

文章编号: 1001—5108(2012)01—0016—05

Al₂O₃ - C 质整体塞棒在钙处理钢中的应用

许可

(攀钢提钒炼钢厂, 四川 攀枝花 617062)

【摘要】 本文分析了 Al₂O₃ - C 质整体塞棒在钙处理钢浇铸过程中的侵蚀机理和其它一些重要影响因素, 在生产实践中采取了相应措施, 并针对性地提出了改进意见。

【关键词】 整体塞棒 钙处理 钢水精炼 方圆坯铸机 浇铸

【中图分类号】 TF175.7 【文献标识码】 B

APPLICATION OF Al₂O₃ - C MONOLITHIC STOPPER FOR CALCIUM-REATED STEEL

Xu Ke

(Vanadium Recovery Steelmaking Plant of New Steel and Vanadium Co. Ltd, Panzhihua, Sichuan 617062, China)

【Abstract】 The paper analyzes erosion mechanism of Al₂O₃ - C monolithic stopper in the casting process of calcium-treated steel and other important factors. The corresponding measures are taken in the production practice, and the suggestions for improvement are proposed.

【Key words】 stopper, calcium treatment, steel refining, square and round billet caster, cast

1 引言

钙处理工艺是20世纪70年代逐步在钢水精炼处理中应用的工艺技术,其方法是通过往钢水中加入含Ca合金、喷射Ca粉或喂入含Ca包芯线等材料,使Ca与钢水中的[S]、[O]、Al₂O₃等发生反应而改变其聚集形态或形成低熔点物质上浮,从而提高钢水的洁净度和可轧制性。目前,该技术普遍应用于优质钢的生产,其主要作用如下:

(1) [Ca] + [S] = CaS 可一定量减少钢中硫含量,并形成CaS细小分散物,减少FeS在晶界聚集,抑制钢在轧制中产生热脆。

(2) 减小钢中氧化物尺寸,形成分散均匀的含Ca氧化物夹杂,在轧制过程中不易变形。

(3) 在Al镇静钢中加入Ca,易形成低熔点较低的铝酸钙,便于聚集上浮不易堵塞水口。

攀钢提钒炼钢厂连铸生产工序自投产以来一直使用Al₂O₃ - C质整体塞棒,该材质塞棒热振稳定性好、钢水适用性强。但是随着近年来钙处理钢生产规模扩大,塞棒侵蚀问题逐渐呈上升趋势,尤其是在2009年底投产的200 mm × 200 mm六机六流小断面3"方圆坯铸机中的表现尤为严重。3"方圆坯铸机在浇铸过程中需要频繁使用塞棒来控制钢流量,钙处理钢极易侵蚀Al₂O₃ - C质整体塞棒,频繁出现开度降低现象,Al₂O₃ - C质整体塞棒在钙处理钢中的使用寿命徘徊在300min左右,操作人员经常无法控制钢水液面而被迫关流,包次终点经常出现无法关棒而被迫使用事故闸板,严重时烧坏设备的情况,还

收稿日期: 2011-11-04

作者简介: 许可,男,副厂长,耐火材料工程师,长期从事钢铁冶金及耐火材料生产工艺。

会造成无法更换中间包而不能连续浇铸的问题等。塞棒侵蚀已成为减少单中包连浇炉数、增加吨钢成本和影响生产组织的重要因素。

本文通过分析 $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{C}$ 质整体塞棒在攀钢 3[#] 方圆坯铸机不同钙处理钢种上的使用情况,探索了塞棒侵蚀机理和其它重要影响因素,采取积极有效措施,使 $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{C}$ 质整体塞棒使用寿命逐步上升并保持在 500 min 以上。

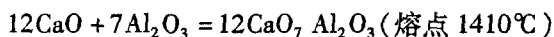
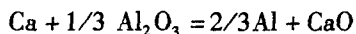
表 1

芯粉化学成分

化学成分	Ca	Ba	F	Al	S	P	Si
项目及要							
钙钡包芯线	40.0 ~ 50.0	5.0 ~ 10.0	≥2.0	≤2.5	≤0.30	≤0.05	—
硅钙包芯线	≥24.0	—	—	≤2.5	≤0.08	≤0.04	55.0 ~ 65.0
铁钙包芯线	20.0 ~ 25.0	—	—	—	—	—	—

