

超低碳钢 150 t 转炉冶炼过程超低硫的控制和工艺实践

张振申 程官江 王新志 王中岐 夏志升

(安阳钢铁集团公司技术中心, 安阳 455000)

摘要 结合转炉超低硫钢研发试验及生产实际,分析了转炉原材料中硫含量分布,得出铁水及带渣量、废钢、石灰占转炉入炉原料总硫质量分数的70%以上;研究了150 t 顶底复吹转炉碳氧积对终渣(FeO)的影响,吹炼时间(0~15 min)、炉渣综合碱度 $R(2\sim4)$ 和(FeO)(15%~25%)以及转炉钢水终点温度(1640~1700℃)对渣-钢硫分配比 $L_s = (S)/[S]$ 的影响。20炉无取向硅钢AGW600生产结果表明,当转炉终点碳氧积控制在0.0028以内,二元碱度3.2~3.7、转炉钢水终点温度1675~1710℃、渣中(FeO)不超过20%,渣-钢硫分配比 L_s 达7.0,钢水终点[C]为0.025%~0.048%, [S]为0.0024%~0.0057%,钢材的[C]为0.0012%~0.0029%, [S]为0.0022%~0.0047%。

关键词 超低碳钢 超低硫 150 t 转炉 炼钢 工艺实践

Control of Ultra-Low Sulphur during 150 t BOF Ultra-Low Carbon Steel Steelmaking and Process Practice

Zhang Zhenshen, Cheng Guanjiang, Wang Xinzhi, Wang Zhongqi and Xia Zhisheng
(Technology Center, Anyang Iron and Steel Group Co Ltd, Anyang 455000)

Abstract Combined with BOF ultra-low sulphur steel development experiment and production practice, the distribution of sulphur content in raw material for BOF is analyzed to get the sulphur content in hot metal with quantity of slag, scrap and lime makes up more than 70% of the total sulphur content in BOF charging. The effect of 150 t BOF top and bottom combined blowing converter [C] [O] products on end slag (FeO) and the effect of blowing time (0~15 min), slag comprehensive basicity $R(2\sim4)$, (FeO) (15%~25%) and BOF liquid end temperature (1640~1700℃) on slag-steel sulphur partition ratio $L_s = (S)/[S]$ are studied. Results by 20 heats non-oriented silicon steel AGW600 production show that with controlling BOF end [C] [O] products within 0.0028, binary slag basicity 3.2~3.7, BOF liquid end temperature 1675~1710℃ and (FeO) in slag no more than 20%, the slag-steel sulphur partition ratio L_s is up to 7.0, the liquid end [C] and [S] are respectively 0.025%~0.048% and 0.0024%~0.0057% and the steel products [C] and [S] are respectively 0.0012%~0.0029% and 0.0022%~0.0047%.

Material Index Ultra-Low Carbon Steel, Ultra-Low Sulphur, 150 t BOF, Steelmaking, Process Practice

超低碳钢作为一种重要的金属材料被广泛应用于家电、汽车、电力等行业^[1]。近年来随着人们对终端产品功能化、个性化要求的不断提高,超低碳钢对硫含量的要求越来越严格,比如国内高级别原料纯铁、高磁感无取向硅钢等对钢中[C]、[S]均要求极为严格^[2],一般均需控制在0.0050%以内。但在超低碳钢的冶炼过程中,需要采用真空精炼进行深脱碳处理,转炉冶炼终点一般采用钢液不脱氧或弱脱氧的方式出钢,此条件下LF精炼强大的脱硫功能难于发挥作用,因此如何在铁水预处理→转炉→RH精炼→连铸工艺^[3]条件下,实现超低硫钢的稳定生产,转炉冶炼控制是整个工艺得以实现的关键。

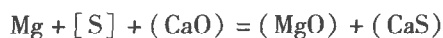
本文结合试验室分析和现场研发试制结果,对超低碳钢冶炼过程中硫的来源与分布、影响转炉脱硫和回硫的因素等,进行了细致分析,以期能找到较佳的超低碳钢冶炼脱硫控制的工艺方法。

