

110 t EBT EAF-LF-RH-CC 工艺生产无缝管钢 12MnV 的脱硫分析

王敬慧¹ 李京社¹ 姜桂莲² 孙海波¹ 郑全振³

(1 北京科技大学冶金生态学院, 北京 100083; 2 天津钢管公司, 天津 300301; 3 新兴铸管股份有限公司, 邯郸 056300)

摘要 通过 LF 加石灰, 控制 LF 末期铝含量, RH 过程喷 80CaO-20CaF₂ 粉, RH 终点喂铝线, RH 结束后喂硅钙线等操作生产 ≤0.003% S 的 12MnV 钢。根据脱硫数据表明, 在 110 t EAF-LF-RH-CC 流程中 LF 平均脱硫率达 88%, RH 平均脱硫率不足 30%; 铝脱氧钢的冶炼过程中, 在不喂铝丝的情况下, 随 S 含量降低, 钢中 Al 含量降低; 在 RH 前钢中应有足够的 Al 脱除钢中的氧, 以利于 RH 脱硫。

关键词 110 t EBT EAF-LF-RH-CC 12MnV 钢 脱硫 分析

An Analysis on Desulphurizing Efficiency during 110 t EBT EAF-LF-RH-CC Process for Production of Seamless Tube Steel 12MnV

Wang Jinghui¹, Li Jingshi¹, Jiang Guilian², Sun Haibo¹ and Zheng Quanzhen³

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

2 Tianjin Steel Tube Corp, Tianjin 300301; 3 Xinxing Pipes Co Ltd, Handan 056300)

Abstract The steel 12MnV with ≤0.003% S is produced by operating such as adding lime in LF, controlling aluminum content at end of LF, injecting 80CaO-20CaF₂ powder in RH process and feeding aluminium wire at end of RH, and feeding calcium-silicon wire after RH process. The desulphurization data show that during the 110 t EAF-LF-RH-CC flow sheet the LF average desulphurizing efficiency is up to 88%, the RH average desulphurizing efficiency is less than 30%; during steelmaking process for steel deoxidizing by aluminium, in non-feeding aluminium wire condition, with decreasing S content the Al content in steel decreases; and it is favourable for RH desulphurization, as there is sufficient Al in steel to deoxidize before RH process.

Material Index 110 t EBT EAF-LF-RH-CC, Steel 12MnV, Desulphurization, Analysis

天津钢管公司 2007 年新上 RH 设备炉, 于 2009 年 5 月投产使用。为研究 RH 过程的脱硫特点, 在 EAF-LF-RH-CC 的工艺流程下进行了 12MnV 钢生产试验。跟踪试验脱硫效果, 以期生产 S ≤ 15 × 10⁻⁶ 的超低硫管线钢提供试验数据。

1 无缝管钢 12MnV 的特点

12MnV 无缝管钢的主要化学成分列于表 1。该钢与其他钢相比有如下要求:

(1) 控制硫含量小于 0.020%。冶炼过程中脱硫主要是通过造渣和气化去除硫。而气化脱硫也要通过炉渣起作用。因此造渣容量高的渣在冶炼过程

尤为重要。

(2) 钢中 Mn 含量较高, 注意控制冶炼过程 O 和 S 对锰的消耗。

(3) 为了控制气体含量和保证钢水洁净度, 钢水须进行真空脱气。

2 冶炼工艺

进行了 3 炉 12MnV 钢的生产试验, 炉号分别为: 0932203、0932204、0932205, 生产工艺流程: 110 t EBT-100 t LF-100 t RH-CCM。

EBT 电弧炉熔炼精料全部用废钢, 原料分两次加入。加入废钢总量 128 t、石灰 0.5 ~ 0.6 t、高锰 0 ~ 1 t、硅锰 0.7 ~ 1.1 t。铁碳球 0.5 ~ 1 t。出钢过程采用偏心炉底留钢操作, 边出钢边加入精炼渣 0.2 t、硅钙钡 0.242 t、铝铁 0.313 t、石灰 0.5 t, 出钢量 110 t。

LF 公称容量 100 t, 双孔偏心底吹 Ar 气, 处理时间 60 ~ 90 min。LF 过程主要完成钢水的合金化

表 1 12MnV 无缝管钢的主要化学成分 / %

Table 1 Requirement of main chemical composition of seamless tube steel 12MnV / %

