看出, 随着 Al₂O₃ 的增加, L_s 不断减小。在 Al₂O₃ 含量大于 30% 后, L_s 变化平缓。就脱硫热力学而言, Al₂O₃ 的增加会降低炉渣的脱硫能力, 因为模型计算时将 Al₂O₃ 认为酸性氧化物, 降低精炼渣中 CaO 的可作用浓度, 减小了炉渣的脱硫能力。另一方面, Al₂O₃ 具有改善精炼渣流动性的能力, 可优化脱硫动力学, 生产中需加入一定的 Al₂O₃ 以改善炉渣性能。从图 1(b) 中可以看出, CaO-MgO-SiO₂-Al₂O₃ 四元系在 1 873 K 下, Al₂O₃ < 30% 可保证硫分配比大于 800, Al₂O₃ ≤ 35% 即可保证硫分配比在 400 以上。

2.3 MgO 含量

图 1(c) 为 MgO 对硫分配比的影响。从图 1(c) 中可以看出, 随着 MgO 含量的增加, 硫分配比减小。低碳铝镇静钢精炼过程中, 为防止炉渣对耐火材料的侵蚀, 常加入 6%~10% 的 MgO^[1]。此范围内的硫分配比为 500~350。根据脱硫原理, MgO 与 CaO 相同, 均为碱性氧化物, 可与钢液中的硫发生反应, 产生脱硫作用; 但 1 873 K 下, MgO 含量的增加, 相同区域内的硫分配比减小且六元系液相区域减小。这是因为 MgO 含量的增加, CaO 饱和和溶解度降低, 降低了 CaO 脱硫能力, 影响了炉渣的熔点^[8]。因此, 六元系中在保证炉渣不侵蚀耐火材料的前提下, 降低 MgO 含量有利于硫分配的增大, 此处取 6%。

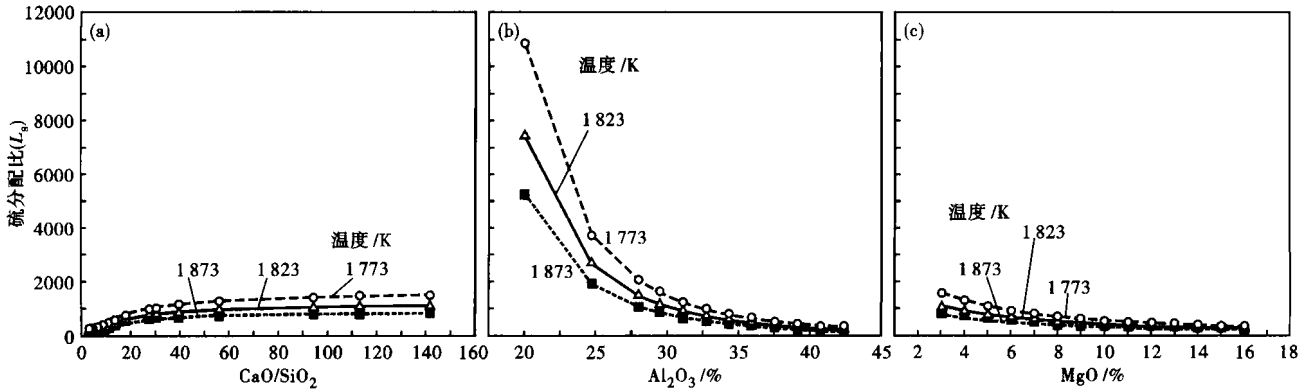


图1 CaO/SiO_2 (a), Al_2O_3 (b) 和 MgO (c) 对精炼渣硫分配比 (L_s) 的影响

Fig. 1 Effect of CaO/SiO_2 (a), Al_2O_3 (b) and MgO (c) on sulfur partition ratio L_s of refining slag

3 生产试验及结果分析

根据渣中各个组元对精炼渣 L_s 的影响, 进行配渣与生产试验。生产试验流程为: BOF (100 t) → Ar 站 → LF (100 t) → RH (100 t) → Ca 处理 → CSP。共进行 5 炉试验, 每炉钢生产过程中在线检测并记录初始与终点钢水样, 取吹氩站、LF 进站及 LF 出站渣样进行化学分析。生产过程中, 目标钢种的标准成分及该钢厂控制目标如表 1 所示。

图 2 为根据 KTH 模型计算出的等硫分配比图及改进前后精炼渣成分对比。相图根据 FactSage 软件绘制出, 图 2 中阴影区即为精炼渣成分范围。由

表 1 CSP 线生产 SPHE 钢的成分要求 / %

Table 1 Requirement of chemical composition for SPHE steel produced by CSP line / %

项目	C	Si	Mn	P	S	Als
标准	≤0.07	≤0.03	0.20 ~ 0.30	≤0.020	≤0.010	0.02 ~ 0.06
控制目标	≤0.003 5	≤0.010	0.20	≤0.015	≤0.009	0.040

