

# 炉外精炼技术讲座

下 册

北京钢铁学院编

一九八二年八月

### 一、前言

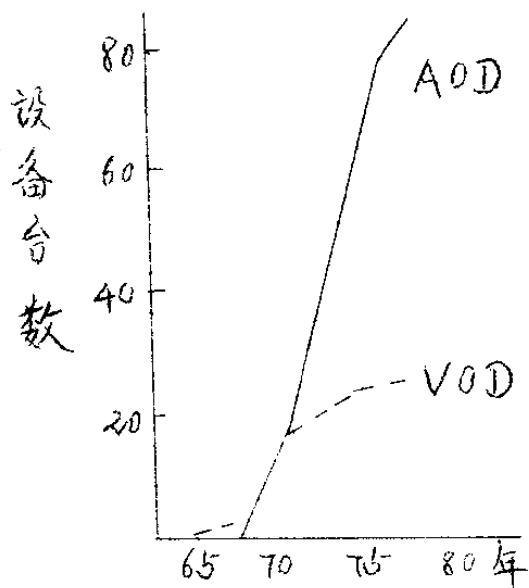
不锈钢的工业性生产是从1920年开始的。从1960年普遍采用氧气炼钢技术后，使不锈钢产量获得很大发展。近20年来世界不锈钢产量已增加了四倍。从1970年起日本的不锈钢产量超过美国而居世界第一位。

冶炼不锈钢的方法除电炉和转炉直接冶炼外，由电炉或转炉供应半钢，采用炉外精炼方法生产（如VOD法，VODG法，RH—OB法，AOD法和CLU法），目前世界上应用AOD法冶炼不锈钢的产量占75%以上。

不锈钢冶炼工艺技术发展的方向，主要是应用新技术解决以下问题：1）选用廉价原料，降低生产成本，如采用高碳或中碳铬铁代替价格昂贵的微碳铬铁或金属铬。应用不锈钢返回料回收合金元素，以及相应地降低钢中杂质含量的技术。2）研制和掌握生产高纯度高均匀性的不锈钢工艺技术。特别是生产超纯不锈钢，降低钢中C、S、P等气体、夹杂和有害元素的技术。要求比常规钢中含量低几倍至几十倍。如 $C < 0.0020\%$ ， $S、P < 0.005\%$ ， $N < 0.003\%$ 等。3）开发和掌握不锈钢冶炼——铸锭的综合技术（特别是不锈钢的连铸技术）。

AOD炉（Argon Oxygen Decarburization）是美国联合碳化物公司发明的低碳不锈钢冶炼方法。1968年Joslyn的16吨AOD炉投产以来，发展很快，到目前全世界已有79台设备投入工业生产，最大炉容量为135吨，AOD炉

和VOD炉发展情况如图1G-1。不锈钢的冶炼历来主要在电炉中进行，特别是冶炼超低碳不锈钢时，Cr、Mn氧化显著，此外钢液升温达1900℃以上，对耐火材料损伤也很大。需用大量低碳FeCr，对原料成份要求也严。为了克服这些工艺难题，开发了AOD冶炼不锈钢的新工艺。



不锈钢冶炼工艺的发展

表 10-1

	冶炼方法	记事
1820~1911	Gilrod型电炉冶炼低C不锈钢成功	研究Ni、Cr各种不锈钢
1924	H. O. Hesse申请氧化气氛炼不锈钢专利	
1926	A. L. Feild申请氧化—还原法专利	
1935~	用O <sub>2</sub> 高温精炼逐渐普及	不锈钢产量大增
1950~	增大吹O <sub>2</sub> 利用高炭FeCr生产超低碳钢	市场需求量大增
1960	J. A. Krivisky申请AOD专利	
1967	Wilton: VOD成功	
1968	Joslyn: 16TAOD工业生产	
1970	日本不锈钢产量占世界第一	
1972	塞兰: RH—OB生产不锈钢	
1972	Uddeholm: CIJ法成功	

