

无取向电工钢深脱硫试验

廖建军^{1,2}, 秦哲², 仇圣桃², 赖朝彬¹

(1. 江西理工大学冶金与化学工程学院, 江西 赣州 341000; 2. 中国钢研科技集团连铸技术国家工程研究中心, 北京 100081)

摘要: 为满足用户对无取向电工钢中硫含量的要求, 采用 CaO-CaF₂ 复合渣系为脱硫剂, 利用 RH 投入法对无取向电工钢进行深脱硫试验。试验结果表明, RH 精炼渣成分控制在 w_{CaO} 43% ~ 51%、 $w_{Al_2O_3}$ 25% ~ 31%、 w_{MgO} 4% ~ 6%、 w_{SiO_2} 9% ~ 12%、 $w_{(FeO+MnO)}$ 3% ~ 6%, 在脱硫剂加入量为 6 ~ 8 kg/t 时, 钢中平均硫含量从 32×10^{-6} 降低到 18×10^{-6} , RH 平均脱硫率为 43.3%, 最高达 47.1%。利用 KTH 模型计算精炼终渣平均硫容量为 0.003 1, RH 精炼结束时渣-钢间实际平均硫分配比从 14 增加到 52。

关键词: 无取向电工钢; RH; 深脱硫; 精炼渣; 硫容量; 硫分配比

中图分类号: TF764 文献标志码: A 文章编号: 1004-7638(2013)06-0054-06

DOI: 10.7513/j.issn.1004-7638.2013.06.012

Experiment Research on Deep Desulphurization of Non-oriented Electrical Steel

Liao Jianjun^{1,2}, Qin Zhe², Qiu Shengtao², Lai Chaobin¹

(1. Faculty of Metallurgical and Chemical Engineering, Jiangxi University of Science and Technology, Ganzhou 341000, Jiangxi, China; 2. National Engineering and Research Center of Continuous Casting Technology, CISRI, Beijing 100081, China)

Abstract: In order to satisfy the requirements of consumers on sulfur content in non-oriented electrical steel, taking (CaO-CaF₂) based flux as desulfurizer, industrial experiments on deep desulphurization of non-oriented electrical steel were carried out during RH process. The results show that as the compositions of refining slag are appropriately controlled with w_{CaO} of 43% ~ 51%, $w_{Al_2O_3}$ of 25% ~ 31%, w_{MgO} of 4% ~ 6%, w_{SiO_2} of 9% ~ 12%, and $w_{(FeO+MnO)}$ of 3% ~ 6%, and the desulfurizer added are at 6 ~ 8 kg/t, the average sulfur content in liquid steel can be reduced from 32×10^{-6} to 18×10^{-6} with the average and highest desulphurization degrees of 43.3% and 47.1% respectively. Calculated with KTH model, the average sulfide capacity in final slag is 0.0031, and the average equilibrium distribution ratio of sulphur in the final slag increases from 14 to 52 at the end of refining in RH.

Key words: non-oriented electrical steel, RH, deep desulfurization, refining slag, sulfide capacity, sulfur distribution

0 引言

无取向电工钢主要用于各种电机和变压器的铁

芯,是电力、机械、军事等关键行业不可缺少的重要软磁合金,其用量在整个磁性材料领域达到90%以上^[1]。而硫元素对电工钢机械性能、磁感应强度和

收稿日期: 2013-03-27

作者简介: 廖建军(1987—)男,江西新余人,在读硕士,主要从事洁净钢研究。

铁芯损耗有严重影响。因此,要尽可能地去掉无取向电工钢中硫元素。由于 RH 真空脱硫时钢液中氧活度较低、钢包顶渣对脱硫影响相对较小、能够有效避免钢液的氧化,可用来生产低硫或超低硫钢^[2-3]。邱钰杰等人^[4]采用 RH 真空脱硫,可将钢中硫含量控制在 50×10^{-6} 以下。郭上型等人^[5]利用 RH 真空脱硫,可将钢中硫含量控制在 23×10^{-6} 以下。

笔者在借鉴前人研究基础上,采用 RH 真空投入法进行脱硫工艺试验研究,在 RH 进站硫含量平均为 32×10^{-6} 的情况下,经真空脱硫后成品钢中硫含量平均为 18×10^{-6} ,满足高牌号无取向电工钢成分要求。