于显示的区域为 (CaO)、(Al_2O_3)、(SiO_2) 三者之和为百分之百, 因此图 2 中所显示的范围大于实际的精炼渣范围。因此, 实际生产中, 精炼渣改进前成分为 (%): 40 ~ 50CaO、10MgO、≤5SiO₂、35 ~ 40Al₂O₃。硫分配比为 50 ~ 100。改进后 1873 K 下液相区范围增大, 炉渣范围为 (%): 50 ~ 60CaO、6MgO、≤5SiO₂、30 ~ 35Al₂O₃。硫分配比在 300 ~ 500, 改进后 LF 精炼阶段脱硫率达到 80% 以上。

4 硫分配比模型建立及应用

4.1 KTH 模型计算值与生产值对比

图 3(a) 为根据 KTH 硫容量模型计算出的硫分配比与生产试验得出的硫分配比的对比图。从图 3(a) 中可以看出, KTH 模型计算值与试验值总体趋势一样, 但结果偏大。LF 出站渣样除第 1 炉试验值与计算值误差不大, 剩余 4 炉的 LF 出站渣样计算值与试验值差距较大。通过分析渣样成分后发现, 误差与精炼渣中曼内斯曼指数 M 值有较大关系, 因此该模型在应用到实际生产中时, 通过曼内斯曼指数

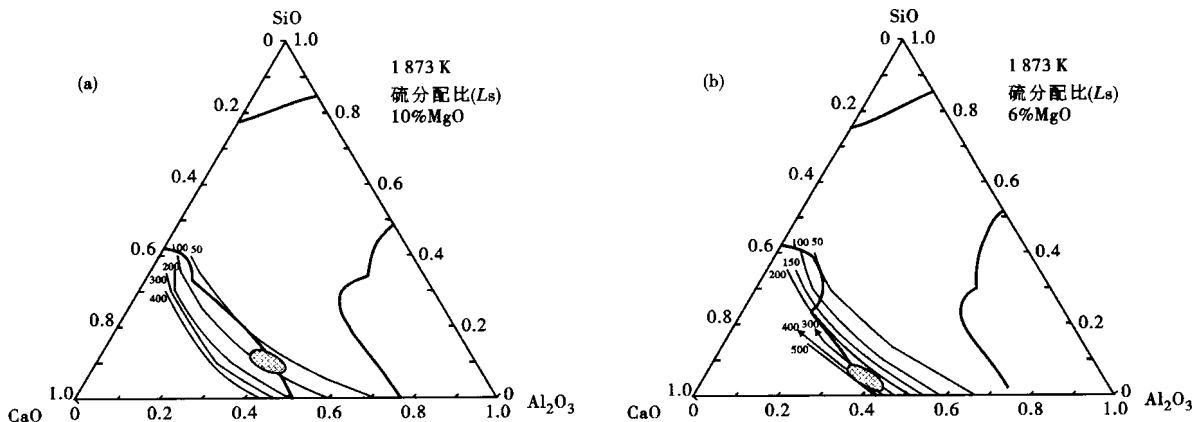


图 2 改进前 (a) 和改进后 (b) 精炼渣成分

Fig. 2 Ingredient range of refining slag before optimization (a) and after optimization (b)

对 KTH 模型计算出的硫分配比进行修正。

4.2 硫分配比预测模型建立

由于 KTH 模型计算值与实际硫分配仍有较大差距,为将 KTH 计算值运用到生产实践中并达到预测精炼渣脱硫能力的目的,需对 KTH 模型计算值进行修正。计算时,分析了各个组元、CaO/SiO₂、CaO/Al₂O₃、曼内斯曼指数对计算硫分配比与生产硫分配比差值的影响后发现,曼内斯曼指数对此误差有较大影响。因此将 KTH 计算得出的硫分配 L_s' 与曼内斯曼指数作为

两个自变量因素,以生产试验值为目标,对硫分配比进行二元三次回归分析,通过 Matlab^[9] 工程软件得出预测硫分配比和 KTH 模型计算值与曼内斯曼指数的回归方程式(8),并依照此回归方程画出预测值与试验值对比图(图 3b)。

$$L_s = 358.18 + 17\,622.97M^3 - 163.98M^2 \cdot L_s' - 0.012\,62M \cdot L_s'^2 - 11\,513.6M^2 + 0.017\,936L_s'^2 + 124.033\,8M \cdot L_s' + 843.758\,4M - 24.024\,1L_s' \quad (10)$$

式中: L_s- 预测硫容量; M- 曼内斯曼指数, $M = [(CaO) \cdot (SiO_2)] / (Al_2O_3)$; L_s'- KTH 模型计算出的理论硫分配比。

