

含钛低碳钢 LF 精炼渣的优化

李文英¹ 吴志敏²

(青岛钢铁有限公司 1 冷镦钢部; 2 炼钢厂, 青岛 266043)

摘要 含钛低碳钢(/% : 0.05 ~ 0.10C, 0.70 ~ 0.95Si, 1.45 ~ 1.65Mn, ≤ 0.025P, ≤ 0.025S, 0.10 ~ 0.20Ti) 的生产流程为高炉铁水-35 t LD-LF-150 mm × 150 mm 连铸工艺。用少量铝脱氧的含钛低碳钢, 由于 LF 精炼渣(/% : 55 ~ 59CaO, 21.9 ~ 26.5SiO₂, 9.4 ~ 14.3Al₂O₃) 中 Al₂O₃ 含量较高, 使 LF 精炼过程中钢水铝含量增加和 20 t 中间包水口结瘤, 影响连铸顺行。在热力学计算的基础上, 优化了冶炼工艺, 转炉出钢不加铝锰铁, 使用低铝硅铁代替普通硅铁, 精炼渣不加高铝矾土, 优化精炼渣成分(/% : 56.1 ~ 65.6CaO, 19.3 ~ 27.2SiO₂, 5.1 ~ 9.1Al₂O₃), 钢水中 Al 含量由 0.007% ~ 0.018% 降至 0.001% ~ 0.009%, 有效减少中间包水口结瘤的发生。连浇炉数由原来的 3 ~ 6 炉提高到 9 ~ 16 炉。

关键词 含钛低碳钢 LF 精炼渣 钢水增铝 水口结瘤

Optimization of LF Refining Slag for Titanium-Containing Low Carbon Steel

Li Wenyi¹ and Wu Zhimin²

(1 cold Heading Steel Division; 2 Steelmaking Works, Qingdao Iron & Steel Co Ltd, Qingdao 266043)

Abstract The production flow sheet for titanium-containing low carbon steel (/% : 0.05 ~ 0.10C, 0.70 ~ 0.95Si, 1.45 ~ 1.65Mn, ≤ 0.025P, ≤ 0.025S, 0.10 ~ 0.20Ti) is BF hot metal-35 t LD-LF-150 mm × 150 mm casting process. For titanium-containing low carbon steel deoxidizing by minor aluminium due to higher Al₂O₃ content in LF refining slag (/% : 55 ~ 59CaO, 21.9 ~ 26.5SiO₂, 9.4 ~ 14.3Al₂O₃), during LF process the aluminium content in liquid increases and the 20 t tundish nozzle blocking easily occurs to effect casting smooth-going. Based on thermodynamics calculation, the steelmaking process is optimum including in BOF tapping non-adding manganese-aluminium iron and using low aluminium silicon iron to replace common silicon iron, non-adding high alumina in refining slag and optimizing refining slag ingredient (/% : 56.1 ~ 65.6CaO, 19.3 ~ 27.2SiO₂, 5.1 ~ 9.1Al₂O₃), the Al content in liquid decreases from original 0.007% ~ 0.018% to 0.001% ~ 0.009%, it is available to decrease the occurrence of nozzle blocking. The continuous-continuous casting heats increase from original 3 ~ 6 heats to 9 ~ 16 Heats.

Material Index Titanium-Containing Low Carbon Steel, LF Refining Slag, Aluminium Raising in Liquid, Nozzle Blocking

青岛钢铁有限公司在较高钛含量(Ti 含量在 0.15% 以上)的钢种生产过程中遇到了一些问题, 连铸容易发生中间包水口结瘤, 连浇炉数较低, 转炉出钢脱氧剂种类、精炼渣成分需要进行试验与优化。该钢种精炼渣要求有合适的流动性确保钢水脱氧、脱硫效果, 而且精炼渣也不能太稀以确保钛的收得率稳定、加钛后回硅少。一种观点是可在转炉出钢过程中加少量的铝锰铁进行预脱氧; 另一种观点是精炼过程中精炼渣加入适量的高铝矾土, 或适量萤石, 改善精炼渣的流动性。

本文将结合热力学计算探讨含钛钢精炼过程钢水增铝的现象及其对连铸中间包水口结瘤的影响, 并进行精炼工艺优化。

1 工艺优化前含钛钢冶炼的生产实践

钢种冶炼的工艺流程为 500 m³ 高炉 → 35 t 氧

气顶吹转炉 → 35 t LF 精炼炉 → R8 m 四机四流弧形连铸机(结晶器液面自动控制、结晶器电磁搅拌、铸坯断面 150 mm × 150 mm、中间包容量 20 t)。

