

“全三脱冶炼”工艺控硫分析与对策

李一丁¹ 田志红¹ 张丙龙² 闫占辉² 裴培² 朱立新¹

(1.首钢技术研究院 100041 2.首钢京唐钢铁联合有限责任公司 063200)

摘要: 在首钢京唐公司“全三脱冶炼”洁净钢生产工艺的基础上,本文通过光学碱度模型计算硫容量和硫分配比,分别对脱磷炉冶炼和脱碳炉冶炼进行了控硫理论分析,结合首钢京唐低硫钢的生产数据进行研究。结果表明,利用“全三脱冶炼”工艺,在低硫钢水的冶炼过程中,通过控制炼钢原料带入转炉的硫仍是转炉环节控硫的关键。

关键词: 低硫钢 KR 脱硫 转炉控硫 光学碱度

Analysis and countermeasure of sulfur content control in KR and SRP process Abstract

Abstract: With the KR and SRP process, the control of [S] is investigated with sulphide capacity and sulfur distribution ratio, which are calculated by optical basicity model. Theoretical desulphurizing ability is compared with real one by production data, and the result shows that the key measure of [S] control in converter is control of sulfur content in raw materials.

Key words: Low sulfur steel, KR desulphurization, Desulfurization in converter, Optical basicity

首钢京唐公司采用“全三脱冶炼”工艺作为生产洁净钢的平台,其工艺过程为: KR 搅拌脱硫到 $\leq 0.005\%$ 脱磷炉使用经 KR 处理后的低硫铁水进行脱磷,再倒入脱碳炉冶炼。本文从冶金热力学的角度,利用硫化物容量和硫分配比的计算模型,对影响“全三脱冶炼”工艺控硫的相关因素进行了热力学分析;同时通过对炉料加入的物料平衡计算以及生产数据的分析,对“全三脱冶炼”工艺生产低硫钢过程中的控硫环节进行了考察,提出了控硫的具体技术对策,为“全三脱冶炼”+CAS/RH 路线快速生产低硫钢水工艺提供了参考。

1. 硫化物容量和硫分配比计算模型

1.1 硫化物容量 C_S 的计算模型

硫化物容量 C_S 是渣中硫的质量分数 $\omega_{(S)}$ 与脱硫反应中氧分压和硫分压平衡的关系,表征了熔渣容纳或吸收硫化物的能力。Richardson^[1]给出了炉渣硫容量 C_S 的定义:

$$C_S = \omega(S)\% \cdot \left(\frac{p_{O_2}}{p_{S_2}}\right)^{\frac{1}{2}} \quad (1)$$

可以看出,当温度一定时, C_S 只与炉渣组成有关,由此 C_S 可以反映炉渣的脱硫能力。已经有较多研究关于计算硫容量 C_S 的模型,本文选用光学碱度模型计算硫容量 C_S 。

1.2 硫分配比 L_S 的计算模型

硫分配比 L_S 定义为

$$L_s = \frac{\omega(S)}{\omega[S]} \quad (2)$$

殷瑞钰等^[3]推导出硫分配比 L_s 的表达式为

$$\lg L_s = \lg \frac{(\%S)}{[\%S]} = 1.467 - \frac{828.6}{T} + \lg f_{[S]} + \lg C_s - \lg a_{[O]} \quad (3)$$

式 (3) 中的 $f_{[S]}$ 利用 Wagner 等式^[4] 计算得到

$$\lg f_i^j = \sum (e_i^j [\%j]) \quad (4)$$

式 (3) 中的 $a_{[O]}$ 利用钢液中的碳氧平衡得到。转炉生产钢液中存在碳氧平衡, 以首钢京唐“全三脱冶炼工艺”目前的生产状况, 脱碳炉钢水 $[O]$ 按 500ppm 代入, 脱磷炉半钢 $[O]$ 按 20ppm 代入。

综上所述, 利用光学碱度模型计算 C_s , 利用 Wagner 等式计算 $f_{[S]}$, 利用铁液的碳氧平衡得到 $a_{[O]}$, 按式 (3) 即可计算出 L_s 。