1 脱硫理论与硫的来源分析

1.1 脱硫理论

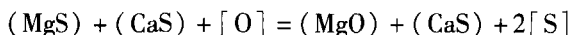
铁水预脱硫国内常见的是KR法和在线石灰与镁粉混合喷吹法^[4],安钢采用了惰性石灰+镁粉混合喷吹预脱硫的方法,在1300℃以上的还原气氛下镁粉和硫元素有较强的亲和力,通过气体搅拌,脱硫效果良好,可将转炉入炉铁水[S]控制在0.0020%左右,可为转炉冶炼超低硫钢提供优质低硫铁水。

惰性石灰+镁粉混合喷吹预脱硫的脱硫理论为:



在铁水脱硫渣中硫主要以(MgS)、(CaS)的形式存在,若随铁水进入转炉,在转炉冶炼温度和氧化气氛下可发生回硫反应^[5-6]。

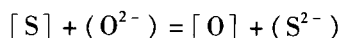
其回硫理论为:



在 1 600 ℃ 以上的炼钢温度下,标准反应焓为负,随着钢中自由氧的不断增多,反应向正方向进行。因此加强铁水脱硫渣的控制和控制钢中自由氧,对超低硫钢冶炼意义重大。

转炉氧化气氛下的脱硫理论主要在于渣-钢间的脱硫分配比 L_S ($L_S = (\text{S})/[\text{S}]$) 或渣中硫容量 C_S 的控制,提高脱硫的措施基本上是围绕着“三高一低”^[7] 进行。

转炉氧化气氛下脱硫理论为:



因此,在转炉冶炼过程中需要围绕 $[\text{O}]$ 与 (O^{2-}) 、 $[\text{S}]$ 与 (S^{2-}) 的平衡状态创造有利条件。

此外,对于转炉超低硫钢冶炼,渣-钢中硫含量质量分数较小,同时碱度 R 值较高,气化脱硫所占比重较小,故本文在此不做赘述。

1.2 硫的来源与分布

转炉冶炼过程中硫的主要来源有铁水、废钢、石灰、白云石、烧结矿、铁水渣。镁球一般用量较少,测算时暂不考虑其影响。

转炉入炉原材料中硫的分布测算依据,以安钢超低碳低硫钢冶炼用原材料为例进行分析:

- (1) 废钢比 8% ~ 10%, 吹损一般在 6% ~ 8%;
- (2) 石灰配比 50 kg/t, 白云石配比 20 kg/t, 烧结矿配比 35 kg/t;
- (3) 铁水预脱硫后钢中硫分析平均为 0.002 1%, 同时扒渣后残渣余量按 0.1% 计入, 分析铁水渣中硫在 0.80% ~ 0.95%, 按 0.90% 计入;
- (4) 分析洁净废钢中的平均硫含量为 0.015%;
- (5) 石灰、白云石均按冶金特级标准, 含硫 0.020% 计入;
- (6) 过程冷却剂选用部分低硫烧结矿, 其硫含量分析平均为 0.018%;
- (7) 其他主要指炉内残渣、萤石、破渣剂等按 15 kg/t 计入, 其中硫含量分析平均为 0.035%。计算分析钢中硫的来源分布见表 1。

从表 1 分析看,铁水中硫含量即使控制在 0.002 0% 左右,铁水带入转炉的硫质量百分比依然在 30% 以上,故严格控制转炉入炉铁水中的硫含量对超低硫钢精炼至关重要,控制到 0.001 5% 以内为最佳,但需要考虑铁水预脱硫的能力和进一步脱硫的成本。其次是废钢、石灰和铁水带渣量带入转炉

