

RH 精炼渣系和脱硫剂对管线钢脱硫影响的实验研究

姜桂连^{1,2} 唐海燕¹ 程爱民³ 李海顺³ 王敬慧¹ 李京社¹

(1 北京科技大学冶金与生态工程学院, 北京 100083; 2 天津钢管集团有限公司炼钢厂, 天津 300301;

3 新兴铸管股份有限公司第一铸管部, 武安 056300)

摘要 以钢厂 90 t RH 精炼过程管线钢 37Mn(/% : 0.37C, 0.21Si, 1.44Mn, 0.010P, 0.0034S) 脱硫优化为目标, 在实验室用 GL-2 型高温管式炉对原工厂用渣系: 50CaO-35Al₂O₃-7SiO₂-8MgO 和脱硫剂: 75.4CaO-20.1CaF₂ 及优化渣系: 57CaO-25Al₂O₃-10SiO₂-8MgO 和脱硫剂: 70CaO-30CaF₂ 共 17 个方案进行管线钢脱硫试验。结果表明, 57CaO-25Al₂O₃-10SiO₂-8MgO 精炼渣系和配合 70CaO-30CaF₂ 脱硫剂使用对钢液的脱硫效果最好, 并且当渣量为 5 kg/t, 脱硫剂量为 0.7 kg/t 时, 能使钢液中的硫含量降到 10×10^{-6} 。

关键词 管线钢 37Mn RH 精炼 精炼渣 脱硫剂

Experimental Investigation on Effect of RH Refining Slag Series and Desulfurization Agent on Desulfurization of Pipe Line Steel

Jiang Guilian^{1,2}, Tang Haiyan¹, Cheng Aiming³, Li Haishun³, Wang Jinhui¹ and Li Jingshe¹

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

2 Steelmaking Plant, Tianjin Pipe Corp Ltd, Tianjin 300301;

3 No1 Ductile Pipe Dept, Xinxing Ductile Pipe Co Ltd, Wuan 056300)

Abstract Aim to optimum-desulfurize the pipe line steel 37Mn (/% : 0.37C, 0.21Si, 1.44Mn, 0.010P, 0.0034S) in 90t RH refining process at steelworks, in laboratory the desulfurization test on the pipe line steel with 17 schemes including original works slag series: 50CaO-35Al₂O₃-7SiO₂-8MgO and desulfurization agent: 75.4CaO-20.1CaF₂ and optimum slag series: 57CaO-25Al₂O₃-10SiO₂-8MgO and desulfurization agent: 70CaO-30CaF₂ has been carried out by a GL-2 type high temperature tubular resistance furnace. Results show that desulfurization effect of 57CaO-25Al₂O₃-10SiO₂-8MgO refining slag series combined with 70CaO-30CaF₂ desulfurization agent is best, and as slag amount is 5 kg/t steel combined with desulfurization agent of 0.7 kg/t steel, the sulfur content in liquid could be decreased to 10×10^{-6} .

Material Index Pipe Line Steel 37Mn, RH Refining, Refining Slag, Desulfurization Agent

硫是管线钢中最为有害的元素之一, 它严重影响管线钢的抗氢致裂纹和抗硫化物应力腐蚀断裂性能^[1,4]。另外, 硫还影响管线钢的低温冲击韧性, 因此降低管线钢的硫含量至关重要。国内生产管线钢普遍采用 LF-VD、RH-LF、LF-RH 精炼工艺。有研究认为^[5], 以上 3 种精炼流程生产管线钢平均硫含量分别为(/%) 0.0023、0.0020、0.0018, 可见 LF-RH 流程的硫含量是最低的。

钢厂生产高级别管线钢的工艺流程为 90 t EAF-90 t LF-90 t RH-CC, 尽管流程是合理的, 然而由于 RH 是新投产的设备, 在操作过程中不能达到预期的脱硫效果。因此本文通过实验室热态实验, 研究了针对 RH 精炼脱硫的合理渣系和脱硫剂配比及用量, 以期为工业生产提供指导。

