

电弧炉返回法冶炼 Cr13 型不锈钢工艺优化实践

蒋世川^{1,2} 张健^{1,2} 付建辉^{1,2} 陈琦^{1,2}

(1 攀钢集团研究院有限公司, 成都 610303; 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 通过提高返回比并使炉料小型化, 控制冶炼过程开始吹氧温度、升温速度和终点温度, 将高熔点、低碱度渣系优化为 CaO/SiO₂ 1.4 ~ 2.5 的高碱度、低熔点的 45.6 ~ 53.6 CaO-21.6 ~ 32.0 SiO₂-3 ~ 13 Cr₂O₃-5 ~ 10 MgO-5 ~ 10 Al₂O₃-0 ~ 5 CaF₂ 复合渣系, 以及采取合理的供电制度等工艺措施, 使不锈钢冶炼时间缩短 30 min/炉, 电耗降低 75 kWh/t, 电极消耗降低 1.89 kg/t, 炉龄提高 64 次, 渣中 Cr₂O₃ 含量降低到 6% ~ 12%。

关键词 电弧炉 Cr13 型不锈钢 配料 温度控制 渣系优化 供电制度

Process Optimization Practice of Electric Arc Furnace Recirculating Metal for Stainless Steel Cr13

Jiang Shi Chuan^{1,2}, Zhang Jian^{1,2}, Fu Jian Hui^{1,2} and Chen Qi^{1,2}

(1 Pangang Group Research Institute Co Ltd, Chengdu 610303; 2 State Key Laboratory of Meatl Material for Marine Equipment and Application, anshan 114009)

Abstract With using the process measures including increasing the return ratio and miniaturizing the burden, controlling the start-blowing oxygen temperature, heating rate and end-point temperature, modifying the high melting point and low basicity slag series to high basicity of CaO/SiO₂ 1.4 ~ 2.5 and low melting point 45.6 ~ 53.6 CaO-21.6 ~ 32.0 SiO₂-3 ~ 13 Cr₂O₃-5 ~ 10 MgO-5 ~ 10 Al₂O₃-0 ~ 5 CaF₂ slag series, and reasonable power supply system the tap to tap time of stainless steel is shortened by 30 minutes per heat, the power consumption is reduced by 75 kWh/t, the electrode consumption is reduced by 1.89 kg/t, the furnace life is increased by 64 heats, and the content of Cr₂O₃ in slag is reduced to 6% ~ 12%.

Material Index Electric Arc Furnace, Stainless Steel Cr13, Burden, Temperature control, Slag optimization, Power supply

目前国内外生产不锈钢的冶炼工艺路线主要有二步法和三步法, EAF + AOD 或 VOD 的二步法工艺占 70%, EAF + AOD 或 K - OBM + VOD 的三步法工艺占 20%^[1], 不锈钢冶炼多采用二步法进行冶炼, 电弧炉的作用是为后工序提供初炼预溶液, 即将含有 Cr、Ni 的废钢、生铁或其他物料熔化后提供给 AOD 或 VOD 进一步脱 C 冶炼^[2], 生产效率高, 能耗低。但是目前还有部分特钢企业主要采用 EAF + LF 精炼 + VD 的冶炼工艺进行不锈钢生产, 由于 VD 真空处理工序不具备脱碳、硅、锰等元素的能力, 因此最常用的是电弧炉返回法冶炼不锈钢工艺方法。

电弧炉采用返回法冶炼生产过程中需要进行化学成分的精确定制, 在电弧炉冶炼过程中需要进行吹氧脱碳、硅、锰, 导致铬的氧化严重, 同时由于原料、渣系以及工艺控制的不合理导致生产效率低、能耗高、Cr 的回收率低。

根据电弧炉返回法冶炼不锈钢工艺现状, 围绕如何缩短电弧炉冶炼时间, 降低电弧炉的消耗, 提高

Cr 的回收率, 实现电弧炉流程高效率冶炼不锈钢的目标, 对电弧炉冶炼过程的配料、温度控制、渣系以及供电制度等主要工艺要点进行研究, 提出了电弧炉返回法冶炼不锈钢的工艺措施, 在实践中得到了很好的应用。

