精炼低碱度渣脱硫工艺研究

管 挺，孟晓玲，于飞，杨谱

（中天钢铁集团有限公司，江苏 常州，213100）

Study on Desulfurization Process of Refining Low Basicity Slag

Guan Ting，Meng Xiaoling，Yu Fei，Yang Pu

（Zenith steel group co.，LTD. Chang zhou City，Jiangsu Province，213100）

1．前言

对于大多数钢种而言，钢中硫含量容易造成钢材热脆，会降低其加工和使用性能[1-4]。某公司炼钢厂生产 45、55、60、70 等硬线钢，为保证钢材质量，要求内控硫含量≤0.015%。现有工艺生产硬线钢的工艺流程为：转炉→精炼→连铸，由于采用未脱硫预处理的铁水直接进转炉吹炼，转炉终点硫含量相对较高，分布在 0.01~0.05%，均值为 0.032%。铝脱氧容易导致连铸水口堵塞钢水可浇性差[5-7]，因此，该公司生产硬线钢时，主要采用碳化硅和电石进行渣面脱氧，采用硅锰合金进行钢水脱氧。对于要求硫含量≤0.015%的钢种，存在脱硫压力大，生产不稳定的情况。为了解决这一问题，结合 70 钢的生产实践，开展硅脱氧钢水的脱硫工艺研究。生产实践表明，采用新的脱硫工艺进行脱硫处理，钢水中的硫含量能稳定控制在 0.015%以内。

2．钢水脱硫的热力学分析

钢水熔炼过程中，炼钢炉内的脱硫反应都是在渣-钢水间进行的，其反应式[8]为

$$[S]+(O^{2-})=(S^{2-})+[O] \qquad (1)$$

该反应的平衡常数为$K_S=\frac{\alpha_{(S^{2-})}\alpha_{[O]}}{\alpha_{[S]}\alpha_{[O^{2-}]}}$，$\alpha_{(S^{2-})}$和$\alpha_{[O^{2-}]}$分别为硫离子和氧离子的活度，$\alpha_{[S]}$和$\alpha_{[O]}$分别代表钢液中硫和氧的活度。结合生产的实际情况，钢水脱硫时，一般加入硅铁和碳化硅进行脱氧，这时总的脱硫反应可写成

$$[S]+(CaO)+1/2[Si]=(CaS)+1/2(Ca_2SiO_4) \qquad (2)$$

从对脱硫反应式（2）可以看出，在热力学上影响脱硫反应的因素有：平衡常数、炉渣中硫离子和氧离子活度，钢水氧、硫和硅的活度[9-10]。由于转炉出钢后钢水中的元素含量相对较低，并采用大流量搅拌，钢包内的渣-金反应更容易达到平衡。针对此种情况，本文采用 FactSage 热力学软件中的多元多相平衡（Equilib）模块和相图计算模块，探讨脱硫反应的影响因素。

2.1. 炉渣组成对脱硫的影响

以 $CaO-SiO_2-CaF_2$ 渣系，计算三元系相图，如图 1 所示。由图 1 可知，在氧化钙的饱和析出线上，氧化钙的活度最大，可达 0.147；在硅酸二钙饱和析出线附近，氧化钙的活度为 0.007 左右。以 $CaO-SiO_2-CaF_2$ 三元渣系，为提高炉渣的脱硫效果，且保证炉渣具有良好的流动性，最佳的脱硫渣组成应在 AB 段，此时 CaF_2 含量在三元渣系中的占比为 16%以上。

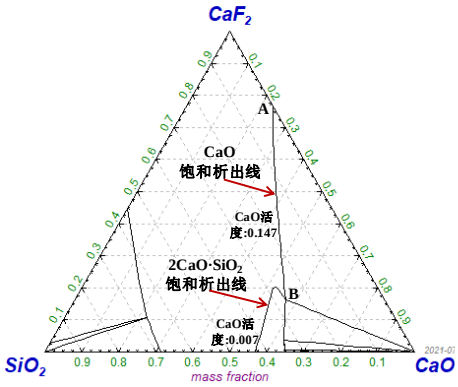

图 1 CaO-SiO_2-CaF_2 三元渣系相图

Fig. 1 Phase diagram of CaO-SiO_2-CaF_2

在 CaO-SiO_2-CaF_2 三元渣系基础上配加 5%Al_2O_3，此时的三元相图如图 2 所示，图 2 中红色的虚线为 CaO-SiO_2-CaF_2 渣系相图，黑色实线为 CaO-SiO_2-CaF_2+5%Al_2O_3 渣系相图，配加 5%Al_2O_3 后，最佳脱硫渣组成由 AB 线转变为 A'B'线，最佳脱硫渣碱度略有提高，三元渣系的最低 CaF_2 含量由 16%降低到 12%，可减少 CaF_2 配入。

