

无缝管用低硅 ST30Al 钢 LF 精炼过程钢水硅含量控制

印传磊 杨丽梅 翟万里 马建超 林 鹏 张洪才

(江苏沙钢集团淮钢特钢股份有限公司技术中心, 淮安 223002)

摘 要 分析了低硅钢 ST30Al (/% : 0.06 ~ 0.10C, ≤0.05Si, 0.30 ~ 0.45Mn, ≤0.015P, ≤0.005S, 0.025 ~ 0.050Al) 在 LF 精炼过程中钢水回磷量、钢水铝含量、精炼渣二元碱度、精炼渣 Al₂O₃ 含量等因素对钢水增硅量的影响, 得出转炉下渣量、钢水铝含量、精炼炉渣碱度是影响增硅的主要因素。通过控制转炉下渣、降低原辅料中的硅含量、调整精炼渣中 SiO₂、Al₂O₃ 含量、控制精炼渣二元碱度 14, 渣中 Al₂O₃ 为 27%, 控制钢水铝含量 0.010% ~ 0.020%, LF 钢水增硅量由原 0.033% ~ 0.047% 降低到 0.004% ~ 0.018%, 成品钢水硅含量 ≤0.035%。

关键词 低硅钢 ST30Al LF 精炼 增硅 精炼渣 硅含量控制

Control of Silicon Content in Low Silicon Steel ST30Al for Seamless Tube in LF Refining Process

Yin Chuanlei, Yang Limei, Zhai Wanli, Ma Jianchao, Lin Peng and Zhang Hongcai

(Technology Center, Huaigang Special Steel Co Ltd, Jiangsu Shagang Group, Huai'an 223002)

Abstract The effect of factors including increasing phosphorus content in liquid, aluminium content in liquid, refining slag binary basicity, and Al₂O₃ content in refining slag on increasing silicon content in liquid of low silicon steel ST30Al (/% : 0.06 ~ 0.10C, ≤0.05Si, 0.30 ~ 0.45Mn, ≤0.015P, ≤0.005S, 0.025 ~ 0.050Al) during LF refining process has been analyzed. It is obtained that the BOF tapping slag amount, liquid aluminium content and refining slag binary basicity are main factors to affect the increasing silicon content in liquid. With controlling BOF tapping slag amount, decreasing silicon content in raw and auxiliary materials, adjusting the SiO₂ and Al₂O₃ content in refining slag to control refining slag binary basicity- 14 and Al₂O₃ content in refining slag- 27%, and controlling aluminium content in liquid 0.010% ~ 0.020%, The increasing silicon content in LF liquid decreases from original 0.033% ~ 0.047% to 0.004% ~ 0.018%.

Material Index Low Silicon Steel ST30Al, LF Refining, Increasing Silicon Content in Liquid, Refining Slag, Silicon Content Control

1 影响试验钢的增硅因素

低碳低硅 ST30Al 是铝镇静钢(表 1), 钢水硅含量要求 ≤ 0.05%, 铝含量要求在 0.025% ~ 0.050%、硫含量 ≤ 0.005%, 钢水的氧化元素只有 Al 和 Mn, 钢水冶炼过程需进行铝脱氧、钢水调铝、造强还原气氛脱硫, 在此冶炼环境下极易造成钢水回硅, 而导致硅含量超标。另外转炉下渣、LF 精炼钢中铝含量控制等因素也影响硅含量的控制^[1-3]。钢厂在生产低碳低硅钢时, 从转炉下渣量、LF 过程铝含量控制, 精炼炉渣成分、钙处理等方面进行分析, 提出了控制钢水回硅的有效措施。

表 1 ST30Al 钢的化学成分 / %

C	Si	Mn	P	S	Al
0.06 ~	≤	0.30 ~	≤	≤	0.025 ~
0.10	0.05	0.45	0.015	0.005	0.050

2 工艺控制措施

冶炼 ST30Al 钢时采用“KR 铁水脱硫→90 t 转炉吹炼→LF→(RH)→Φ380 mm 圆坯连铸”流程。

对所有炉次过程钢水成分变化进行统计, 取平均值, 如表 2 所示。由表 2 可以看出, 转炉出钢硅平均只有 0.001%, 而从转炉出钢到 LF 吊包, 钢水 [Si] 平均增加 0.050%, LF 吊包到连铸成品硅含量增加 0.004%, 钢水增硅主要发生在 LF 精炼阶段。

