

170 ~ 190 t LF 精炼过程脱硫影响因素分析

李德军 许孟春 李晓伟 刘祥 于赋志

(1 鞍钢集团钢铁研究院,鞍山 114009;2 海洋装备用金属材料及其应用国家重点实验室,鞍山 114009)

摘要 为了分析船板钢和低碳钢 LF 精炼过程脱硫效率,对各影响因素进行了分析研究,结果表明,在 LF 平均处理周期 35 min 以内,钢水中的硫脱除至 0.010% 以下,初始硫含量要低于 0.027%;炉渣 (FeO + MnO) 含量控制在 0.5% 以下,碱度控制在 4, Al_2O_3 与 MgO 分别控制在 20% 和 12%,脱硫效率最佳;硫含量脱除至 0.010% 以下,处理前钢水中的溶解氧尽量控制在 16×10^{-6} 以下,硫含量脱除至 0.003% 以下,钢水中的溶解氧尽量控制在 5×10^{-6} 以下;渣量控制在 15 ~ 20 kg/吨_钢,吹氩量控制在 0.6 ~ 0.8 m³/min 比较适宜;前 20 min 内硫含量的降低速度最快,能够将钢水中的硫控制在 0.010% 以下,之后硫含量降低速度趋于平缓,为使硫脱至 0.005%,精炼处理时间通常需要 30 min 以上。

关键词 LF 精炼 脱硫 影响因素 脱硫效率

Study of Affecting Desulfurization Factors in 170 ~ 190 t LF Refining Process

Li Dejun, Xu Mengchun, Li Xiaowei, Liu Xiang and Yu fuzhi

(1 Iron & Steel Research Institutes of Ansteel Group Corporation, Anshan 114009;

2 State Key Laboratory of Metal Material for Marine Equipment and Application, Anshan 114009)

Abstract In order to study the desulphurization efficiency during LF refining ship plate and low carbon steels, every affecting factor is studied, the calculation results showed that only the initial sulfur content below 0.027% sulfur quantity in liquid steel could be removed below 0.01% within 35 min which is LF average processing period; when controlling the slag (FeO + MnO) quantity below 0.5%, basicity at 4, Al_2O_3 and MgO at 20% an 12% respectively, desulfurization efficiency is best; sulfur quantity is removed below 0.010%, then controlling dissolved oxygen in steel below 16×10^{-6} , sulfur quantity is removed below 0.003%, then controlling dissolved oxygen in steel below 5×10^{-6} ; the slag quantity is controlled at 15 ~ 20 kg/t - steel, controlling the gas flow rate at 0.6 ~ 0.8 m³/min suitably; sulfur quantity decreased fastest in the first 20 mins, it could be controlled below 0.010% in steel, then it decreased gradually, if sulfur quantity is removed to 0.005%, refined processing time is more than 30 min usually.

Material Index LF Refining, Desulfurization, Influencing Factors, Desulfurization Efficiency

钢水中硫随着钢水的不断降温凝固,其溶解度也会随之降低,会不断析出与铁在晶界上生成低熔点的 FeS 化合物,并形成包围铁素体晶粒的网状组织,使基体抵抗裂纹的能力降低,在连铸过程容易在铸坯内部与表面产生裂纹^[1-3]。此外,铸坯在后续的轧制过程中,随着轧制温度的升高,分布在晶界处的硫化物会熔化,造成钢的“热脆”,从而使钢的加工性能和使用性能变坏^[4-5]。因此,除含硫易切削钢外,硫对于大多数钢来说都是有害元素。为避免连铸板坯产生裂纹和提高表面质量,即使对普通钢硫含量也要求低于 0.020%,这在实际生产中已经很容易达到了,但随着用户对钢质量要求的不断提高,特别是高质量的管线钢、容器钢、耐酸钢等高附加值钢种来说,硫含量一般都要求低于 0.005 0%,甚至低于 0.001 0%,这就要求对这些钢种进行深脱硫处理^[6-8]。

1 试验方案

本次试验 LF 精炼设备的主要技术参数如表 1 所示。LF 精炼的工艺流程如图 1 所示。

2 试验结果与讨论

钢水脱硫效果与反应过程的动力学及热力学条件密切相关,在实际生产中,虽然影响脱硫反应的动力学及热力学条件因素有很多,但其主要的影响因素有:(1)初始钢水的硫含量;(2)炉渣成分与理化性能;(3)钢水初始溶解氧含量;(4)过程控制参数的影响,包括反应控制温度、搅拌强度、渣量及处理时间。

