

60 t LD 出钢包中 V₂O₅ 自还原直接合金化冶炼钒钢 SG45 的工业试验

宋生强¹ 薛正良¹ 王伟祥¹ 王恭亮² 刘瑞宁²

(1 武汉科技大学钢铁冶金及资源利用省部共建教育部重点实验室, 武汉 430081;

2 石家庄钢铁有限责任公司, 石家庄 050031)

摘 要 中碳钒钢 SG45 (C: 0.42 ~ 0.50, Si: 0.17 ~ 0.27, Mn: 0.50 ~ 0.80, P ≤ 0.035, S ≤ 0.035, V: 0.06 ~ 0.10) 的生产流程为 60 t LD-LF-VD-CC 工艺。在转炉出钢过程将钢芯铝-合金 (锰铁、硅锰等)-五氧化二钒自还原团块 (V₂O₅ 粉: 26.90, 硅铁粉: 33.51, 石灰粉: 16.74, 萤石粉: 22.85) -预熔渣 (CaO: 50 ~ 53, Al₂O₃: 41 ~ 46, SiO₂ ≤ 4, MgO ≤ 4) 加至钢包进行钒的直接合金化工业试验。3 炉试验结果表明, 钒的平均收得率为 95.13%, 钢材洁净度和冶金质量良好。

关键词 60 t LD-LF-VD-CC 工艺 钢包 V₂O₅ 直接合金化 自还原团块

Commercial Pilot Production of Vanadium Steel SG45 by V₂O₅ Self-Reducing Direct Alloying in Ladle during 60 t LD Tapping

Song Shengqiang¹, Xue Zhengliang¹, Wang Weixiang¹, Wang Gongliang² and Liu Ruining²

(1 Key Laboratory for Ferrous Metallurgy and Resources Utilization of Ministry of Education, Wuhan University of Science and Technology, Wuhan 430081; 2 Shijiazhuang Iron and Steel Co Ltd, Shijiazhuang 050031)

Abstract The production flow sheet for medium-carbon vanadium steel SG45 (C: 0.42 ~ 0.50, Si: 0.17 ~ 0.27, Mn: 0.50 ~ 0.80, P ≤ 0.035, S ≤ 0.035, V: 0.06 ~ 0.10) is 60 t LD-LF-VD-CC process. The vanadium direct alloying commercial test is carried out during converter tapping by adding aluminium cladding with steel-alloys (manganese iron powder, silicon-manganese etc)-vanadium pentoxide self-reducing briquette (V₂O₅ powder: 26.90, silicon iron powder: 33.51, lime powder: 16.74 and fluorite powder: 22.85) -premelted slag (CaO: 50 ~ 53, Al₂O₃: 41 ~ 46, SiO₂ ≤ 4, MgO ≤ 4) in ladle. 3 heats pilot production results show that the average yield of vanadium is 95.13%, the cleanliness and metallurgy quality of steel products are better.

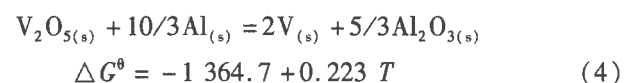
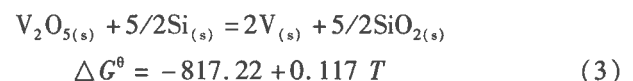
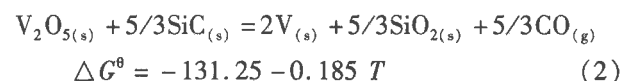
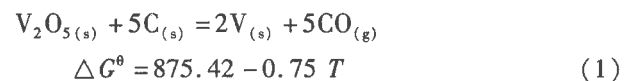
Material Index 60 t LD-LF-VD-CC Process, Ladle, V₂O₅, Direct Alloying, Self-Reducing Briquette

传统的钒合金化方法是在钢包精炼中加入钒铁等含钒合金, 然而钒铁的生产工艺复杂、能耗较高。20 世纪 90 年代以来, 国内钢厂开展利用钒渣代替钒铁进行含钒钢的直接合金化研究, 取得了显著的经济效益。然而由于钒渣中 FeO 和 SiO₂ 含量高, 利用钒渣进行直接合金化时渣量较大, 对渣系碱度影响大, 且钒渣中磷等有害元素易污染钢液, 给冶炼增加了负担^[1-3]。随后, 李正邦等人开展了利用 V₂O₅ 直接合金化冶炼高速钢的研究, 为了提高钒的收得率, 所采取的合金化工艺路线为硅预还原和铝终还原^[4-6]。