表 2 各工序过程钢水的成分 / %

Table 2 Chemical composition of liquid at each procedure / %

工序	C	Si	Al	S
转炉出钢	0.039	0.001	-	0.016
LF 到站	0.050	0.020	0.023	0.014
LF 第二样	0.060	0.032	0.028	0.006
LF 吊包样	0.067	0.052	0.043	0.006
RH 吊包样	0.072	0.055	0.038	0.005
成品	0.071	0.056	0.034	0.005

2.1 外加物料增硅

在冶炼 ST30Al 钢时,主要使用金属锰调整钢水锰含量,石灰、精炼渣、萤石造渣脱硫和吸附夹杂,使用电石、铝粒渣面脱氧,铝粒调钢水中铝含量。

对各冶炼炉次所使用的物料加入量进行理论增硅计算,各原辅料中的 SiO₂ 含量具体见表 3,萤石、精炼渣和石灰可以带入精炼炉渣中全部 SiO₂ 含量在 7.4% ~ 8.9%,而钢水中[Si]转换成 SiO₂ 含量与实际精炼炉渣中 SiO₂ 含量总和在 10% 左右,两者之间相差 2.5% 左右,数据见表 4。可以看出,理论物料 SiO₂ 含量与实际物料 SiO₂ 含量相比,除了加入的原辅物料中的(SiO₂)进入钢水,在冶炼过程中还有其它的(SiO₂)来源。而这方面主要可能是因为转炉出钢过程中的下渣,转炉渣进入钢包中后,在 LF 冶炼时炉渣中(SiO₂)被还原^[1]。

从图 1 可以看出,随着钢水回磷量的增加,钢水中的回硅量也在增加,这一结果也佐证了文献[1]中的报道。因此,在冶炼此钢种时,需选用含 SiO₂ 量少的原辅料以及控制转炉下渣量,从源头减少钢水回硅的来源,有效控制钢水增硅量。

表 3 原辅料中的二氧化硅含量 / %

原辅料	石灰	萤石	精炼渣	金属锰
SiO ₂ 含量	1.0	20.0	3.0	0.5

表 4 冶炼过程中原辅料带入的二氧化硅量 / %

炉次	辅料中带入的(SiO ₂)	实际物料的(SiO ₂)	相差量
1	8.17	10.65	2.48
2	7.49	10.85	3.35
3	7.41	9.93	2.52
4	8.87	11.31	2.44
5	7.56	8.90	1.34

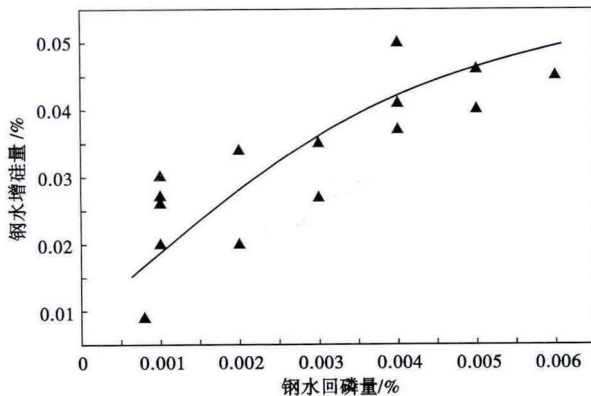


图 1 钢水回磷量对钢水增硅量的影响

Fig.1 Effect of liquid rephosphorization amount on increasing silicon content in liquid

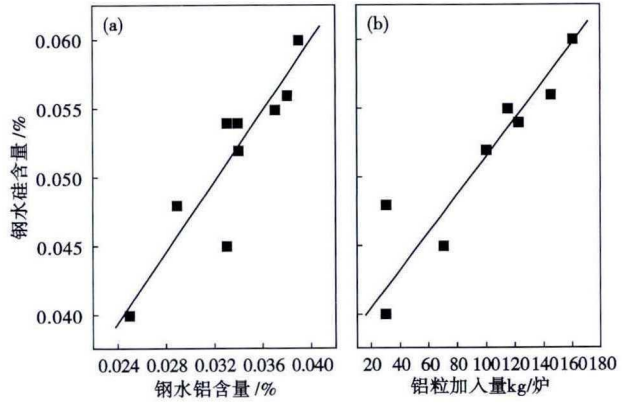


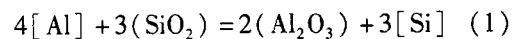
图 2 钢水铝含量(a)及铝粒加入量(b)对钢水硅含量的影响
Fig.2 Effect of aluminium content in liquid (a) and aluminium shot adding amount (b) on silicon content in liquid

