

45 t AOD 精炼 304 不锈钢的造渣工艺实践

段建平

(山西太钢不锈钢股份有限公司技术中心,太原 030003)

摘要 为降低 AOD 精炼的渣料和还原剂硅铁用量,对高铬钢液脱碳及还原过程渣碱度控制进行热力学分析,并进行 45 t AOD 冶炼 304 不锈钢造渣工艺试验。试生产结果表明,降低 AOD 精炼 304 不锈钢脱碳期炉渣碱度可减少钢水铬的氧化,同时有效减少 AOD 精炼渣料和还原剂消耗;AOD 精炼过程石灰加入量平均从 104.2 kg/t 降至 84.2~93.1 kg/t 时,脱碳期炉渣碱度由平均 13.44 降低到 10.64, AOD 冶炼过程石灰、萤石、硅铁单耗分别平均降低 14.7、5.4、4.4 kg/t,钢中 Cr 收得率、Ni 收得率和硫含量分别为 99.0%、98.3% 和 0.002 5%。

关键词 304 不锈钢 45 t AOD 造渣工艺 消耗

Practice of Slagging Process for 304 Stainless Steel Refining by 45 t AOD Process

Duan Jianping

(Technical Center, Shanxi Taigang Stainless Steel Co Ltd, Taiyuan 030003)

Abstract In order to reduce AOD refining slag amount and ferrosilicon amount, the thermodynamic analysis on high chromium steel liquid decarburization and slag basicity control in reducing process and the commercial test on slagging process for 304 stainless steel refining by 45 t AOD unit have been carried out. Pilot production results show that with decreasing slag basicity in decarburization period of 304 stainless steel during AOD refining, the oxidization of chromium in liquid shall be decreased, while it is available to decrease the consumption of AOD refining slag materials and reducing matter; during AOD refining process with decreasing the lime adding amount from average 104.2 kg/t to 84.2~93.1 kg/t during AOD refining process the average basicity of slag decreases from 13.44 to 10.64 in decarburization period and the lime, fluorite and ferrosilicon consumption respectively reduce by 14.7 kg/t, 5.4 kg/t and 4.4 kg/t, and the yield of Cr, yield of Ni and sulphur content in steel are respectively 99.0%, 98.3% and 0.002 5%.

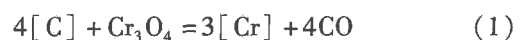
Material Index 304 Stainless Steel, 45 t AOD, Slagging Process, Consumption

氩氧脱碳炉(Argon Oxygen Decarburization, 简称 AOD)是不锈钢冶炼的核心工艺装备之一,目前全世界不锈钢总产量的 75% 以上是由 AOD 生产的^[1]。AOD 冶金过程主要分为脱碳、还原和脱硫等几个阶段,脱碳阶段又可根据元素的氧化进程分为高碳氧化区和低碳氧化区^[2]。在 AOD 吹炼过程中必须加入碱性渣料石灰,降低渣中 SiO₂ 的活度,提高铬的回收率,一般炉渣碱度为 1.5 左右比较理想,碱度太低容易侵蚀炉衬,碱度太高使炉渣粘稠而减慢铬的还原^[3]。

与国外先进的不锈钢厂对比,国内部分 AOD 冶炼过程中(尤其是脱碳阶段)渣中 CaO 和碱度 CaO/SiO₂ 偏高,造成 AOD 渣料、还原硅铁和气体介质等消耗量增加,处理时间延长。通过对高铬不锈钢液脱碳及还原过程渣碱度选择的热力学分析,同时借鉴国内外不锈钢生产厂家的经验,在 45 t AOD 上进行了 304 不锈钢造渣工艺改进试验,降低了 AOD 冶炼过程碱度,减少了渣料、还原剂等消耗。