1 实验依据

根据前人的研究^[6-9], 用 CaO-Al₂O₃-SiO₂-MgO 系作为精炼渣和 CaO-CaF₂ 或 CaO-CaF₂-Al₂O₃ 系作为脱硫剂可达到良好的脱硫效果。考虑到 RH 精炼过程中炉渣和脱硫剂对浸渍管浇注料的蚀损, 设计渣系时 CaO 含量尽可能高、Al₂O₃ 的含量不低于 15%、脱硫剂中 CaF₂ 的含量尽可能低。在以上原则指导下, 设计了若干组渣系和脱硫剂, 用 Factsage 热力学软件计算了各组方案下渣钢反应平衡后钢液中的 S 含量。计算结果表明针对 Q235B 钢, 当精炼渣系 CaO-Al₂O₃-SiO₂-MgO 配比为 57:25:10:8、脱硫剂 CaO-CaF₂ 配比为 70:30, 加入量为 0.7 kg/t 时的脱硫效果较好。为验证这一结果, 进行了实验室热

通讯作者: 唐海燕, 博士, 副教授, 北京科技大学冶金和生态工程学院, 北京 100083

E-mail: tanghaiyan@metall.ustb.edu.cn

态实验,并与工厂现用渣的脱硫效果进行了比较。同时通过实验,研究了渣的氧化性对脱硫效果的影响。

2 实验条件和装置

实验所用的钢种为未经 RH 处理的 37Mn 钢坯(化学成分为/%:0.37C、0.21Si、1.44Mn、0.010P、0.0034S),将其线切割为(mm)15×15×50 的立方块,每次用量为 400~500 g。

所用渣系 CaO:Al₂O₃:SiO₂:MgO=57:25:10:8 和脱硫剂 CaO:CaF₂=70:30 是用化学纯试剂按上述比例配制,混匀后用铝箔包住投入钢液中。工厂现用渣和脱硫剂取自工厂。

实验装置采用 GL-2 型高温管式电阻炉,装置简图如图 1 所示。该装置由管状电炉主体和控制系统

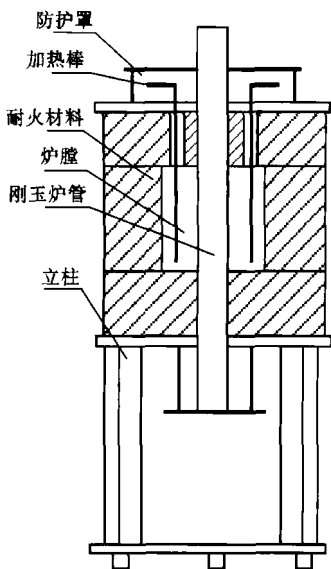


图 1 实验用 GL-2 型高温管式电阻炉简图

Fig.1 Sketch of test GL-2 type high temperature tubular resistance furnace

组成。实验过程中为防止空气气氛增加钢中氧活度,采取全程氩气保护,炉管底部采用带耐热橡胶圈的铜盖密封,在高温状态下,还需要给炉底盖配水,以防止耐热橡胶和输气管融化。

实验开始前先打开氩气,用 200 mL/min 的速度通气 5 min,加入刚玉坩埚和钢样,开始升温。

当炉温升至 500℃时配水,达到化钢温度 1 630℃时,恒温。待钢块融化后采用投入法向钢液中添加脱硫剂,用钨丝棒搅拌 30 s,15 min 后向钢液中添加渣,之后保温 1.5~2 h。

3 实验方案及结果分析

共实验了 4 组 16 个方案。第 1 组 4 个方案是用 CaO:Al₂O₃:SiO₂:MgO=50:35:7:8 的渣系配合 CaO:CaF₂=75.4:20.1 的脱硫剂对钢液进行处理,其精炼渣和脱硫剂均是目前工厂用配方,文中命名为工厂渣方案,用 G 表示。第 2 组 10 个方案是用

CaO:Al₂O₃:SiO₂:MgO=57:25:10:8 的精炼渣配合 CaO:CaF₂=70:30 的脱硫剂对钢液进行处理,文中命名为优化渣方案,用 Y 表示。第 3 组方案是参照第 1 组,将渣中(FeO+MnO)的质量百分数控制为 1%,配合脱硫剂 CaO:CaF₂=75.4:20.1 处理钢液;第 4 组方案是参照第 2 组渣系,将渣中(FeO+MnO)的质量百分数控制为 1%,CaO:CaF₂=70:30 脱硫剂处理钢液。

表 1 列出了工厂渣和工厂用脱硫剂在不同配比下的脱硫效果。钢液中的初始硫含量均为 34×10⁻⁶,用脱硫率来表示和比较各种方案的脱硫效果。

$$\text{脱硫率} = \frac{\text{钢液中的初始}[S] - \text{钢液中的平衡}[S]}{\text{钢液中的初始}[S]} \times 100\%$$