当 Ca 添加量超过一定量时, $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{C}$ 质整体塞棒的损毁程度呈增大趋势。分析主要原因在于 Ca 的添加到一定量时,钢中的 CaO 会与 Al_2O_3 反应形成低熔点物质,从而造成了钢中的 Ca 对 Al - C 质耐材侵蚀增大的缘故。从 $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3$ 系二元相图可以看出,低熔点区域大约是在 $\text{C/A} = 1$ 时。如图 1 所示。

钢水中的 Ca 会在塞棒脱碳层内与 Al_2O_3 发生下列反应:



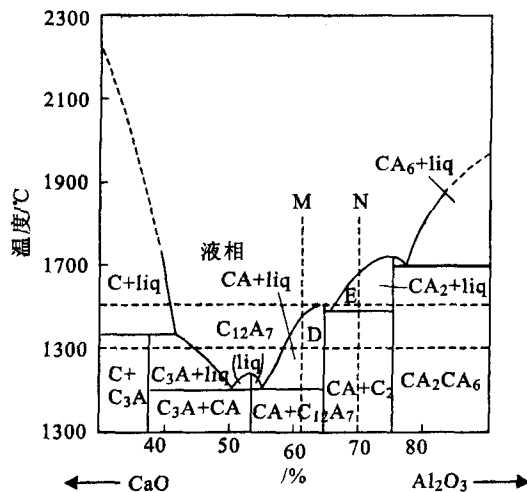
在攀钢 3[#] 方圆坯铸机生产实践中发现,随着钙线量喂入增加, $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{C}$ 整体塞棒侵蚀加剧造成塞棒开度减小,对应流道结晶器液面不断上涨,最后无法控制浇铸而关流,总结炉次规律发现 LF 炉精炼加入钙线量与塞棒开度对应关系如图 2 所示。

生产实例分析: P11105545 炉次冶炼齿轮钢 20CrMnTi 时,本炉钢水精炼钙处理量超过 130 kg,

2 塞棒侵蚀原因分析

2.1 钙处理量对塞棒的侵蚀程度

不同钢种根据脱氧程度和成分调整需求,通常使用的钙处理包芯线为:钙钡包芯线、硅钙包芯线、铁钙包芯线等。攀钢 3[#] 方圆坯铸机浇铸的钢种主要使用硅钙包芯线。芯粉成分如表 1 所示:

图 1 $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3$ 二元相图

对应中间包塞棒出现严重侵蚀造成 5st 关流情况,抽取塞棒观察发现棒头部位有典型低熔点物质在钢水冲刷下形成的台阶,如图 3(a)所示。累计数据分析认为,钙处理钢精炼中钙硅线加入量不应超过 70