1 高铬钢液脱碳及还原过程渣碱度的热力学分析

AOD 冶炼高铬低碳不锈钢液氧化脱碳阶段的中心任务是脱碳保铬,式(1)是钢液中碳和铬竞争氧化的表达式,控制反应向右进行可以达到脱碳保铬目的^[4]。



式(1)的平衡常数 K 为:

$$K = \frac{\alpha_{Cr}^3 \cdot P_{CO}^4}{\alpha_C^4 \cdot \alpha_{Cr_3O_4}} \quad (2)$$

$a_{Cr_3O_4}$ 增大,反应(1)向右进行。由 1 873 K 时 CaO-SiO₂-CrOx 系中 CrOx 的等活度等高线图^[5]可知,铬氧化物和 CaCr₂O₄ 的溶解性对渣成分非常敏感,渣中 CaCr₂O₄、CrO_{1.5} 未饱和时,CaO 含量或碱度增加,渣中 a_{CrOx} 增大。根据吉布斯形成能,即使铬氧化物活度较低,当 CaO 活性超过 0.024 时,也容易形成稳定的 CaCr₂O₄ 化合物,并且在 CaCr₂O₄ 活性

变得比同质还低之前,铬氧化反应不会停止^[5];因此,当渣中 CaCr_2O_4 、 $\text{CrO}_{1.5}$ 饱和以后,随渣碱度的提高,渣中氧化铬含量提高,为减少固相析出,应降低渣中 CaO 含量或碱度。

AOD 吹氧脱碳精炼后的渣中含 (Cr_3O_4) 达 10% ~ 25%,采用硅铁作为还原剂进行还原,其还原反应为^[4]:



式(3)的平衡常数 K 为:

$$K = \frac{\alpha_{\text{SiO}_2}^2 \cdot \alpha_{[\text{Cr}]}^3}{\alpha_{\text{Cr}_3\text{O}_4} \cdot \alpha_{[\text{Si}]}^2} \quad (4)$$

对于碱性渣, $\alpha_{\text{SiO}_2} < 1$,增大炉渣碱度, α_{SiO_2} 继续降低,反应(3)向右进行;但当还原渣碱度增大到一定程度后,渣中氧化铬与 CaO 容易形成 CaCr_2O_4 ,同时随着渣中 $(\text{CaO} + \text{Cr}_3\text{O}_4)/(\text{SiO}_2)$ 的提高,铬还原的速度常数 K_c 变小^[4];因此还原渣碱度应在一个合理的区间。AOD 还原渣碱度与渣中 Cr_2O_3 的关系,随渣碱度提高,渣中 Cr_2O_3 含量降低,渣碱度 1.70 ~ 1.90 时,渣中 Cr_2O_3 含量达到最低点,继续提高渣碱度,渣中 Cr_2O_3 含量变化不明显^[6]。

2 不锈钢造渣工艺的试验方法

304 不锈钢冶炼工艺路线为:90 t 超高功率电弧炉冶炼不锈钢母液→45 t AOD 脱碳、还原→45 t LF 精炼→连铸。AOD 采用单渣法冶炼,试验炉次与同期 20 炉大生产平均渣料、还原剂加入量情况见表 1。

表 1 试验炉次渣料及还原剂加入量/kg

Table 1 Adding amount of slag-making materials and reducing matter in test heats /kg

试验炉次	氧化区石灰加入量		还原期加入量		
	高碳	低碳	石灰	萤石	硅铁
1	2 020	1 015	1 121	845	1 202
2	1 635	1 454	899	897	1 079
3	2 039	1 014	1 018	947	1 230
4	1 500	1 474	927	936	1 178
大生产平均值	2 134	1 852	876	1 115	1 419.3

