

150 t EAF-LF-VD-CC 流程生产超低硫钢的工艺实践

马全峰 武守防

(天津钢管集团特钢公司, 天津 300301)

摘要 生产超低硫 0.20% ~ 0.24% C 钢时, 在 150 t EAF 的炉料为 40% 铁水 + 优质低硫废钢, 终点 [C] 0.03% ~ 0.05%, 电弧炉出钢平均 [S] 为 0.046%, LF 初始平均 [S] 为 0.017% 的条件下, 控制精炼终点 [O] $\leq 2.5 \times 10^{-6}$, 终点 (FeO + MnO) $\leq 0.80\%$, 控制渣量不小于 22 kg/t_钢, 铝消耗量 1.85 kg/t_钢, 氩气搅拌良好, 成品钢中的硫含量 $\leq 0.001\%$ 。

关键词 EAF-LF-VD-CC 流程 超低硫钢 氧活度 炉渣氧化性

Technology Practice for Ultra-Low-Sulphur Steel Producing by 150 t EAF-LF-VD-CC Flow Sheet

Ma Quanfeng and Wu Shoufang

(Special Steel Co, Tianjin Pipe Group, Tianjin 300301)

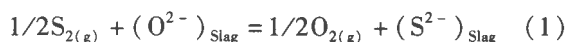
Abstract The production practice shows that for production of 0.20% ~ 0.24% C ultra-low-sulphur steel, in conditions of 150 t EAF charging- 40% metal + quality low sulphur scrap, EAF end [C] 0.03% ~ 0.05%, EAF tapping average [S] 0.046%, LF initial average [S] 0.017%, the $\leq 0.001\%$ sulphur content in finishing steel is gotten by controlling refining end [O] $\leq 2.5 \times 10^{-6}$, end (FeO + MnO) $\leq 0.80\%$, controlling slag amount no less than 22 kg/t and adding aluminium amount 1.85 kg/t, and sufficient argon stirring.

Material Index EAF-LF-VD-CC Flow Sheet, Ultra-Low-Sulphur Steel, Oxygen Activity, Oxidizability of Slag

我国西南和西北的一些油田所生产的油气中, H₂S 气体含量较高, 它是一种腐蚀性很强的气体, H₂S 气体大量生成的氢通过应力诱导, 向钢中夹杂物及某些缺陷部位扩散聚集形成高压, 造成应力集中, 最后导致钢材开裂。因此, 高钢级抗腐蚀系列石油套管所用钢要具有较高的抗氢致裂纹 (HIC) 和抗硫应力裂纹 (SSCC) 能力, 一般要求控制钢中 [S] $\leq 10 \times 10^{-6}$, [H] $< 2 \times 10^{-6}$ 。

1 MgO 或 SiO₂ 对 CaO-Al₂O₃ 渣系硫容量 C_S 和脱硫能力的影响

炼钢脱硫反应主要涉及以下两个重要反应^[1]。(1)式描述的是 P_{O₂} ≤ 0.101 Pa 时, 渣相与气相中硫氧的平衡。(2)式描述的是渣相和金属相之间硫氧的平衡。



$$C_S = (S)_{\text{Slag}} \sqrt{\frac{P_{O_2}}{P_{S_2}}} \quad (3)$$

用硫容量 C_S 表征渣系从钢水中吸附 S 能力的大小, 如(3)式, 当其它因素相同时, C_S 高, 说明渣系

从钢水中吸附 S 的能力强。当温度相同时, C_S 大小主要取决于渣子的成分。

在 1873 K 温度下, 在不同比例成分的 CaO-Al₂O₃ 渣系里溶解了一定量的 MgO 后, logC_S 的值都是逐渐增大的。在 CaO 处于饱和状态下, 即便是增大 N_{MgO}, logC_S 也没有变化, (N_{CaO}, N_{MgO}, N_{Al₂O₃}, N_{SiO₂} 分别表示该物资的摩尔数与渣中所有物质总摩尔数的比值)。另一方面在不同比例成分的 CaO-Al₂O₃ 渣系里溶解了一定量的 SiO₂ 后, logC_S 的值都是显著减小的。然而在 CaO 处于饱和状态下的渣系里, logC_S 的值是不变的, 在 2CaO · SiO₂ 处于饱和状态下的渣系里, 随着 N_{SiO₂} 的增大, logC_S 显著减小^[2]。