1 无取向电工钢脱硫理论基础

由于无取向电工钢在 RH 精炼过程中需加铝对钢液进行脱氧处理,生成的 Al_2O_3 大部分被顶渣所吸收,使炉渣中 Al_2O_3 含量较高。由 $CaO-Al_2O_3-MgO$ 三元相图(图 1)可知^[4],炉渣中 Al_2O_3 含量在一定范围内可以获得低熔点炉渣,加上脱硫剂中 CaF_2 能够使精炼渣快速化渣,拥有良好的脱硫动力学条件。在整个无取向电工钢冶炼过程中,存在转炉下渣、加硅铁合金化、浸渍管和耐火材料侵蚀等原因,使炉渣中含有一定量的 SiO_2 和 MgO ,因此 RH 精炼过程中实际使用的精炼渣系为 $CaO-Al_2O_3-SiO_2-MgO-MnO-FeO$ 。

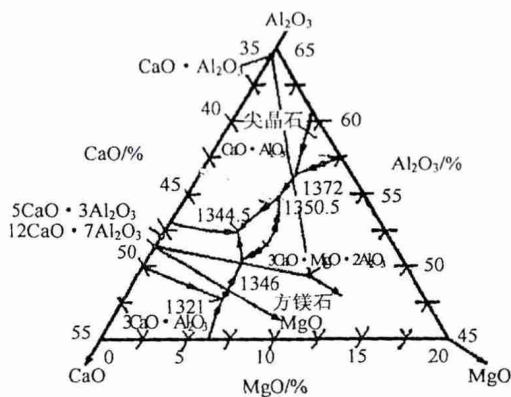


图 1 $CaO-Al_2O_3-MgO$ 三元相图

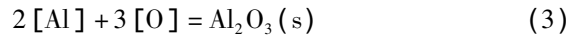
Fig. 1 Ternary phase diagram of $CaO-Al_2O_3-MgO$

RH 脱硫反应式为^[3]:



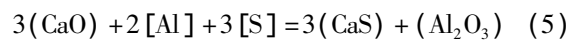
$$\Delta G^0 = 105\,294.2 - 28T \quad J/mol \quad (2)$$

无取向电工钢冶炼时,需加 Al 对钢液进行脱氧。



$$\Delta G^0 = -1\,218\,799 + 394.12T \quad J/mol \quad (4)$$

结合式(1)和(3)可知:



$$\Delta G^0 = -902\,916.4 + 310.12T \quad J/mol \quad (6)$$

由于无取向电工钢在 RH 冶炼过程中温度一般都在 1 873 K 以上,因此脱硫反应达平衡时,由式(5)、(6)可知:

$$\lg \left(\frac{a_{CaS}^2 \cdot a_{Al_2O_3}}{a_{CaO}^3 \cdot a_{[Al]}^2 \cdot a_{[S]}^3} \right) = 8.98$$

$$\text{即: } \lg [w_S] = \lg a_{CaS} + \frac{1}{3} \lg a_{Al_2O_3} - \lg a_{CaO} -$$

$$\frac{2}{3} \lg [w_{Al}] - \frac{2}{3} \lg f_{Al} - \lg f_S - 2.9 \quad (7)$$

由式(7)可知,要使钢液中[S]含量下降,应采取以下措施:

1) 脱硫前先脱氧,降低氧化性。工艺上采取措施降低渣中 FeO、MnO 含量,从根本上消除氧源^[6]。

2) 选择合理渣系,提高炉渣碱度,增加渣中有效 CaO 含量,提高 CaO 的活度,降低炉渣中 Al_2O_3 的活度,有利于反应向脱硫方向进行。

动力学方面,RH 精炼脱硫主要通过精炼渣与钢水间的反应来完成,即 $[S] + (O^{2-}) = (S^{2-}) + [O]$ 。炉渣流动性越好,总传质系数越高,脱硫效果越好^[7]。由于 RH 精炼过程中温度一般保持在 1 600 °C 左右,要增加渣流动性,就需降低渣熔点来实现。根据图 1 可知,精炼渣中 Al_2O_3 含量在一定范围内可以使炉渣熔点下降,增加炉渣流动性。