表 3 304 不锈钢造渣工艺试验结果

Table 3 Test results of slagging process for 304 stainless steel

试验炉次	碱度			石灰单耗/ ($\text{kg} \cdot \text{t}^{-1}$)	萤石单耗/ ($\text{kg} \cdot \text{t}^{-1}$)	还原渣 Cr_2O_3 量/%	硅铁单耗/ ($\text{kg} \cdot \text{t}^{-1}$)	Cr 收得率/ %	Ni 收得率/ %	钢中硫 含量/%
	高碳氧化期	低碳氧化期	还原期							
1	7.51	10.64	1.83	93.1	18.9	0.15	26.9	99.5	98.1	0.002
2	6.34	10.81	1.80	92.2	20.7	0.20	25.0	98.4	97.6	0.003
3	7.56	10.69	1.70	84.2	19.6	0.28	25.4	100.0	99.3	0.003
4	5.85	10.45	1.79	88.5	21.2	0.21	26.7	98.1	98.1	0.002
大生产平均值	7.87	13.44	1.87	104.2	25.5	0.45	30.4	99.0	97.9	0.002 3

表 2 AOD 还原渣主要组分 /%

Table 2 Main ingredient of AOD reducing slag /%

试验炉次	TFe	SiO_2	Al_2O_3	CaO	MgO	Cr_2O_3
1	0.10	28.95	1.34	53.06	8.90	0.15
2	0.12	28.94	1.30	52.03	8.86	0.20
3	0.08	29.42	1.22	49.99	8.94	0.28
4	0.08	29.12	1.24	52.01	8.86	0.21
大生产平均值	0.34	28.44	1.52	53.18	7.65	0.49

试验炉次较多的减少了 AOD 脱碳期石灰加入量,为保证还原期的脱硫效果,适当增加了还原期石灰加入量,而冶炼过程中总石灰加入量减少;同时还原期萤石以及 75# 还原硅铁的加入量减少。试验过程其它工艺及渣料加入量不变。

3 试验结果与分析

3.1 试验结果

为使试验不影响 AOD 冶炼的正常生产,试验过程在 AOD 脱碳阶段未取渣样,只在还原期取渣样。AOD 还原渣主要组分见表 2。

不锈钢造渣工艺试验统计分析结果见表 3。表 3 中高碳氧化期、低碳氧化期渣碱度是根据入炉不锈钢母液成分和数量、冶炼过程渣料加入量和成分等数据计算所得。

3.2 试验结果分析

调整 AOD 冶炼过程石灰加入量,会对 AOD 脱碳期炉渣碱度、冶炼渣料消耗、还原硅铁消耗等有较大影响;AOD 冶炼还原期,碱度要控制在合理范围,反之将影响合金元素 Cr 收得率和钢中硫含量。

(1) AOD 石灰加入量变化对 AOD 冶炼不同时期的炉渣碱度的影响见图 1。大生产工艺脱碳结束时渣碱度平均达 13.44,减少脱碳期石灰加入量后,渣碱度平均降低 2.80;通过理论分析可知,降低 AOD 脱碳氧化期碱度,可以降低渣中氧化铬含量,减少渣中 CaCr_2O_4 固相析出。从试验结果看,AOD 高碳氧化期、低碳氧化期平均碱度分别为 6.82、10.64,碱度仍然很高,渣中 CaCr_2O_4 、 Cr_2O_3 仍远处

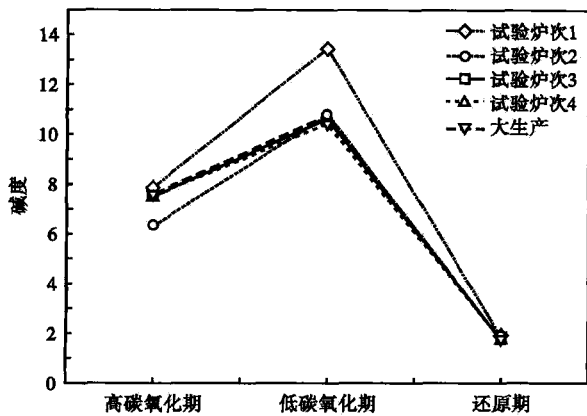


图1 试验炉次 AOD 冶炼不同时期炉渣碱度
Fig.1 Basicity of slag of test heats during AOD different period