该含钛钢种化学成分见表 1。

2010 年两次生产均采用工艺优化前的精炼工艺。渣料配比: 高铝矾土 50 ~ 100 kg, 石灰 300 kg。生产试验结果: 采用该工艺, 浇铸过程中多次发生中间包水口结瘤, 连浇炉数较低仅 6 炉。

表 2 给出了工艺优化前后精炼渣主要成分及盘条中铝含量。

表 1 含钛低碳钢的化学成分 /%

Table 1 Chemical composition of titanium-containing low carbon steel /%

C	Si	Mn	P	S	Ti
0.05 ~ 0.10	0.70 ~ 0.95	1.45 ~ 1.65	≤ 0.025	≤ 0.025	0.10 ~ 0.20

表2 工艺优化前后精炼渣成分及盘条中铝含量/%
Table 2 Ingredient of refining slag and aluminium content in wire coil before and after process optimization /%

精炼工艺	精炼渣成分			盘条铝含量			
	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	最大		最小	平均
				Alt	Als		
优化前	55 ~ 59	21.9 ~ 26.5	9.4 ~ 14.3	0.018	0.012	0.007	0.010
优化后 (5炉钢)	56.1 ~ 65.6	19.3 ~ 27.2	5.1 ~ 9.1	0.009	0.006	0.001	0.006

由表2可知,工艺优化前,该精炼渣中 Al₂O₃ 含量较高,而且盘条中铝含量也较高。据此推断,在精炼过程发生了钢水增铝,造成钢水可浇性变差,拉速变化大,生产节奏不稳定,影响连铸顺行及铸坯质量。

文献[1]介绍了此类钢种的夹杂物形貌和组成,原冶炼工艺为提高 Ti 元素回收率而加入一定量的铝,钢水中生成大量的 Al₂O₃, MgO-Al₂O₃ 等高熔点夹杂物,还有大颗粒复合型夹杂物(芯部是 MgO-Al₂O₃,外裹 TiN),这些夹杂物使钢水变得黏稠,容易在水口处蓄积造成水口“结瘤”。

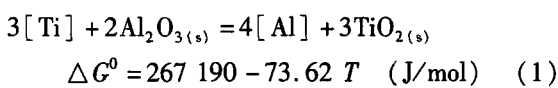
文献[2-3]详细介绍了含钛钢种连铸水口结瘤的形成机理以及含钛钢夹杂物的形成和变化。在 [Al] > 0.01% 的情况下,加入 Ti 后钢中形成数量较多的 CaO, TiO₂-MgO, Al₂O₃ 双相夹杂物,并在浇铸过程中附着在水口内壁,造成水口结瘤。

由此可知,工艺优化的方向是减少钢水增铝,通过采用无铝或低铝辅料冶炼,减少高铝矾土的加入,减少精炼渣中 Al₂O₃ 的含量,减少钢水增铝,可有效减少 Al₂O₃, MgO-Al₂O₃ 等高熔点夹杂物的来源。

2 工艺优化理论与计算

在生产过程中,常发生经 LF 精炼处理后的钢水在浇铸过程中发生水口堵塞,并且在其它条件相同的情况下,由于所生产钢种的不同及精炼渣组成的不同,增铝量有所差异。文献[4]中详细介绍了硅或锰与渣中 Al₂O₃ 反应和使钢水增铝的热力学计算。

对较高含钛钢精炼过程钢水增铝的问题进行了热力学计算。在所生产钢种条件下,主要存在下列化学反应:



$$K = \frac{a_{[\text{Al}]}^4 \times a_{(\text{TiO}_2)}^3}{a_{[\text{Ti}]}^3 \times a_{(\text{Al}_2\text{O}_3)}^2} \quad (2)$$

某一状态 Q 时的自由焓变化:

$$\Delta G = \Delta G^0 + 19.149 T \lg Q \quad (\text{J/mol})$$

当 $\Delta G = 0$ 时,反应式(1)可达平衡,可得

$$\Delta G^0 = -19.149 T \lg K$$

$$\text{即} \quad \lg K = -\Delta G^0 / 19.149 T \quad (3)$$

为简化计算,本文计算假定 TiO₂ 的活度为 1。

(1) $T = 1873 \text{ K}$ ($1600 \text{ }^\circ\text{C}$) 时, $\Delta G^0 = 129\,299.74 \text{ (J/mol)}$

