

RH 喷吹脱硫工艺研究与应用

孙 亮, 龚坚, 王建辉, 冀建立, 黄福祥, 裴兴伟, 朱克然

北京首钢股份有限公司炼钢作业部, 河北 唐山 064404

Research and Application of RH Injection Desulfurization Technology

Sun Liang Gong jian Wang Jian hui Ji Jian li Huang fu xiang Pei xingwei Zhu ke ran

Steelmaking works, Beijing Shougang corp. Ltd., Tangshan064404, HeBei China

1. 前言

硫元素除了在部分易切削钢中作为有益元素存在, 绝大部分是以一种有害元素存在的。如硫对抗酸管线的影响, 法国 G.M.Pressouyre 等研究表明: 当钢中硫含量大于 0.005% 时, 随着钢中硫含量的增加, HIC 的敏感性显著增加。当钢中硫含量小于 0.002% 时, HIC 明显降低, 甚至可以忽略此时的 HIC^[1]。对电工钢品种而言, 由于电工钢中的自由 S 以及形成的夹杂物 MnS 会降低电工钢的磁性能, 并致使铁损升高^[2]。因此, 冶炼一些特殊品种钢时, 极低硫控制技术成为钢铁企业研究的对象。

一般大型或新建钢铁企业均配备了高效的铁水脱硫装置 KR 脱硫, 生产低硫品种钢时一般采用 KR 铁水预处理-转炉/电炉-(LF+RH、LF+VD、VD、RH) 精炼-铸机。如: 首秦公司生产高级别管线钢、低温容器用钢、海洋平台用钢等钢种时, 采取“铁水脱硫-转炉-钢包喷粉脱硫-LF 精炼-RH 精炼-连铸”工艺路线^[3]; 邯钢生产高级别管线钢采用 LF+VD, 能将钢水硫稳定在 VD 结束 20×10^{-6} 以下^[4]; 德国迪林根钢厂生产高级别管线钢采用 VTD 法^[5]; 国内外厂家对 RH 脱硫工艺及脱硫渣等做过大量试验研究, 并应用于生产。本文借鉴以上工艺, 开发了单 RH 炉喷吹脱硫生产低硫钢工艺: KR 脱硫-转炉-RH 炉-铸机-轧机, 有效的避免了 LF 炉造渣过程钢水增氮。

2. 脱硫原理

钢水脱硫需在还原条件下进行, 钢水脱硫反应式如式(1-1)所示, 平衡常数为式(1-2), 硫分配比 L_s 为硫在炉渣中的质量分数与在铁水中的质量分数之比, 计算公式如式(1-3)。

$$[S] + (CaO) = [O] + (CaO) \quad \lg K = -5499/T + 1.46 \quad (1-1)$$

$$K_{s-m} = (\alpha_{(S^{2-})} \alpha_{[O]}) / (\alpha_{(O^{2-})} \alpha_{[S]}) \quad (1-2)$$

$$L_s = (\%S) / [\%S] \quad (1-3)$$

式中, K_{s-m} 为平衡常数, $\alpha(S^{2-})$ 和 $\alpha(O^{2-})$ 为渣中 S^{2-} 和 O^{2-} 的活度, $\alpha[O]$ 和 $\alpha[S]$ 为钢中氧和硫的活度, L_s 为硫的分配比, $(\%S)$ 为渣中 S 的含量, %, $[\%S]$ 为钢中硫含量, %。

为增强脱硫效果, 需要提高硫分配比, 高温、高碱度、大渣量、低氧势都有利于脱硫反应的发生。实际生产条件下脱硫比在 23~195 范围内, 与平衡条件下计算得到的值有所不同, 证明硫分配比是一个非平衡常数, 当碱度为 2.8 时, 两者相差不大。脱硫的限制性环节并不是热力学条件, 而是动力学条件。脱硫反应的步骤包括: ①硫从钢水内部扩散至钢渣界面; ② $[S]$ 和 (O^{2-}) 在界面处发生脱硫反应; ③生成物离开界面面向炉渣中扩散, 其中 $[S]$ 的传质是精炼脱硫过程的限制性环节。