2 研究方法

无取向电工钢生产工艺流程为 $KR \rightarrow BOF(210\text{ t}) \rightarrow RH \text{ 脱硫} \rightarrow CC$ 工艺。对牌号为 DW800 的无取向电工钢进行 5 炉 RH 深脱硫试验,试验采用 $CaO-CaF_2$ 复合渣系为脱硫剂。

钢水在转炉出钢过程中加入一定量的石灰,RH 进站后加入改质剂对顶渣进行改质,脱氧合金化后加入脱硫剂进行脱硫,脱硫剂平均加入量为 6 ~ 8 kg/t,加完脱硫剂循环一定时间后出站。对 RH 进站、合金化后、RH 出站前分别取钢样和渣样。对渣中 MgO 、 Al_2O_3 、 SiO_2 、 CaO 、 FeO 、 MnO 、S 的含量进行分析检测。钢中 S 用 C-S 仪分析测定,其它成分按常规分析方法进行分析。

3 试验结果及讨论

3.1 脱硫效果

试验炉次精炼渣的脱硫效果如表 1 所示。由表 1 可知 5 炉钢水经过 RH 脱硫处理后 终点最高和最

低硫含量分别为 22×10^{-6} 、 13×10^{-6} ，平均硫含量为 18×10^{-6} ；最高和最低脱硫率分别为 47.1%、40.9%，平均脱硫率为 43.3%。RH 出站时渣—钢之间平均硫容量为 0.003 1、平均硫分配比从进站时的 14 增加到出站时的 52 反应出精炼渣有较强脱硫能力。

表 1 试验炉次精炼渣的脱硫效果和钢液中的铝含量
Table 1 Sulfur and aluminum content and desulphurization effect during RH refining

炉次	进站 [S] × 10 ⁶	出站 [S] × 10 ⁶	进站渣—钢硫分配比 L _s	出站渣—钢硫分配比 L _s	出站渣—钢硫容量 C _s	w _{[Al]_S} / %	脱硫率 / %
1	38	22	10	45	0.002 0	0.231 0	42.1
2	22	13	15	49	0.003 7	0.262 4	40.9
3	29	16	7	46	0.002 4	0.244 2	44.8
4	36	21	24	46	0.002 5	0.290 4	41.7
5	34	18	16	74	0.005 0	0.246 5	47.1
平均值	32	18	14	52	0.003 1	0.254 9	43.3

注: 脱硫率 = (进站[S] - 出站[S]) / (进站[S])。

RH 精炼过程钢中 [S] 含量变化如图 2 所示。由图 2 可以看出 ,RH 进站时钢水中硫含量越高脱硫效果越明显, 脱硫率越高; 进站时钢水中硫含量越低, 经过 RH 精炼后成品中硫含量越低。

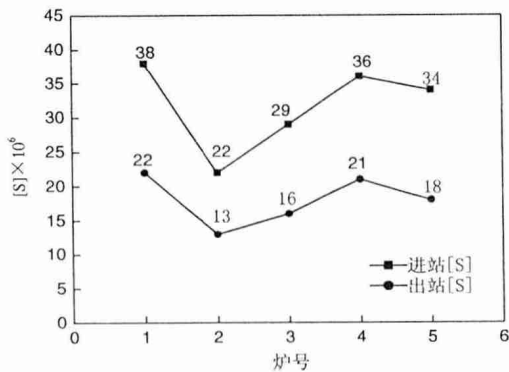


图 2 进站和出站钢水[S]含量的变化
Fig. 2 Change of [S] content before and after RH refining

3.2 精炼渣终点成分

试验各炉次精炼终点的炉渣成分如表 2 所示。精炼终点炉渣成分范围为: w_{CaO} 43% ~ 51%、w_{Al₂O₃} 25% ~ 31%、w_{MgO} 4% ~ 6%、w_{SiO₂} 9% ~ 12%、w_(FeO+MnO) 3% ~ 6%、碱度(R) 4 ~ 6。