近年来, 随着从钒渣和低品级含钒页岩中提取 V₂O₅ 技术取得了突破, 已有含 V₂O₅ > 99% 的产品供应市场, 这为利用 V₂O₅ 直接合金化冶炼含钒钢奠定了物质基础。为了提高 V₂O₅ 直接合金化收得率, 研究将 V₂O₅ 内配还原剂, 制备成自还原团块, 在转炉出钢中进行直接合金化工业试验研究, 为降低炼钢钒合金化成本提供新的选择。

1 V₂O₅ 直接合金化理论基础

根据文献[7]热力学数据, 可推导出 C、SiC、Si 及 Al 等还原 V₂O₅ 的标准吉布斯自由能 (kJ/mol), 如式(1) ~ (4)所示。可见, C、SiC、Si 及 Al 在炼钢温度下均能将 V₂O₅ 还原成金属钒。



从以上各还原反应的自由能可知, 反应(1)式为吸热反应, 反应(2) ~ (4)式为放热反应, 其中铝热反应放出热量最大, 硅热反应次之。通过金属热

还原,有利于物料熔化并激发反应进行,且有利于渣和金属分离,有利于促进被还原出的金属钒进入钢液中。因而,在直接合金化过程中,应尽量选用金属热还原法。考虑到铝成本较大,故本法拟采用硅热还原法。

2 直接合金化试验

2.1 氧化钒自还原团块制备

五氧化二钒自还原团块所用原料为五氧化二钒粉、硅铁粉(还原剂)以及石灰粉和萤石粉(助熔剂)。将上述原料在密闭混料器混匀后,用压球机压制成 25~35 mm 的团块。自还原团块的组成为(%):26.90 五氧化二钒粉、33.51 硅铁粉、16.74 石灰粉、22.85 萤石粉。

2.2 试验工艺

(1)试验钢种 SG45,其冶炼目标成分为(/%):0.42~0.50C、0.17~0.27Si、0.50~0.80Mn、≤0.035P、≤0.035S、0.06~0.10V。

(2)工艺路线:60 t 顶吹转炉-LF 精炼-VD 连铸。转炉终点[C]控制在 0.10%~0.18%,出钢温度为 1630~1650 ℃。

(3)加料方案:钢芯铝-合金(锰铁、硅锰、增碳剂等)-氧化钒自还原团块-预熔渣(/%:50~53CaO、41~46Al₂O₃、≤4SiO₂、≤4MgO)-白灰(≥90CaO)。氧化钒自还原团块提前加到炉后合金料斗中,然后在转炉出钢过程中加入到钢包中进行直接合金化。进行 3 炉试验,各炉加入相应物料情况如表 1 所示。

3 试验结果及讨论

3.1 钒的收得率

在转炉出钢过程中加入五氧化二钒自还原团块后,钢液中钒含量升高,从 LF 进站钢水成分(表 2)可知,3 炉试验中钢包进入 LF 精炼时,钒含量分别

表 1 转炉装料和出钢加料/kg

Table 1 Charging in LD and Materials addition during tapping/kg

试验炉号	铁水	废钢	预熔渣	白灰	钢芯铝	碳粉	高碳铬铁	高碳锰铁	氧化钒团块
1	55 000	8 800	300	350	120	30	52	403	320
2	54 800	9 000	300	350	140	60	56	405	325
3	55 100	8 800	300	350	120	105	43	420	327

表 2 LF 精炼进站钢水成分/%

Table 2 Analysis of molten steel before LF refining/%

炉次	C	Si	Mn	P	S	V	Al _{sol}
1	0.294	0.087	0.622	0.013	0.007	0.078	0.024
2	0.303	0.093	0.61	0.011	0.008	0.078	0.030
3	0.281	0.095	0.616	0.01	0.011	0.068	0.038

