

超低硫管线钢的生产及脱硫参数分析

余 健,李 晶

(北京科技大学 冶金与生态工程学院,北京 100083)

摘 要: 通过铁水预处理 $\rightarrow$ BOF $\rightarrow$ LF $\rightarrow$ VD $\rightarrow$ CC 流程生产低硫钢,VD 后可稳定控制钢中 $w(S) \leq 10 \times 10^{-6}$,部分炉次可达到极低硫钢($w(S) \leq 5 \times 10^{-6}$)水平。以试验为基础,运用精炼脱硫模型,对主要的脱硫参数进行了分析,结果表明:理论硫分配比远高于实际硫分配比,钢中氧活度在 $(3 \sim 10) \times 10^{-6}$ 时,随着氧活度的升高,硫分配比迅速降低;LF 精炼过程中温度每升高 10°C ,理论硫分配比增加 4~5。

关键词: 脱硫;LF;光学碱度;;硫容量

中图分类号: TF762.8 **文献标识码:** A **文章编号:** 1002-1043(2009)03-0057-03

Production of extra low sulfur pipeline steel and analysis of desulphurization parameters

YU Jian, LI Jing

(School of Metallurgical and Ecological Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

Abstract: In production of the low sulphur steel by the process route of hot metal pre-treatment $\rightarrow$ BOF $\rightarrow$ LF $\rightarrow$ VD $\rightarrow$ CC the sulfur content can be reduced to 10×10^{-6} stably and in some heats the sulfur content can be reduced to the extra low level (5×10^{-6}). Based on the industrial experiment the main desulphurization parameters are evaluated using the desulphurization model for refining. The results show that the theoretical L_s is much bigger than the real L_s and the sulphur distribution ratio will swiftly fall with the rise of the oxygen activity as soon as the oxygen activity in steel arrives at $(3 \sim 10) \times 10^{-6}$ and in the process of LF refining the theoretical sulphur distribution ratio will increase by 4 to 5 each time when the temperature rises by 10°C .

Key words: desulphurization; LF; optical basicity; sulfur capacity

对于大多数钢种来说硫是有害元素,硫元素降低钢材的韧性和强度,增加钢材的热脆性和锈蚀性^[1]。随着对钢品质的要求日益提高,低硫钢受到广泛关注。例如 965 MPa 高强度钢硫质量分数从 80×10^{-6} 降到 20×10^{-6} ,层状开裂减少;大口径高强度管道钢降低硫质量分数到 $(20 \sim 30) \times 10^{-6}$ 可保证韧性和抗 SSCC(硫化物应力腐蚀)性能;降低硫质量分数到 30×10^{-6} ,汽车轮箍火花焊接成形缺陷也会降低 50%~90%^[1]。HIC(氢致裂纹)和 SSCC 对管线的破坏力巨大,而管线钢中的硫是诱发 HIC 和 SSCC 的重要元素,控制钢中硫含量成为管线钢冶炼的重要任务。本文

利用精炼炉渣脱硫模型对工业脱硫试验中主要脱硫参数进行了分析。

1 试验方法及结果

1.1 试验方法

文献[2]指出了生产超低硫钢对冶炼各工位提出的硫含量控制要求。试验确定了各工位的控制要求:铁水预处理后 $w(S) \leq 30 \times 10^{-6}$;转炉出钢 $w(S) \leq 50 \times 10^{-6}$;LF 后 $w(S) \leq 20 \times 10^{-6}$;VD 后 $w(S) \leq 10 \times 10^{-6}$ 。

试验工艺流程为:铁水预处理 $\rightarrow$ 150 t BOF $\rightarrow$ 150 t LF $\rightarrow$ 150 t VD $\rightarrow$ CC。基本操作要求如表 1

作者简介:余 健(1981-),男,北京科技大学冶金与生态工程学院,博士生,从事管线钢清洁度控制的研究。

所示。按各工位硫含量控制要求和表 1 设定的精炼操作方法冶炼 8 炉低硫钢,并分析了炉渣特性对脱硫的影响。

对精炼过程系统取样,包括 LF 前、LF 后和 VD 后钢样,LF 后和 VD 后渣样。检测钢样中酸溶铝含量、硫含量和渣样成分。

表 1 精炼操作方法

分类	措 施
热力学条件	$w(\text{FeO} + \text{MnO}) \leq 1.0\%$
	$\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 渣系;碱度大于 4 ($w(\text{SiO}_2) < 10\%$)
	LF 精炼后钢液温度为 1 650 °C 左右
	LF 精炼结束时钢中 $w(\text{Al}_2\text{O}_3) > 0.02\%$
动力学条件	良好的底吹氩搅拌效果
	炉渣流动性(渣中 MgO 使渣稠化,CaF ₂ 增强流动性)
	VD 真空度小于 40 Pa