2 “全三脱冶炼”脱磷炉和脱碳炉控硫理论计算

2.1 温度对 C_s , L_s 影响

对于“全三脱冶炼”工艺的脱磷炉和脱碳炉, 固定炉渣成分, 利用光学碱度模型分别计算了冶炼温度对炉渣硫容量 C_s 和硫分配比 L_s 的影响。表 1 为“全三脱冶炼”工艺中脱磷炉和脱碳炉冶炼的炉渣成分。

图 1 和图 2 分别是不同冶炼温度对脱磷炉、脱碳炉的硫容量、硫分配比的影响。

表 1 脱磷炉和脱碳炉炉渣成分

	CaO	MgO	FeO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MnO	P ₂ O ₅
脱 P 炉	41.8	8.1	16.1	18.7	2.6	2.6	2.1
脱 C 炉	46.6	9.2	25.4	11.0	1.6	1.6	1.6

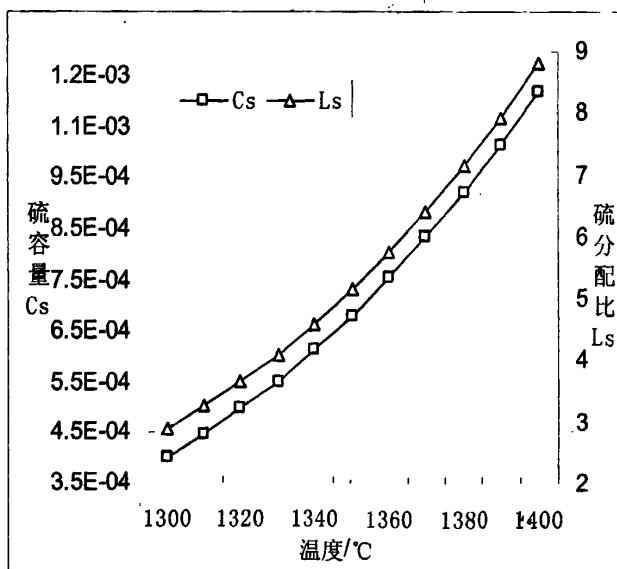


图 1 温度对脱磷炉渣 C_s 和 L_s 的影响

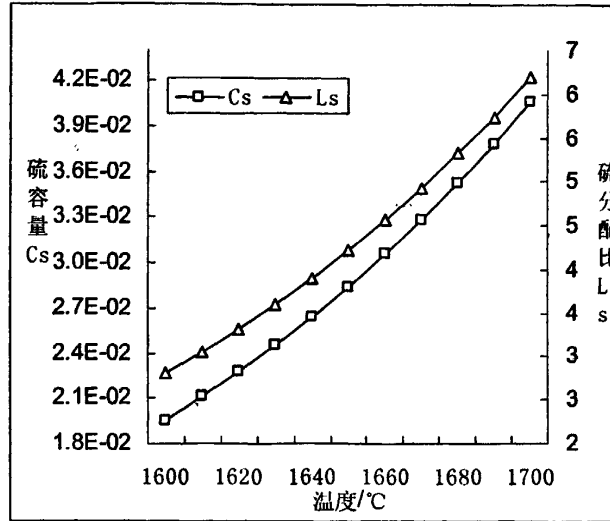


图2 冶炼温度对脱碳炉渣 C_s 和 L_s 的影响

从图1和图2可以看到, C_s 和 L_s 和冶炼温度呈正相关, 尤其是硫分配比 L_s , 随着温度上升有较大幅度的增长。对比脱磷炉和脱碳炉的曲线可以看到, 脱碳炉的 C_s 高于脱磷炉, 脱碳炉炉渣的容硫能力更强, 这是由于脱碳炉比脱磷炉的炉渣碱度更高。影响碱性炉渣 L_s 的因素主要有碱度, 氧势还有温度, 因此虽然从温度和碱度的角度来说, 脱碳炉比脱磷炉更利于脱硫, 但铁液的氧势对炉渣脱硫能力的影响也不可忽视, 脱碳炉炉渣的 L_s 与脱磷炉相比并没有提高。