2.2 钢水成分与钢中[Si]关系

2.2.1 钢水铝含量

在 LF 精炼过程中,钢水回硅除了原辅料中的硅带入,还有渣中的(SiO₂)被还原而进入钢中。图 2 为钢水硅含量与冶炼过程钢水铝含量及加入的铝粒/铝线量关系,明显看出,在 LF 冶炼过程中铝粒/铝线的用量越多、钢水中铝含量控制越高,最终钢水中的硅含量越高。

这主要是钢中的铝与精炼炉渣中的二氧化硅发生还原反应,反应式为:



其标准吉布斯自由能为^[4]:

$$\Delta G^\theta = -1654641.38 + 98.72 T \quad J/mol \quad (2)$$

$$\Delta G = \Delta G^\theta + RT \ln K =$$

$$\Delta G^\theta + RT \ln \frac{a_{Al_2O_3}^2 \cdot ([Si] \cdot f_{Si})^3}{a_{SiO_2}^3 \cdot ([Al] \cdot f_{Al})^4} \quad (3)$$

当达到化学平衡:

$$(Si) = \left[K \times a_{SiO_2}^3 \times \frac{([Al] \cdot f_{Al})^4}{a_{Al_2O_3}^2 \cdot f_{Si}^3} \right]^{1/3} \quad (4)$$

式中:K- 反应平衡常数; a_{Al₂O₃}、a_{SiO₂}- 渣中 Al₂O₃、SiO₂ 的活度; f_{Al}、f_{Si}- 钢中 Al、Si 的活度系数; [Al]、[Si]- 钢中 Al、Si 的质量分数。

由式(4)可知,钢水还原回硅量与钢水中的铝含量成正比,在冶炼过程中可以通过控制钢液中的铝含量,或者通过更改钢水铝含量的调整时机来降低渣中二氧化硅的还原量,从而达到钢水回硅量的减少。

2.2.2 钙含量的影响

生产时,为了进一步有效控制夹杂物的变性去

表5 工艺优化前、后钙处理钢水增硅数据 / %

Table 5 Data of increasing silicon in liquid by calcium treatment before and after process optimization / %

项目	优化前	优化后
LF 吊包钢水硅含量	0.034 ~ 0.060	0.016 ~ 0.027
钙处理后钢水硅含量	0.045 ~ 0.062	0.020 ~ 0.030
钙处理后钢水钙含量	0.005 ~ 0.006	0.002 ~ 0.003
钙处理导致钢水增硅比例	10% ~ 29%	18% 左右

除,提高连铸的可浇性,在精炼结束后喂入纯钙线进行变性处理。而通过钢水硅含量变化发现,钢水仅经过钙处理后,有较高的增硅现象,如表5所示,钙处理后增硅量占全过程增硅量的10%~29%。这主要是因为喂入钙线时,Ca与渣样SiO₂发生还原反应,且Ca还原SiO₂的能力远大于Al还原SiO₂的能力^[1],当钢水中硅含量更低时,Ca更容易将渣中SiO₂还原而使钢水增硅量增多。钙处理后钢液增硅的主要原因是渣中SiO₂被钢中Ca还原所造成。

钢水硅含量在0.04%~0.05%平衡的钙含量 $\leq 3 \times 10^{-6}$ ^[5],实际生产中钙处理后钢液上部与钢渣接触区域,局部钙含量在 50×10^{-6} 左右,钙处理时增大了炉渣向钢水增硅的能力。

因此为减少喂入钙线而使钢水增硅,在后续的工业生产时,对钢水的钙处理进行优化,首先从源头控制好钢水的纯净度,钙线的喂入量由200 m/炉减少到80~100 m/炉;改变丝线的喂入速度和角度,减轻处理过程中的钢水“沸腾”。通过工艺优化将LF钢水硅含量有效控制到0.016%~0.027%时,钙线处理后钢水增硅量只有0.002%~0.004%,只占全过程增硅量的18%左右。

2.3 精炼炉渣成分与钢中硅的关系

钢水的增硅主要是通过炉渣中的二氧化硅被还原,而这主要是通过渣-金间的反应进行。而此钢种又要对硫含量要求较高,LF精炼时需快速脱硫。为了研究渣-金反应导致钢水增硅的主要影响因素,在生产中,进行精炼炉渣成分调整比对。

从公式(3)可知,提高渣中(Al₂O₃),可以抑制钢水增硅,从铝-硅的氧化还原反应看,渣中的SiO₂量越多,越有利于还原,为抑制反应式(1)反应向正方向进行,需改变渣中SiO₂和Al₂O₃的活度来实现。