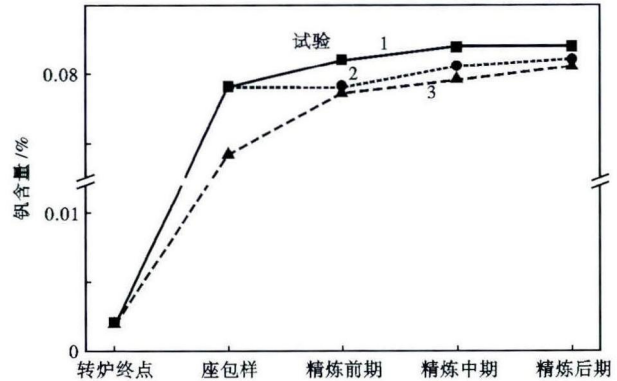


图 1 转炉终点至 LF 精炼末期钢液中钒含量变化

Fig. 1 Variation of vanadium content in molten steel in steel-making process from converter end to LF finishing period

达到(%)0.078、0.078、0.068。

另外,对钢液成分继续进行取样跟踪分析,钢液中钒含量变化如图 1 所示。可见,在随后的精炼样中,钢液钒含量呈升高趋势。由此可知,出钢过程钒的还原没有充分进行,LF 精炼过程中继续进行渣中低价钒氧化物的还原。因此,在计算直接合金化钒收得率时,应该以精炼过程的钢液平均钒含量计算钒收得率。

根据转炉出钢时加入的团块量以及精炼中钢液 V 的质量分数可以计算出五氧化二钒直接合金化冶炼含钒钢过程中的 V 收得率,计算方法如式(5)所示:

$$\eta_V = \frac{m_{\text{钢水}} \cdot V_{\text{LF}}}{m_{\text{团块}} \cdot V_{\text{团块}}} \times 100\% \quad (5)$$

式中: η_V -直接合金化钒的收得率/%; $m_{\text{钢水}}$ -钢液质量/kg; $m_{\text{团块}}$ -加入自还原团块的质量/kg; V_{LF} -LF 精炼过程中钢液钒平均含量/%; $V_{\text{团块}}$ -加入团块中钒含量/%。

经计算,3 炉试验的收得率分别为(/%)97.18、95.28、92.94,平均收得率为 95.13%。

3.2 直接合金化对工艺的影响

3.2.1 对 LF 炉渣碱度的影响

在精炼过程中对 LF 炉渣进行了取样分析,炉渣二元碱度如表 3 所示,其碱度在 4.5 左右。原来利用钒铁合金化时,LF 炉渣平均碱度为 4.8 左右,利用自还原团块直接合金化后 LF 渣碱度略微下降,这主要是由于硅热还原产生了大量的 SiO₂ 进入炉渣所致。自还原团块中配加了一定量的石灰,能减轻这种影响。

另外,对各试验炉次精炼终渣成分进行了化验分析,如表 3 所示,相比于原来正常工序,加入自还原团

表 3 精炼过程精炼渣碱度和 LF 精炼终渣成分

Table 3 Basicity of refining slag in refining process and ingredient of LF refining end slag

炉次	精炼渣碱度			精炼终渣成分/%							
	前期	中期	后期	FeO	SiO ₂	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	P ₂ O ₅	S	CaF ₂
1	4.1	4.5	4.8	0.67	10.86	51.96	6.20	21.97	0.089	0.469	1.37
2	4.8	4.9	4.9	0.41	10.53	51.22	7.61	23.02	0.089	0.585	0.59
3	4.6	4.5	4.6	0.48	12.02	54.21	5.65	20.73	0.088	0.445	0.68

块进行直接合金化后炉渣的成分未发生明显变化。

3.2.2 对钢液温度的影响

五氧化二钒自还原团块加入钢液中后,会吸收钢液热量迅速升温,可能导致钢液温度降低,然而此时直接合金化所用还原剂为硅铁,硅热还原会产生大量的热量,会弥补冷团块对钢液的降温。