由公式(3)计算反应的平衡常数, $K = 10^{-3.60507} = 2.48272 \times 10^{-4}$ 。

分别计算 $a_{(\text{Al}_2\text{O}_3)} = 0.05, 0.03, 0.02, 0.01$, $[\text{Ti}]/\% = 0.1, 0.15, 0.2$ 时,反应达到平衡时的 [Al], 计算结果如图 1(a) 所示。

由图 1(a) 可知:① Al₂O₃ 的活度和钢中钛含量是影响钢中铝增加的重要因素, Al₂O₃ 的活度 ($a_{(\text{Al}_2\text{O}_3)}$) 提高、钢中钛含量增加,均会引起钢水中平衡铝含量的增加;② 当 $a_{(\text{Al}_2\text{O}_3)}$ 值较小时, [Ti] 的增加对 [Al] 的影响不显著,如 $a_{(\text{Al}_2\text{O}_3)} = 0.01$, [Al] 范围 0.0022% ~ 0.0038%, 增铝较少,约 0.0016%;③ 当 $a_{(\text{Al}_2\text{O}_3)}$ 值较大时, [Ti] 的增加对 [Al] 的影响增大,如 $a_{(\text{Al}_2\text{O}_3)} = 0.05$, [Al] 范围 0.0050% ~ 0.0084%, 增铝较多,约 0.0034%;④ 当钢中 [Ti] 一定时,铝含量的增加主要取决于 $a_{(\text{Al}_2\text{O}_3)}$ 。

可见,该钢中铝含量的增加,主要取决于渣中 Al₂O₃ 的活度。

由文献[5]可知,1550 °C 时精炼渣组分不同,渣中 Al₂O₃ 的活度不同,当精炼渣碱度 $R = 1.0$, $(\text{Al}_2\text{O}_3) = 10\%$ 时 Al₂O₃ 的活度 $a_{(\text{Al}_2\text{O}_3)} = 0.01$,当精炼渣 $R = 1.5$, $(\text{Al}_2\text{O}_3) = 10\%$ 时 Al₂O₃ 的活度 $a_{(\text{Al}_2\text{O}_3)} = 0.03$ 。当含钛钢精炼渣碱度 $R = 2.3$ 左右, (Al_2O_3) 约为 10% 时,碱度增加, $a_{(\text{Al}_2\text{O}_3)}$ 增加,可知 $a_{(\text{Al}_2\text{O}_3)} > 0.03$;又检测盘条中铝含量在 0.01% ~ 0.015%, 这与 $a_{(\text{Al}_2\text{O}_3)} = 0.04 \sim 0.05$ 时计算得出的铝含量相当。说明此钢水条件和渣系下,钢水增铝较多。

(2) $T = 1833 \text{ K}$ ($1560 \text{ }^\circ\text{C}$) 时, $\Delta G^0 = 132\,244.54 \text{ (J/mol)}$

由公式(3)计算反应的平衡常数, $K = 10^{-3.7676} = 1.7075 \times 10^{-4}$ 。

分别计算 $a_{(\text{Al}_2\text{O}_3)} = 0.05, 0.04, 0.03, 0.02, 0.01$, $[\text{Ti}]/\% = 0.1, 0.15, 0.2$ 时,反应达到平衡时的 [Al], 计算结果如图 1(b) 所示。

由图 1(b)可知,计算结果与图 1(a)结果相一致。在相同的 $a_{(\text{Al}_2\text{O}_3)}$ 及 $[\text{Ti}]$ 条件下,1 600 °C 与 1 560 °C 相比较,高温 1 600 °C 时 $[\text{Al}]$ 值较大。

综上所述:①影响 LF 处理过程中钢水增铝的重要原因是精炼渣中 Al_2O_3 的活度;②对于 $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 渣系,渣中 Al_2O_3 含量增加, Al_2O_3 的活度增加。钢中 $[\text{Ti}]$ 一定时,高的 Al_2O_3 活度,对钢水增铝有明显促进作用。③相同条件下,钢水温度越高,处理时间越长,钢水铝含量增加越多。

3 工艺优化方案及效果评价

3.1 工艺优化方案

当精炼渣中 Al_2O_3 含量较高时,会发生精炼过程钢水增铝,造成连铸水口结瘤。优化工艺为:转炉出钢不加铝锰铁,使用低铝硅铁替代普通硅铁,精炼渣不加高铝矾土,加石灰 350 kg,少量萤石 20 ~ 30 kg,采用低铝钛线。控制渣中 Al_2O_3 的含量约 6.5%。