C	Si	Mn	P	S	Al	V
0.105 ~ 0.115	0.20 ~ 0.45	1.10 ~ 1.25	≤ 0.025	≤ 0.020	0.020 ~ 0.050	0.08 ~ 0.11

通讯作者: 李京社, 教授, 北京科技大学冶金生态学院, 北京 100083

(钒铁 0.05 ~ 0.09 t、硅铁 0.01 ~ 0.27 t、中锰 0.1 ~ 0.17 t 和高锰 0.09 ~ 0.1 t)、脱氧和脱硫操作。LF 结束钢中铝含量目标值控制在 0.06%。考虑到 RH 喷粉脱硫造成的温降,LF 结束时钢水温度比平常要高 5 ~ 10 ℃。

RH 处理时,在高真空条件下对 100 t 钢包的钢水喷入 CaO-CaF₂ (配比为 80:20) 的粉剂 1 t 进行脱硫处理。RH 过程喂铝丝 90 ~ 110 m, RH 处理结束后喂硅钙线 200 ~ 300 m,并对钢液进行 8 ~ 12 min 的弱搅拌。此过程还需注意对钢液成分的微调操作,并注意喷粉造成的温降。

连铸为 1 机 5 流 R14 m 弧形连铸机,钢包至中间包、中间包至结晶器全程保护浇铸,控制结晶器电磁搅拌参数在合理范围,并控制铸温及铸速。

3 试验结果与分析

3.1 试验结果

炼钢过程中 0932203、0932204、0932205 三炉次在 LF 过程及 RH 后精炼过程的包中添加物加入量列于表 2。且钢水中 C、Si、Mn、S、Al 在 LF 过程及 RH 后过程的含量记录数据如表 3 所示,且根据测试结果铸坯中的 S 含量基本稳定在 0.002%。

表 2 100 t LF 过程及 RH 后钢包添加物和加入量
Table 2 Addition and adding amount in 100 t LF refining process and after RH in ladle

工位	添加物	炉次		
		0932203	0932204	0932205
LF	石灰/t	0.588	0.907	0.910
	硅铁/t	0.481	0.213	0.013
	高锰铁/t	0.098	-	-
	钒铁/t	0.109	0.072	0.075
	中锰铁/t	0.257	0.268	0.166
RH	高锰铁/t	-	-	0.002
	碳丝/m	100	-	120
	铝丝/m	110	110	90
	硅钙丝/m	200	300	210

注:“-”表示没有加入。

3.2 结果分析

3.2.1 脱硫过程

根据试验数据可以做出 LF-RH-CC 过程的脱硫率图,如图 1 所示。

由图 1 可看出,LF 过程的脱硫率最高,平均脱硫率在 88% 左右。RH 过程、RH 后处理及连铸过程的脱硫率均达 20% 以上,而且在图中看到,0932203 炉次 RH 过程脱硫率最高可达 39%,连铸过程也有高于 30% 的脱硫率出现,因此 RH 和连铸脱硫过程有待于进一步研究和优化。

表 3 LF-RH-喂铝线各工位钢水主要化学成分
Table 3 Main chemical composition of liquid in each procedure of LF-RH-feeding aluminium wire process

炉号	工位	化学成分/%				
		C	Si	Mn	S	Al
0932203	LF 就位	0.089	0.05	1.10	0.036	1.311
	LF 中	0.093	0.14	1.17	0.004 4	0.007
	LF 结束	0.091	0.20	1.26	0.004 1	0.008
	RH 毕喂铝	0.104	0.25	1.32	0.002 5	0.140
	软吹后	0.116	0.28	1.33	0.002 5	0.040
0932204	LF 就位	0.070	0.15	1.10	0.030	1.062
	LF 中	0.107	0.09	1.21	0.005 7	0.009
	LF 结束	0.116	0.16	1.28	0.004 2	0.009
	RH 毕喂铝	0.126	0.29	1.33	0.003 4	0.014
	软吹后	0.125	0.30	1.33	0.002 5	0.030
0932205	LF 就位	0.054	0.101	1.12	0.045	0.863
	LF 中	0.084	0.14	1.24	0.010 2	0.009
	LF 结束	0.098	0.20	1.31	0.005	0.024
	RH 毕喂铝	0.099	0.21	1.25	0.003 8	0.010
	软吹后	0.112	0.23	1.27	0.003	0.028