表 1 转炉入炉原料硫含量分布

Table 1 Distribution of Sulphur content in BOF raw materials

项目	质量/ kg	(S)/ %	含[S] 质量/kg	比例/ %
铁水	1 000	0.002 1	0.021 0	30.11
铁水带渣	1	0.900 0	0.009 0	12.90
废钢	90	0.015 0	0.013 5	19.35
石灰	50	0.020 0	0.010 0	14.34
白云石	20	0.020 0	0.004 0	5.73
烧结矿	35	0.020 0	0.007 0	10.04
其他	15	0.035 0	0.005 3	7.53
合计	1 211	-	0.069 8	100.00

的硫质量百分比均在 10% 以上,由此可以看出,废钢在条件许可的情况下尽量采用低硫废钢或进一步降低废钢比;此外铁水带渣量依然不可小觑,吨铁带入 1 kg/t 便对转炉脱硫带来较大影响,故在冶炼超低碳超低硫钢种时,务必将铁水脱硫渣拔除干净,达到全亮面 100%。

总之铁水及带渣量带入的硫含量基本占到 40% 以上,废钢及石灰带入的硫含量基本占到 30%,两项之和占到入炉原料含硫量的 70% 以上,故需从源头严格控制。

2 影响转炉脱硫因素分析

在转炉氧化性气氛下冶炼超低硫钢,显然难度较大,故在冶炼过程中脱硫和控制回硫同样重要。安钢 150 t 转炉为顶底复吹转炉,配有 8 块透气砖,拥有动态静态副枪模型、炉底快换、滑板挡渣、“一键式”自动化炼钢等先进技术,结合试验分析和生产实践,主要从以下几个方面进行探讨分析。

2.1 主要钢种及技术要求

当前主要应用钢种有高级别原料纯铁、无取向硅钢、无间隙原子钢 IF 钢等。 $[\text{C}]$ 、 $[\text{S}]$ 成分及夹杂物控制要求严格, $[\text{C}]$ 要求小于 0.003 0%, $[\text{S}]$ 要求小于 0.005 0%,钢中夹杂物以 $\text{T}[\text{O}]$ 控制水平来衡量,要求钢中 $\text{T}[\text{O}]$ 水平小于 0.002 0%。

为满足试验钢种的技术要求,一般需要采用转炉 + RH 二次精炼配合完成,主要工艺流程为:铁水预处理 → 顶底复吹转炉 → RH → 连铸,其中转炉工序如何为后续 RH 二次精炼创造好边界条件是保证超低碳超低硫钢成功精炼的关键。

2.2 炉况分析

首先在保证转炉良好脱碳的前提下,需尽力创造“三高一低”的转炉脱硫环境。对转炉炉况而言,主要影响因素有:炉龄、炉型维护、底吹模式与维护,一般通过转炉的碳氧积水平来衡量,在超低碳冶炼

模式下利用顶底复吹控制终点 [O], 再通过 (FeO)/[O] 平衡来进一步控制渣中 (FeO) 水平。考察安钢 150 t 转炉的碳氧积水平, 见图 1。

结合图 1 做线性趋势分析, 转炉终点碳氧积基本在 0.002 6 ~ 0.002 7, 说明转炉整体炉况水平控制良好, 底吹效果较好; 同时分析对应炉渣中的 (FeO) 组分基本在 10% ~ 25%, 随着转炉终点拉碳值的降低而升高, 因此在冶炼超低碳钢时, 将转炉终点碳氧积控制在 0.002 8 以内非常必要。

2.3 冶炼过程中 [S] 的变化规律

连续跟踪 4 炉转炉超低硫钢冶炼过程中 [S] 的变化规律, 见图 2。

钢中 [S] 均呈先升高再降低的趋势, 这种现象从脱硫分配比 L_s 上可以得到合理解释。冶炼中前期炉渣碱度、温度、渣量均不满足脱硫条件, 钢液出现明显的回硫现象, 只有在转炉冶炼中后期, 随着碱度、温度、渣量的不断提高, 渣中 (FeO) 通过合理的底吹搅拌控制在一个相对稳定的区域, 此时钢液的