生产时,通过调整石灰的用量、配加中铝低硅或高铝低硅预熔精炼渣,调整精炼渣系以研究其对钢水增硅的影响。表6为工艺优化炉渣渣系后主要成分变化。

(1)调整石灰配比,同时添加中铝低硅预熔精炼渣。在原始渣系的情况下,增加石灰用量提高渣

表6 优化前、后精炼渣主要成分 / %

Table 6 Main ingredient of refining slag before and after optimization / %

工艺	CaO	SiO ₂	TFe	Al ₂ O ₃
优化前	63.07	8.72	0.40	17.40
优化后	64.90	4.53	0.57	27.90

中CaO含量,以达到降低渣中二氧化硅含量,降低二氧化硅活度。从图3可以看出,在改变了精炼炉渣的碱度后,可以有效的抑制渣-金间硅还原反应,使得钢水增硅量明显减少,最终成品硅含量可以控制在<0.040%。

(2)使用高铝低硅预熔精炼渣。在原始渣系的情况下,用高铝低硅预熔精炼渣取代中铝低硅预熔精炼渣,以达到提高渣中氧化铝含量。从图4可以看出,在调整精炼炉渣中氧化铝含量后,对渣-金间硅还原反应有一定的抑制作用,但相比于改变炉渣碱度,最终成品硅含量略高些在0.043%左右。

(3)优化精炼炉渣碱度和氧化铝含量。根据对

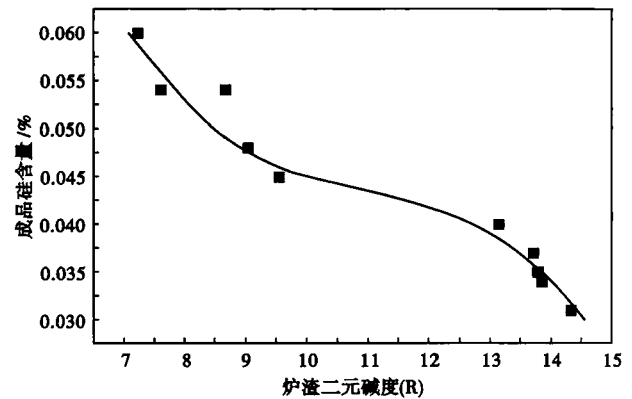


图3 精炼渣二元碱度对钢水硅含量的影响

Fig. 3 Effect of binary basicity of refining slag on silicon content in liquid

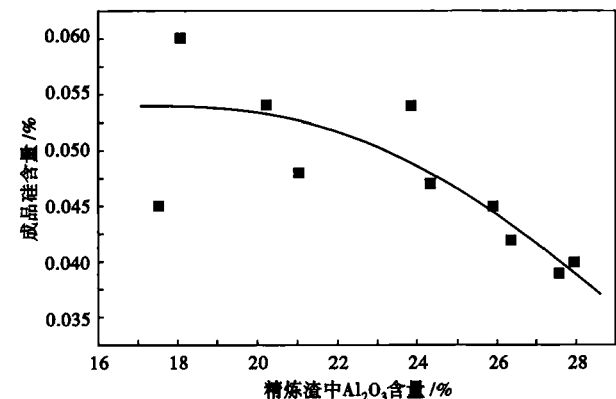


图4 精炼渣氧化铝含量对钢水硅含量的影响

Fig. 4 Effect of alumina content in refining slag on silicon content in liquid

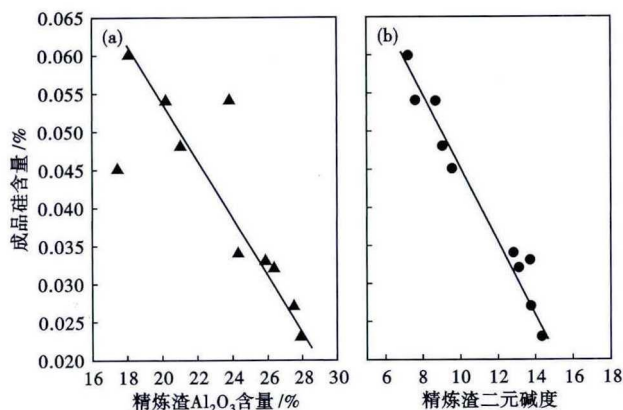


图 5 工艺优化后精炼渣 Al_2O_3 含量(a)和二元碱度(b)对钢水硅含量的影响

Fig. 5 Effect of Al_2O_3 content in process optimized refining slag (a) and binary basicity (b) on silicon content in finished liquid

精炼炉渣碱度和氧化铝含量单变量改变的影响分析后,对精炼炉渣的渣系进一步进行调整优化,在调整石灰用量的同时使用高铝低硅预熔精炼渣。将炉渣的二元碱度控制到 14 左右,渣中氧化铝含量控制在 27% 左右。