注:LF 中是指添加合金结束。

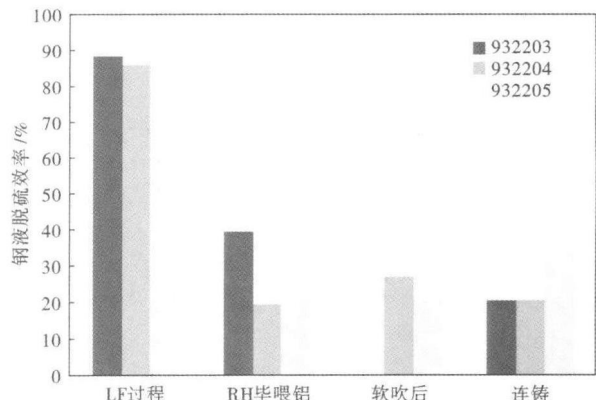


图 1 12MnV 无缝管钢 LF-RH-CC 过程脱硫率

Fig. 1 Desulfurization efficiency in LF-RH-CC process for seamless tube steel 12MnV

对于以上结果的分析如下^[1]:电弧炉出钢过程用硅钙钡脱氧,所以钢水中含有脱氧产物是硅酸盐。结合表 2、表 3 中数据,LF 过程中没有加入 Al,只加入了硅铁及含锰合金,但在 LF 过程钢中 Al 减少量较大,所以 LF 过程钢液新生的氧化物夹杂中以液态铁锰硅酸盐或锰铝硅酸盐为主,且硫化物和硅酸盐类氧化物同时析出,所以 I 类硫化物较易形成,这时硫化锰常是与硅酸盐或其它氧化物形成复相且尺寸可达 100 μm。而且在 LF 过程完成了炼钢大部分的冶金任务,因此,LF 过程的含 S 夹杂物的上浮去除在整个脱硫过程占主要作用。

RH 过程喷入量为 1 t 的 CaO-CaF₂ (配比为 80:20) 脱 S 剂,钢液进行深度脱 S。从脱硫率看,RH 深度脱 S 效果不是很理想,其主要原因是脱 S 反应- CaO + [S] → CaS + [O],导致钢液中氧含量增

加,抑制了钢液脱 S 反应的进行。而当 RH 处理结束后喂铝丝进行脱氧后,钢的 O 含量降低且有较高的 S/O 比值,Ⅱ类硫化物夹杂易于生成。而且钢中 C、Si 和 Mn 含量较高,所以还易生成Ⅲ类硫化物。所以这时必须在 RH 后处理,即 RH 结束后喂 CaSi 线对硫化物进行改质并进行软吹。

从图 1 中看出,除 0932203 炉次外,RH 后处理的脱 S 率与 RH 过程的脱 S 率基本持平,说明改质后脱 S 效果明显。根据表 2、表 3 中 0932203 炉次的数知,0932203 炉次在 RH 后除喂 Al 外还喂 C,且喂 Al 结束后,钢中 Al 含量有所增加。这说明

0932203 炉次在 RH 后喂 Al 脱 O 消耗量较低,C 也参与了脱 O。加 CaSi 改质效果受到影响。

连铸过程的主要任务是钢液浇铸,此时钢液中 S 的去除主要是通过硫化物夹杂物的去除来实现的。由图 1 可知连铸过程的脱 S 率较高,但是此过程中去除 S 的量不大。因此,脱硫过程是以精炼过程为主。