2.2 碱度对 C_s , L_s 影响

炉渣对控硫的影响还体现在碱度上。脱磷炉的 C_s 和 L_s 和炉渣的碱度呈正相关, 说明碱度升高有利于脱硫反应的进行。碱度由 1.6 提高到 2.5, L_s 由 2.4 提高到 8.8。图3是 1350°C 时碱度对脱磷炉硫容量和硫分配比的影响。虽然提高炉渣碱度可以增加炉渣的容硫能力, 但是在脱磷炉冶炼中, 增加白灰用量后, 过量白灰不易熔化, 影响炉渣流动性, 不利于脱磷炉炉渣的控硫能力的提高。

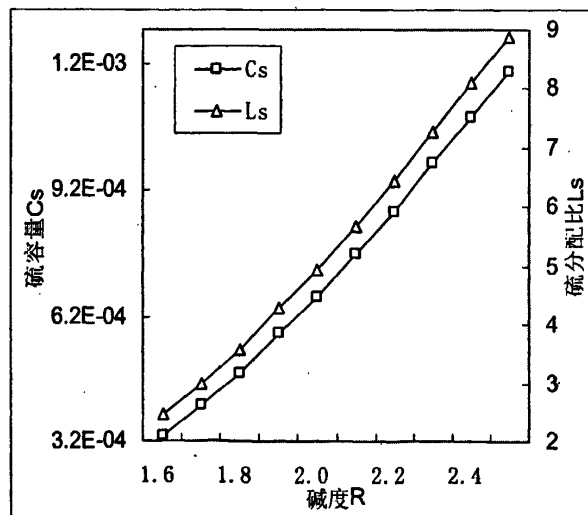


图3 碱度对脱磷炉渣 C_s 和 L_s 的影响

2.3 半钢[C]含量对 L_S 的影响

固定炉渣成分,利用模型计算[C]对 L_S 的影响。在 1350℃时半钢碳含量和脱磷炉 L_S 的关系如图 4 所示。可以看出, L_S 和半钢碳含量呈正相关。从不同温度的曲线可以印证前面得出的硫分配比 L_S 随着温度升高而增大的关系。

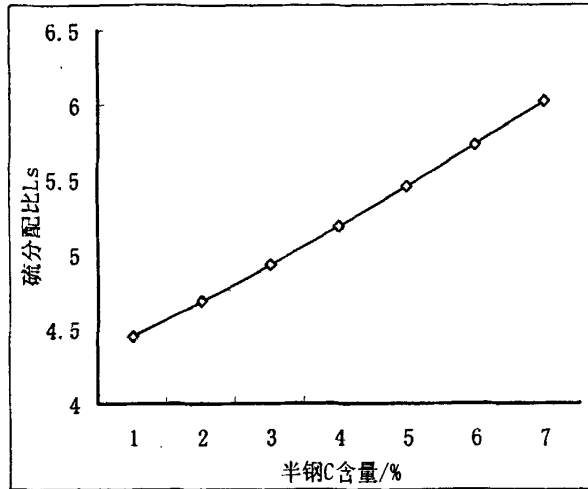


图 4 半钢碳含量和脱磷炉渣 L_S 的影响

3. “全三脱冶炼”工艺控硫生产数据分析

3.1 KR 脱硫效果

首钢京唐公司 KR 铁水预处理, 进站铁水平均 [%S]=0.035, KR 处理后铁水平均 [%S]<0.002, 除少数炉次由于生产组织, 进站铁水成分超标等原因, 大部分处理炉次可以保证出站 [%S]<0.002。图 5 为 KR 铁水预处理出站硫含量分布。