1 工艺现状

电弧炉冶炼主要采用变压器额定容量为 25 MVA 的 40 t 三相交流超功率电弧炉 (EAF) 用返回法进行冶炼, 不锈钢电弧炉出钢化学成分控制见表 1。

由于不锈钢在生产过程中只有 30% ~ 40% 的返回料, 而不锈钢 Cr 含量高, 为保证电弧炉出钢的 Cr 含量必须采用大量的高碳铬铁进行配料, 而配料用高碳铬铁 Si 含量高、Cr 含量低, 其主要化学成分见表 2, 导致配入相同目标 Cr 含量的情况下, 电弧炉入炉原料中配 C、配 Si 含量高, 一般配 C 含量在 1.2% ~ 1.5%, Si 含量在 0.8% ~ 1.2%; 为控制电弧炉出钢化学成分满足表 1 中要求, 在电弧炉冶炼

表1 电弧炉出钢化学成分/%

Table 1 Chemical components of EAF tapping / %

C	Si	Mn	P	Cr	Ni	Cu
≤0.40	≤0.30	≤0.40	≤0.030	12.7 ~ 13.3	≤0.45	≤0.25

表2 低 Cr 高 Si 高碳铬铁主要化学成分/%

Table 2 Main chemical components of high chromium iron with low Cr and high Si content / %

编号	Cr	C	Si	P
1	50.63	6.77	5.46	0.026
2	49.59	6.58	5.68	0.033
3	50.26	6.67	5.16	0.034

过程中吹氧脱 Si、脱 C 量大,吹氧过程不可避免地使得钢中 Cr 元素严重氧化,使得电弧炉出钢后 Cr 元素的收得率显著降低^[3],另外由于开始吹氧温度的不合理,也影响 Cr 元素的回收。电弧炉冶炼送电时间长;炉渣渣系不合理,炉渣熔点高,全部为低碱度酸性渣;目前供电最大电弧功率为 13.74 MW,变压器最大电弧功率 21.60 MW,而整个冶炼过程中熔化期供电时间占总供电时间的 53.6%,熔化期供电电弧功率只有变压器最大电弧功率的 63.6%,变压器效率未充分发挥,供电制度需优化。

目前 40 t 电弧炉返回比 30% ~ 40%,炉渣碱度 (R) 0.5 ~ 1.0,渣中 Cr₂O₃ 21% ~ 28%。

2 工艺改进措施

2.1 配料工艺优化

准确控制配料合金成分,减少电弧炉调整成分时间,提高合金收得率;C 的配入主要考虑减少电弧炉吹氧脱碳量,控制配料中配 C 量到 0.8% ~ 1.0%;配有一定量的 Si,在吹氧初期可起到保铬的作用,同时有利于钢液升温,但硅含量过高将会增加吹氧量,增加铬的损失,严重侵蚀炉衬。要求控制 Si 含量 0.6% ~ 0.8%;准确控制配料合金 Cr 成分在标准要求的中上限;P 元素不高于钢种要求上限 0.005%,在考虑综合经济收益的情况下越低越好,减少电弧炉调整成分时间,提高合金收得率。因此,在配料上提高返回料使用比例,将返回比由 30% ~ 40% 提高到 ≥55%,其余用碳素废钢和低 Si、高 Cr 的高碳铬铁配料,优化后的高碳铬铁主要化学成分见表 3,以上措施降低了配 C、配 Si 含量减少了吹氧脱 C、脱 Si 量,减少合金元素的吹氧损耗。控制炉料外形尺寸使炉料小型化,控制大料比例 ≤10%,中型废钢比例小于等于 50%,其余小型废钢比例 ≥40%,减小炉料体积,提高炉料熔化速度,断电极的概率大幅下降,电极消耗降低。

表3 高 Cr 低 Si 高碳铬铁主要化学成分/%

Table 3 Main chemical components of high chromium iron with high Cr and low Si content / %