3.2 工艺优化后生产情况

采用优化后的工艺,数据见表 2,精炼渣中 Al_2O_3 含量明显降低,平均约 6.4%,盘条中铝含量也明显降低,平均值降低了 37%,最大值降低了 50%。

工艺优化后在钢水浇铸过程中,中间包水口结瘤的问题得到解决,连铸生产过程顺利。检验盘条 Al 含量平均约 0.006%,与经验数据比较,在 0.007% 以下铝含量的钢水可浇性较好,不会造成水口结瘤。

2011 年第 3、4 季度创造了该钢种新的连浇记录,连浇炉数由优化前的 3 ~ 4 炉提高到优化后的 9 炉以上,最高连浇炉数达到了 16 炉。

4 结论

(1) 采用 $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 渣系,冶炼较高钛含

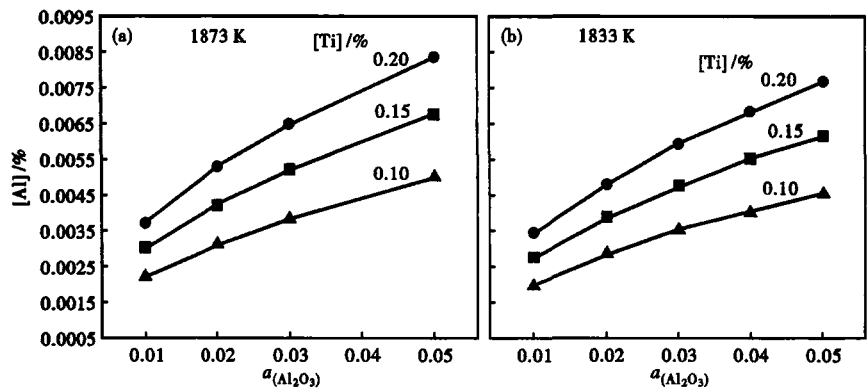


图 1 精炼渣 Al_2O_3 活度- $a_{(\text{Al}_2\text{O}_3)}$, 钢中钛含量- $[\text{Ti}]$ 与铝含量- $[\text{Al}]$ 之间的关系: (a) 1 873 K; (b) 1 833 K

Fig. 1 Relation between refining slag Al_2O_3 activity- $a_{(\text{Al}_2\text{O}_3)}$, titanium content in steel- $[\text{Ti}]$ and aluminium content in steel- $[\text{Al}]$: (a) 1 873 K; (b) 1 833 K

量的钢种, LF 处理过程中会因为渣中 Al_2O_3 含量的不同发生不同程度的钢水增铝。钢水增铝量较多时,会发生中间包水口结瘤。

(2) 控制精炼渣中 Al_2O_3 含量, 约为 6.5%, 能够明显减少钢水增铝, 控制钢中 $\text{Alt} < 0.01\%$, 可防止中间包水口结瘤。

(3) 采用优化的精炼工艺, 控制较低的渣中 Al_2O_3 含量, 钢水增铝量降低, 盘条铝含量降低, 连铸过程中间包水口结瘤几率降低, 生产过程稳定, 连浇炉数提高。

参考文献

- [1] 元奉友, 甄先锋, 李文英. 含 Ti 焊接用线材的开发[J]. 金属制品, 2009, 35(3): 37-38.
- [2] 郑宏光, 陈伟庆, 李志恩, 等. 304 和 321 不锈钢连铸水口结瘤的不同机理[J]. 北京科技大学学报, 2004, 26(6): 596-599.
- [3] 郑宏光, 陈伟庆, 薄世明, 等. 钛稳定化不锈钢中夹杂物的形成和变化[J]. 钢铁, 2005, 40(5): 21-24.
- [4] 杜松林, 高振林, 李 颂, 等. LF 处理过程中钢水增铝问题的研究[J]. 钢铁, 2007, 42(2): 18-38.
- [5] 薛正良, 胡会军, 于学斌, 等. 帘线钢 82B 精炼过程中的酸溶铝控制[J]. 炼钢, 2003, 19(1): 22-25.

李文英(1976-), 女, 硕士研究生, 工程师, 2000 年河北理工大学毕业, 炼钢工艺及品种钢开发工作。

E-mail: liwyabc@163.com

收稿日期: 2013-04-08