

无铁水预处理超低硫管线钢 L245NCS 的生产实践

魏巍 李虹

(石钢京诚装备技术有限公司, 营口 115000)

摘要 LF 精炼渣系控制在 CaO 50% ~ 58%、Al₂O₃ 27% ~ 35%、SiO₂ ≤ 10%、MgO ≤ 10%、(TFe + MnO) ≤ 1.0%、MI 范围 0.25 ~ 0.30、R 范围 8 ~ 9.5、(CaO)/(Al₂O₃) 范围 1.6 ~ 1.9、Als 含量 0.010% ~ 0.020%。渣系脱硫效果好, 化渣快, 可在无铁水预处理的情况下, 满足生产成品 S ≤ 15 × 10⁻⁶ 超低硫管线钢 L245NCS 的要求。

关键词 超低硫管线钢 S ≤ 15 × 10⁻⁶ LF 精炼渣系

Production Practice of Ultra-Low Sulphur Pipeline Steel L245NCS without Pretreatment of Hot Metal

Wei Wei and Li Hong

(Shi Gang Jing Cheng Equipment Development and Manufacturing Co Ltd, Yingkou 115000)

Abstract Composition of LF Slag System CaO 50% ~ 58%、Al₂O₃ 27% ~ 35%、SiO₂ ≤ 10%、MgO ≤ 10%、(TFe + MnO) ≤ 1.0%、MI range 0.25 ~ 0.30、R range 8 ~ 9.5、(CaO)/(Al₂O₃) range 1.6 ~ 1.9、Als content is 0.010% ~ 0.020%. The LF slag system has good desulfurization effect and quick slag formation. Without pretreatment of hot metal, it can meet the requirement of producing S ≤ 15 × 10⁻⁶ ultra-low sulphur pipeline steel L245NCS.

Material Index Ultra-Low Sulphur Pipeline Steel, S ≤ 15 × 10⁻⁶, LF Slag System

抗硫管线钢主要用于加工石油、天然气的输送管道, 对钢材性能要求很高, 尤其是抗氢致裂纹 (HIC) 和抗硫应力腐蚀裂纹 (SSC) 的能力要求极高^[1], 逐步发展为要求成品 S 含量 ≤ 20 × 10⁻⁶ 甚至 ≤ 15 × 10⁻⁶。原有的 LF 脱硫工艺难以满足成品 S 含量的要求, 难以匹配连铸的生产节奏, 并存在生产成本高、环境污染大、脱硫效果不稳定等问题, 且在无铁水预处理情况下更难实现超低硫管线钢的稳定生产, 因此 BOF-LF-VD-CC 流程深脱硫工艺亟待进一步完善。

石钢京诚装备技术有限公司 (简称石钢京诚) 在原有 BOF-LF-VD-CC 流程脱硫工艺的基础上, 通过优化渣系, 控制原料 S 含量, 可实现在无铁水预处理情况下, 仅使用优质石灰和精炼渣造渣, 即可降低 LF 精炼时间, 匹配连铸生产节奏, 连续稳定生产 S ≤ 15 × 10⁻⁶ 的超低硫管线钢 L245NCS, 且可降低生产成本, 减少环境污染。

1 目前常用的 LF 精炼深脱硫方法

1.1 LF 双渣法深脱硫工艺

LF 精炼到位化渣后, 加入石灰、精炼渣进行造渣, LF 冶炼 30 ~ 40 min 后, 将精炼前期炉渣倒出, 再次加入石灰、精炼渣进行二次造渣, 因 LF 二次炉渣中硫容量较低, 有利于脱硫反应的进行, 可实现深

脱硫操作, 可将钢水 S 含量控制在 ≤ 20 × 10⁻⁶, 但此方法精炼时间较长, LF 两次造渣精炼总时间普遍 > 90 min/炉, 无法匹配连铸生产节奏。

1.2 CaO-CaF₂ 精炼渣系脱硫工艺

此工艺造渣简单方便、成渣快, 具有一定的脱硫能力。但此渣系生产超低硫管线钢时需使用大量的 CaF₂, 造成环境污染, 危害工人健康, 加快钢包耐火材料侵蚀, 影响钢水纯净度, 引入外来夹杂, 且脱硫效果不稳定, 同时 CaF₂ 价格相对较高, 增加生产成本。