编号	Cr	C	Si	P
1	69.30	8.90	2.05	0.028
2	69.00	8.79	2.28	0.023
3	69.23	8.77	2.16	0.024

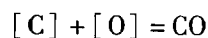
2.2 优化冶炼过程温度控制

2.2.1 元素直接氧化的热力学条件

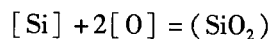
在电弧炉吹氧冶炼过程中,氧气直接与钢液中的 C、Si、Cr 等元素发生化学反应,反应趋势的大小取决于各元素氧化反应的自由能变化值的大小;通过理论计算 C、Si、Cr 元素不同温度的自由能变化值,其结果见图 1。从图 1 中可以看出,随着温度的升高, Si、Cr 的 ΔG_0 增大, C 的 ΔG_0 降低;在整个冶炼过程 Si 优先于 Cr 氧化,在温度 ≥1 543 °C 时 C 优先于 Cr 氧化,在温度 ≥1 773 °C 时 C 优先于 Si 氧化。

2.2.2 元素间接氧化的热力学条件

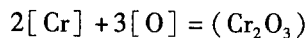
在实际电弧炉吹氧冶炼过程中,主要以元素间接反应为主,即使溶解元素 [M] 与氧有较大的亲和力,由于溶池表面铁原子数远比被氧化元素的原子数多,所以在与气体氧接触的钢液面上,瞬时即有 FeO 膜形成,这样形成的 FeO 一方面作为氧化剂,去氧化从金属熔池中扩散到渣-金属界面上的元素,另一方面又按分配定律,以溶解氧原子的形式 [O] 进入钢液中,去氧化其中的元素^[4]。C、Si、Cr 的间接氧化可以用反应式(1) ~ (3)表示。



$$\Delta G_1^0 = -17\,138 - 42.47T \quad (1)$$

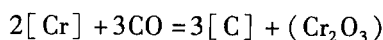


$$\Delta G_2^0 = -586\,329 + 226.56T \quad (2)$$

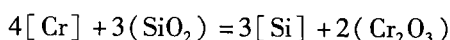


$$\Delta G_3^0 = -806\,531 + 361.86T \quad (3)$$

由式(3)分别与式(1)、(2)相减可以得到 Cr-C 和 Cr-Si 的间接氧化反应式(4)、(5)。



$$\Delta G_4^0 = -755\,117 + 489.27T \quad (4)$$



$$\Delta G_5^0 = 145\,925 + 44.04T \quad (5)$$

通过计算分别得到不锈钢 Cr-C 和 Cr-Si 不同温

度的平衡常数 K_{Cr-C} 、 K_{Cr-Si} 和不同化学成分的浓度商 Q_{Cr-C} 、 Q_{Cr-Si} ，分别对比不同温度的平衡常数与不同化学成分的浓度商，得到图 2、图 3，浓度商小于平衡常数时，反应式(4)、(5)反应向正方向进行，Cr 优先被氧化；浓度商大于平衡常数时，反应式(4)、(5)反应向反方向进行，可防止 Cr 被氧化。