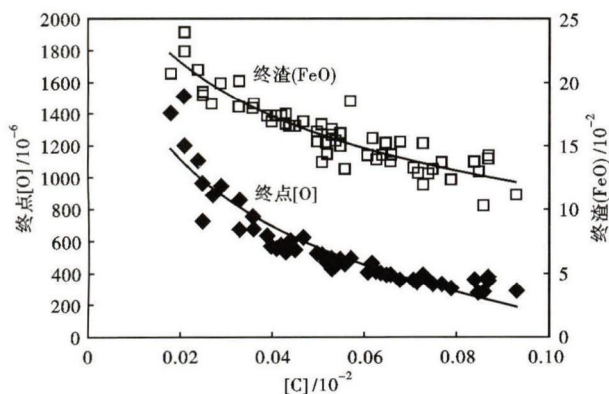


图 1 150 t 转炉 [C][O] 积及对终渣 (FeO) 的影响
Fig. 1 Effect of 150 t BOF [C][O] products on end slag (FeO)

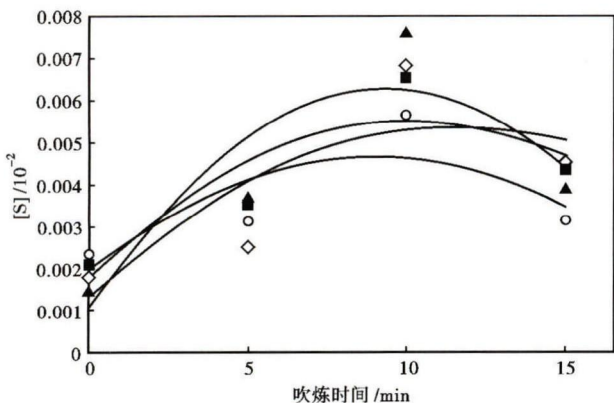


图 2 转炉冶炼过程中 [S] 的变化趋势
Fig. 2 Change trend of [S] during BOF blowing melting process

回硫现象得到抑制, 脱硫反应沿正向进行, 炉渣中硫的分配比 L_s 得到优化, 钢中 [S] 开始降低。故转炉控制脱硫操作的关键是渣-钢硫的分配比 L_s 的控制。

2.4 硫的分配比 L_s

影响渣-钢硫分配比 L_s 的因素较多, 需要统筹兼顾, 合理控制。主要有综合碱度 R 、渣中 (FeO)、温度、渣量以及底吹强度与时间。分析超低硫钢冶炼过程中炉渣综合碱度 R 和渣中 (FeO) 与渣-钢硫分配比 L_s 的相互影响关系, 见图 3。

从图 3 可以看出, 综合碱度 R 越高、渣中 (FeO) 越低, 渣-钢硫分配比 L_s 越大。不过实际生产经验表明, 在冶炼超低碳超低硫钢时, 渣中 (FeO) 一般稳定在 14% ~ 20%; 综合碱度 R 也不宜过高, 炉渣易出现返干现象, 流动性较差, 影响脱硫效率, 实践表明碱度控制在 3.10 ~ 4.00 为宜, 渣中 (FeO) 不超过 20%, 此时对应的渣-钢硫分配比 L_s 在 7.7 ~ 9.0。

脱硫反应为吸热反应, 升高温度可促进反应向正方向进行, 有利于提高反应达到平衡状态下的脱硫分配比 $L_{s(\text{平})}$; 不过更为重要的是高温可以提高炉渣的流动性和石灰活性, 改善反应的动力学条件, 从而可进一步提高转炉冶炼终点时的脱硫分配比。在充分利用底吹搅拌不低于 5 min, 选择转炉终点 [O] 基本在同一水平时, 分析转炉终点温度、二元碱度 R ($R = \text{CaO}/\text{SiO}_2$) 和渣-钢硫分配比 L_s 之间的关系, 见图 4。

从图 4 可以看出, 随着二元碱度 R 的提高和终点温度的提高, 有利于渣-钢硫分配比 L_s 的提高, 当温度低于 1 660 °C 时 L_s 明显下降, 合适终点温度分析认为在 1 680 ~ 1 700 °C 为宜, 当然从图 4 中也可以看出二元碱度超过 4.0 时, 对 L_s 的影响不明显, 但会带来较多的操作风险。