2 生产工艺实践过程

2.1 生产工艺流程

石钢京诚采用“BOF (100 t)-LF (120 t)-VD (120 t)-CC (弧形半径 R14 m)”工艺流程, 在无铁水预处理的情况下, 可实现 S ≤ 15 × 10⁻⁶ 的超低硫管线钢最多连续浇注 14 炉。

2.2 控制要点及注意事项

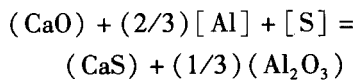
(1) 铁水 S 含量 ≤ 0.030%, 转炉高拉碳出钢, 避免钢水过氧化, 出钢过程依次加入钢芯铝 (4 ~ 5 kg/t 钢)、合金、石灰 (5 ~ 6 kg/t 钢)、精炼渣 (6 ~ 7 kg/t 钢), 出钢过程严禁下渣, 出钢后按 0.5 ~ 0.7 kg/t 钢喂入铝线, 控制 LF 到位 Al 含量 0.020% ~ 0.040%, 保证钢水氧含量较低, 为 LF 脱硫提供良好

条件。

(2) LF 精炼到位补加白灰及精炼渣, 精炼过程总渣量 25 ~ 32 kg/t 钢, 白渣保持时间 ≥ 25 min。LF 精炼过程碳化硅用量 2.0 ~ 4.0 kg/t 钢、铝粒用量 0.3 ~ 1.0 kg/t 钢, 进行扩散脱氧, 保证良好的脱氧效果。

(3) 使用优质透气砖, 保证钢包透气性良好, 为精炼过程脱硫提供良好的动力学条件。同时随着炉渣碱度的升高, 提高搅拌强度有利于提高脱硫速度^[2]。

(4) LF 精炼渣系优化。抗硫管线钢普遍为低碳铝镇静钢, LF 精炼过程的脱硫反应为^[3]:



LF 精炼渣系的控制是超低硫管线钢生产的关键环节, 要求精炼渣系具有合适的 MI、R、(CaO)/(Al₂O₃)、较低的氧含量及适当的组成成分。MI 增加使炉渣成分向 CaO 饱和度增加的方向移动, 提高了 CaO 的活度, 促进脱硫反应的进行; R 增加时, CaO 的活度增大; (CaO)/(Al₂O₃) 减小可以促使炉渣向低熔点区域移动, 在相同温度下可提高炉渣的流动性, 提高钢渣间的脱硫反应^[4]。

2.3 具体要求

(1) 曼内斯曼指数 MI。超低硫管线钢精炼渣系曼内斯曼指数 $MI \left(\frac{(\text{CaO})}{(\text{Al}_2\text{O}_3) \cdot (\text{SiO}_2)} \right)$ 控制范围 0.25 ~ 0.30。MI 过低, 则渣系中 SiO₂ 较高, 精炼渣泡沫化效果好, 钢水升温快, 热损失小, 但脱硫效果差; MI 过高, 则精炼渣较稀, 泡沫化效果不好, 热损失大, 电耗成本高。

(2) 二元碱度。超低硫管线钢精炼渣系二元碱度 R 控制范围 8 ~ 9.5。(CaO) 增高, 则渣系中 CaO 的活度将增大, 可促进脱硫反应的进行。

(3) 精炼渣系 (CaO)/(Al₂O₃) 比。超低硫管线钢精炼渣系 (CaO)/(Al₂O₃) 比控制范围 1.6 ~ 1.9。

精炼渣系的 (CaO)/(Al₂O₃) 比影响炉渣的熔点, (CaO)/(Al₂O₃) 比较小, 则炉渣熔点较低, 相同的温度下炉渣的流动性好, 为脱硫提供良好的动力学条件。

(4) 精炼渣系的氧含量。超低硫管线钢精炼渣系要求氧含量 (TFe + MnO) $\leq 1.0\%$, 精炼渣系氧含量较低, 表明精炼过程脱氧效果良好, 较低的氧含量是精炼脱硫的前提。

(5) 超低硫管线钢精炼渣系成分。渣系组成为: CaO 50% ~ 58%、Al₂O₃ 27% ~ 35%、SiO₂ $\leq 10\%$ 、MgO $\leq 10\%$ 、(TFe + MnO) $\leq 1.0\%$, 满足生产成品 S $\leq 15 \times 10^{-6}$ 的超低硫管线钢要求。