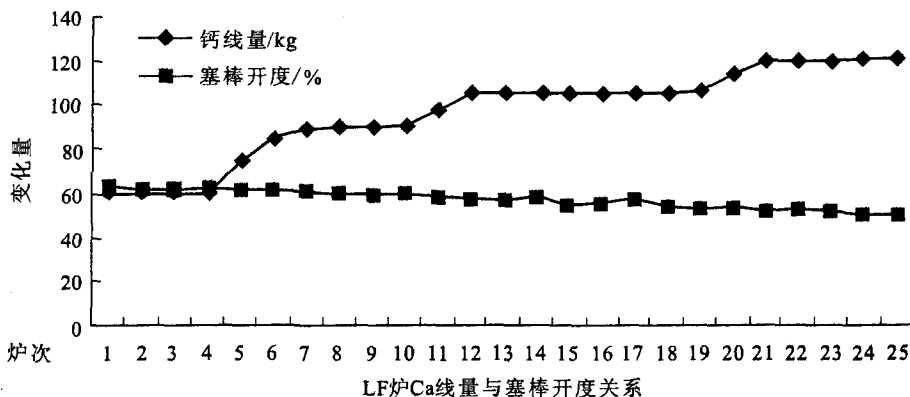


图 2 钙线量与塞棒开度关系

kg, 否则塞棒侵蚀速度明显增快。

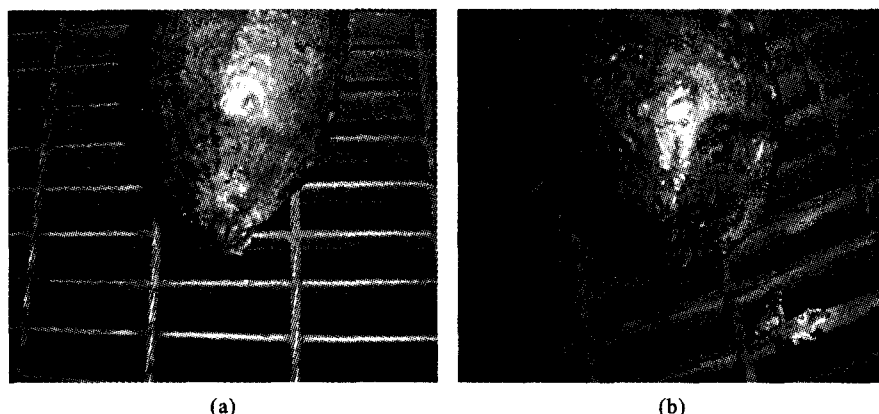


图 3 Al_2O_3 -C 质整体塞棒侵蚀情况

2.2 钢种成分对 Al_2O_3 -C 质整体塞棒侵蚀差异

2.2.1 钢种成分不同侵蚀差异

生产中发现 Mn 含量高的钢种对 Al_2O_3 -C 质整体塞棒侵蚀程度大于一般钢种, 分析对比了 3# 方圆坯铸机在浇铸 2 个钙处理钢种 HRB335 和 45 号钢时, 塞棒侵蚀速率明显不同。HRB335 和 45 号钢的成分差别如表 2 所示。

表 2 HRB335 与 45 号钢成分对比

钢种	C	Si	Mn	S	P	Cu	Ni	Cr
HRB335	0.18	0.60	1.40	0.02	0.03	—	—	—
45 号	0.41	0.25	0.40	0.04	0.04	0.40	0.25	0.25

Mn 含量高的 HRB335 钢对 Al_2O_3 -C 质整体塞棒侵蚀速率明显大于 Mn 含量低的 45 号钢, Al_2O_3 -C 整体塞棒在 HRB335 钢中的使用寿命比 45 号钢平均低 50min。分析系相图发现, Al_2O_3 - SiO_2 -MnO 质量分数达到一定比例时, 进入 $2\text{MnO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2$ 低熔点物质相区 1300℃, 如图 4 阴影部分所示。

相关文献表明, 随着 Ca 的添加量逐步增加, 当 $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{MnO}$ 质量分数比例 15%、20%、25%、30% 时, 四元相系进入低熔点区域。因此在生产过程中要通过对钢种成分控制, 避免形成多相低熔点物质, 减缓塞棒侵蚀速度。

2.2.2 精炼处理流程差异影响

生产中还发现, 同一钢种炉后精炼流程不同时, 对 Al_2O_3 -C 质整体塞棒侵蚀速率差异较大。如 HRB335 钢种通常采用两种精炼流程: ①BOF-吹 Ar-LF-CC 流程 ②BOF-吹 Ar-CC 流程。①流程比②流程时间增加 25~30 min, 出钢温度低 10~20℃, 终点 [O] 低 100 ppm。 Al_2O_3 -C 整体塞棒在①流程中使用寿命比②流程增加约 65 min。观察发