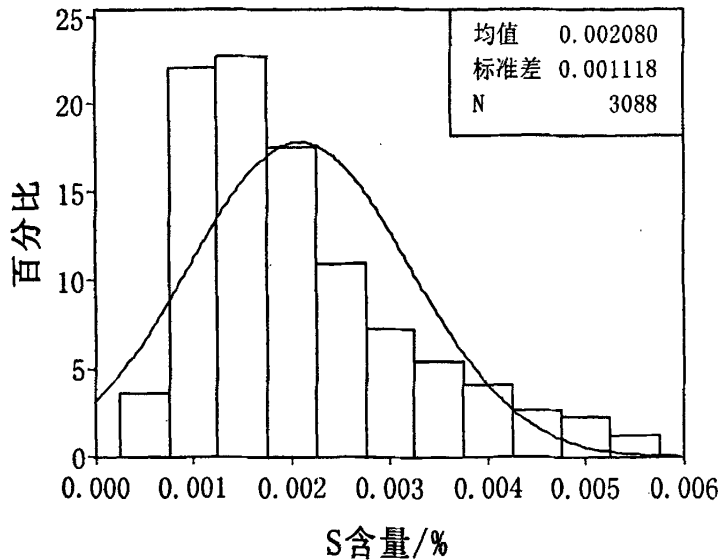


图 5 KR 处理铁水硫含量分布

3.2 冶炼温度和实际 L_S 的关系

根据京唐“全三脱冶炼”工艺脱磷炉的生产数据,分析了冶炼温度对实际硫分配比 L_S 的影响。图 6 和图 7 分别为为脱磷炉和脱碳炉冶炼温度和实际 L_S 的关系。 L_S 随着温度的上升有变大的趋势,而且实际 L_S 和通过模型计算的值比较接近。较高的温度还能够促进石灰的溶解,改善炉渣的流动性,使脱硫动力学条件得到改善。因此在实际生产中,合理的提高脱磷炉冶炼温度和加强化渣,有利于提高“全三脱冶炼”工艺的控制能力。

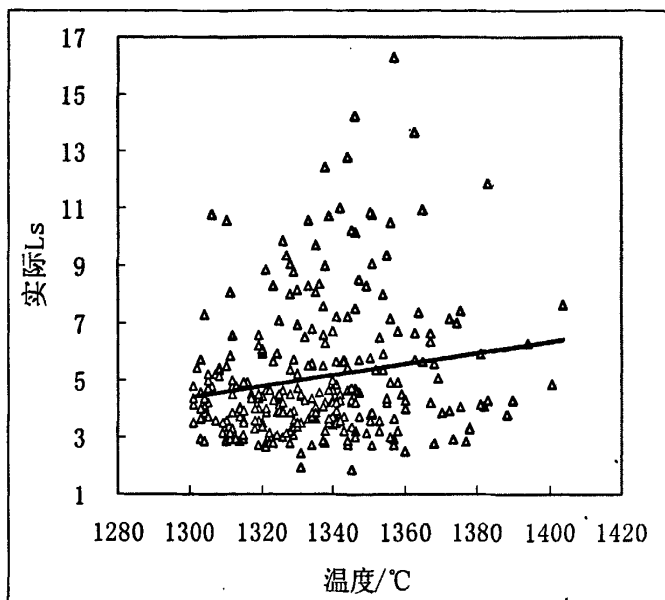


图 6 脱磷炉冶炼温度和实际 L_S 的关系

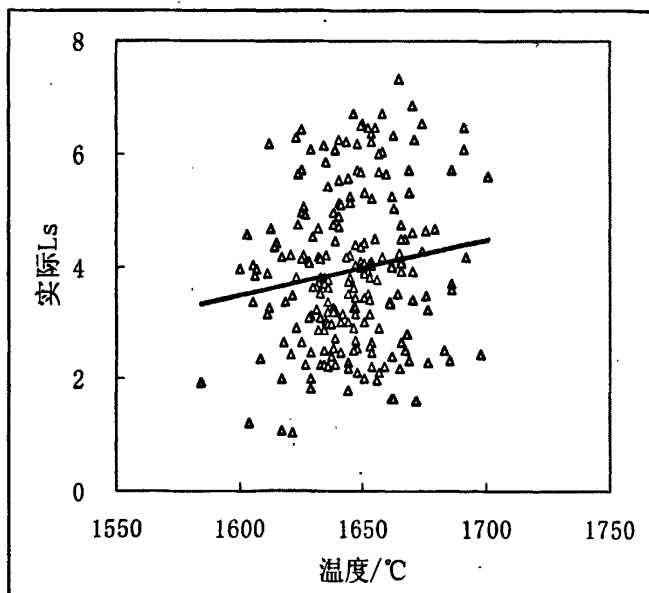


图 7 脱碳炉冶炼温度和实际 L_S 的关系

3.3 脱磷炉碱度与 L_S 的关系

根据模型计算的结果，炉渣碱度和 L_S 呈正相关。图 8 为碱度和实际 L_S 的关系。从生产数据的统计来看，脱磷炉碱度在 1.8~2.0 时，实际 L_S 达到较高的水平，之后随着碱度的上升， L_S 并未继续增加，这是由于过高的理论碱度会提高炉渣的熔点，导致化渣情况不理想，流动性变差，恶化了脱硫的动力学条件，起不到提高渣碱度的效果，反而导致炉渣的控硫能力有所下降。