通过自还原团块物料平均热容/[kJ·(kg·K)⁻¹]: V₂O₅ 1.07、FeSi 0.857、CaO 0.945 和 CaF₂ 0.84^[7],对直接合金化热平衡进行计算。热支出为团块物料从室温升至钢液温度所吸收的热量。而热收入项为硅热反应所放出的热量。现以冶炼含钒 0.08% 为例,假设 V 收得率为 95.13%,则冶炼 1 t 含钒 0.08% 的钢需加入自还原团块 5.6 kg。经计算,热支出为 8 083 kJ,热收入约为 8 589 kJ,热收入略高于热支出,即可推断利用该五氧化二钒进行直接合金化不会对钢液温降造成影响。

3.3 成品夹杂物检测及探伤

五氧化二钒自还原团块直接合金化生产的含钒钢成品夹杂物评级及探伤合格率见表 4。由表 4 可见,3 炉钢各类夹杂物均未见粗形夹杂物,点状 D_s 夹杂物均为 0,超声波探伤(UT 探伤)时,炉次 1 和 2 在探伤精度 1.2 时合格率均达到 100%,炉次 3 在探伤精度达到 1.6 时合格率可达到 100%,这些钢成品夹杂物评级及探伤结果和未采用直接合金化的正常工艺钢成品质量检测结果相似。由此可见,利用自还原团块进行直接合金化对钢液成品的质量没有产生不利影响。

表 4 钢成品夹杂物评级及超声波探伤结果

Table 4 Rating of non-metallic inclusions and results of ultrasonic testing of steel products

炉次	A		B		D		D _s	UT 探伤精度	UT 探伤合格率/%	超尺寸夹杂
	粗	细	粗	细	粗	细				
1	0	1	0	0.5	0	1	0	1.2	100	无
2	0	1	0	0.5	0	1	0	1.2	100	无
3	0	1	0	0.5	0	1	0	1.6	100	无

4 经济效益分析

若五氧化二钒自还原团块采用 98 精钒粉,直接合金化钢目标钒含量 0.1%,收得率按 95% 计算,则根据市场价格计算直接合金化成本为每吨钢约 150 元。若采用 50 钒铁进行合金化,则合金化成本约为每吨钢 175 元。因而,采用五氧化二钒自还原团块代替钒铁进行直接合金化,吨钢成本可降低 25 元,经济效益显著。

5 结论

(1) 利用五氧化二钒自还原团块在转炉出钢过程中进行钒的直接合金化冶炼含钒钢是可行的,钒的平均收得率可达到 95.13%,成品夹杂物检测和探伤表明直接合金化工艺对成品质量无影响。

(2) 自还原团块内配硅铁作还原剂,利用硅热自还原进行五氧化二钒的还原,由于硅热反应放出大量热量,团块加入到钢水中不会对钢液温降造成影响。

(3) 利用五氧化二钒自还原团块代替钒铁进行直接合金化,能够省去钒铁生产过程,不仅能减轻环境负荷,还能降低钢水的合金化成本。

“十二五”国家科技支撑计划项目(2011BAB05B05)

参考文献

- [1] 李承秀. 钒渣代钒铁直接合金化的试验研究[J]. 上海金属, 1991,13(5):1-5.
- [2] 梁新维,刘 玮. 钒渣直接合金化冶炼 20MnSiV 生产新Ⅲ级钢筋[J]. 钢铁钒钛,2001,22(1):16-20.
- [3] 张国富,岑永权. 电弧炉/钢包钒渣直接还原合金化工艺[J]. 特殊钢,1997,18(5):42-44.
- [4] 周 勇,李正邦. V₂O₅ 直接合金化的热力学分析[J]. 钢铁钒钛,2006,27(4):38-42.
- [5] 周 勇,李正邦. Si, Al 还原渣中 V₂O₅ 反应动力学研究[J]. 钢铁钒钛,2012,33(1):65-69.
- [6] 周 勇,李正邦. 电弧炉钨钒钒氧化物矿直接合金化冶炼高速钢工业试验[J]. 特殊钢,2006,27(1):42-44.
- [7] 梁英教,车荫昌. 无机化合物热力学数据手册[M]. 沈阳:东北大学出版社,1993.

宋生强(1989-),男,博士研究生(武汉科技大学),2010 年武汉科技大学(本科)毕业,直接合金化、纯净钢冶炼研究。

E-mail:song-shengqiang@163.com

收稿日期:2013-06-07