表 1 工厂渣的实验方案和结果

Table 1 Experimental schemes and results for steelworks refining slag series

第 1 组	渣加入量/ (kg·t ⁻¹)	脱硫剂加入量/ (kg·t ⁻¹)	平衡[S]/ 10 ⁻⁶	脱硫量/ 10 ⁻⁶	脱硫率/ %
G1	5.0	-	71	-37	-108.82
G2	5.0	0.7	36	-2	-5.88
G3	5.0	0.8	44	-10	-29.41
G4	5.0	1.0	54	-20	-58.82

注:钢液中初始硫含量-[S]_初=34×10⁻⁶

从表 1 看出,这 4 个方案均出现了不同程度的增硫现象。说明工厂现用渣系和脱硫剂配比不利于脱硫。为此在热力学软件 Factsage 计算的基础上设计了优化渣系(CaO:Al₂O₃:SiO₂:MgO=57:25:10:8)和脱硫剂(CaO:CaF₂=70:30),方案配比及实验结果如表 2 所示。

表 2 优化渣的实验方案和结果

Table 2 Experimental schemes and results for optimum refining slag series

第 2 组	渣加入量/ (kg·t ⁻¹)	脱硫剂加入量/ (kg·t ⁻¹)	平衡[S]/ 10 ⁻⁶	脱硫量/ 10 ⁻⁶	脱硫率/ %
Y1	0.4	0	23	11	32.35
Y2	0.4	0.7	33	1	2.94
Y3	2.5	0	26	8	23.53
Y4	2.5	0.7	20	14	41.18
Y5	5.0	0	20	14	41.18
Y6	5.0	0.7	10	24	70.59
Y7	0	0.7	120	-86	-252.94
Y8	0.4	0.6	36	-2	-5.88
Y9	5.0	0.8	18	16	47.06
Y10	5.0	1.0	11	23	67.65

注:①钢液中初始硫含量[S]_初为 34×10⁻⁶;②“-”表示增硫。

比较方案 Y1、Y3、Y5,在不加脱硫剂的情况下,随着渣量的增加,钢液的脱硫效果先降低后升高, Y5 的脱硫率最高,为 41.18%。比较方案 Y2、Y4、

Y6, 当在加渣的基础上再加入 0.7 kg/t 的脱硫剂后钢液脱硫效果随着渣量的增加而增大, Y6 的脱硫率最高, 为 70.59%。

对于方案 Y1、Y2, 当渣量为 0.4 kg/t 时, 加入脱硫剂的脱硫率只有 2.94%, 而不加脱硫剂的脱硫率为 32.35%。由此可见, 如果钢液表面渣量过少, 向钢液中喷入脱硫剂, 反而会降低精炼渣的脱硫效果。当渣量为 2.5 kg/t 时, 加脱硫剂对钢液进行处理的脱硫率达到 41.18%, 比不加的脱硫率高 17.65%。在渣量为 5.0 kg/t 时, 加脱硫剂的钢液脱硫率比不加的情况下高 29.41%。因此钢包的渣量达到一定量时, 渣量越大, 添加的脱硫剂使脱硫效率越高。这是由于适量的渣对脱硫产物的吸附作用。从实验结果可知, 在不考虑现场条件制约的情况下, 选用渣量 5.0 kg/t 并喷吹 0.7 kg/t 的脱硫剂对钢液进行处理, 脱硫效果最好。

由表 2 可知, 在只用 0.7 kg/t 的脱硫剂处理钢液时(方案 Y7), 钢液不但未脱硫反而出现严重的增硫现象。如果配合 0.4 kg/t 的精炼渣处理钢液(方案 Y2), 钢液的脱硫率为 2.94%; 如果渣量不变, 脱硫剂的用量为 0.6 kg/t 时(方案 Y8), 钢液仍没有脱硫效果。由此可知, 在实验室条件下, 0.4 kg/t 渣必须配合 0.7 kg/t 以上的脱硫剂才有脱硫效果。

比较方案 Y1 和 Y7 可以看出, 只用渣比只用脱硫剂脱硫效果好得多。这说明合适的精炼渣不仅能起到脱硫的作用, 还能起到吸附脱硫产物的作用。而单纯使用脱硫剂, 尽管起到了脱硫的作用但没有起到吸附脱硫产物的作用, 所以钢液中的硫含量反而增加。