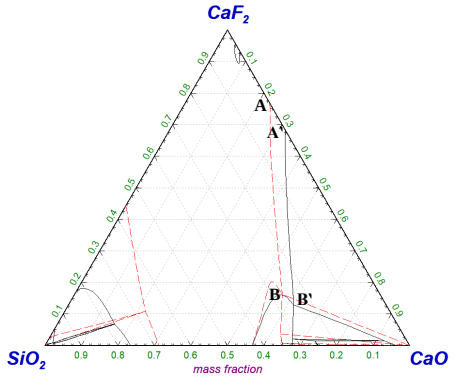

图 2 CaO-SiO_2-CaF_2 及 CaO-SiO_2-CaF_2+5%Al_2O_3 三元渣系合成相图

Fig. 2 Phase diagram of CaO-SiO_2-CaF_2 and CaO-SiO_2-CaF_2+5%Al_2O_3

2.2. CaF_2 含量对炉渣熔点的影响

以 CaO-SiO_2-CaF_2+5%Al_2O_3+8%MgO，计算 CaF_2 含量和炉渣碱度对渣系熔点的影响，计算结果如图 3 所示。由图 3 可知，随着炉渣碱度的增加，渣系熔点总体呈上升趋势；随 CaF_2 含量的增加，渣系熔点明显下降。实际的炉渣组成更为复杂，相应的炉渣熔点应更低，但本计算可模拟炉渣熔点的变化趋势。

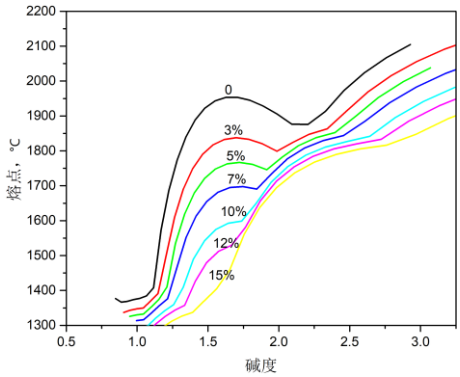

图 3 CaF_2 含量及炉渣碱度对炉渣熔点的影响

Fig 3 Effect of CaF_2 content and slag basicity on slag melting point

2.3．钢水硫含量的影响因素分析

2.3.1. 炉渣组成对脱硫的影响

采用 FactSage 热力学软件中的 Equilib 模块，计算炉渣组成对脱硫的影响。设计炉渣组成为：CaO-SiO_2-CaF_2+5.0%Al_2O_3+10%MgO+0.5%CaS，炉渣量设为 1g；以 70 钢种设计钢水成分为：C：0.7%，Si：0.2%，Mn：0.7%，P：0.02%，S：0.03%，O：0.002%，其余为铁，钢水量设为 100g；温度设定为 1560℃。以此为条件，计算平衡条件下炉渣碱度及 CaF_2 含量对钢水硫含量的影响，计算结果如图 4 所示。由图 4 可知，低碱度情况下，基本无法脱硫，甚至存在回硫现象；当碱度增加到一定值是，随着炉渣碱度的增加，脱硫速度迅速增加，理论计算结果显示，当炉渣碱度增加到 2.8 时，达到平衡时的钢水硫含量可控制在 0.005%以下；当炉渣碱度超过一定值时，炉渣碱度对脱硫的影响变小。另外，由图 4 中可知，在同一炉渣碱度情况下，随着 CaF_2 含量的增加，脱硫效果越好。