在 CaO-Al₂O₃-MgO 渣系中, 随着 N_{MgO} 的增大, 渣铁间硫分配比 L_S 也逐渐增大; 而在 CaO-Al₂O₃-SiO₂ 渣系中, 随着 N_{SiO₂} 的增大, 渣铁间硫分配比 L_S 明显减小。在 CaO-Al₂O₃-SiO₂ 渣系中, 随着 N_{CaO}/N_{Al₂O₃} 的增大, 即便是 SiO₂ 含量增加, L_S 并没有减小, 然而在 2CaO · SiO₂ 饱和渣系里, 随着 N_{SiO₂} 的增大, L_S 变小。此外, 耐火材料中的 MgO 进入渣中不可避免, 要尽可能阻止 SiO₂ 进入渣中, 提高 N_{CaO}/N_{Al₂O₃}, 这样渣系才能获得强大的脱硫能力^[2]。

2 生产超低硫钢工艺实践

天津钢管公司电弧炉生产线在生产超低硫钢时的工艺路线为:150 t EAF→LF→VD→CC。EAF 原料:40%的铁水 + 优质低硫废钢,EAF 终点碳控制在 0.03% ~ 0.05%,成品碳控制在 0.20% ~ 0.24%,电弧炉终点氧含量控制在 $(600 \sim 800) \times 10^{-6}$,出钢量控制在 140 t 左右。出钢前钢包底部添加 1 t 脱硫剂,出钢过程中加 200 kg 铝块以及其它合金、石灰和精炼渣等渣料,出钢后喂 200 m 铝丝对钢水进行深脱氧。精炼采用硅钙铝合成脱氧剂对顶渣进行扩散脱氧。

2.1 钢水氧活度的影响

根据(2)式得知,降低钢水的氧活度,将会促使钢水中的硫向炉渣中转移。在超低硫钢的工业生产中,使用定氧仪对精炼结束后钢水中的氧含量进行测定,钢水中氧活度可控制到 $\leq 2.5 \times 10^{-6}$ 。

2.2 渣量及 Al 消耗量的影响

从脱硫反应的热力学机理来看,大渣量可以提高渣钢间的硫分配比,此外 Al 消耗量大有利于钢水深脱氧,但过高的渣量和 Al 消耗量会导致企业生产成本过高。从图 1 的工业试验结果可以看出,渣量在 22 kg/t_钢左右,Al 消耗量达到 1.85 kg/t_钢时,就能达到深脱硫的效果。

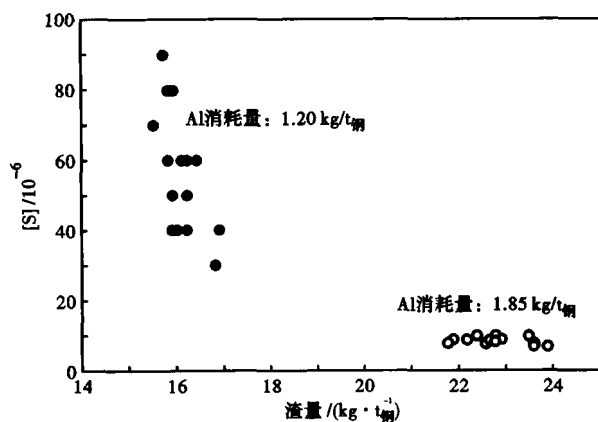


图 1 渣量和 Al 消耗量对成品硫含量的影响

Fig. 1 Effect of slag amount and Al consumption on sulphur content in finished steel

2.3 炉渣指数的影响

从脱硫反应的热力学机理来看,要想深脱硫,碱度必须高,此外渣子流动性要好,有利于钢水和顶渣进行硫交换,但是碱度过高,必然会导致顶渣流动性变差,所以碱度和流动性都得兼顾,从图 2 的工业试验结果来看,炉渣指数(用渣中 CaO/SiO₂/Al₂O₃ 三