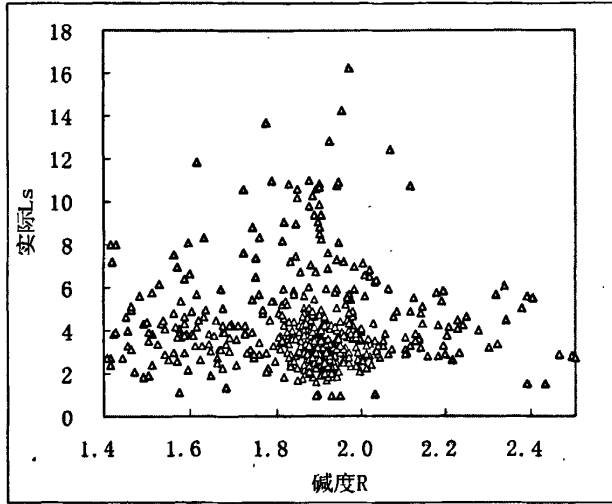


图 8 碱度和实际 L_S 的关系

3.4 低硫钢“全三脱冶炼”工艺各环节硫含量实绩

以 3 炉“全三脱冶炼”工艺生产 X80 管线钢的数据为例，脱碳炉炉渣的碱度在 5 左右， L_S 在 7 以上，而脱磷炉碱度在 2 以下， L_S 只有 5 左右。表 2 为 3 炉 X80 管线钢“全三脱冶炼”脱磷炉和脱碳炉控硫水平。X80“全三脱冶炼”工艺各环节硫含量变化如图 9 所示。

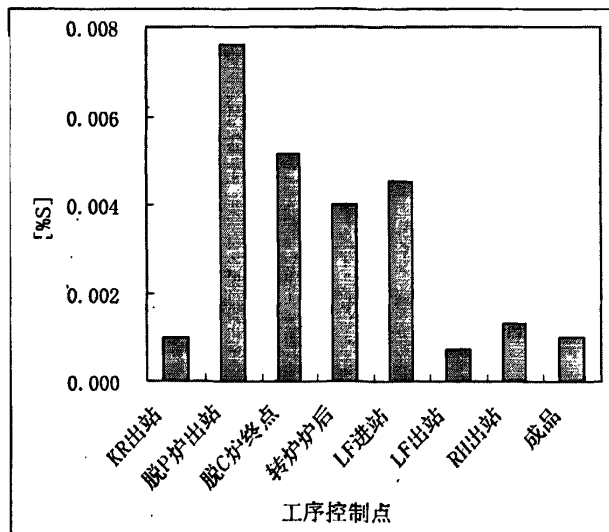


图 9 X80 冶炼各工序硫含量变化

表 2 X80 “全三脱冶炼”工艺各环节数据对比

	钢液 S	脱 P 渣 R	脱 P 渣 S/%	脱 P 炉 Ls
脱磷 1	0.005	1.9	0.025	4.8
脱磷 2	0.004	1.9	0.025	6.7
脱磷 3	0.005	1.9	0.027	5.7
脱碳 1	0.005	4.9	0.046	8.7
脱碳 2	0.005	5.3	0.039	7.5
脱碳 3	0.005	5.0	0.036	7.5