从图 3(b)中可以看出,式(8)的预测值与试验值吻合度很高。预测值与试验值绝对误差范围在 ± 5% 的占 80%,说明该模型是可信的。分析式(8)后发现,0.15 < M < 0.55 范围内,预测硫容量与试验硫容量吻合的很好。M > 0.55,预测值偏离试验值。根据该范围内的 M 值进行计算,当 SiO₂ ≤ 5%、Al₂O₃ ≤ 35% 时,CaO 为 21% ~ 96.25%。该渣系范围涵盖了生产中可能出现的精炼渣范围,因此可以准确的应用于实际生产中。

5 结论

(1) 根据理论计算,LF 精炼脱硫过程中,硫分配比 L_s 随着温度的降低而增大,CaO/SiO₂ 为 15 ~ 20, ≤ 35% Al₂O₃, 6% MgO 能达到较好的脱硫效果。

(2) 优化后精炼渣成分为(%): 50 ~ 60CaO、6MgO、≤ 5SiO₂、30 ~ 35Al₂O₃,改进后 LF 精炼阶段

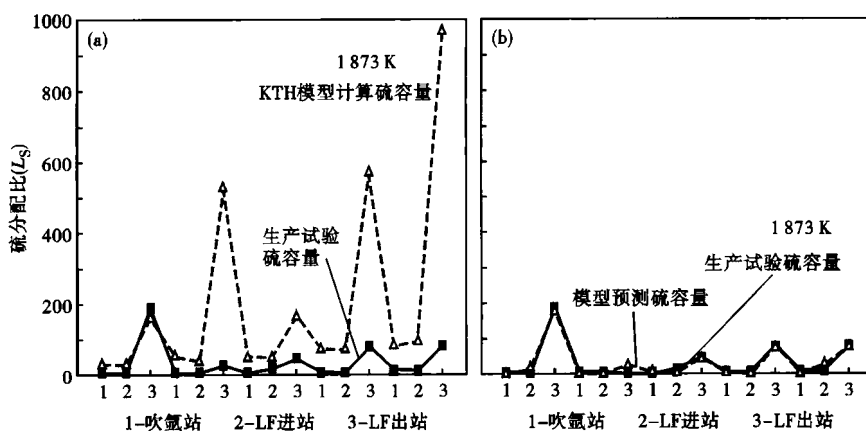


图 3 (a) KTH 模型计算 L_s 与生产试验 L_s 对比; (b) 预测模型 L_s 与生产试验 L_s 对比
Fig. 3 (a) Contrast between KTH model calculated L_s value and commercial test L_s value; (b) contrast between established model predicting L_s Value and commercial test L_s value

脱硫率可达到 80% 以上。

(3) 通过 KTH 硫容量计算模型及生产试验得出的适合该流程的硫分配预测公式为:

$$L_s = 358.18 + 17\,622.97M^3 - 163.98M^2 \cdot L_s' - 0.012\,62M \cdot L_s'^2 - 11\,513.6M^2 + 0.017\,936L_s'^2 + 124.033\,8M \cdot L_s' + 843.758\,4M - 24.024\,1L_s'$$

预测值与试验值绝对误差范围在 ± 5% 的占 80%。

参考文献

- 1 蔡开科. 连铸坯质量控制. 北京: 冶金工业出版社, 2010
- 2 张慧书, 战东平, 姜周华. 改进 BP 网络在铁水预脱磷终点硫含量预报中的应用. 东北大学学报(自然科学版), 2007, 28(8): 1140
- 3 Bora Derin, Masanori Suzuki, Toshihiro Tanaka. Sulphide Capacity Prediction of Molten Slag by Using a Neural Network Approach. ISIJ International, 2010, 50(8): 1059
- 4 Du Sichen, Roger Nilsson, Seshadri Seetharaman. A Mathematical Model for Estimation of Sulphide Capacities of Multi-component Slags. Steel Research, 1995, 66(11): 458
- 5 Nzotta M M, Du Sichen, Seetharaman S. Sulphid Capacities in Some Multi Component Slag Systems. ISIJ International, 1998, 38(11): 1170
- 6 Nzotta M M, Du Sichen, Seetharaman S. Study of the Sulfide Capacities of Iron-Oxid Containing Slags. Metallurgical and Materials Transactions, 1990, 30B(10): 909
- 7 黄希祜. 钢铁冶金学. 北京: 冶金工业出版社, 2005
- 8 郝宁, 王新华, 刘金刚, 等. MgO 含量对 CaO-Al₂O₃-SiO₂-MgO 精炼渣脱硫能力的影响. 炼钢, 2009, 25(4): 16
- 9 张志涌. 精通 MATLAB6. 5 版. 北京: 北京航空航天大学出版社, 2003

孙彦辉(1971-), 男, 博士, 1994 年北京科技大学毕业, 炼钢及连铸新工艺研究。

收稿日期: 2010-11-12