2.4 钢水中 Als 对超低硫管线钢脱硫的影响

钢水中的氧势低, 有利于钢渣间的脱硫反应。管线钢的氧势取决于钢水中 Als 含量。当 [Al] 为 0.010% ~ 0.020% 时, 钢水中的 O 随着 Al 含量的增加而减少^[5]。实际生产中 Als 不宜过高, 若 VD 或连铸过程控制不当, 则极易造成钢水中的 Als 二次氧化, 从而污染钢水, 影响流动性, 生成夹杂物。为提高脱硫率, 保证成品 S 含量, 又不影响钢水流动性, 保证钢水纯净度, Als 控制在 0.010% ~ 0.020% 较为合理。

3 产品质量及检测情况

(1) LF 精炼渣系实际控制范围。石钢京诚生产成品 S $\leq 15 \times 10^{-6}$ 的超低硫管线钢 L245NCS, LF 终点精炼渣系实际成份情况如表 1 所示。

超低硫管线钢 L245NCS 生产, LF 精炼渣系稳定: CaO 50% ~ 58%、Al₂O₃ 27% ~ 35%、SiO₂ $\leq 10\%$ 、MgO $\leq 10\%$ 、(TFe + MnO) $\leq 1.0\%$, MI 控制范围 0.25 ~ 0.30, R 控制范围 8 ~ 9.5, CaO/Al₂O₃ 比控制范围 1.6 ~ 1.9。渣系脱硫效果好, 化渣快, 匹配连铸生产节奏。

(2) 超低硫管线钢 L245NCS, $\Phi 600$ 连铸坯成品成分及 LF 脱硫率情况如表 2 所示。

采用此工艺, LF 脱硫率可达到 85% 左右, 最多

表 1 LF 精炼渣成分
Table 1 Ingredient of LF refining Slag

炉次	精炼渣成分 / %									MI	R	(CaO)/(Al ₂ O ₃)
	TFe	CaO	SiO ₂	MgO	Al ₂ O ₃	MnO	TiO ₂	P	S			
1	0.34	55.4	6.9	5.1	29.7	0.14	0.19	0.01	0.41	0.270	8.03	1.87
2	0.37	54.9	6.5	5.2	30.6	0.13	0.21	0.01	0.43	0.276	8.45	1.79
3	0.32	55	6.4	4.9	30.9	0.11	0.17	0.01	0.44	0.278	8.59	1.78
4	0.41	55.9	6.8	5.0	29.5	0.13	0.20	0.01	0.39	0.279	8.22	1.89
5	0.37	54.5	6.3	5.1	31.4	0.13	0.20	0.01	0.45	0.276	8.65	1.74
6	0.36	53.2	5.8	5.0	32.4	0.17	0.18	0.01	0.47	0.283	9.17	1.64

表 2 L245NCS 钢成品成分及脱硫率 / %
Table 2 Composition of finished product and desulfurization rate of steel L245NCS / %

炉次	成分										铁水 S	LF 到位 S	LF 脱硫率
	C	Si	Mn	P	S	Cu	Ni	Cr	Als	Alt			
1	0.12	0.23	1.12	0.008	0.001 3	0.12	0.12	0.05	0.019	0.020	0.023	0.009 8	86.73
2	0.12	0.23	1.13	0.009	0.001 5	0.12	0.12	0.07	0.017	0.018	0.016	0.009 4	84.04
3	0.13	0.26	1.09	0.009	0.001 5	0.12	0.12	0.04	0.018	0.019	0.017	0.009 2	83.70
4	0.12	0.25	1.11	0.009	0.001 2	0.12	0.12	0.06	0.016	0.018	0.021	0.009 3	87.10
5	0.11	0.24	1.12	0.009	0.001 4	0.12	0.12	0.04	0.018	0.020	0.019	0.008 9	84.27
6	0.11	0.27	1.09	0.010	0.001 3	0.12	0.12	0.03	0.019	0.020	0.024	0.009 1	85.71