从图 2 可知，随着温度升高，平衡常数 K_{Cr-C} 降

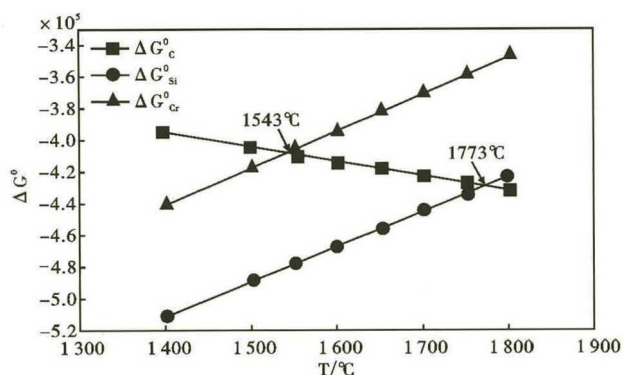


图 1 C、Si、Cr 自由能随温度的变化

Fig. 1 Changes of free energy of C, Si and Cr with temperatures

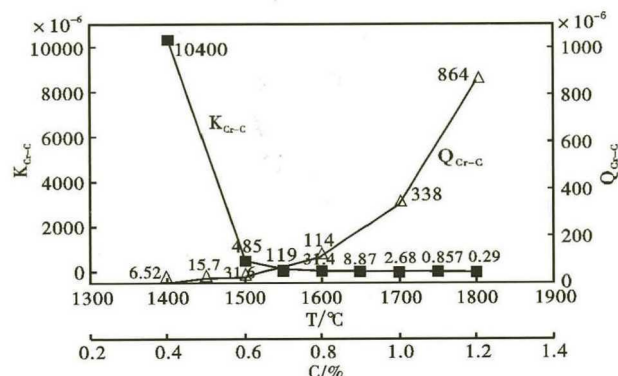


图 2 Cr-C 不同温度的平衡常数和不同碳含量的浓度商
Fig. 2 Equilibrium constants of Cr-C at different temperatures and concentration quotients of different carbon content

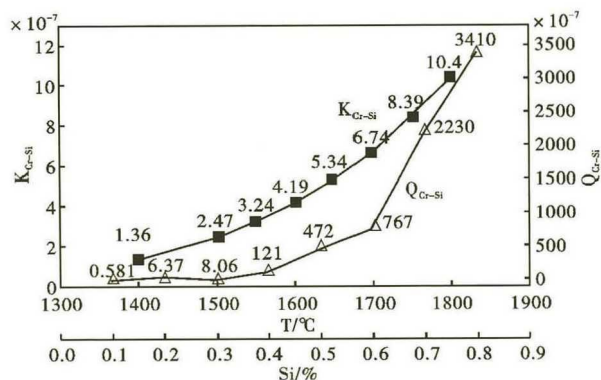


图 3 Cr-Si 不同温度的平衡常数和不同硅含量的浓度商
Fig. 3 Equilibrium constants of Cr-Si at different temperatures and concentration quotients of different silicon content

低，不利于反应向正方向进行，即升高温度能够减少 Cr 的氧化。随着冶炼过程 C 含量的降低，浓度商 Q_{Cr-C} 降低，因此吹氧脱碳过程中随着钢中 C 含量的降低，为防止 Cr 的氧化需要控制钢液升温速度使钢中 C 优先于 Cr 氧化。从图 3 中可以看出，钢中 Si 含量较高时，在 1750 °C 以下的冶炼温度范围内均是 $Q_{Cr-Si} > K_{Cr-Si}$ ，Si 均优先于 Cr 氧化，但随着钢中 Si 含量的降低 $Si < 0.1\%$ 时，高、低温情况下反应均向正方向进行，Cr 容易被优先氧化。

2.2.3 熔炼温度控制

基于上述 C、Si、Cr 元素间的热力学分析，电弧炉返回法冶炼不锈钢，要想达到较为理想的去碳保铬效果，冶炼过程开始吹氧温度的选择、升温速度、终点温度控制是关键。冶炼过程要控制一定的开始吹氧温度，可以减少吹氧前期 Cr 的氧化，实际生产过程中当不锈钢中配 C 含量 0.80% ~ 1.0% 时，开始吹氧温度要 $> 1550\text{ °C}$ 时 C 即可优先氧化，考虑到炉料熔化过程中 C 的烧损以及电弧炉存在的冷区，实际控制开始吹氧温度 $\geq 1590\text{ °C}$ ；随着吹氧过程的进行，钢中 C 含量的降低，需要提高熔池的升温速度，保证浓度商始终 $Q_{Cr-C} > K_{Cr-C}$ ，防止造成 Cr 的大量氧化，钢液中 C 含量所对应必须控制的熔池温度关系见图 4；终点温度的控制必须考虑耐火材料使用寿命的同时必须防止造成 Cr 的大量氧化，由图 2 可知不锈钢吹炼终点 C 含量 $< 0.40\%$ 时，必须控制炉温 $\geq 1680\text{ °C}$ ，考虑耐火材料使用寿命，实际吹炼终点温度控制在 $1680\text{ °C} \sim 1730\text{ °C}$ 。