1.2 试验结果

硫含量检测结果如表 2 所示,由表 2 可知,LF 精炼前钢中硫质量分数均在 50×10^{-6} 内,LF 精炼后钢中硫质量分数控制在 20×10^{-6} 内,VD 精炼后钢中硫质量分数达到超低硫水平在 10×10^{-6} 内,第 3 炉和第 8 炉达到极低硫水平,硫质量分数为 5×10^{-6} 。表 3 为 LF 精炼终点渣成分。

表 2 精炼钢中硫含量

炉次	$w(\text{S}) / 10^{-6}$		
	LF 精炼前	LF 精炼后	VD 精炼后
1	-	-	9
2	40	8	10
3	30	17	5
4	40	20	7
5	40	-	6
6	-	-	6
7	-	-	7
8	50	20	5

2 讨论及分析

2.1 精炼脱硫模型计算分析

为了分析炉渣特性对实际脱硫效果的影响,

运用脱硫计算模型^[3] 计算了脱硫参数,各脱硫参数如表 4 所示。

表 3 LF 精炼终点渣成分

炉次	$w_B / \%$							
	T. Fe	FeO	MnO	SiO ₂	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	S
1	1.14	-	0.23	9.18	61.46	3.91	24.40	0.23
2	3.40	-	0.38	8.61	55.77	4.72	26.00	0.20
3	1.82	-	3.65	13.27	55.28	4.02	21.60	0.16
4	0.26	0.33	-	2.14	49.41	6.09	41.02	0.19
5	0.58	0.75	-	8.62	55.66	5.37	28.15	0.17
6	0.27	0.35	2.67	4.99	55.85	7.46	27.85	0.17
7	0.50	0.64	2.15	5.83	58.83	4.53	27.50	0.18
8	-	1.24	0.21	8.10	61.60	2.44	25.00	0.20

表 4 表明:试验炉次的炉渣光学碱度为 0.81~0.85,与文献[6]中的观点“渣系的光学碱度 Λ 为 0.81~0.83 时,脱硫能力最强”基本符合,此时渣硫容量的范围在 0.028~0.040。

理论计算的硫分配比远高于实际硫分配比,应考虑使实际硫分配比接近理论脱硫分配比,脱硫反应的限制性环节为钢水侧或炉渣侧的传质速度^[2],因此在不裸露钢液的情况下,加强 LF 底吹强度,能有效提高脱硫率。

2.2 主要参数对脱硫的影响分析

2.2.1 碱度对脱硫的影响分析

试验炉次 LF 精炼后炉渣碱度与硫质量分数的关系如图 1 所示。

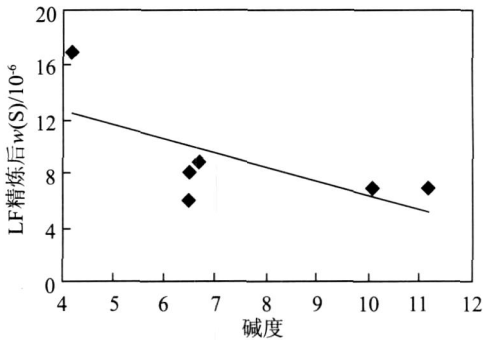


图 1 LF 精炼后炉渣碱度和硫含量的关系

表 4 脱硫参数表

炉次	$\Lambda^{[4]}$	$C_s^{[5]} / 10^{-4}$	MI	碱度	$\alpha_{O1} / 10^{-6}$	渣中 $w(\text{S}) / \%$	实际硫分配比	理论硫分配比 ^[5]	实际脱硫率/ %
1	0.82	325	0.27	6.7	4.6	0.23	-	547	-
2	0.82	326	0.25	6.5	4.6	0.20	50.0	549	80.0
3	0.82	334	0.19	4.2	2.8	0.16	53.3	875	43.3
4	0.81	286	0.56	23.1	2.9	0.19	97.0	764	50.0
5	0.81	278	0.23	6.5	3.6	0.17	42.5	597	-
6	0.85	404	0.40	11.2	3.5	0.17	-	893	-
7	0.84	387	0.37	10.1	4.5	0.18	-	666	-
8	0.82	334	0.30	7.6	5.0	-	-	517	80.0

由图 1 中可知,随着炉渣碱度的升高,L F 精炼后硫质量分数呈下降的趋势,碱度达到 6~7 时,L F 精炼后硫质量分数均达到了 10×10^{-6} 内,有的达到 5×10^{-6} 。碱度过大,虽然对脱硫有利,但对炉衬的侵蚀较为严重。