2.1 钢水初始硫含量对脱硫的影响

为了考察钢水进入 LF 时钢水初始硫含量对脱硫的影响,以表 2 所列钢种对研究对象进行了分析研究,其结果如图 2 所示。

表1 LF 主要技术参数
Table 1 Main technical parameters of LF

项目	名称	数值
钢包	装入量/t	170~190
	净空高度/mm	600~900
电极	电极直径/mm	400、450、500
	电极分布圆直径/mm	800
	电极升降速度/(m·min ⁻¹)	3~5
	电极升降行程/mm	2 800
加热系统	变压器额定容量/MVA	28
	变压器二次电压/V	250~420
	变压器二次电压级数/级	13
	钢水平均升温速度/(°C·min ⁻¹)	4
吹氩系统	工作压力/MPa	0.6~0.8
	工作流量/(m ³ ·min ⁻¹)	0.1~1.2

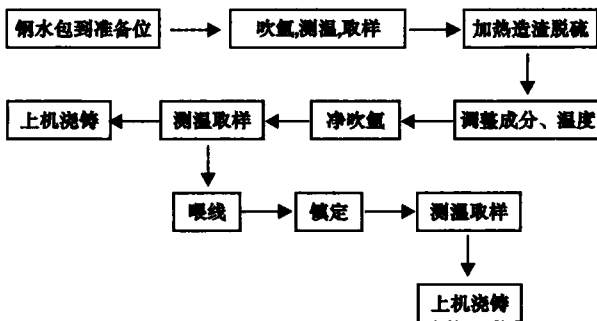


图1 LF 精炼工艺流程
Fig. 1 LF refining process

表2 试验钢种的化学成分和相关参数

Table 2 Chemical composition of tested steels and relative parameters

钢种	成分/%					LF 上道 工序	进 LF 前钢水 平均温度/°C	统计 炉数/炉
	C	Si	Mn	P	S			
船板钢	≤0.18	0.1~0.5	0.8~1.7	≤0.030	≤0.030	钢包吹氩	1 572	300
普碳钢	0.12~0.20	≤0.55	0.3~1.7	≤0.040	≤0.040	钢包吹氩	1 568	200

从图2的统计结果看,处理前初始硫含量越高,处理后终了硫含量也随之增高的趋势是比较明显的。在正常生产节奏下(LF 平均处理周期在 35 min 以内),如果钢水中硫含量要求低于 0.01%,那进入 LF 精炼的初始硫含量就要低于 0.027%,因此对兑入转炉的铁水,必须将铁水预处理过程产生的顶渣扒净,同时还要对入炉的造渣料及废钢的硫含量进行严格控制,防止在转炉冶炼过程钢水回硫,增加 LF 精炼处理难度。

2.2 炉渣对脱硫的影响

LF 精炼脱硫主要还是通过钢水与炉渣相互接触来完成硫的脱除,试验中精炼渣成分如表3所示。

根据实际生产情况,对炉渣的氧化性、碱度及渣中 Al₂O₃ 和 MgO 对脱硫的影响进行了分析,其结果

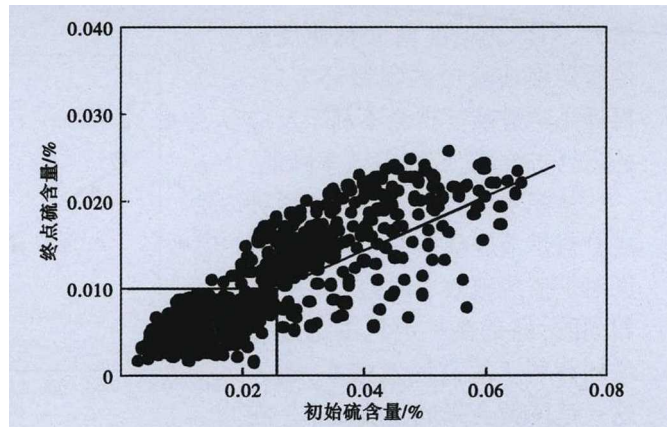


图2 LF 钢水初始硫含量对终点硫含量的影响

Fig. 2 Effect of initial sulfur content in LF liquid on end sulfur content

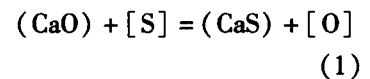
表3 试验 LF 精炼渣化学成分/%

Table 3 Chemical composition of experimental LF refining slag / %

CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	MnO	MgO
40~60	6~25	8~32	0~0.9	0~0.8	2~20

如图3和图4所示。

炉渣的氧化性强弱在实际生产中主要是以炉渣中不稳定氧化物 FeO 和 MnO 的质量百分比来判断分析的。从图3(a)可以看出,炉渣的氧化性越强,炉渣的脱硫效率越低,因为炉渣在脱硫过程中会发生如下化学反应:



降低(1)式反应过程中 [O], 有利于反应的进行,相反钢水中 [O] 升高则不利于脱硫反应的进行。在一定温度下,炉渣中不稳定氧化物 FeO 和 MnO 与钢水中 [O] 会保持一定平衡,即炉渣中氧化性越强,钢水中的 [O] 就越高,进而不利于脱硫反应的进行。为了提高脱硫效率,造还原渣(白渣)是非常必要的,从试验结果可知,为了能够使脱硫效率提高到 80% 以上,需将渣中的 FeO 和 MnO 含量控制在 0.5% 以下。

从图3(b)试验统计的结果上看,脱硫效率随着炉渣碱度的增高而提高,当炉渣碱度达到 4 时,脱硫效率最好,但是随着碱度的继续增高,脱硫效率变差。单从热力学角度上来看,随着碱度的增加,渣中自由 CaO 含量增加,利于(1)式反应的进行,但从动力学角度上来分析,碱度的过度增加,使炉渣的粘度

增大,当炉渣粘度增大到使反应传质转变成反应的限制环节后,再提高炉渣碱度就会不利于反应的进行,进而造成脱硫效率降低。

从图 4(a,b)可以看出,两种成分对炉渣脱硫效率的影响与碱度对炉渣脱硫效率的趋势几乎是相同的,都是在一定氛围范围内增加有利于提高脱硫效率,超过这一范围就会降低脱硫效率。在一定范围内增加 Al_2O_3 含量可以降低炉渣的粘度,提高炉渣的流动性,有利于改善脱硫过程动力学条件,但是当增加到一定含量后,脱硫效率就会降低。这与 Al_2O_3 为两性氧化物有关,在高碱性的还原渣中,过度增加 Al_2O_3 含量,就会使 Al_2O_3 转变成酸性,降低了渣中自由 CaO 含量。从试验的结果上看,渣中 Al_2O_3 的含量控制在 20% 左右较为适宜。对于渣中的 MgO 由图 4 (b)可见,在炉渣中 MgO 的含量 < 12%, 增加其含量有利于脱硫效率提高。从脱硫离子理论的角度来分析,渣中增加 MgO 后,可以为脱硫反应提供一定量的 O^{2-} 促进脱硫反应的进行。此外,在含有钙铝酸盐的炉渣中,增加 MgO 可以降低炉渣的熔点和粘度,有利于反应动力学条件改善,进而能够提高脱硫效率。当渣中 MgO 的含量大于 12% 时,由于炉渣的粘度急剧增大,脱硫反应受到了限制,会导致脱硫效率大幅降低。

2.3 钢水中溶解氧对脱硫的影响

从图 5 可以看出,随着处理前钢水中溶解氧含量的增高,其 LF 精炼处理后的钢水硫含量也随之增高。为了使 LF 处理后的硫含量控制在 0.010% 以下,钢水中的溶解氧尽量控制在 16×10^{-6} 以下,而对于硫含量在 0.003% 以下的超低硫钢,其钢水中的溶解氧尽量控制在 5×10^{-6} 以下。

2.4 过程控制对脱硫的影响

在 LF 精炼脱硫处理的实际生产过程中,过程参数的控制至关重要,主要包括渣量控制、加热温度控制、搅拌强度控制和精炼时间控制,由于搅拌强度可以用单位时间吹氩量来代替,为了方便分析,实验

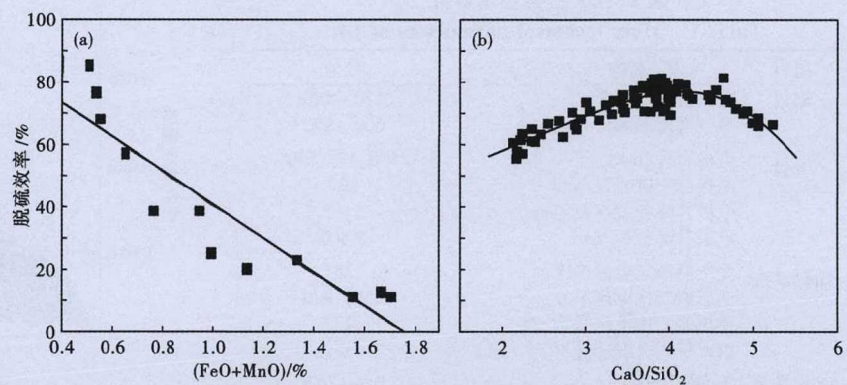


图 3 炉渣氧化性(a)和碱度(b)对钢水脱硫的影响
Fig. 3 Effect of slag oxidation (a) and basicity (b) on desulfurization of liquid