2.3 冶炼过程渣系调整

采用 Factsage 热力学软件计算了 $MgO / (CaO + SiO_2 + Cr_2O_3) = 0.1$ 、 $Al_2O_3 / (CaO + SiO_2 + Cr_2O_3) = 0.1$ 情况下的 $CaO-SiO_2-Cr_2O_3-MgO-Al_2O_3$ 渣系的等温线，以确定电弧炉返回法冶炼不锈钢过程渣系

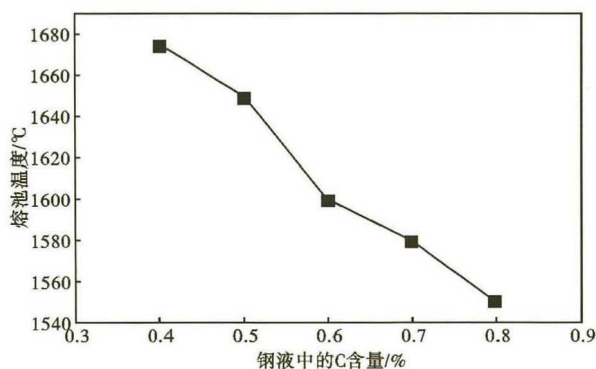


图 4 钢中 C 含量所对应控制的熔池温度
Fig. 4 Controlled molten pool temperature corresponding to C content in steel

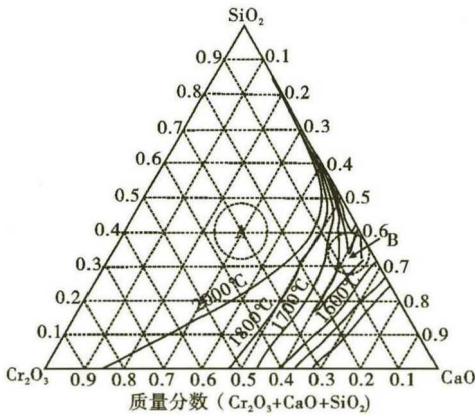


图 5 CaO-SiO₂-Cr₂O₃-MgO-Al₂O₃ 渣系的等温线图:A-优化前渣系;B-优化后渣系

Fig. 5 Isothermal map of CaO-SiO₂-Cr₂O₃-MgO-Al₂O₃ slag: A-slag series before optimization; B-slag series after optimization

的控制,见图 5。由图 5 可见,优化前电弧炉炉渣渣系在相图中的 A 区域,该区域炉渣熔点高液相线在 2 000 ℃ 以上,炉渣流动性差,渣中 Cr₂O₃ 含量高,生产过程观察炉渣全部是固态高铬渣,不利于冶炼过程的埋弧,电能利用率低同时对炉衬侵蚀严重,取样进行分析该渣系碱度 CaO/ SiO₂ 在 0.5 ~ 1.0,碱度低,不利于 Cr 的回收。

关于电弧炉中钢渣碱度的选择,刘之彭等人^[5]研究认为,电弧炉钢渣碱度升高会使渣中氧化铬含量降低,即对铬的回收有利。为此在理论计算的基础上对 CaO-SiO₂-Cr₂O₃-MgO-Al₂O₃ 渣系进行优化,选择了相图中的 B 区域作为电弧炉终渣成分控制

表 4 优化后的电弧炉终渣成分/%

Table 4 Optimized ingredient of EAF final slag/ %					
CaO	SiO ₂	Cr ₂ O ₃	MgO	Al ₂ O ₃	CaF ₂
45.6 ~ 53.6	21.6 ~ 32.0	3 ~ 13	5 ~ 10	5 ~ 10	0 ~ 5