比较方案 Y6、Y9、Y10, 当渣的加入量为 5.0 kg/t 时, 脱硫效果并不随脱硫剂加入量的增加而增大, 在这 3 种实验方案下, 加入 0.7 kg/t 的脱硫剂效果最好, 这和 Factsage 软件的计算结果一致。

比较表 1 和表 2 看出, 除方案 Y7, 优化渣的脱硫效果均优于工厂渣。说明渣系和脱硫剂中各成分的比例对于脱硫效果影响很大。

为比较钢液氧化性(用 FeO + MnO 的质量百分数表示)对脱硫效果的影响, 分别实验了工厂渣和优化渣在不含 FeO 和 1% (FeO + MnO) 时的脱硫效果。结果表明对于工厂渣, 当渣用量为 5.0 kg/t, 脱硫剂用量为 1.0 kg/t 时, 渣的氧化性对脱硫影响很大, 其增硫率分别为 58.82%、92%; 而对于优化渣, 渣的氧化性对脱硫影响不大, 脱硫率分别为 67.65%、64.71%。

综合以上的分析和讨论可知, 选用加入 5.0 kg/t 的精炼渣系(CaO: Al₂O₃: SiO₂: MgO = 57: 25: 10: 8)配合 0.7 kg/t 的脱硫剂(CaO: CaF₂ = 70: 30)能在实验室条件下取得很好的脱硫效果, 且当 FeO 与 MnO 的总含量控制在 1% 时对钢液脱硫的影响不大。

4 结论

(1) 要取得良好的脱硫效果, 精炼渣对脱硫产物的吸附能力很重要, 只用脱硫剂对钢液进行处理得不到预期的脱硫效果, 甚至发生严重的增硫现象。

(2) 工厂渣(CaO: Al₂O₃: SiO₂: MgO = 50: 35: 7: 8)配合脱硫剂(CaO: CaF₂ = 75.4: 20.1)在实验室条件下对钢液进行处理, 钢液中硫含量不仅没有减少反而增加, 且渣的氧化性对钢液的脱硫效果影响较大。

(3) 在实验室条件下, 使用 CaO: Al₂O₃: SiO₂: MgO = 57: 25: 10: 8 渣与脱硫剂(CaO: CaF₂ = 70: 30)组合处理钢液, 当渣量为 5.0 kg/t、脱硫剂量为 0.7 kg/t 时, 钢液中的硫含量可达到 10×10^{-6} 。且控制渣中 FeO 与 MnO 的总质量百分数在 1% 对脱硫效果影响很小。

教育部博士点(No. 20100006120008)和博士后基金(20100480204)资助

参考文献

- 1 Cheria V, Srivastava S K, Katarki M V. Failure Investigation of Stainless Steel Piping in a Sulphur Recovery Unit of a Gas-processing Plant [J]. Anti-Corrosion Methods and Materials, 2008, 55(1): 10-14.
- 2 Gyu Young Lee, Dong Ho Bae. The Sulfide Stress Corrosion Cracking Characteristics of the Pipe Weld in the Petrochemical Plant [J]. International Journal of Modern Physics B, 2010, 24(15): 2447-2452.
- 3 Zheng Chuanbo, Huang Yanliang, Huo Chunyong, et al. Stress Corrosion Cracking of X56 Grade Pipeline Steel in Atmospheric Environment Containing H₂S [J]. Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection, 2009, 29(1): 19-23.
- 4 Domizzi G, Anteri G, Ovejero-García J. Influence of Sulphur Content and Inclusion Distribution on the Hydrogen Induced Blister Cracking in Pressure Vessel and Pipeline Steels [J]. Corrosion Science, 2001, 43(2): 325-339.
- 5 刘建华, 包燕平, 李太全, 等. 高级别管线钢精炼工艺分析. 北京科技大学学报, 2007, 29(8): 789-792.
- 6 Young R W, Duffy J A, Hassall G J, et al. Use of Optical Basicity Concept for Determining Phosphorus and Sulfur Slag Metal Partitions [J]. Ironmaking and Steelmaking, 1992, 119(3): 201-219.
- 7 张 鉴. 炉外精炼的理论与实践[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1993: 316-323.
- 8 李 阳. CaO-Al₂O₃ 基渣系脱硫能力的实验研究[D]. 沈阳: 东北大学, 1999: 32.
- 9 Wu G S. Sulfur Absorption Rate of Some Pre-melted Fluxes during Heating Period [J]. Ironmaking and Steelmaking, 1987, 14(6): 291.

姜桂连(1959-), 男, 博士生, 高级工程师, 优质钢的质量控制研究。