本文重点讨论 RH 脱硫, RH 脱硫又分为真空投入法和真空喷吹法, 两种方法均有工业应用, 各有千秋。喷吹法又可根据喷吹位置不同分为 RH-IJ 真空喷粉法、RH-KPB 法和 RH-WPB 法等。

与 RH 投入法脱硫相比，RH 喷吹脱硫具有其特有优势：投入法的脱硫率仅为 40%~60%，而 RH-KPB 法和 RH-IJ 法分别可达 50%~80%、70%~90%；主要是喷吹脱硫的移动脱硫时间远远大于投入法脱硫，同时喷吹脱硫脱硫剂粒径远远小于投入法脱硫剂粒径。RH 喷吹脱硫已应用于低硫和超低硫钢的工业生产，取得了很好的效果。

RH 真空脱硫较 LF 炉脱硫具有以下特点：①真空中氧活度低的环境有利于脱硫；②脱硫剂直接加入真空室与钢水反应，避开了顶渣，故顶渣影响较小；③真空中隔绝大气，避免了钢液表面紊流而吸氧；④脱硫剂在循环中分散均匀，与钢液充分反应。

3. 试验结果与分析

在相同钢种、真空度、相同脱硫剂条件下，初始硫含量相近的炉次上进行了不同喷吹枪位试验，每种工况试验 15 炉，从试验结果看脱硫率随着喷吹枪位的降低呈现先升高再降低的趋势。分析其主要原因是：1) 高枪位时，粉剂被抽走量相对偏大，粉剂到钢水界面时速度相对偏小；2) 中枪位时，粉剂被抽走量相对较小，粉剂到钢水界面时速度相对适中，同时喷吹粉剂与钢液接触面适中；3) 低枪位时，粉剂被抽走量最小，但喷吹粉剂与钢液接触面集中，不利于脱硫进行；同时枪位过低容易造成钢水喷溅。

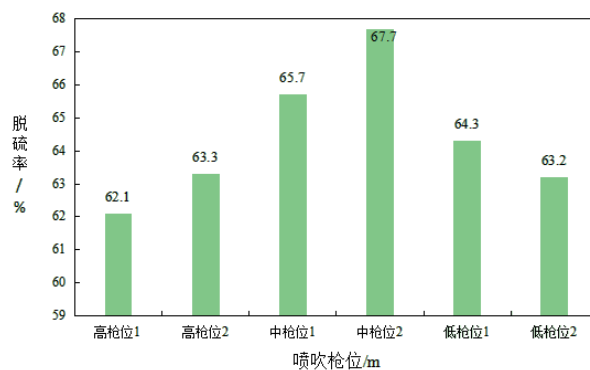


图 1 喷吹枪位与脱硫率关系

Fig.1 Relationship between injection gun position and desulfurization rate

在相同钢种、中枪位、相同脱硫剂条件下，初始硫含量相近的炉次上进行了不同真空度喷吹脱硫试验，每种工况试验 10 炉，在钢水正常循环条件下，真空度从低到高每次降低 40mbar。发现随着真空度的升高，脱硫率有所升高。分析其主要原因是：随着真空度升高，虽然被真空系统抽走的脱硫剂量有所增加，但钢水单位时间内循环流量升高，脱硫动力学更佳，起主导作用。