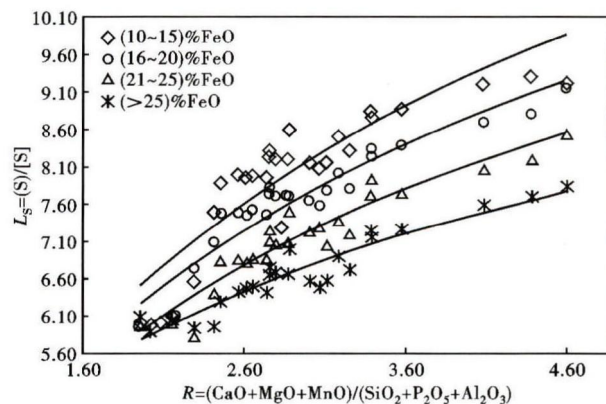


图 3 炉渣综合碱度 R 和 (FeO) 对渣-钢硫分配比 L_s 的影响
Fig. 3 Effect of slag comprehensive basicity R and (FeO) on slag-steel sulphur partition L_s

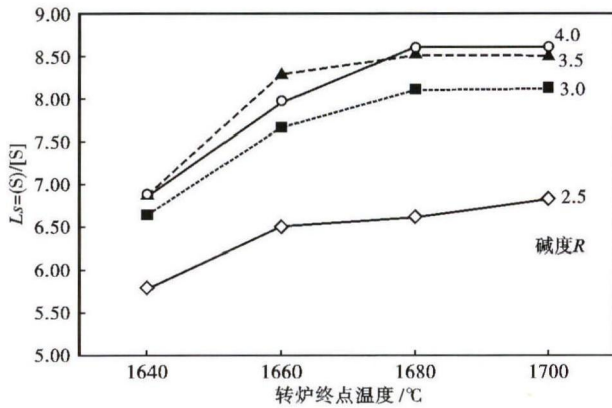


图 4 转炉终点温度对渣-钢硫分配比 L_s 的影响

Fig. 4 Effect of BOF liquid end temperature on slag-steel sulphur partition L_s

最终确定转炉终渣主要组分的合理控制范围为:16% ~ 20% (FeO), < 15% (SiO₂), 42% ~ 48% (CaO), 8% ~ 12% (MgO + MnO), 其它 < 10%。

对转炉冶炼而言,钢-渣界面脱硫的限制性环节在于[S]在钢液及炉渣中的扩散传质,通过采用强化转炉冶炼后期的底吹搅拌有助于脱硫反应向着平衡方向进行。在冶炼生产试验中,主要对比了采用底吹和未采用底吹的情况,底吹供气强度采用低碳钢冶炼模式下的 0.080 ~ 0.085 m³/(t · min),主要对比结果见表 2。

从表 2 可以看出,转炉底吹的必要性,不但有利于控制吹损,也利于控制脱硫。底吹搅拌模式的选择、流量控制、时间控制等参数和实际的转炉炉况条件、转炉终点目标设定等密切相关,需要根据实际情况进行调整和优化。

另外转炉渣量的控制,在相同的外部条件下增加渣量可增加渣中的硫容量 C_s ,提高达到平衡状态时的渣-钢间的脱硫分配比 L_s ,有利于转炉脱硫控制。但是在实际的控制中,需要结合生产实际、转炉状况等因素合理控制,因为渣量过大会延长吹炼时间,侵蚀炉衬、增加成本,同时高碱度炉渣操作时易发生喷溅。安钢结合 150 t 转炉的生产实践认为,将转炉终渣总渣量控制在 80 ~ 100 kg/t 即可,不宜过度增加渣量。

表 2 BOF 底吹搅拌对终渣 (FeO) 和渣-钢硫分配比 L_s 的影响

Table 2 Effect of BOF bottom blowing stirring process on end slag (FeO) and slag-steel sulphur partition L_s