首钢京唐公司通过“全三脱冶炼”+CAS 工艺路线生产低硫钢种 S235JR ($[\%S] \leq 0.01$)，各工序[S]含量变化的均值见图 10 所示。

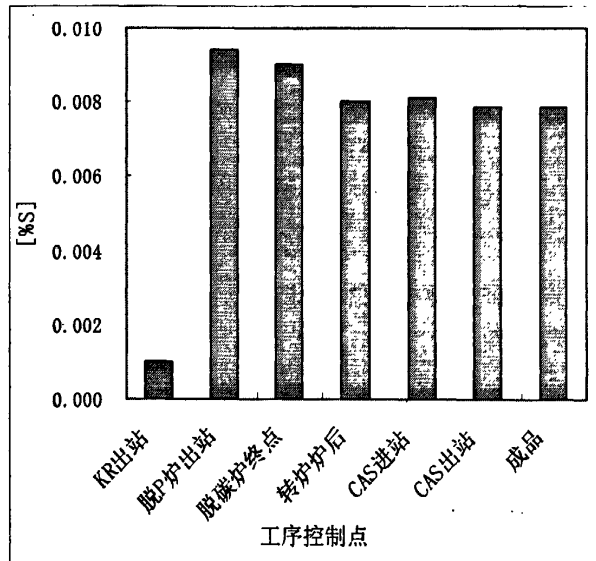


图 10 低硫钢 (S235JR) 各工序硫含量变化

从图 9 和图 10 可以看出，回硫主要发生在脱磷炉冶炼的过程中，高碱度的脱碳炉渣有一定的脱硫效果，也验证了通过模型计算硫容量和硫分配比得出的结论，脱碳炉的控硫能力要强于脱磷炉。脱磷炉回硫严重的原因主要是冶炼周期较短，炉渣碱度低，流动性差，化渣时间长，不能够保证渣钢反应的时间。可以看到在脱碳炉冶炼后期，随着高碱度炉渣的造好，流动性得到改善，炉渣具有一定的脱硫能力，钢水中的硫可以得到一定程度的去除。

图 9 和图 10 脱磷炉硫含量不同，主要因为脱磷炉废钢原料不一样造成，X80 冶炼使用了低硫废钢，S235JR 的冶炼使用了常规废钢。下面将对影响转炉钢水硫含量的主要工艺因素进行分析。

4. 炼钢原料对脱磷炉控硫的影响

4.1 炼钢原料中带入钢液 S 的比例

首钢京唐公司在冶炼低硫钢种时脱磷炉铁水装入量为 280t，全部铁水采用 KR 工艺脱硫，铁水硫含量

可以稳定控制在 $[\%S] \leq 0.002\%$ ，石灰采用自产低硫活性石灰。原料带入脱磷炉硫的比例见图 11。

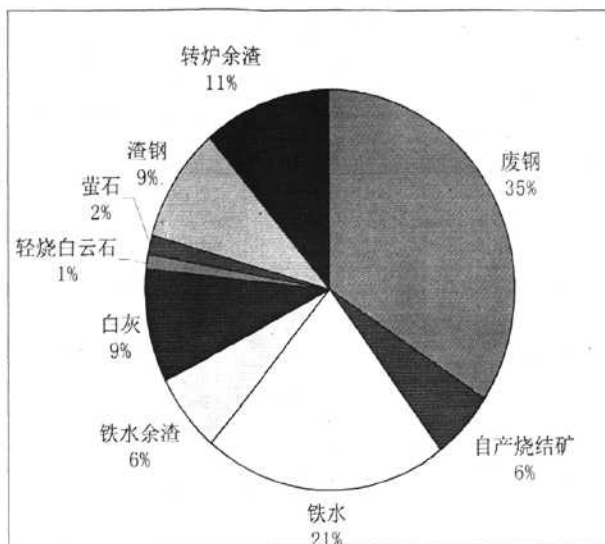


图 11 各原料带入脱磷炉硫的比例

从图 11 可以看出，带入脱磷炉中 S 含量最高的分别为废钢，造渣料，和铁水，其中 S 最主要的来源是废钢。

4.2 废钢品质对半钢 S 影响

废钢来源比较复杂，不同来源的废钢 S 含量浮动较大，厂内自循环废钢 $S \leq 0.015\%$ ，而废钢铁相关国标只要求 $S \leq 0.05\%$ 。不同的废钢品质对半钢 S 含量也有较大的影响。首钢京唐公司 SRP 工艺脱磷炉的实际 L_s 一般在 3 以上，从图 12 可以看出不同水平的废钢对钢水 S 的贡献。