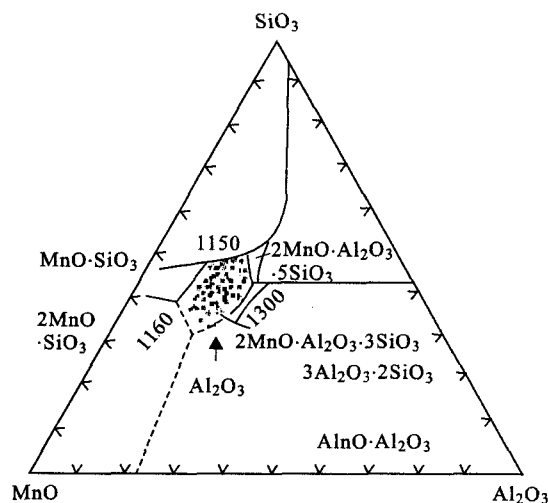


图 4 Al_2O_3 - SiO_2 -MnO 系相图

现①流程钢中 MnO、 SiO_2 、 Al_2O_3 等夹杂物因出 Ar 时间长而上浮充分, 减缓了对塞棒的侵蚀; ②流程 MnO、 SiO_2 、 Al_2O_3 等夹杂物的存在到达一定比例时会加剧 Al_2O_3 -C 质整体塞棒的侵蚀速率。

2.3 中包温度与塞棒侵蚀关系

随着中包温度升高, 拉速降低, 浇注时间延长, 塞棒与钢水接触时间延长, 塞棒侵蚀量明显增加, 浇注相同炉数, 温度越高, 塞棒侵蚀越严重。

在对具有代表性的钙处理钢种 20CrMnTi 的研究时, 收集了不同过热度下浇注时间, 该钢种液相线温度为 1510℃, 所采集数据都是在攀钢 3# 方圆坯铸机 6 流浇铸的情况下得到的。如图 5 所示, 表明该钢种在过热度超过 30℃ 时塞棒侵蚀明显加剧, 浇注时间下降很快, 当过热度超过 50℃ 时, 单炉浇注时间超过 70 min, 单中间包只能浇铸 2~4 炉。

2.4 塞棒机构对塞棒使用的影响

塞棒机构是固定在中间包壁外侧的机械升降执

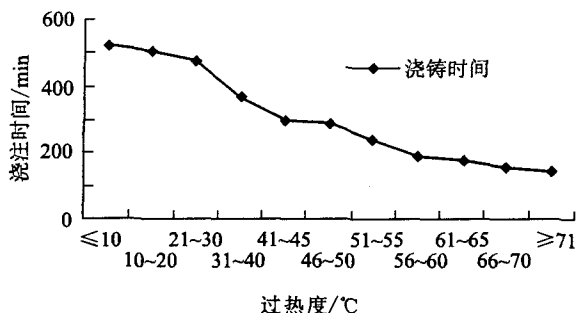


图 5 20CrMnTi 过热度与浇铸时间关系

行机构如图 6 所示,图中“虚线”为安装基准面,应该与水口中心线处于平行关系,在装配新的塞棒时确保垂直度,要使塞棒中心线与水口中心线重合,才能保证塞棒在钢水浇铸过程发挥钢流“阀门”作用。

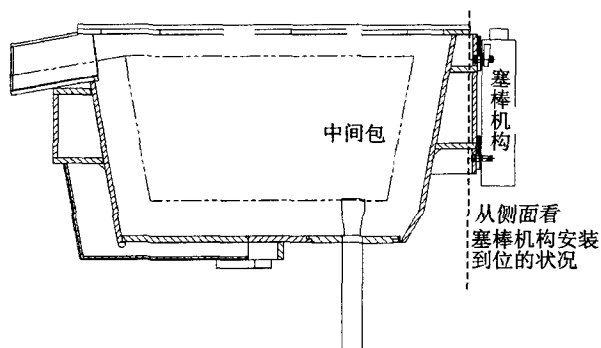


图 6 塞棒执行机构装配示意图

塞棒执行机构的安装质量或维护情况对塞棒使用寿命影响较大。生产中发现,常常由于中间包壁在高温使用时有变形造成基准面偏离,或是焊接质量等原因造成安装面偏离中心线,造成塞棒中心线与水口中心线不重合或有交叉,致使塞棒棒头与水口碗部不完全贴合。本应是面接触变成了点接触,在高温使用过程中形成应力集中,棒头会出现剥落现象。在对 P11105545 炉次中间包塞棒浇铸后检查发现,棒头掉块剥落与塞棒机构安装不到位有明显对应关系,如图 3(b) 所示典型的棒头剥落掉块现象。