工艺	终点温度 (T)/℃	二元碱度 (R)	终点 [C]/%	终渣 (FeO)/%	渣-钢硫分配比 L_s
采用底吹	1 686	3.63	0.033	17.81	8.11
不采用底吹	1 691	3.72	0.035	24.36	6.49

2.5 溅渣护炉

溅渣护炉操作在国内比较流行,但在冶炼超低碳超低硫钢时需要重点关注,无论是溅渣的炉渣还是残留的炉渣,均会使渣中的(S)升高,降低新渣的脱硫能力。新渣中的(S)理论计算值一般在 0.020% 左右,而分析残留炉渣中的(S)在 0.040% ~ 0.065%;若分析普通钢种转炉终渣中的(S)有时会达到 0.090% ~ 0.150%,则影响就会更大,溅渣量越大则影响越明显。对溅渣和不溅渣转炉冶炼终点[S]分别取 5 炉做对比分析,见表 3。

从表 3 中可清晰看出,溅渣护炉会使转炉终点[S]提高 0.000 8% ~ 0.001 0%。对超低碳超低硫钢而言,在条件许可的情况下不建议采用溅渣护炉工艺,同时在冶炼超低碳超低硫钢前 1 ~ 2 炉建议按超低硫钢模式冶炼生产,对转炉、钢包内的含硫残钢残渣渣进行稀释或清洗。

2.6 转炉终点及出钢

转炉终点控制除考虑拉碳、脱硫、温度等重要参数外,还需要兼顾为 RH 深处理创造界面条件,尽力减少对钢液的二次污染。如出钢口维护、出钢时间控制、下渣控制、钢包内残钢残渣清理、钢包耐火材料损蚀等,均需要加强管理和控制,以保证整体工艺控制的稳定性。

3 取得的效果

连续跟踪 20 炉无取向硅钢 AGW600 转炉正常冶炼条件下的超低碳超低硫钢大生产试验,试验结果分析情况见表 4。

表 3 溅渣和不溅渣工艺下转炉钢液终点[S]的影响
Table 3 Effect of slag splashing process and without slag splashing process on BOF liquid end [S]

项目	[S] / %				
	平均*	最大	最小	第 1 炉	第 2 炉
溅渣	0.004 1	0.005 6	0.003 7	0.006 7	0.005 1
不溅渣	0.003 2	0.004 7	0.002 5	0.005 5	0.004 3
差值	0.000 9	0.000 9	0.001 2	0.001 2	0.000 8

注:“*”不包括转炉第 1 炉和第 2 炉。

表 4 AGW600 无取向硅钢转炉钢液分析结果
Table 4 Results of BOF liquid analysis of non-oriented silicon steel AGW600

项目	[C]/%	[S]/%	渣(FeO)/%	T[O]/%	终点温度 (T)/℃	碱度 (R)	分配比 L_s
目标值	≤ 0.040	≤ 0.005 0	≤ 20	0.050 ~ 0.090	1 675 ~ 1 710	3.2 ~ 3.7	≥ 7.0
平均值	0.033	0.003 9	17.85	0.071 3	1 693	3.54	7.96
最大值	0.048	0.005 7	21.68	0.092 1	1 721	3.72	9.23
最小值	0.025	0.002 4	15.72	0.063 5	1 672	3.15	6.98

表5 AGW600 无取向硅钢材实际成分分析结果

Table 5 Results of actual analysis of products of non-oriented silicon steel AGW600

项目	实际成分 /%			技术标准要求 /%		
	[C]	[S]	T[O]	[C]	[S]	T[O]
最大值	0.002 9	0.004 7	0.001 8	≤0.003 0	≤0.005 0	≤0.002 0
最小值	0.001 2	0.002 2	0.000 8			
平均值	0.002 1	0.003 6	0.001 2			