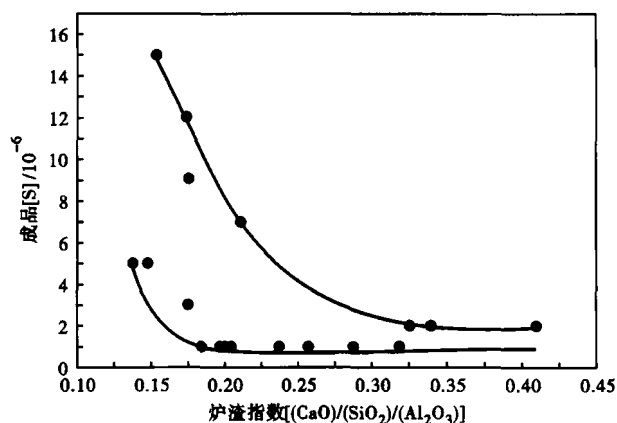


图 2 (CaO/SiO₂/Al₂O₃) 炉渣指数对成品硫的影响

Fig. 2 Effect of slag index (CaO/SiO₂/Al₂O₃) on sulphur content in finished steel

种物质百分含量的比值表示炉渣指数)在 0.18 ~ 0.32 时,炉渣脱硫效果最好。

2.4 炉渣氧化性的影响

在生产超低硫钢时,要尽可能降低钢包中顶渣的氧化性,否则,顶渣将会不断与钢水进行氧交换,从而导致钢水脱硫困难,从大批量工业生产结果来看,绝大部分炉次精炼终渣的 (FeO + MnO)% 控制在 0.60% 以内,少部分炉次 (FeO + MnO)% 控制在 0.80% 以内,基本满足了超低硫钢的生产要求。

2.5 温度的影响

从脱硫反应机理来看,温度高有利于脱硫反应进行,特别是精炼钢水初始温度高有利于渣料熔化,有利于脱硫反应提早进行,但对于入炉料大部分为废钢的电弧炉生产线来说,电弧炉出钢温度过高必然导致钢水过度氧化,反而会导致精炼脱硫困难,同时脱氧成本也会加大,因此,电弧炉出钢温度一般不超过 1650 °C 为好。

2.6 炉渣成分的影响

生产超低硫钢工业实践中,精炼终渣主要成分 (%) 为: 52.3 ~ 58.7CaO、6.5 ~ 11.2SiO₂、22.6 ~ 28.0Al₂O₃、4 ~ 9MgO,碱度在 5 ~ 9,炉渣成分对渣子的脱硫和熔化温度都有很大影响,碱度高有利于炉渣脱硫,但如果炉渣碱度过高的话,会导致炉渣熔化温度升高,使渣子变得粘稠。炉渣熔化温度低,流动性好有利于钢渣界面脱硫反应的进行,图 3 为生产超低硫钢时的炉渣成分范围(图 3a)和 CaO-Al₂O₃-SiO₂ 渣系低熔点区位置(图 3b)。

2.7 短流程生产超低硫钢的工艺实践

天津钢管公司 150 t 超高功率电弧炉生产线在生产超低硫钢时,基本流程包括:

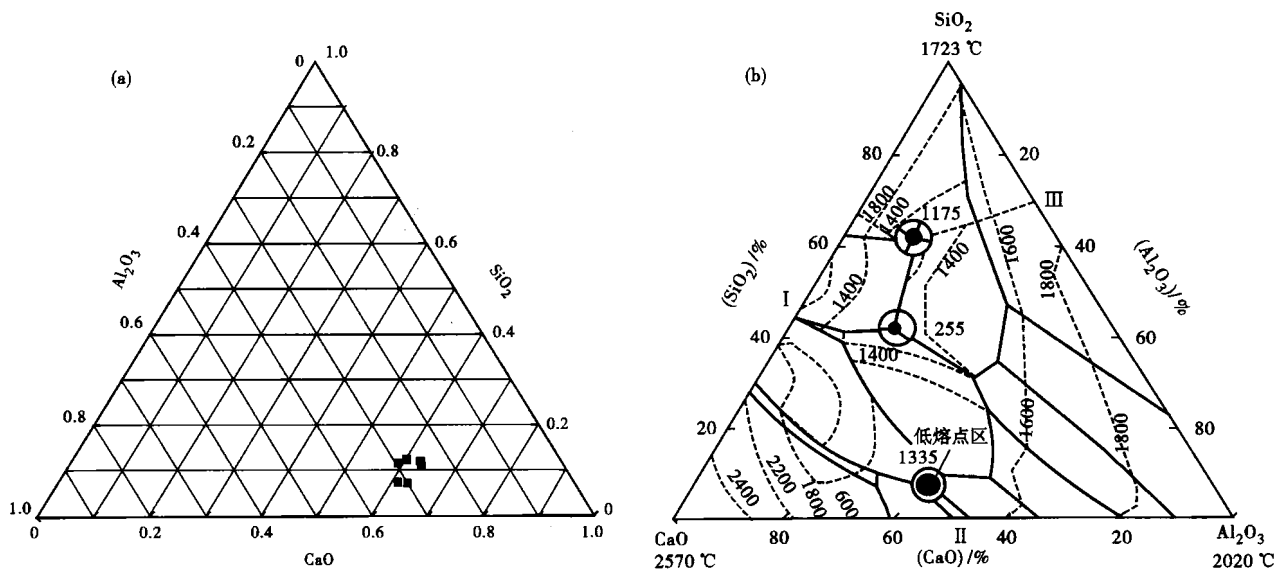


图 3 (a) 含 MgO(4% ~ 9%) 时炉渣成分的分布; (b) CaO-Al₂O₃-SiO₂ 渣熔点图

Fig. 3 (a) distribution of ingredient of slag containing 4% ~ 9% MgO; (b) scheme of melting point of CaO-Al₂O₃-SiO₂ slag series

(1) 采用低硫废钢 + 40% 铁水配料方案, 降低入炉料的原始硫含量。

(2) 电弧炉出钢前在钢包底部添加 1 t 高效脱硫剂, 出钢过程中添加 800 kg 石灰和 300 kg 精炼渣, 利用钢水和渣料的混冲来实现预脱硫目的, 电弧炉出钢后喂 200 m 铝丝进一步降低 [O]。

(3) 电弧炉出钢口使用后期, 增大电弧炉留钢量避免下渣或尽量不安排超低硫钢生产计划。

(4) 精炼期间添加 Si-Ca-Al 合成脱氧剂强化对顶渣的脱氧。

(5) 确保钢包 Ar 气搅拌良好, 促进钢渣界面脱硫反应的快速进行。

通过上述工艺措施, 天津钢管公司在生产超低硫钢时, 获得了良好的效果, 如表 1 所示。

3 结论

(1) 降低入炉料原始硫含量是生产超低硫钢的最关键措施。

(2) 大渣量, 降低钢水氧活度和炉渣氧化性将

表 1 超低硫钢工业生产效果 / %

Table 1 Results of commercial production of ultra-low-sulphur steel / %

项目	电弧炉熔清硫	LF 钢水初始硫	出钢过程脱硫率	总脱硫率	渣中硫	LF 初始铝含量	钢水最终硫含量
平均值	0.045 6	0.017 3	61	98	0.74	0.033	-
范围	0.038 ~ 0.060	0.003 ~ 0.030	25 ~ 80	97.36 ~ 98.00	0.5 ~ 1.0	0.014 ~ 0.058	≤ 0.001

会促使脱硫反应快速进行。

(3) 良好的 Ar 气搅拌是生产超低硫钢的重要保障。

参考文献

- Richardson F D. Physical Chemistry of Melts in Metallurgy. Academic Press, London, 1974, 2: 291
- Mitsutaka Hino, Susumu Kitagawa, Shiro Ban-Ya. Sulphide Capacities of CaO-Al₂O₃-MgO and CaO-Al₂O₃-SiO₂ Slags. ISIJ International, 1993, 33(1): 36

马全峰(1968-), 男, 高级工程师, 1991 年天津大学毕业, 电弧炉炼钢工艺研究。

收稿日期: 2011-07-27

欢迎全国各冶金机械及相关行业
 在《特殊钢》杂志上刊登宣传广告