3.3 影响脱硫的工艺参数

3.3.1 炉渣碱度

由式(1)可知 ,CaO 作为反应物直接参加脱硫反应。炉渣碱度越大,有效 CaO 含量越高,CaO 的活度越大,渣中硫容量增加,使脱硫反应更加顺行。炉渣碱度与脱硫率之间的关系如图 3 所示。图 3 表示炉渣碱度越高脱硫率也越高,炉渣终点碱度大于 4 时,脱硫率保持在 40% 以上。但由于 CaO 熔点高,若其含量过高,会导致炉渣熔点和黏度升高,从而降低脱硫反应过程中传质和传热速度,恶化脱硫动力学条件。当 CaO 含量超过一定范围时,使脱硫由液—液反应转变为液—固反应,这样使有效脱硫反应面积明显减少,对脱硫效率产生严重影响。

表 2 精炼终点的炉渣成分

Table 2 Chemical compositions of refining slag at end point of refining

炉号	w _{CaO} / %	w _{SiO₂} / %	w _{MgO} / %	w _{Al₂O₃} / %	w _(FeO+MnO) / %	w _[S] / %	R	MI	C/A
1	45.30	11.36	6.09	27.65	4.92	0.10	3.99	0.144	1.64
2	49.85	9.52	5.53	25.12	5.06	0.06	5.24	0.208	1.98
3	43.23	9.01	3.72	31.09	4.56	0.018	4.79	0.154	1.39
4	48.60	10.17	4.60	28.85	4.98	0.096	4.78	0.166	1.68
5	51.02	8.64	5.08	26.16	3.90	0.106	5.91	0.226	1.95

注: MI = w_{CaO} / [w_{SiO₂} · w_{Al₂O₃}]; C/A = w_{CaO} / w_{Al₂O₃}。

3.3.2 精炼渣氧化性

渣中 (FeO + MnO) 含量与脱硫率之间的关系

如图 4 所示。从图 4 可以看出,随着渣中 (FeO + MnO) 含量的升高脱硫率降低。当 RH 出站时

(FeO + MnO) 小于 5% 其脱硫率在 40% 以上, 要使脱硫率达到 47% 以上, 渣中 (FeO + MnO) 需小于 4%。由于降低钢中氧活度可以减少钢中硫含量, 而无取向电工钢精炼过程中钢中氧活度受到加铝脱氧和顶渣 (FeO + MnO) 含量高低的影响, 渣中 (FeO + MnO) 含量越高钢液中 a_o 越大。此外, 加铝脱氧生成的 Al_2O_3 大部分会被顶渣所吸收, 如顶渣中 Al_2O_3 过量会改变炉渣熔点和降低炉渣碱度。炉渣熔点过高会影响化渣速度和热量传输, 恶化脱硫动力学条件; 炉渣碱度降低使渣中 CaO 含量减少, 不利于脱硫反应的进行。同时由于 Al_2O_3 不可能完全被顶渣所吸收, 会增加无取向电工钢中夹杂物的数量并影响电工钢性能。因此, 要使钢液中 $a_{[O]}$ 较低, 最根本的途径为降低渣中 (FeO + MnO)。降低顶渣中 (FeO + MnO) 含量常用的方法为转炉出钢时进行挡渣, 且在出钢过程中加入适量改质剂。

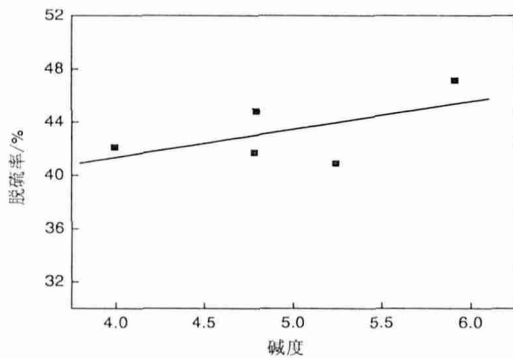


图 3 炉渣碱度与脱硫率之间的关系

Fig. 3 Relationship between slag basicity and desulfurization efficiency

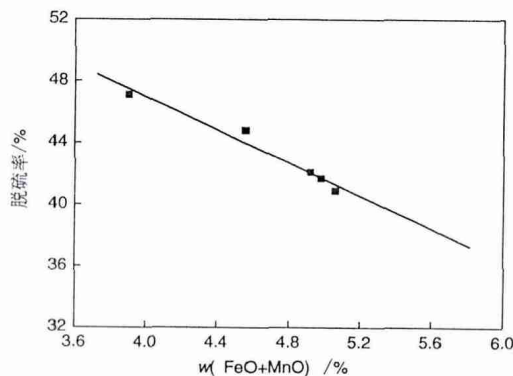


图 4 渣中 (FeO + MnO) 与脱硫率之间的关系

Fig. 4 Relationship between (FeO + MnO) content in slag and desulfurization efficiency