3 采取的措施及效果

3.1 规范钙处理量

通过测算钢液中的 Ca/Al 比,降低钙处理喂入量,达到稳定生产顺行、降低生产成本的目的。钢种采用脱氧工艺和喂钙线处理增加钢液中的钙含量(硅钙线的钙含量按照 25%、硅钙钡的钙含量按照 15%,出钢量按照 130t,钙收得率按照 10% 计算)计算结果见下表。

含铝钢种的铝铁加入量未作调整,从表 3 中可以看出,对于需进行钙处理的钢种,采取优化加强转炉终点控制、优化脱氧工艺。采用出钢过程预精炼和白渣精炼工艺后,未进行钙含量的调整,导致钢液中的游离钙含量上升,造成水口侵蚀等问题。随着改进工作的稳定,钙处理对所需的钙含量也相应进行调整,及时有效的避免了钙处理造成的水口侵蚀问题。

表 3 规范前后钙处理量对比

改进前					
钢种	钙线喂入量, m	硅钙钡加入量, kg	钙线钙含量, kg	硅钙钡钙含量, kg	钢液中的理论游离钙含量, %
37Mn2	762		68.58		0.00084
B(PSL1)	843		75.87		0.00093
HRB400		368		58.88	0.00072
45#		482		77.12	0.00081
27Mn	791		71.19		0.00087
20CrMoTi	860		77.4		0.00095
改进后					
钢种	钙线喂入量, m	硅钙钡加入量, kg	钙线钙含量, kg	硅钙钡钙含量, kg	钢液中的理论游离钙含量, %
37Mn2	375		33.75		0.00041
B(PSL1)	420		37.8		0.00046
HRB400		267		42.72	0.00052
45#		398		63.68	0.00078
27Mn	460		41.4		0.00051
20CrMoTi	540		48.6		0.00059

3.2 控制过热度

积极开展提高出钢碳和降低出钢温度工作,使高中碳钢的出钢 C \geq 0.08% 的生产量由以前的 2009 年的 38% 提高到目前的 72% 左右,有效减少了深吹,降低钢液中[O]和杂质含量;新增建一台 LF 炉作为调节钢水温度的手段,保证中间包钢水平均过热度稳定在 25~40℃ 范围。

3.3 优化精炼流程,保证底吹氩时间

为了保证钙处理钢中夹杂物顺利聚集上浮,出钢必须“软吹 Ar”或保证有一定静止时间,然后才能上铸机浇铸。生产中规定正常工艺路径是:BOF-炉后吹 Ar-LF-CC 流程,只有在设备故障状态下才能使用 BOF-炉后吹 Ar-CC 流程,尽量使钙处理钢中的 CaO、Al₂O₃ 等夹杂物含量处于较低的水平。

3.4 对塞棒执行机构定期检查校验

加强对塞棒机械机构的维护,规定在更换中间包工作层时必须对塞棒执行机构的平直度进行检测并记录,发现不合格的机构必须停用,建立了《中包塞棒执行机构送检制度》等有关规定,确保塞棒执行机构的装配质量。

3.5 采取适合钙处理钢的塞棒棒头

3.5.1 对塞棒棒头材质进行改进

在钢液浇铸过程中, $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{C}$ 质整体塞棒的棒头部位承受的化学侵蚀和物理冲刷都比较严重, 故需要对棒头采取区别于棒身的材质, 必须采取优化材质设计方案。主要是适当提高 Al_2O_3 的含量和质

量, 从以前的 60% 提高到现在的 70% 左右, 采用致密电熔刚玉, 有利于延长使用寿命。目前采取的棒头与棒身区别设计方案见表 4, 通过优化设计使棒头部位抗侵蚀和冲刷能力提高, 基本与棒身溶蚀速度一致。

表 4

 $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{C}$ 整体塞棒理化指标

指标	Al_2O_3 %	C %	显气孔率 %	常温耐压强度 (MPa)	常温抗折强度 (MPa)	体积密度 (g/cm^3)
要求						
本体	≥ 50	≥ 20	≤ 20	≥ 18	≥ 5	≥ 2.35
棒头	≥ 67	≥ 10	≤ 18	≥ 25	≥ 6	≥ 2.72