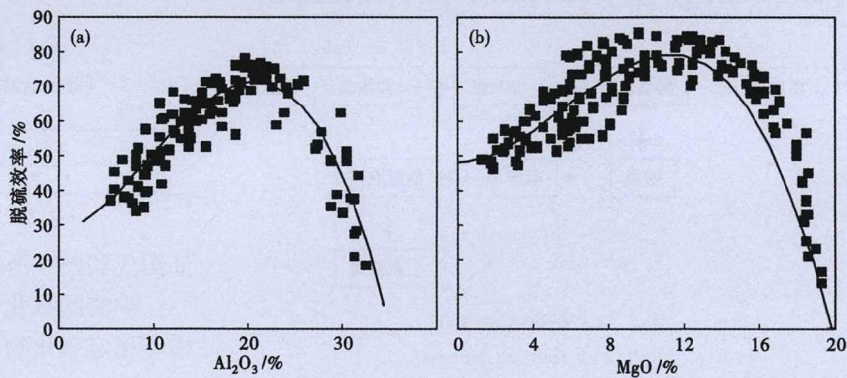


图 4 渣中 Al_2O_3 (a) 和 MgO (b) 对钢水脱硫的影响
Fig. 4 Effect of Al_2O_3 (a) and MgO (b) in slag on desulfurization of liquid

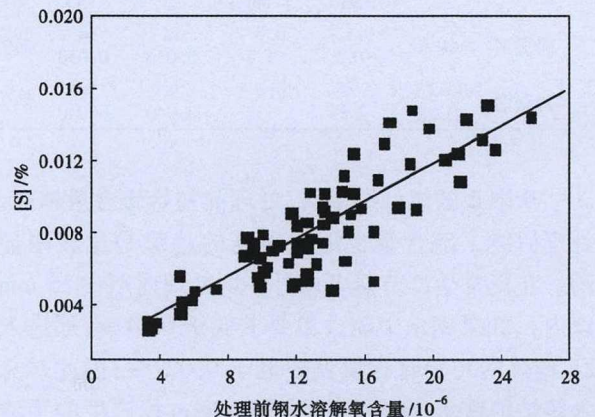


图 5 钢水中溶解氧对钢水脱硫的影响
Fig. 5 Effect of dissolved oxygen in liquid on desulfurization of liquid

中用氩气流量来表示搅拌强度,各过程参数对脱硫效率的影响如图 6 所示。

从图 6(a)可以看出,在 LF 精炼脱硫过程中,从热力学角度来分析,虽然随着渣量的增加脱硫效率会不断提高,但在实际生产中渣量过高后脱硫效率

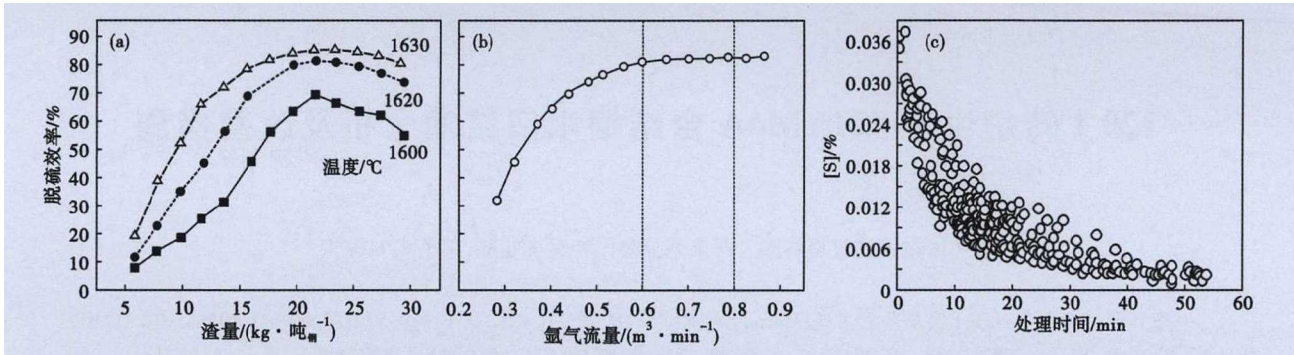


图6 渣量与温度(a),搅拌强度(b)和处理时间(c)对钢水脱硫的影响

Fig.6 Effect of slag amount and temperature (a), stirring intensity (b) and processing time (c) on desulfurization of liquid