3.2.2 脱硫过程对钢液其他元素的影响

对 3 炉的生产数据进行整理作图得 C、Si、Mn、S、Al 含量在 LF-RH 过程的变化,如图 2 所示。

从图 2 中可以直观地看到试验炉次的钢中 C、

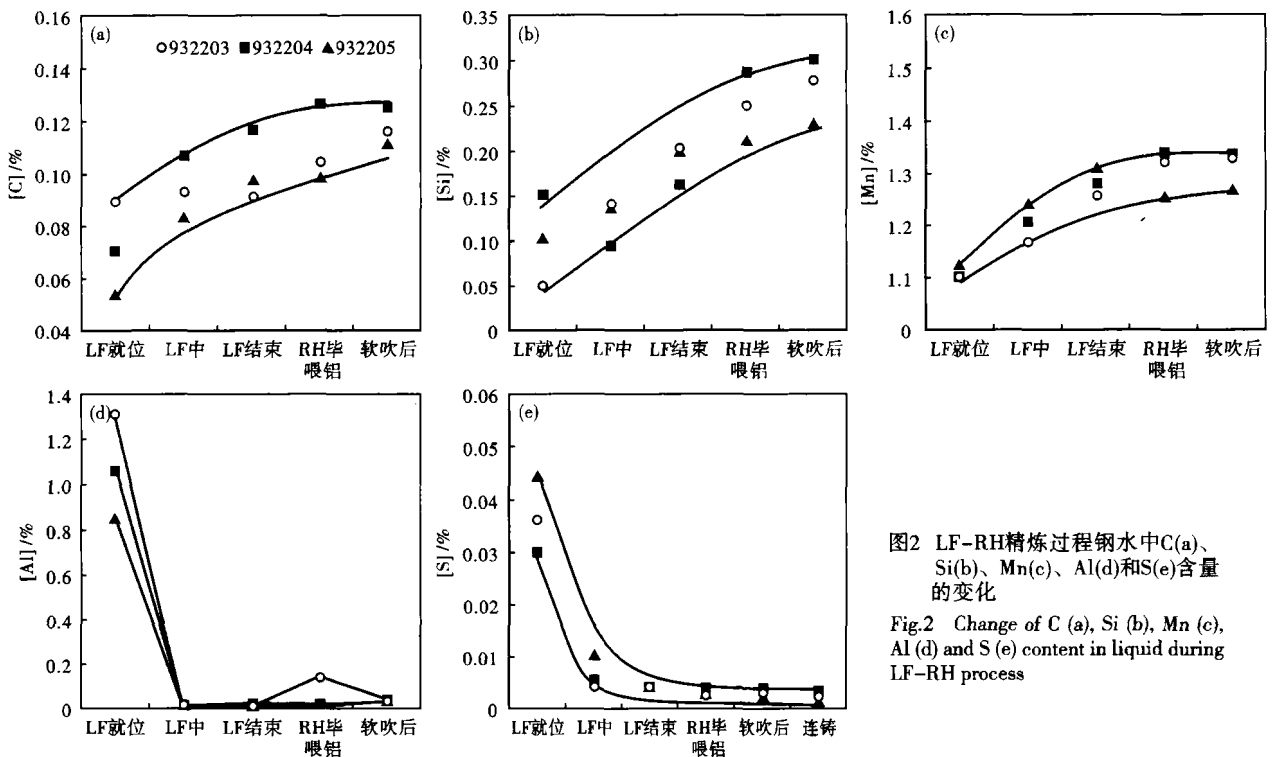
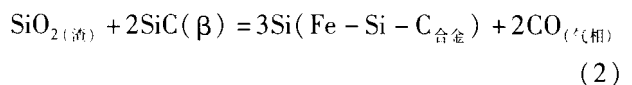
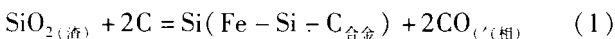


图2 LF-RH精炼过程钢水中C(a)、Si(b)、Mn(c)、Al(d)和S(e)含量的变化
Fig.2 Change of C (a), Si (b), Mn (c), Al (d) and S (e) content in liquid during LF-RH process

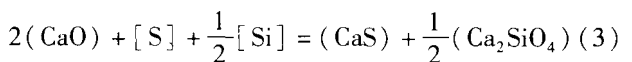
Si、Mn 的含量在 LF-RH 后的过程总趋势是增长的,虽然各个元素在取样位置上出现过下降的点,但是总的结果仍是增长的。这与 S 含量变化的趋势相反。元素 Al 和 S 的含量变化趋势是在降低的,尽管炉号 0932203 的 Al 含量在 LF 中的位置上出现了上升,但只出现了一点,作为误差处理,因此其总体的趋势仍是降低的。这与硫含量的变化趋势相同。

对于 3 个炉次中的 C 含量,在 LF 精炼过程(无增碳操作)中总体呈上升趋势,只有 0932203 的 C 在 LF 结束时出现了下降。根据文献[2],在 1 550 ℃或 1 600 ℃,当钢中 Si 含量超过 22% 或 22.4%,将有如下反应发生:



加之,0932203 炉次从 LF 就位到 LF 中,钢中 C 含量的涨幅较 0932204 和 0932205 小很多,所以当钢中 C 再被氧化就出现了降低点。

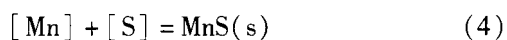
对于钢液中的 Si,在 0932204 炉次 LF 中的位置上含量降低,说明这时钢液中 Si 被氧化,可能发生了如下化学反应^[3],消耗了钢中 Si:



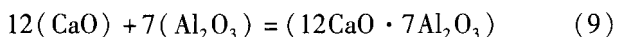
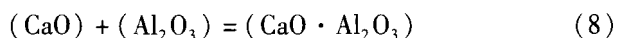
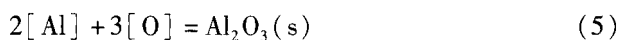
这一反应的出现就抑制了(1)、(2)反应的进行,所以对应 LF 中位置上钢中的 C 含量是一个上

升点。

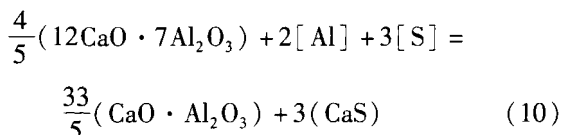
对于钢液中的 Mn 含量,只有 0932205 炉次在 RH 精炼过程中出现降低,结合表 1,在 LF 精炼过程中 0932203 和 0932204 添加的中锰量比 0932205 要多 0.1 t 左右,且钢中的 Mn 含量在 1.25% 左右,此时钢液中的 S 和 O 势必要和 Mn 发生反应,消耗 Mn。所以这些因素都可能使钢中 Mn 含量降低。



钢中 Al 含量的变化趋势和 S 含量的变化趋势基本一致。在 LF 精炼过程无喂铝的工况下,S 和 Al 含量变化一致,由文献[4]知,Ca-Al-O-S 系在钢液中有如下的化学反应方程:



由(5)~(9)整理,得:



由(10)式可看出钢中 S 和 Al 元素含量变化的关系了。

对于 Al 脱氧钢,若想提高脱硫率必须保证钢中有足够的 Al 来脱除钢中的 O。如果钢中的 Al 含量较低,钢液的氧化性就会增大,这样就会抑制钢中 S 的活度,从而不利于钢液脱硫。

4 结语

(1)在 110 t EBF-LF-RH-CC 工艺过程中,脱硫效果最显著的工位是 LF,其平均脱硫率高达 88%。

(2)在 LF 至 RH 精炼结果的流程中,12MnV 钢中元素 C、Si、Mn、含量变化均呈上升趋势,而 S、Al 元素含量呈下降趋势。

(3)RH 精炼结束后钢中 S 含量在 0.002 5% ~ 0.003 0%,平均脱硫率不足 30%,RH 喷粉脱硫效果不理想。

(4)对于 Al 脱氧钢,若想提高脱硫率必须保证钢中有足够的 Al 来脱除钢中的 O。如果钢中的 Al 含量较低,钢液的氧化性就会增大,这样就会抑制钢中 S 的活度,从而不种于钢液脱硫。

参考文献

- 1 董履仁,刘新华. 钢中大型非金属夹杂物. 北京:冶金工业出版社,1991
- 2 Reehard H, Rein, John Chipman. Activities in the Liquid Solution $\text{SiO}_2\text{-CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3$ at 1600 °C. Transactions of the Metallurgical Society of AIME, 1965, 233:415
- 3 Eberhard Schumann, Hans-Martin Delhey. Thermodynamics of Desulfurization Reactions during the Treatment of Hot Metal with Calcium and Calcium Compounds. Steel Research, 1990, 2:61
- 4 Choudhary S K, Ghosh A. Thermodynamic Evaluation of Formation of Oxide-Sulfide Duplex Inclusions in Steel. ISIJ International, 2008, 48 (11):1552

王敬慧(1986-),女,硕士研究生,2008年河北工程大学毕业,RH喷粉脱硫精炼工艺研究。

收稿日期:2010-12-13

邮发代号:38-183

欢迎订阅 2011 年《特殊钢》杂志

全国各地邮局均可订阅(可破订)

邮发代号:38-183

定价:16.00 元/期 96.00 元/年

地址:湖北省黄石市黄石大道316号新冶钢-大冶特殊钢股份有限公司 邮编:435001