2011 年初还开展了 $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{C}$ 复合塞棒棒头试验, 选用 $\text{CaO}/\text{SiO}_2 > 2$ 的电熔镁砂, 含 99% 的高纯石墨, 并加抗氧化剂 SiC 和添加剂。使棒头充分发挥了 $\text{MgO} - \text{C}$ 材质耐侵蚀、抗热震的优越性, 其膨胀率也与 $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{C}$ 质相适应, 取得了一定成效。

3.5.2 改变棒头结构增大抗侵蚀冗余量

国内整体塞棒棒头结构形状大约有 4 种形态, 如图 7 所示:

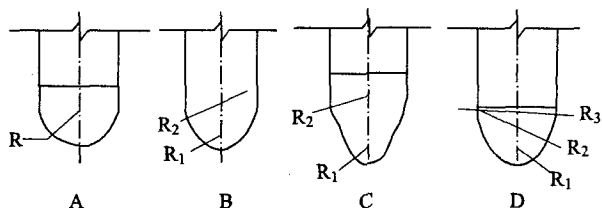


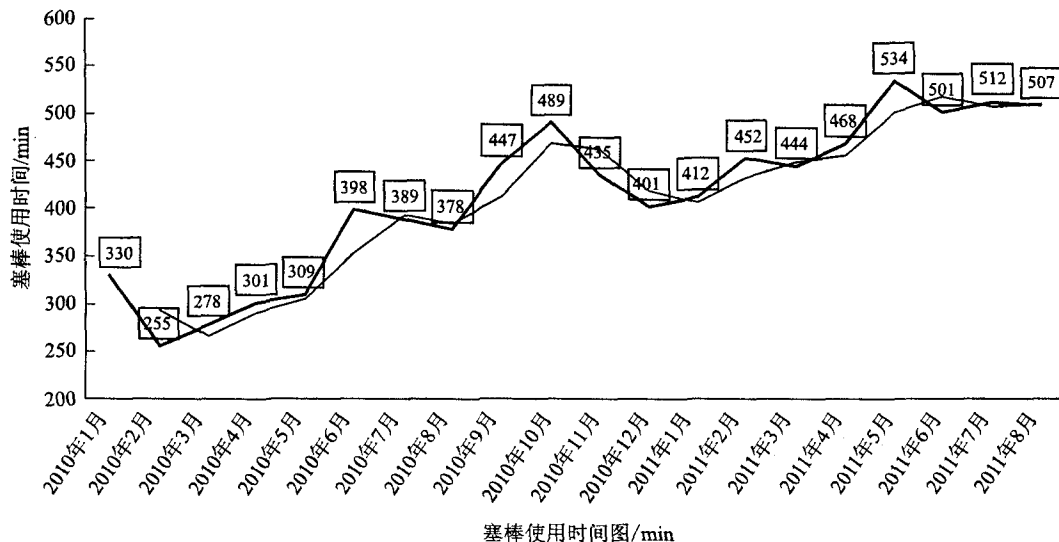
图 7 塞棒棒头的几种结构

对于大多数类似攀钢 3[#] 方圆坯铸机的小断面

方坯和圆坯来说, R_1 的值在 12 ~ 35 mm 范围内; 对于大板坯则在 35 ~ 50 mm 之间。攀钢 3[#] 方圆坯铸机塞棒棒头以前采用的是 D 型设计, 棒头外形由三个半径为 R_1 、 R_2 和 R_3 相切组成。经论证后改为 B 型, 即棒头外形由两个半径为 R_1 和 R_2 相切组成, 以增大棒头抗侵蚀冗余度, 棒头 R_1 的值为 30 mm, 头体的圆弧面的半径 R_2 的值为 120 mm, 此值的大小与塞棒棒身相同, 试验发现这种设计对于延长棒头使用寿命有一定帮助。