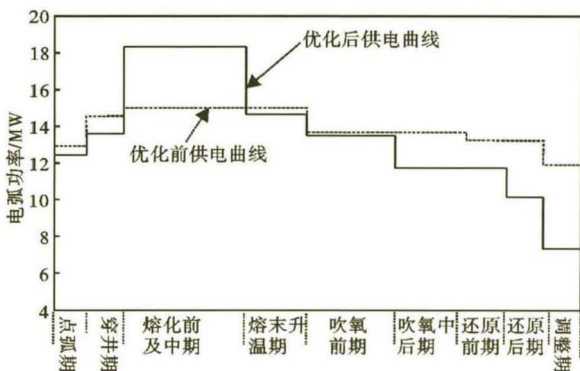


图 6 优化前后供电曲线对比

Fig. 6 Power supply curve comparison between before and after optimization

目标区域,该区域炉渣在冶炼温度下呈液态,炉渣液相线温度低于 1 600 ℃,炉渣碱度 CaO/ SiO₂ 在 1.4 ~ 2.5。另外,考虑到改善高碱度渣的流动性,在电弧炉炉渣中配加 5% 左右的 CaF₂ 可进一步降低炉渣的熔点和粘度。最终形成了高碱度、低熔点的 CaO-SiO₂-Cr₂O₃-MgO-Al₂O₃-CaF₂ 复合渣系,见表 4。

2.4 供电制度优化

根据冶炼过程各个阶段特点的分析,优化供电制度充分发挥变压器效率,对缩短冶炼供电时间和降低电耗具有显著的潜力,图 6 为供电曲线优化前后对比情况。

从图 6 中对比优化前后的供电曲线可以看出,优化后的供电曲线熔化期、氧化期和还原期均采用了分阶段进行供电。点弧期炉采用中级电流、电压送电;穿井期由于电极随着炉料的熔化而不断下降,远离炉顶,适当增加电弧功率采用长弧操作;熔化期优化后的供电曲线在熔化前期及中期电弧功率较优化前提高 33%,充分发挥变压器效率,保证快速熔化,大幅缩短冶炼时间;熔化末升温期为了保护炉墙及炉盖不受热辐射损伤减少输入功率;吹氧前期为满足钢液升温速度与脱碳速度匹配,控制 Cr 的氧化,输入功率较优化前大些,而中后期由于碳氧激烈反应放出大量化学反应热,钢液升温速度很快,为节约电耗,输入功率较优化前适当降低;还原期在加入还原剂后,用中级电压与大电流化渣,当还原渣一形成,为了减少脱氧剂烧损及维护炉衬,立即转为小电压供电;调整期输入功率只需弥补炉子正常的散热损失即可。

3 工艺优化效果

通过在配料过程中提高返回料使用比例,采用高 Cr 低 Si 高碳铬铁进行配料同时控制炉料外形尺寸使炉料小型化,提高炉料熔化速度,降低吹氧脱 Si、脱 C 量,提高 Cr 的回收率,缩短冶炼时间,降低消耗。

在冶炼过程根据元素间的氧化反应的热力学条件,合理控制开始吹氧温度、升温速度和终点温度,达到较为理想的去碳保铬效果。通过调整电弧炉炉渣渣系造碱度 CaO/ SiO₂ 为 1.4 ~ 2.5 的高碱度炉渣,将电弧炉终渣控制在液相线温度低于 1 600 ℃ 的低熔点区域有利于降低渣中的氧化铬含量,冶炼过程埋弧更好,提高电能利用率的同时减少对炉衬侵蚀。再根据冶炼过程各个阶段特点,通过对电力曲线的分析,优化供电制度充分发挥变压器效率,缩

表 5 工艺优化前后主要冶炼指标

Table 5 Main smelting indexes before and after process optimization

工艺	返回比/%	通电时间/min	冶炼时间/min	电耗/(kWh·t ⁻¹)	电极消耗/(kg·t ⁻¹)	炉龄/次	炉渣(R)	渣中Cr ₂ O ₃ /%
优化前	30~40	90	140	395	4.32	120	0.5~1.0	21~28
优化后	55~60	70	110	325	2.43	184	1.4~2.5	6~12