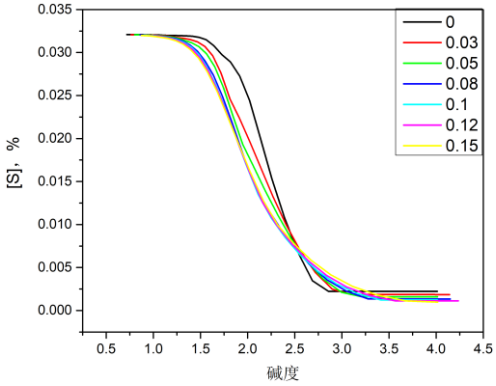

图 4 炉渣碱度及 CaF_2 含量对脱硫的影响

Fig. 4 Effect of slag basecity and CaF_2 content on desulfurization

2.3.2. 钢水硅含量对脱硫的影响

为提高硬线钢钢水的可浇性，一般采用硅脱氧，钢水中的硅含量对钢水的自由氧含量有较大影响，从而影响脱硫效果。基于此，设定炉渣成分为：52.6%CaO+21.1%SiO_2+10%CaF_2 +5.0%Al_2O_3+10%MgO +0.5%CaS，炉渣量设为 1g；钢水成分为：C0.7%，Si0.01-0.2%，Mn0.7%，P0.02%，S0.03%，O0.002%，其余为铁，钢水量设为 100g；温度设定为 1560℃；计算平衡时钢水硅含量对钢水硫含量的影响，计算结果如图 5 所示。由图 5 可知，在相同炉渣碱度和熔池温度下，随着钢水硅含量的增加，钢水中的硫含量迅速降低；当钢水中的硅含量由 0.01%增加至 0.2%，钢水中的硫含量可由 0.02%降低至 0.007%。

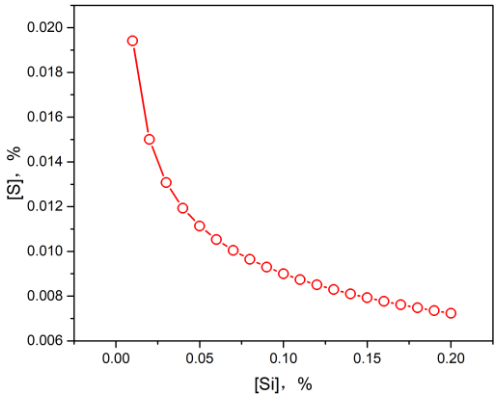

图 5 钢水硅含量对脱硫的影响

Fig 5 Effect of [Si] of steel on desulfurization

综上分析可知，在保证炉渣为液相的情况下，尽量提高炉渣碱度；满足钢水目标成分的前提下，尽量提高钢水硅含量；可提高脱硫效果。

3. 生产实践

3.1. 试验方案

在 70 钢开展 13 炉脱硫生产试验，试验控制要点如下：

（1）转炉终点：[C] 0.05~0.12%，[P]≤0.025%，T：1620~1650℃。

（2）出钢：出钢过程合金和造渣料的加入顺序为出钢 1/4 开始加入脱氧剂、之后根据钢种需求加入低氮增碳剂、硅铁、硅锰，钢水硅含量尽可能在出钢过程即加到位；合金加完之后加入一定量的石灰和萤石。

（3）LF 精炼：精炼前期根据炉渣流动性，分批适量加入石灰和萤石；加入渣面脱氧剂进行渣面脱氧；底吹流量控制在 150~250L/min，避免钢水大面积裸露；根据浇注需求，控制合适的钢水温度。

3.2. 试验结果及分析

3.2.1. 试验结果

转炉出钢至精炼处理结束，钢水硫含量的变化情况如图 6 所示。由图 6 可知，随着脱硫时间的延长以及脱氧的进行，从转炉到精炼出站，钢水硫含量逐渐降低。经统计，出钢渣洗以及搅拌操作，精炼到站脱硫率分布在 18.2~44.4%，均值为 32.2%；精炼出站硫含量均低于 0.015%，平均脱硫率可达 52.3%。