3.3.3 炉渣曼内斯曼指数 (MI)

MI 越小表示炉渣中 CaO 含量越低, 其含量低对脱硫效果有较大影响。因此, 脱硫时 MI 要在一个合适的范围之内。MI 与脱硫率之间的关系如图 5 所示, 图 5 显示随着 MI 指数的增加, 脱硫率增大。其原因为本试验 MI 都在合适的范围内, MI 增加使炉渣成分中 CaO 含量增加、 Al_2O_3 和 SiO_2 含量相对降低, 提高 CaO 的活度, 增大脱硫反应进行程度。

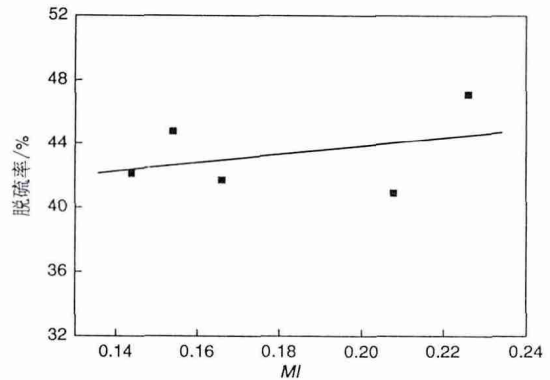


图 5 MI 与脱硫率之间的关系

Fig. 5 Relationship between the MI and desulfurization rate

3.3.4 硫分配比 (L_s)

为提高脱硫效率, 可以通过增加 L_s 和渣量。从生产成本上考虑, 提高 L_s 是唯一有潜力的方法。由表 1 可知, RH 出站时渣-钢之间硫分配比都在 45 以上, 硫分配比越高, 脱硫率越大。

硫分配比与 C_s 之间的关系如图 6 所示, 硫分配比与 C/A 之间的关系如图 7 所示。从图 6、7 可以看出, 随着炉渣 C/A 及炉渣平衡硫容量 C_s 增大, 硫分配比提高。其原因为 C/A 增大, 渣中有效 CaO 含量增加, 增大脱硫反应, 提高脱硫效率。应用 KTH 模型计算炉渣硫容量^[8], 并且考虑 CaO-SiO₂-Al₂O₃-MgO-MnO-FeO 六个组元, 炉渣硫分配比与炉渣平衡硫容量的关系可表示为^[9]:

$$\lg L_s = -935/T + 1.375 + \lg C_s + \lg f_{[S]} - \lg a_{[O]} \quad (8)$$

由式 (8) 可知, 提高炉渣硫容量可增加渣-钢间硫分配比, 理论与试验结果相一致。

3.3.5 钢水中的酸溶铝含量

钢水脱硫过程可用渣-钢间硫和氧的交换, 即可以用式 (1) 表示。在 1873 K 时, 式 (1) 的平衡常数 $K_{CaO}/K_{CaS} = 5.3 \times 10^{-2}$ 。当渣中 CaO 饱和, 且脱硫产物是纯 CaS 时, $a_{CaO} = a_{CaS}$, 则 $a_o/a_s = 5.3 \times 10^{-2}$ 。因此, 只有钢水中 a_o 极低时, 平衡的 a_s 才可能很