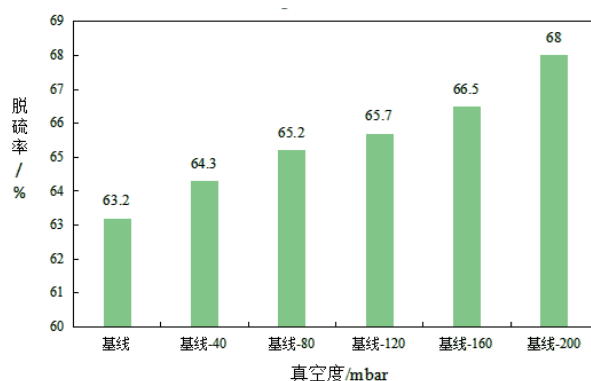


图 2 喷吹真空度与脱硫率关系

Fig.2 Relationship between injection vacuum and desulfurization rate

在相同钢种、中枪位、真空度条件下，初始硫含量相近的炉次上进行了不同脱硫剂组分对脱硫效果影响试验，考虑到脱硫剂可能对脱硫效果影响较大，每种工况试验 10 炉。发现脱硫率随着脱硫剂组分 $\text{CaO}:\text{CaF}_2$ 值降低呈现先升高后降低趋势。 $\text{CaO}:\text{CaF}_2$ 值在 13:7 时脱硫率最高。分析其主要原因是： CaF_2 在脱硫过程中，并不直接参与脱硫反应，只是起到助熔剂的作用，降低脱硫剂的粘度，使其流动性得到改善，增加了渣-钢间的界面反应速度，并且 CaF_2 对 CaO 活度的影响较 Al_2O_3 要小，这些对脱硫来讲是十分有利的。目前脱硫剂中 CaF_2 含量通常控制在 10~40%，但随着 CaF_2 含量的增加，脱硫剂对耐火材料的侵蚀加剧，并产生环境污染等问题；同时 CaF_2 含量的增加，意味着有效的 CaO 含量降低，不利于脱硫。

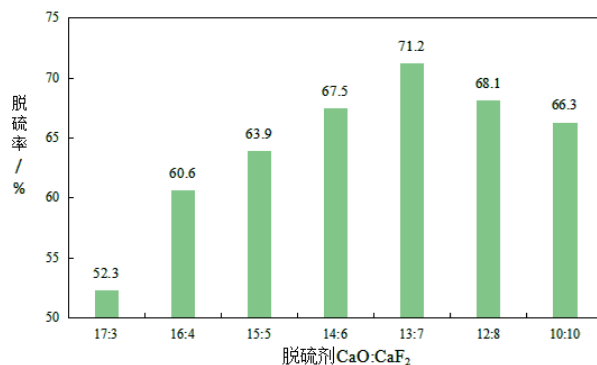


图 3 脱硫剂组分与脱硫率关系

Fig.3 Relationship between desulfurizer components and desulfurization rate

为了在高效的前提下获得较高的脱硫率，进行了不同喷吹强度下脱硫率摸索，每种工况试验 15 炉。设定基线喷吹强度，以基线喷吹强度 $\pm 30\text{kg}\cdot\text{min}^{-1}$ 和 $\pm 60\text{kg}\cdot\text{min}^{-1}$ ，共进行五组试验。从试验结果看，随着喷吹强度的增加脱硫率呈现先升高后降低趋势，分析其主要原因是：1) 喷吹强度低时，载气量低、吹剂出口速度也低，易造成吹剂抽走量增加；2) 喷吹强度高时，载气量高、吹剂量大、吹剂速度高和吹剂在真空槽内凝聚而使颗粒直径变大、在钢液中的滞留时间变短，在含 S 低的范围，钢液侧的 S 移动就成了整个脱 S 反应的支配性环节，不利于脱硫反应的向右进行。但考虑脱硫周期，喷吹强度不宜过小，现场应用喷吹速度控制在基线喷吹强度或基线喷吹强度 $+30\text{kg}\cdot\text{min}^{-1}$ 。