于过饱和状态;另外大生产和试验过程观察脱碳期炉渣发现,渣中石灰很难完全熔化,炉渣粘稠、流动性差,因此有必要进一步降低 AOD 脱碳氧化期石灰加入量和炉渣碱度。

试验炉次增加了 AOD 还原期石灰加入量,AOD 还原期炉渣碱度达到 1.70 ~ 1.83,与 AOD 大生产还原期碱度控制基本相当,还原渣中 Cr_2O_3 含量与大生产基本相当。还原期如不补加石灰,则还原期碱度偏低,不利于渣中 Cr_2O_3 还原,因此在降低 AOD 脱碳氧化期石灰加入量和炉渣碱度的同时应适当提高还原期石灰加入量。

(2)调整 AOD 冶炼过程石灰加入量试验,AOD 冶炼过程总石灰加入量减少,AOD 冶炼石灰单耗平均降低 14.7 kg/t;相应的萤石消耗与大生产相比,平均降低 5.4 kg/t。随着 AOD 脱碳氧化期石灰加入量和炉渣碱度降低,AOD 冶炼氧化期渣量和渣中 Cr_2O_3 含量减少,还原渣中 Cr_2O_3 所需 75# 硅铁量与大生产相比平均降低 4.4 kg/t。

(3)试验炉次 Cr 收得率、Ni 收得率、钢中硫含量平均分别为 99.0%、98.3%、0.0025%,与大生产

炉次基本相当,说明调整 AOD 冶炼过程石灰加入量,降低脱碳氧化期炉渣碱度试验对 AOD 冶炼 Cr、Ni 收得率、还原期脱硫基本无影响。

4 结论

(1)降低 45 t AOD 冶炼 304 不锈钢脱碳期炉渣碱度,可以减少钢水中铬元素的氧化量,减少 AOD 渣料及还原剂消耗,试验炉次渣碱度平均降低 2.80,石灰、萤石、硅铁单耗分别平均降低 14.7、5.4、4.4 kg/t。

(2) AOD 冶炼 304 不锈钢,还原期渣碱度 1.70 ~ 1.90 时,渣中 Cr_2O_3 含量达到低点,为保证还原效果,降低脱碳期炉渣碱度的同时应增加还原期石灰加入量。

(3)试验炉次 AOD 高碳氧化期、低碳氧化期平均碱度分别为 6.80、10.64,渣中 $CaCr_2O_4$ 、 Cr_2O_3 仍远处于过饱和状态,因此可进一步降低 AOD 脱碳氧化期石灰加入量和炉渣碱度。

参考文献

- [1] 李冬刚,池和冰,邵世杰. 宝钢 AOD 冶炼不锈钢顶枪吹氧工艺分析[J]. 钢铁,2008,43(5):22-25.
- [2] 池和冰,李冬刚,魏季和. 宝钢不锈钢 AOD 炉长寿技术[J]. 钢铁,2010,45(6):37-40.
- [3] 沈才芳,孙社成,陈建斌. 电弧炉炼钢工艺与设备[M]. 北京:冶金工业出版社,2008.
- [4] 冯聚和,艾立群,刘建华. 铁水预处理与钢水炉外精炼[M]. 北京:冶金工业出版社,2013.
- [5] Kazuki Morita, Koji TsuKiashi, Munekazu Kimura, et al. Activity of Chromium Oxide in CaO-SiO₂ Based Slages at 1873 K[J]. Steel Research International, 2005, 76(4):279-283.
- [6] 张 鉴. 炉外精炼的理论与实践[M]. 北京:冶金工业出版社,1999.

段建平(1964-),男,教授级高工,1988 年北京科技大学(本科)毕业,炼钢连铸工艺技术研究。

E-mail:duanjp@tisco.com.cn

收稿日期:2015-04-25

邮发代号:38-183

欢迎订阅 2016 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

邮编:435001

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《特殊钢》杂志社