短冶炼供电时间以降低电耗。采用优化后的电弧炉返回法冶炼不锈钢工艺生产不锈钢,通电时间缩短到 70min,整个工序冶炼时间缩短 30 min/炉,降低电耗 75 kWh/t,降低电极消耗 1.89 kg/t,炉龄提高 64 次,电弧炉终渣中 Cr₂O₃ 含量降低到 6%~12%,Cr 的回收率显著提升,实现电弧炉流程高效率冶炼不锈钢,为企业改善经营现状、加快发展做出了显著贡献。工艺优化前后主要冶炼指标见表 5。

4 结论

(1) 配料上提高返回料返回比 ≥ 55%,控制炉料配 C 量 0.8%~1.0%,Si 含量 0.6%~0.8%,同时控制炉料外形尺寸使炉料小型化,对提高冶炼效率,降低消耗和提高 Cr 的回收起到了良好的效果。

(2) 根据元素间的氧化反应的热力学条件,控制开始吹氧温度 ≥ 1590℃,吹氧脱碳前期提高供电功率保证脱碳速度与升温速度的匹配,吹炼终点温度控制 1680℃~1730℃可以达到去碳保铬效果。

(3) 提高炉渣碱度 CaO/SiO₂ 到 1.4~2.5,并配加部分萤石,最终形成高碱度、低熔点的 CaO-SiO₂-Cr₂O₃-MgO-Al₂O₃-CaF₂ 复合渣系,在冶炼过程

中起到良好的降低渣中的氧化铬含量、提高电能利用率以及减少对炉衬侵蚀的冶炼效果。

(4) 根据冶炼过程各个阶段特点,优化供电制度充分发挥变压器效率,缩短冶炼供电时间和降低

电耗。

(5) 采用优化后工艺生产不锈钢,通电时间缩短到 70 min,工序冶炼时间缩短 30 min/炉,降低电耗 75 kWh/t,降低电极消耗 1.89 kg/t,炉龄提高 64 次,电弧炉终渣中 Cr₂O₃ 含量降低到 6%~12%,Cr 的回收率显著提升。

参考文献

[1] 程志旺,许勇. 不锈钢冶炼工艺技术[J]. 特钢技术,2011,17(1):1-5.
 [2] 马骏鹏,陈景锋. 提高不锈钢电炉冶炼中铬元素收得率的试验研究[J]. 山西冶金,2018,41(2):5-7.
 [3] 李志斌. 还原不锈钢渣中 Cr₂O₃ 的实验研究[A]. 2008 特钢年会论文集[C]. 北京:中国金属学会特钢分会、特钢冶炼学术委员会,2008:43-48.
 [4] 黄希枯编. 钢铁冶金原理(第3版)[M]. 北京:冶金工业出版社,2004,339-389.
 [5] 刘之彭,毛佳君,李秋菊,等. 不锈钢渣中氧化铬还原的实验研究[J]. 上海金属,2009,31(6):19-22.

蒋世川(1984-),男,高级工程师,2007年安徽工业大学(本科)毕业,特种冶金研究和材料开发。
E-mail:jsc8410@163.com

收稿日期:2019-05-07

下 期 要 目

基于 CALPHAD 方法对 GH3128 合金析出相的热力学模拟计算和应用 刘庭耀等

电热合金钢 0Cr21Al6NbRE 电渣重熔用渣的研究 王振虎等

Q345GJC 高层建筑钢热变形行为及流变应力数学模型研究 王庆敏等

套管 TG22 热轧钢带研究及产业化 武利平等

邢钢低碳 400 系铁素体不锈钢 AOD 控氮工艺实践 李广斌等

45Mn2V/Q345 复合锯片用钢回火工艺研究 杨跃辉等

终轧温度对热轧中碳含硼钢 40B 实际晶粒度的影响 黄镇等

冷轧变形量对高氮奥氏体不锈钢 Mn17Cr19Ni0.6 组织和性能的影响 李建新等

固溶温度对新型无钴马氏体时效钢 00Ni14Cr3Mo3Ti 冲击性能的影响 任艳茹等