2.2.2 钢液氧活度对脱硫的影响分析

试验炉次钢中氧活度都很低,均在 5×10^{-6} 以内,有效地保证了脱硫效果。利用脱硫模型计算脱硫分配比与钢液氧活度的关系如图 2 所示, α_{O_2} 在 $(3 \sim 10) \times 10^{-6}$ 区间,脱硫分配比迅速降低,当 α_{O_2} 在 $(10 \sim 15) \times 10^{-6}$ 区间,分配比降低趋于平缓。按精炼渣量 10 kg/t、精炼前钢中 $w(S) = 50 \times 10^{-6}$,脱硫分配比达到 40 以上才能使 $w(S) \leq 10 \times 10^{-6}$;而 $\alpha_{O_2} = 60 \times 10^{-6}$ 时,理论分配比约为 40,因此要控制 $w(S) \leq 10 \times 10^{-6}$,必须控制 $\alpha_{O_2} < 60 \times 10^{-6}$;控制钢中酸溶铝含量,保证 $w(Al_s) > 0.025\%$,使钢中氧活度低于 50×10^{-6} 。

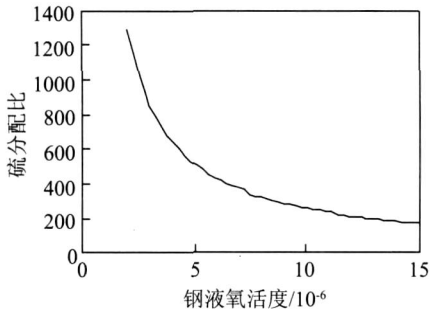


图 2 钢液氧活度和理论硫分配比的关系

2.2.3 温度对脱硫的影响分析

利用脱硫模型计算的钢液温度对理论硫分配比的影响,如图 3 所示。由图 3 可知,随着温度的升高,脱硫分配比平缓升高。温度每升高 $10\text{ }^{\circ}\text{C}$,硫在渣钢中的分配比增加 4~5,即温度从 $1\text{ }600\text{ }^{\circ}\text{C}$ 升高到 $1\text{ }700\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,硫分配比从 717 升高到 760;温度对脱硫分配比的影响有限,考虑到 L F 精炼升温速度限制及高温钢液对耐火材料的侵蚀等因素,不应靠大幅提高温度来优化脱硫条件。

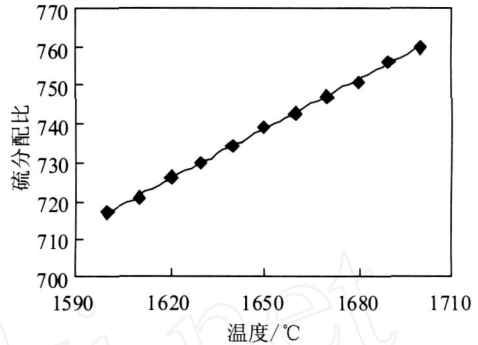


图 3 温度对理论硫分配比的影响

3 结 论

通过试验研究和理论分析得出以下结论:

- (1) 在保证精炼前钢液中 $w(S) < 50 \times 10^{-6}$ 的条件下,通过采用 L F/ V D 精炼工艺能稳定生产 $w(S) < 10 \times 10^{-6}$ 的超低硫钢,甚至 $w(S) < 5 \times 10^{-6}$ 的极低硫钢;
- (2) 理论硫分配比远高于实际硫分配比。钢中氧活度在 $(3 \sim 10) \times 10^{-6}$ 时,随着钢中氧活度的升高,硫分配比迅速降低;当钢液氧活度在 $(10 \sim 15) \times 10^{-6}$ 时,随着钢中氧活度的升高,硫分配比的降低趋于平缓;
- (3) L F 精炼过程中随冶炼温度的升高,硫分配比升高,温度每升高 $10\text{ }^{\circ}\text{C}$,硫在渣钢中的分配比增加 4~5。

[参 考 文 献]

[1] 宋满堂,王会中,于华财,等. X70 超低硫管线钢中有害元素的控制[J]. 炼钢,2004,20(1):26-29.
[2] 刘 浏. 超低硫钢生产工艺技术[J]. 特殊钢,2000,21(5):29-33.
[3] 孙中强,姜茂发,梁连科,等. L F 精炼过程中顶渣硫容量、分配比和脱硫率的确定[J]. 钢铁研究学报,2004,16(3):23-26.
[4] 杨学民. 光学碱度及其在冶金中的应用[J]. 化工冶金,1994,15(1):87-94.
[5] Sosinky D J, Sommerville I D. The composition and temperature dependence of the sulfide capacity of metallurgical slags[J]. Metall. Trans,1986,17B(2):331-337.
[6] Young R W, Duffy J A, Hassall G J, et al. Use of optical basicity concept for determining phosphorus and sulphur slag-metal partitions[J]. Ironmaking and Steelmaking,1992,119(3):201-219.

(修回日期:2008-08-02)

欢迎投稿 欢迎订阅 欢迎刊登广告