如图 5 所示,在同时提高炉渣碱度和调整渣中氧化铝含量后,可以很高效的抑制了硅的渣-金间反应,降低钢中的硅含量,成品钢中硅含量可以控制到 0.035% 以下。

(4) 炉渣的氧化性。在进行精炼炉渣成分优化时,因提高了石灰的用量,改变钢水调铝时机,导致工艺优化后 LF 冶炼时精炼炉渣氧化性相比工艺优化前的渣的氧化性有所升高,而 Al 与 O 的亲合力远大于 Si 与 O 的亲合力,所以炉渣氧化性的提高也有利于减少铝与二氧化硅的氧化还原。

2.4 工艺优化措施

通过工业生产和后续的工艺优化,生产低硅钢时,有效控制 LF 精炼阶段的钢水回硅量的措施为:

(1) 转炉采取双渣冶炼,前期铁水硅氧化后进行一倒,减少转炉渣中的二氧化硅量;出钢时采用挡渣锥和滑板挡渣“双挡”操作,控制转炉下渣量,将钢水回 P 量控制在 $\leq 0.002\%$ 。

(2) 使用硅含量低的原辅料(改用一级萤石),并减少萤石的用量,减少二氧化硅的来源。

(3) 优化铝的脱氧、调成分方式,调整工艺路线。采取转炉出钢强脱氧,LF 过程尽量不用铝粒脱氧,钢水铝含量由原来的 0.040% 控制在 0.010% ~ 0.020%。工艺路线调整为先 LF 精炼之后经 RH 真空处理。

(4) 通过工艺优化精炼渣系,减轻渣-金间反应。将炉渣的二元碱度控制到 14 左右,渣中氧化铝含量控制在 27% 左右, SiO_2 量控制在 $< 5\%$ 。

(5) 对整个精炼过程钢水洁净度的控制,在精炼后期达到大颗粒夹杂物的有效去除,减少钙线的喂入量,以及优化喂入方式,减轻钢水的“沸腾”。

通过上述工艺的调整,LF 过程增硅量从原工艺的 0.033% ~ 0.047% 降低到 0.004% ~ 0.018%,LF 吊包硅含量可以控制在 0.030% 以下。成品硅含量从原 0.045% ~ 0.062% 可以控制到 $< 0.035\%$,满足钢种成分要求。

3 结论

(1) 低硅钢生产过程中钢水回硅主要发生在 LF 精炼阶段,增硅量在 0.035% 左右。

(2) 冶炼过程使用的原辅料中硅以及转炉下渣,是钢水增硅的来源。使用低硅含量的原辅料,控制钢水回 P 量 $\leq 0.002\%$,优化渣料用量,减少二氧化硅的来源,可以有效的改善钢水的回硅。

(3) 钢水中的 Ca 对渣中 SiO_2 还原能力原大于 Al,钢水钙处理后增硅明显。

(4) 调整冶炼工艺路线,采取出钢强脱氧,LF 冶炼过程钢水铝含量控制在 0.010% ~ 0.020%,真空处理过程中进行钢液铝含量调整,可以有效控制钢水中铝与精炼炉渣中二氧化硅发生氧化还原反应。将炉渣的二元碱度控制到 14 左右,渣中氧化铝含量控制在 27% 左右,TFe 在 0.6% ~ 0.8%,将渣中的 SiO_2 量控制在 $< 5\%$,可以抑制渣-金反应,可较好的控制钢水增硅量。

参考文献

- [1] 朱万军,区铁,李光强,等. 低碳低硅铝镇静钢精炼过程硅含量控制分析[J]. 炼钢,2012,28(2):48-51.
- [2] 曾加庆,张建平,范鼎东,等. 马钢 CSP 流程对钢水硅含量的控制[J]. 钢铁,2015,40(10):29-31.
- [3] 徐涛,孙彦辉,许中波,等. SPHC 钢 LF 精炼过程钢水增硅分析[J]. 钢铁,2009,44(6):28-31.
- [4] 黄希枯. 钢铁冶金原理[M]. 北京:冶金工业出版社,2007.
- [5] Blazenko K. Fudanmental Thermodynamic Aspect of the $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ System[J]. Steel Research,1991,62(7):285-288.

印传磊(1989-),男,硕士(2014年东北大学),助理工程师,2012年江苏科技大学(本科)毕业,精炼工艺研究。

E-mail:yinchuanleiycl@163.com

收稿日期:2017-10-09