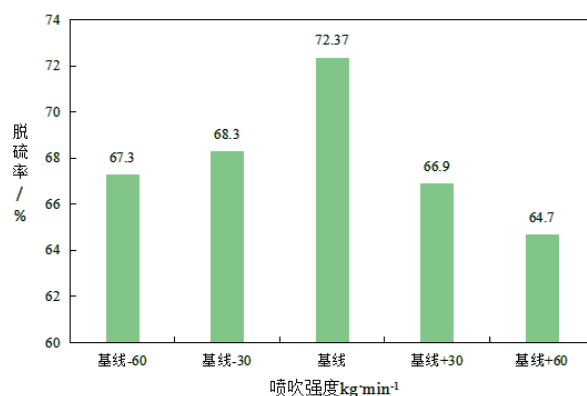


图 4 喷吹强度与脱硫率关系

Fig.4 Relationship between injection intensity and desulfurization rate

为了找到合理的脱硫结束时刻，进行了相关取样分析，在 3 炉初始条件近似钢水上自喷吹脱硫开始每隔 1min 取一个试样，喷吹持续约 10min，纯循环时间约 8min。通过分析发现：RH 喷吹结束后，钢水纯循环 6min 左右即可达到最佳脱硫效果，因此，在脱硫效果与脱硫效率兼顾下，纯循环 6min 即可结束处理，见图 5。

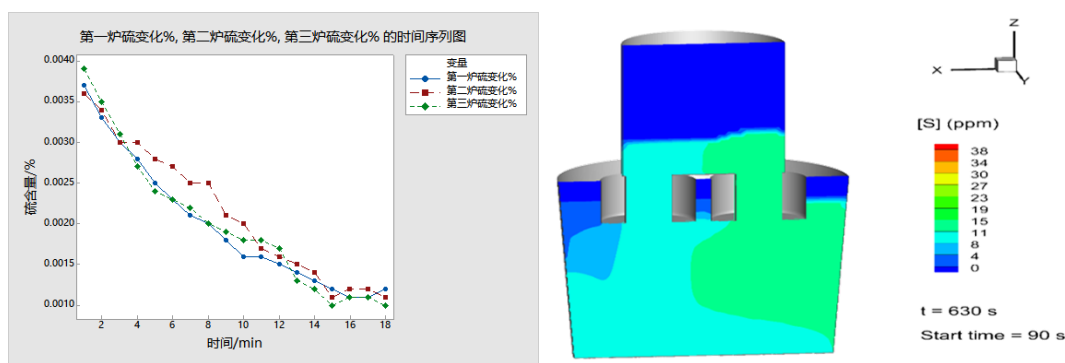


图5 钢水硫含量随喷吹、纯循环时间变化趋势及云图

Fig.5 Variation trend and cloud diagram of molten steel sulfur content with injection and pure cycle time

4. 结论

文章对 RH 喷吹脱硫进行了工业试验, 并对部分影响因素进行试验研究。研究得到以下结论:

- (1) RH 喷吹脱硫时, 对脱硫有利的元素可按中上限控制; 为了保证成品硫含量钢水初始硫含量控制 0.0045% 以内。
- (2) RH 喷吹脱硫时, 为了实现 RH 喷吹高效脱硫, 脱硫时采用中枪位 2、真空度 E~F、纯循环 6min 即可结束处理、根据现场节奏喷吹速度控制在基线喷吹强度或基线喷吹强度+ $30\text{kg}\cdot\text{min}^{-1}$; 脱硫剂 $\text{CaO}:\text{CaF}_2$ 值优选 13:7。
- (3) 通过 RH 喷吹脱硫实现了低硫钢平均脱硫率 67.2%, 成品 $w[\text{S}]\leq 0.0015\%$ 的比例达到 95% 以上、成品 $w[\text{S}]$ 含量平均为 0.00115% 的应用效果。

参考文献

- [1] 战东平, 姜周华, 王文忠等. 高洁净度管线钢中元素的作用与控制[J]. 钢铁, 2001, 36(6):67-70.
- [2] 张峰, 李光强, 缪乐德, 等. 化学成分体系对超低硫品种夹杂物控制的影响[J]. 钢铁研究学报, 2012, 24(7):40-44.
- [3] 杨荣光, 王志刚. 超低硫钢精炼工艺生产实践[J]. 中国冶金, 2013, 23(5): 34.
- [4] 李太全, 包燕平, 吴华杰等. 高级别管线钢超低硫控制研究[J]. 钢铁, 2009, 44(5): 35.
- [5] 许晓东, 朱志远, 王文军等. X70 管线钢中碳磷硫氮的控制[J]. 钢铁, 2010, 45(5):21.