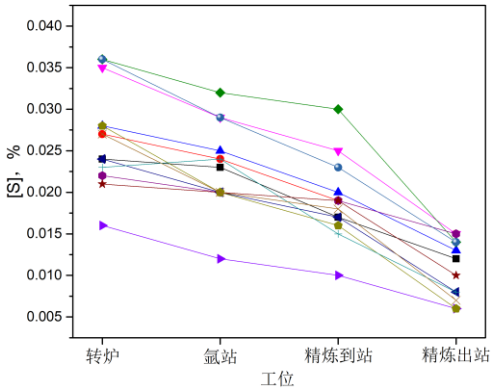

图 6 试验炉次各工位硫含量控制情况

Fig. 6 sulfur content of each station during the test

3.2.2. 工业化应用情况

2021 年第二季度，采用新的试验方案组织硬线硅脱氧钢生产，成品硫含量分布情况及内控硫合格率与常规工艺的对比，如图 9 和图 10 所示。由图 9 和图 10 可知，与常规工艺相比，试验工艺成品硫含量明显降低，均值可由 0.014%降低到 0.010%，内控合格率（成品硫含量≤0.015%）的比例由 73.1%提高到 94.2%，明显提高。

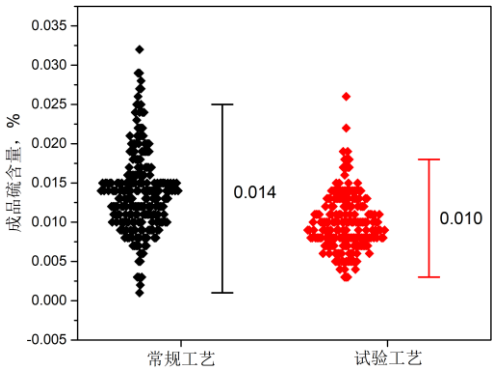

图 9 工艺优化前后成品硫对比

Fig. 9 Comparison of [S] before and after process optimization

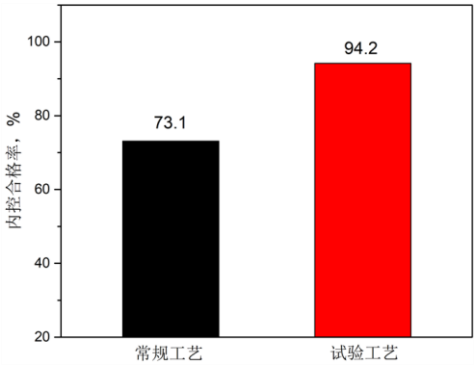

图 10 工艺优化前后内控硫合格率对比

Fig. 10 Comparison of qualified rate of sulfur before and after process optimization

4. 结论

（1）热力学计算表明：炉渣熔点随炉渣碱度的增加而逐渐增加，随 CaF_2 含量的增加而逐渐降低；钢水硫含量随炉渣碱度和 CaF_2 含量以及钢水硅含量的增加而逐渐降低，在保证炉渣为液相的情况下和钢水硅含量，能提高脱硫效果。

（2）生产实践表明：采用新的工艺冶炼，精炼处理结束硫含量可控制在 0.015%以内，工业应用表明，采用新工艺生产，成品硫含量内控合格率可由 73.1%提高至 94.2%。

参考文献

[1] 王新华．钢铁冶金—炼钢学 [M]．北京：高等教育出版社，2007：36-37.

[2] 刘浏.超低硫钢生产工艺技术[J].特殊钢， 2000，21（5）：29-33.

[3] 杨文远，郑丛杰，杜昆，等.大型转炉炼钢脱硫的研究[J].钢铁，2002，37（12）：14-16.

[4] 杨森祥.洁净钢生产中硫的控制[J].北京科技大学学报，2011，33（1）：151-156.

[5] 刘学华，韩传基，蔡开科，等.小方坯连铸低碳低硅铝镇静钢可浇性[J]，北京科技大学学报，2005，27（4）：431-435.

[6] 杨明磊，程常桂，李阳，等.连铸中间包水口堵塞机理及控制技术的发展[J]，钢铁研究学报，2017，29（10）：773-779.

[7] 乔焕山，王宝生，王莉，等.铝镇静钢水口结瘤问题研究[J].炼钢，2015，31（1）：56-60.

[8] 黄希祜.钢铁冶金原理[M].北京：冶金工业出版社，2002，380-385.

[9] 薛正良，胡志刚，阎小平，等.弱脱氧钢水脱硫工艺研究[J].钢铁，2008，43（6）：22-24.

[10] 姜周华，张贺艳，战东平，等.LF 炉冶炼超低硫钢的工艺条件[J].东北大学学报，2002.23（10）：952-955.