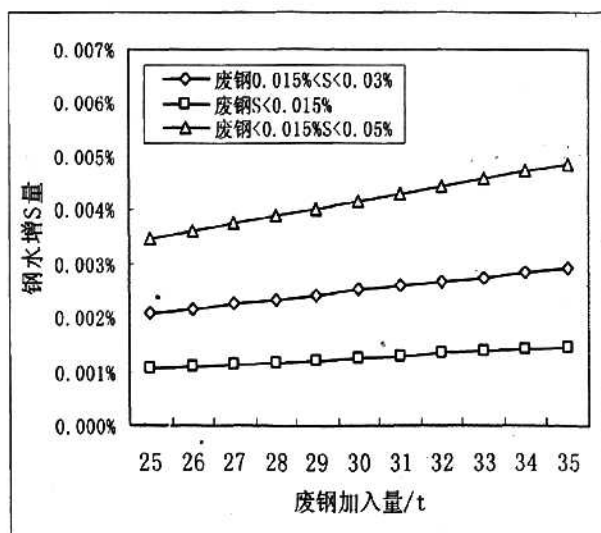


图 12 废钢品质和加入量对钢水增硫的影响

4.3 扒渣率对钢水[S]的贡献

铁水经 KR 脱硫处理后, 脱硫顶渣中硫含量很高, 若扒渣效果不好, 会将更多的高硫含量铁水余渣带入转炉, 导致钢水回硫。图为不同的 KR 后扒渣率对钢水和钢渣中硫的影响。可见, 提高扒渣效果, 尽量将脱硫顶渣扒除, 可有效减少回硫量。图 13 为不同扒渣率对钢水增硫的影响。

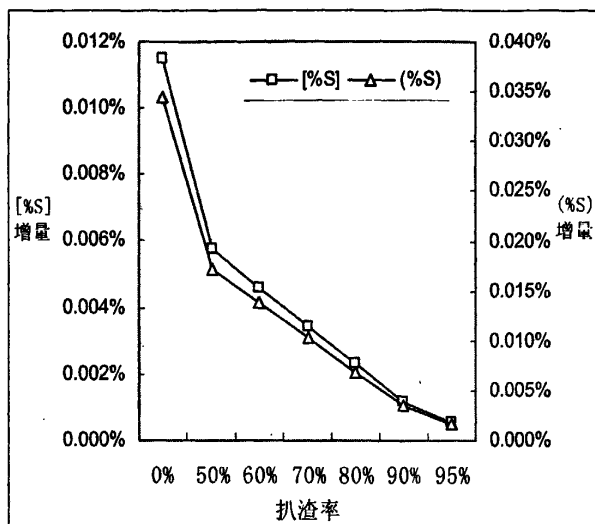


图 13 扒渣率对钢水增硫的影响

从炼钢原料对“全三脱冶炼”工艺控硫影响的角度来看, 不管从废钢品质和加入量, 还是铁水的扒渣率, 对钢水硫含量都有较大的影响。

5 “全三脱冶炼”工艺控硫技术对策

(1) “全三脱冶炼”工艺中, 脱碳炉具有一定的脱硫能力, 而脱磷炉脱硫能力有限, 炉渣碱度低, 温度低, 脱磷炉冶炼中的回硫量更大。因此脱磷炉控硫的主要任务在于防止回硫。

(2) 脱磷炉冶炼的控硫主要在于炼钢原料的控制, 另外要控制合适的冶炼温度, 在不影响化渣速度和炉渣流动性的前提下, 通过炼钢原料的控制尽量提高炉渣的实际碱度, 保证炉渣铁水反应的时间。在脱碳炉冶炼中, 造高碱度流动性好的炉渣, 使脱碳炉冶炼具有一定的去硫能力。

(3) “全三脱冶炼”工艺快速生产低硫钢水的关键在于炼钢原料中硫含量的控制。因此严格控制废钢品质以及其他炼钢原料的硫含量, 保证铁水的扒渣率, 是“全三脱冶炼”控硫环节的关键。

参 考 文 献

- [1] Richardson F D, Fincham C J B. Sulphur in silicate and aluminate slags. Iron Steel Inst, 1954, 178(9): 4
- [2] 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.
- [3] Yin R Y, Wang X H. Discussion on proper secondary refining methods of steel grades for cold rolled sheets. IRON STEEL, 2007, 42(5): 3
- [4] 郭汉杰. 冶金物理化学教程[M]. 冶金工业出版社. 2006: 192~196