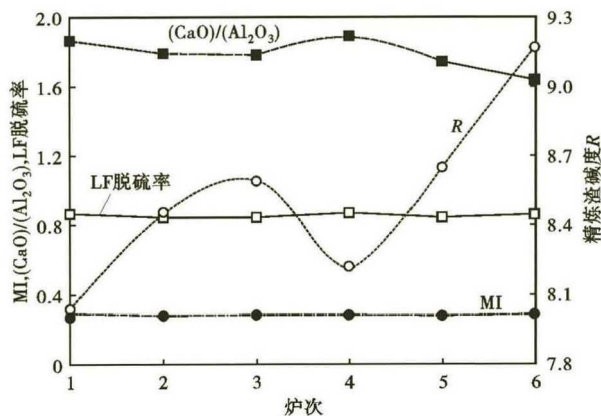


图 1 各炉次 MI, (CaO)/(Al₂O₃), 精炼渣碱度 R 和 LF 脱硫率

Fig. 1 MI, (CaO)/(Al₂O₃), refining slag basicity R and LF desulfurization rate of each heat

表 3 L245NCS 钢轧材非金属夹杂物级别
Table 3 Non-metallic inclusion rating of steel L245NCS rolled bar

炉次	A 类		B 类		C 类		D 类		Ds 类
	细系	粗系	细系	粗系	细系	粗系	细系	粗系	
1	0	0	0	0	0	0	1.0	0.5	0
2	0	0	0.5	0	0	0	1.0	0.5	0
3	0	0	0.5	0.5	0	0	1.0	0.5	0
4	0	0	1.0	0	0	0	1.0	0.5	0
5	0	0	1.0	0	0	0	1.0	0.5	0
6	0	0	0.5	0.5	0	0	1.0	0.5	0

连浇 14 炉, 成品 S 可稳定控制在 $\leq 15 \times 10^{-6}$ 。

(3) 超低硫管线钢 L245NCS, $\Phi 200$ 轧材高倍非金属夹杂物情况如表 3 所示。

钢水纯净度较高, 仅存在 1.0 级以下的 B 类、D 类夹杂物, 无 A 类、C 类夹杂物, 及 DS 类大尺寸夹杂物。

4 结论

(1) LF 过程不用二次造渣, 精炼时间短, 连浇炉

LF 精炼时间 ≤ 70 min, 可匹配连铸生产节奏, 采用 BOF-LF-VD-CC 流程最多可连续浇注 14 炉成品 S $\leq 15 \times 10^{-6}$ 的超低硫管线钢 L245NCS。

(2) LF 精炼渣系不使用 CaF₂, 环境污染小, 对工人健康危害小, 对钢包耐材侵蚀小, 脱硫效果稳定, 生产成本相对低。

(3) LF 精炼渣系成分控制范围: CaO 50% ~ 58%、Al₂O₃ 27% ~ 35%、SiO₂ $\leq 10\%$ 、MgO $\leq 10\%$ 、(TFe + MnO) $\leq 1.0\%$, MI 控制范围 0.25 ~ 0.30, R 控制范围 8 ~ 9.5, (CaO)/(Al₂O₃) 比控制范围 1.6 ~ 1.9。渣系脱硫效果好, 化渣快, 满足生产成品 S $\leq 15 \times 10^{-6}$ 的超低硫管线钢要求。

(4) 钢水纯净度高, 无 1.0 级以上及 DS 类非金属夹杂物。

参考文献

- [1] 魏巍, 李虹. 抗硫管线钢 KS30 炼钢生产特点及实践 [C]. 第十一届中国钢铁年会论文集. 北京, 2017: 91-96.
- [2] 刘浏. 超低硫钢生产工艺技术 [J]. 特殊钢, 2000, 21(5): 29-33.
- [3] 王新华. 适用于中厚板类钢种的合理炉外精炼工艺探讨 [C]. 2008 年全国炼钢-连铸生产技术会议文集. 杭州, 2008: 25-35.
- [4] 邹长东, 耿涛, 周彦召, 等. 沙钢管线钢 LF 精炼的低成本深脱硫工艺 [J]. 钢铁, 2012, 47(11): 36-40.
- [5] 徐匡迪. 关于洁净钢的若干基本问题 [J]. 金属学报, 2009, 45(3): 257-269.

魏巍 (1986-), 男, 硕士 (2014 年河北联合大学), 工程师, 钢铁冶金研究. E-mail: 393301678@163.com

收稿日期: 2019-05-12