4 效果

综上所述, 采取上述措施之后, 经过近 2 年多的改进优化, 攀钢 3[#] 方圆坯铸机塞棒使用寿命有了进一步提高, 且呈巩固态势, $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{C}$ 质整体塞棒使用寿命逐渐提高并基本稳定保持在 500 min 以上的水平, 如图 8 所示。

图 8 $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{C}$ 质整体塞棒使用寿命情况

对工业废弃物的循环利用,解决废弃物的存放及二次污染问题。

3.5.1 高炉灰的利用

高炉除尘灰(瓦斯灰)由于含铁、碳含量高且粒度细,通过在配料室与其它矿的配料,配比控制在1%~2%,既不影响料层的透气性和烧结矿品位,又可以降低固体燃料消耗、减少环境污染。实践证明,配加1%~2%的高炉灰之后降低固体燃料消耗约0.15 kg/t。

3.5.2 钢渣、氧化铁皮的配加

在相同碱度条件下,烧结为了改善料层的透气性,提高烧结矿强度,充分利用了炼钢、轧钢废弃物,在一次配料过程中外加1%的钢渣,烧结过程中粘结相数量增加,钙铁橄榄石代替了部分玻璃质,到提高烧结矿转鼓强度,保证了烧结矿强度,降低了工序成本,做到工业废弃物的资源化。

4 烧结工序低碳生产的方向

4.1 低硅烧结

低硅烧结能够改善烧结矿冶金性能,同时减薄软熔层,提高滴落带透气性,降低高炉渣比、焦比和综合燃料比,减少CO₂排放量。但是铁矿粉中SiO₂是烧结过程中产生足够液相以使用物料粘结的基

础,也是保证烧结矿具有较高强度的前提,所以低硅烧结对烧结矿的强度和粒度组成有很大影响。在保证烧结矿强度和粒度组成满足2000 m³高炉需求的情况下,做好低硅烧结,减少CO₂排放量。进一步实现低碳生产,是攀钢烧结工作者一直努力的方向。

4.2 烟气脱硫

攀钢烧结工序排放烟气的特点是:

烟气量大,废气氧含量为15%左右;烟气原始SO₂浓度~6000 mg/Nm³;含湿量大,烧结烟气含水在9%左右;烟气温度变化大,烧结烟气温度为100~150℃。

攀钢烧结根据自身的排放烟气特点,采用“离子液”循环吸收脱硫技术。利用“离子液”的化学吸收特性,低温吸收尾气中的SO₂,再高温将SO₂解吸出来,得到99%以上纯度的SO₂气体。脱硫效率的设计值可达97%,即处理后尾气中SO₂≤200 mg/Nm³。减少SO₂排放量,提高对环境的保护。

5 结束语

攀钢烧结工序投产以来,通过技术改进、优化工艺流程、提高能效利用和二次能源的回收利用等,降低生产成本,减少CO₂的总排放量,减少废弃物的堆放及处理费用,取得了良好的经济效益。

(上接第20页)

5 结论

(1)钙处理钢精炼中钙硅线加入量不应超过70 kg,否则塞棒侵蚀速率明显加快。

(2)对含Mn比较高的合金钢应控制Ca处理量,脱碳层内控制Ca质量分数不超过10%,可以有效提高Al₂O₃-C整体塞棒的使用寿命。

(3)钢水精炼工序尽量使用BOF-炉后吹Ar-LF-CC流程,适当延长吹Ar时间,保证氧化物夹杂充分上浮,可以减小塞棒侵蚀速率。

(4)加强对塞棒机械机构的维护,可以有效避免棒头剥落掉块问题。

(5)对Al₂O₃-C质整体塞棒棒头材质持续改进,并留适当的抗侵蚀冗余度,是提高塞棒寿命的有效途径之一。

参考文献

1. 李楠. 耐火材料与钢铁的反应及对钢质量的影响[M]. 北京:冶金工业出版社,2005. 4.
2. 李红霞. 耐火材料手册[M]. 北京:冶金工业出版社,2007. 1.
3. 金利玲,王海涛,许中波,王福明. CaO-SiO₂-Al₂O₃-MnO系低熔点区域控制[J]. 北京科技大学学报,2007,(6).