低^[10]。对于无取向电工钢,精炼过程中加铝脱氧,即钢液中氧含量取决于钢水中酸溶铝的含量。

的酸溶铝范围内,适当提高酸溶铝的含量有利于提高脱硫率。

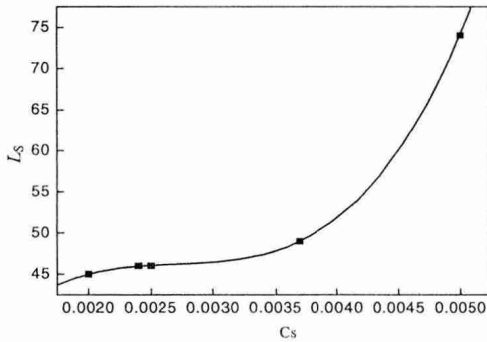


图 6 硫分配比与 C_s 之间的关系

Fig. 6 Relationship between sulfur distribution and C_s

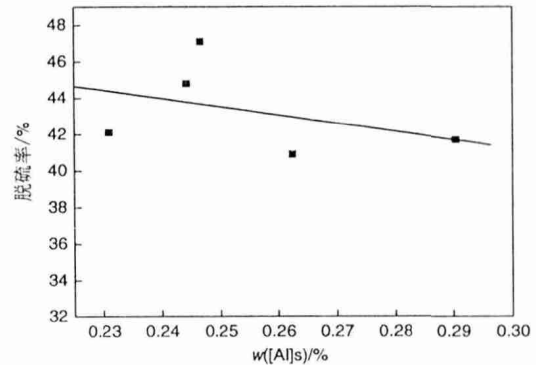


图 8 酸溶铝含量与脱硫效果之间的关系

Fig. 8 Effect of acid soluble aluminum content on the desulfurization ratio and final sulfur content

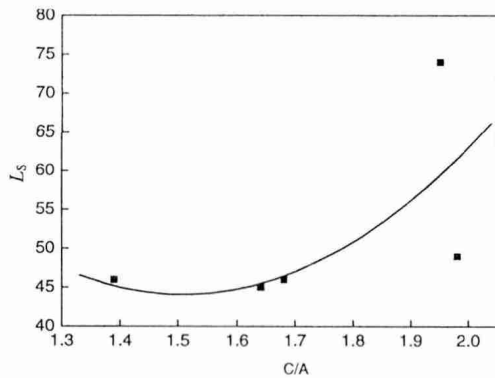


图 7 硫分配比与 C/A 之间的关系

Fig. 7 Relationship between sulfur distribution and C/A

精炼终点钢水中酸溶铝含量与脱硫率之间的关系如图 8 所示。由图 8 可知,随着钢液中酸溶铝含量增加脱硫率降低。其原因为当钢水中铝的质量分数高于 0.2% 时,钢水中氧含量随着铝含量增加而增大^[10]。由表 1 可知,本试验酸溶铝含量都在 0.23% 以上,所以酸溶铝越高钢液中 a_o 越大,从而使脱硫率减少,试验结果与之相符。下一步试验要进一步控制钢液中铝量。因此,精炼过程中,在合适

4 结论

1) RH 脱硫效果显著,钢液中平均硫含量从 32×10^{-6} 下降到 18×10^{-6} ,其平均脱硫率为 43.3%,最高达到 47.1%,能够满足高牌号无取向电工钢深脱硫的要求。

2) RH 精炼终点渣成分为 w_{CaO} 43% ~ 51%、 $w_{Al_2O_3}$ 25% ~ 31%、 w_{MgO} 4% ~ 6%、 w_{SiO_2} 9% ~ 12%、 $w_{(FeO+MnO)}$ 3% ~ 6%、碱度 4 ~ 6, RH 能够达到较高的脱硫效果。

3) 利用 KTH 模型计算精炼终渣平均硫容量为 0.003 1% RH 精炼结束时渣—钢间实际平均硫分配比从 14 增加到 52。

4) 顶渣氧化性、碱度、MI、硫分配比、酸溶铝对脱硫率都有影响,但顶渣氧化性对脱硫率的影响起主要作用,碱度、终渣渣指数 MI 优化和钢液中酸溶铝控制也应引起足够重视。

参考文献

[1] He Zhongzhi. Electrical steel[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2012. (何忠治. 电工钢[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2012.)

[2] Soejima T, Sato T, Matsomoto H *et al.* Desulfurization of molten steel by flux addition in RH degasser[J]. Trans. Iron & Steel Inst. Japan, 1985, 25: B144.

[3] Ma Jie. Experimental study and analysis on the desulfurization function of BaO and CaO in molten steel[J]. Shanghai Metals, 1998, 20(1): 40-45.