反而会有所降低,这主要是因为,在实际生产中 LF 的加热水平是固定的,渣量过多势必会引起炉渣粘稠,恶化了脱硫反应动力学条件。在渣量相同条件下,随着温度的升高,脱硫效率也能够有所提高,这主要是温度升高后,对于脱硫反应来说,不论是热力学条件还是动力学条件都得到了改善。但是在生产中,将温度控制得过高,不仅会增加生产成本,同时也会增加耐火材料的侵蚀速率,这样反而还会使钢水中的夹杂物有增加的趋势。从成本和钢种质量要求的角度进行综合考虑,将渣量控制在 15~20 kg/吨_钢比较适宜。

从图 6(b)中可以看出,随着吹氩量的增加脱硫效率不断提高,但各阶段提高的幅度不同,当吹氩量在小于 0.6 m³/min 范围内增加时,脱硫效率的提高幅度比较明显,而吹氩量在大于 0.6 m³/min 时,脱硫效率的提高幅度逐渐变小。生产中发现当吹氩量大于 0.8 m³/min 后,钢水增氮现象严重,因此将吹氩量控制在 0.6~0.8 m³/min 比较合适。

LF 精炼处理时间对脱硫效率的影响如图 6(c) 所示。从图 6(c) 可以看出,LF 在处理的前 20 min 内脱硫速度最快,大部分都能够将钢水中的硫控制在 0.010% 以下。随着炉渣中硫含量的不断增高,在之后的处理时间内,脱硫速度逐渐变得平缓,为了能够将钢水中的硫控制在 0.005% 以下,需要 30 min 精炼处理时间。

3 结论

(1) LF 精炼前初始硫含量越高,处理后终了硫含量也随之增高,在 LF 平均处理周期在 35 min 以内的条件下,若将钢水中的硫脱除至 0.010% 以下,则 LF 精炼的初始硫含量要低于 0.027%。

(2) 将渣中的 (FeO + MnO) 控制在 0.5% 以下,炉渣碱度控制在 4,渣中 Al₂O₃ 和 MgO 分别控制在

20% 和 12%, 可以使 LF 精炼脱硫效率最佳。

(3) 降低钢水中的溶解氧含量,有利于 LF 精炼脱硫效率的提高,硫含量脱除至 0.010% 以下,精炼前钢水中的溶解氧尽量控制在 16 × 10⁻⁶ 以下,硫含量脱除至 0.003% 以下,钢水中的溶解氧尽量控制在 5 × 10⁻⁶ 以下。

(4) 在过程参数的控制中,将渣量控制在 15~20 kg/吨_钢 比较适宜,吹氩量控制在 0.6~0.8 m³/min。

(5) 随着精炼处理时间的加长,钢水中硫含量不断降低,在前 20 min 内硫含量的降低速度最快,能够将钢水中的硫控制在 0.010% 以下,20 min 之后硫含量降低速度趋于平缓,为了使硫脱至 0.005%,精炼处理时间通常需要 30 min 以上。

参考文献

- [1] 张瑜,漆鑫,杨春雷,等. Q235B 热轧板表面纵裂成因分析及工艺控制[J]. 特殊钢,2016,37(1):29-33.
- [2] 庄迎,王贵平. 316L 不锈钢冷轧板表面缺陷分析和工艺改进[J]. 特殊钢,2017,38(2):26-29.
- [3] 付建军,郝占全,杨晓江,等. 唐钢 FTSC 工艺生产 SS400 热轧卷的轧制孔洞缺陷控制[J]. 钢铁,2011,46(12):49-53.
- [4] 王世森,龙雨. 热轧 20MnSi 表面鳞片的研究[J]. 钢铁研究,2006,34(1):48-50.
- [5] 季德静,邢禹,郗俊懋,等. LF 炉深度脱硫功能对 SS400 轧板质量的影响[J]. 铸造技术,2016,36(5):1250-1253.
- [6] 沈卓,李玉海,单以银,等. 硫含量及显微组织对管线钢力学性能和抗 H₂S 行为的影响[J]. 金属学报,2008,44(2):215-221.
- [7] 余健,李晶,田伟,等. RH-LF 和 LF-VD 工艺生产管线钢洁净度的比较[J]. 特殊钢,2009,30(2):52-54.
- [8] 毛一标,樊立峰,徐卫东,等. 高级别管线钢 X70 研制[J]. 上海金属,2012,34(3):50-53.

李德军(1976-),男,博士(2013年东北大学),副研究员,2000年鞍山钢铁学院(本科)毕业,连铸过程产品质量研究。E-mail:344305353@qq.com

收稿日期:2018-04-23