分析后续 RH 真空精炼后,钢材的实际 [C]、[S] 控制水平和技术要求对比见表 5。

从表 4、表 5 看,整体精炼试验结果成功达到预期目标,最终保证了成品材的一次检验合格率,控制稳定性表现良好。

4 结论

(1) 从冶炼原料含硫量分布分析,铁水及带渣量带入的硫基本占到 40% 以上,废钢及石灰带入的硫基本占到 30% 以上,总体占到入炉原料含硫量的 70% 以上,故入炉铁水硫含量控制在 0.001 5% 以内,扒渣率 100%,同时提高废钢、石灰质量,适度降低废钢比,对于超低硫钢冶炼至关重要。

(2) 影响转炉冶炼超低硫钢脱硫的根本是控制渣-钢间的脱硫分配比 L_s ,其限制性环节为硫在渣液及钢液中的扩散传质。

(3) 从综合试验分析结果看,将转炉终点碳氧积控制在 0.002 8 以内,保证二元碱度在 3.2 ~ 3.7、转炉终点温度在 1 675 ~ 1 710 °C、渣中 (FeO) 不超过 20% 时,转炉渣-钢硫分配比 L_s 可大于 7.0,再保证良好的底吹效果及合理的总渣量,是超低硫钢冶

炼的关键。

(4) 在冶炼超低硫钢时,溅渣护炉会使渣中的 (S) 升高,降低新渣的脱硫能力,使转炉终点 [S] 升高 0.000 8% ~ 0.001 0%,故不建议采用溅渣护炉工艺;同时在冶炼超低硫钢前 1 ~ 2 炉建议按超低硫钢模式冶炼生产,并对转炉、钢包内的含硫残钢残渣进行清洗也非常重要。

河南省“十二五”首批重大科技专项[豫科计(2011)13 号文]研究课题之一,安阳钢铁集团公司年度 A 级工艺研究课题。

参考文献

- [1] 邱永刚. 超低碳钢冶炼碳、硫的控制工艺与实践[D]. 沈阳: 东北大学, 2010, 1-2.
- [2] 张国兴. 攀钢超低碳钢深脱硫实验研究[D]. 重庆: 重庆大学, 2010, 3-6.
- [3] 潘秀兰, 王艳红, 梁慧智. 国内外超低碳 IF 钢炼钢工艺分析[J]. 鞍钢技术, 2009(1): 6-8.
- [4] 常旭. 近几年我国铁水预处理发展及应用[J]. 炼钢, 2006, 22(5): 52-56.
- [5] 吕振强, 林方明, 蒋波, 等. 无取向硅钢冶炼过程中的回硫控制[J]. 山西冶金, 2014(6): 192-195.
- [6] 徐辉, 赵张发, 黄峰业, 等. 铁水脱硫渣回硫分析及聚渣剂研究[J]. 中国冶金, 2011, 21(11): 26-29.
- [7] 张家芸. 冶金物理化学[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2009: 129-131.

张振申(1974-), 男, 高级工程师, 1996 年包头钢铁学院(本科)毕业, 品种钢的产品研发与技术研究。

E-mail: 364822438@qq.com

收稿日期: 2016-07-12

下期要目

工艺参数对 120 t 转炉顶底复吹影响的水模型研究和应用	韩楚菲等
230 mm 板坯连铸结晶器浸入式水口结构的优化	时朋召等
304 奥氏体不锈钢 180 t AOD-LF 精炼过程夹杂物衍变行为的研究	翟俊等
邯钢 32 t 8 流中间包流场的优化研究	陈军利等
100 t 转炉“留渣 + 双渣”提钒半钢冶炼低磷钢渣成分控制的工艺实践	韩宇等
高 Ti 微合金化低碳钢 230 mm 连铸板坯断裂分析和工艺改善	肖爱达等
提高 60 t 转炉出钢口使用寿命的生产实践	张利武等
电渣重熔对高氮 17Cr-17Mn-2Mo 奥氏体不锈钢冶金质量和性能的影响	姚春发等
加热工艺对冷拔-钎焊不锈钢/碳钢复合钢筋界面性能的影响	高亚男等