- (马杰. BaO、CaO 钢液脱硫的实验研究与分析[J]. 上海金属, 1998, 20(1): 40-45.)
- [4] Qiu Yujie. Technology research on the deep desulphurization of non-oriented electrical steel in RH process [D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology, 2011.
(邱钰杰. 无取向电工钢 RH 脱硫工艺技术研究[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2011.)
- [5] Guo Shangxing, Wang Jianjun, Zhou Li, *et al.* Industrial experiment on desulphurization in RH process by using CaO + Al₂O₃ based fluxes with low fluoride [J]. Iron Steel Vanadium Titanium, 2009, 30(2): 46-49.
(郭上型, 王建军, 周俐, 等. RH 用低氟型 CaO + Al₂O₃ 基熔剂深脱硫工业试验[J]. 钢铁钒钛, 2009, 30(2): 46-49.)
- [6] Ai Liqun, Cai Kaike. Desulphurization technology for molten steel in RH treatment process [J]. Steelmaking, 2001, 17(3): 53-57.
(艾立群, 蔡开科. RH 处理过程钢液脱硫[J]. 炼钢, 2001, 17(3): 53-57.)
- [7] Zou Changdong, Geng Tao, Zhou Yanzhao, *et al.* Low-cost deep desulphurization process for pipeline steel in Shasteel [J]. Iron and Steel, 2012, 11(47): 36-40.
(邹长东, 耿涛, 周彦召, 等. 沙钢管线钢 LF 精炼的低成本深脱硫工艺[J]. 钢铁, 2012, 11(47): 36-40.)
- [8] Nzotta M M, Du S C, Seetharaman S. A study of the sulfide capacities of iron-oxide containing slags [J]. Metal Mater Trans, 1999, 30B: 909-920.
- [9] Young R W, Duffy J A. Use of optical basicity concept for determining phosphorus and sulfur slag metal partitions [J]. Iron Making and Steelmaking, 1992, 19(3): 201-219.
- [10] Xu Kuangdi. Certain basic subjects on clean steel [J]. Acta Metallurgica Sinica, 2009, 45(3): 257.
(徐匡迪. 关于洁净钢的若干基本问题[J]. 金属学报, 2009, 45(3): 257.)

编辑 余文华

2013 攀枝花钒钛(国际)论坛 钛及钛合金应用技术交流会隆重召开

2013 年 11 月 23 日,由中国工程院、四川省人民政府联合主办的攀枝花钒钛资源综合利用院士行暨 2013·攀枝花钒钛(国际)论坛在攀枝花市红格假日酒店隆重召开。本届论坛主题是钛及钛合金应用技术,旨在提高攀西战略资源创新开发工作的科技攻关水平,搭建高层次的科技创新平台,探索建立重大科技攻关成果和知识产权的分享机制,努力走出一条在全世界具有典范意义的资源创新开发之路。其中分论坛“钛及钛合金应用技术交流会”由攀枝花市人民政府、钒钛资源综合利用产业技术创新战略联盟主办,钒钛资源综合利用国家重点实验室、攀枝花市科学技术和知识产权局承办。

中国科学院、中国工程院、澳大利亚皇家墨尔本理工大学、哈萨克斯坦钛镁联合体、乌克兰巴顿焊接研究院、韩国生产技术研究院、清华大学、宝钛集团等国内外五十余家科研院所、高校和企业 260 余名代表参加了此次交流会。中国工程院院士、中国工程院副院长干勇,中国工程院院士、长沙矿冶研究院教授级高工余永富,中国工程院院士、中国科学院过程工程研究所研究员张懿,中国工程院院士、攀成钢公司教授殷国茂等出席论坛。

据悉,本次会议是攀钢集团研究院有限公司与政府合办的钒钛论坛第二届技术交流会,定位高端,内容丰富,针对性强,参与单位涉及面广,为从事钛及钛合金相关研究的高校、科研院所、企业等搭建高层次的交流和科技创新平台。会议的召开对于提升钛及钛合金相关科研、技术水平,推广钛及钛合金应用,推动我国钛及钛合金产业的发展,将起到积极地促进作用。

(攀钢研究院综合管理部、科研管理部供稿)