各国生产不锈钢概况

(1978年) 表10—2

国别	计	A O D	V O D	RH—OB	ASEA	C L U	L D	E F
日本	1800000	836400	618000	120000				225600
%	100	46.5	34.3	6.7				12.5
北美州	1840000	1610000	80000				56000	94000
	100	87.5	4.4				3.0	5.1
美国	1760000	1610000	—		105000		56000	94000
欧洲	2797000	1701000	405000		105000	353000		232600
%	100	60.8	14.5		3.8			8.3
西德	761000	528000	188000					44600
总计	6545000	4207800	1103000	120000	105000	353000		600200
%	100	64.3	16.8	1.8	1.6	5.4		9.2

1979年情况

日本	2172000	1100000	686000	156000				230000
美国	1892000	1803000	—	—			57000	32000

1074

表10—1、10—2是不锈钢冶炼工艺的发展和各国生产不锈钢的情况。

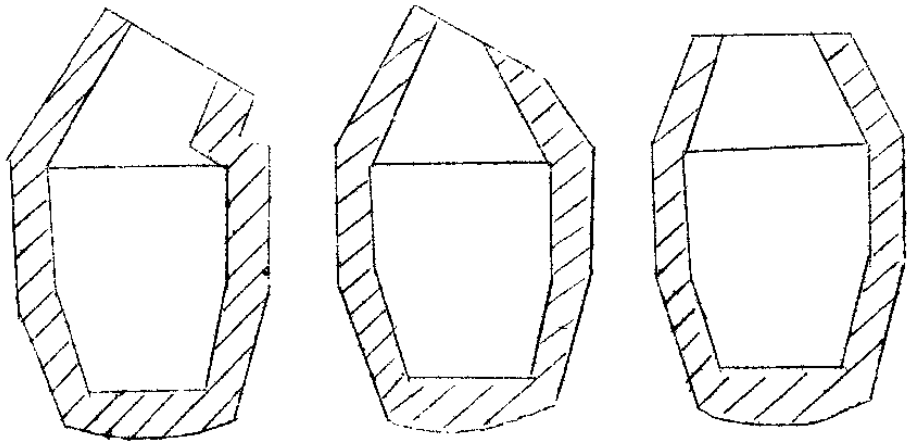
## 二、AOD设备

AOD炉的炉体与侧吹转炉相似，吹入 $O_2$  +  $A_r$ 气体，风口在侧壁下部。炉体的形状如图10—2所示。目前炉衬的寿命较短，平均为40~50炉，最高达到170炉（ $Mg-Cr$ 砖）和227炉（高镁白云石砖）。一周内要修炉1~2次。多采用炉体交换式。炉体设有可在操作时使炉体自由倾动一定角度的倾动装置。出钢出渣采用慢速倾动，其它操作采用高速倾动。

AOD炉的附属设备有：精炼期加还原剂、脱S剂、铁合金、冷却剂等的装料设备。表10—3是75吨AOD炉的附属设备。

表10—3

设备名称	说 明
气体吹入装置	氧流量 $3000N\ m^3 / n$ ( $m_{ax}$ ) $N_2$ 流量 1600 " " $A_r$ 流量 2400 " " 料斗数 12格
加料装置	放出重量 1t、3t、5t、最大口径 300mm
除尘装置	袋式过滤，风量 $2400\ m^3 / \min(110^\circ C)$
炉体驱动装置	高速、低速。
炉体予热装置	



Jostlyn  
1968年

Ilssaviola  
1970年

krupp  
1972年

图 10-2 AOD炉炉型的变化

### 三、AOD操作工艺

1. 电炉操作：电炉中配入废钢、高碳铬铁、高碳镍铁等原料熔清后对 $[\%C]$ 没有一定要求，通常波动于1~2%，它比VOD法对原料的选择自由度要大些。考虑到AOD炉耐火材料的寿命， $[\%Si]$ 一般控制在0.2~0.4%，因此熔毕后，如果 $S_1$ 高，可进行吹 $O_2$ 脱 $S_1$ 处理。脱 $S_1$ 也可用 $N_2O$ 和铁皮处理，但考虑到钢液温度，一般建议吹氧 $O_2$ 。为了还原渣中的氧化铬，出钢前加 $FeS_{1p}$ 。AOD炉脱S能力大，一般不在电炉中脱S。电炉出钢的温度约为1600C。表10-4为60吨、25000KVA电炉炼AOD钢水的操作实例。

表 10-4

		修炉	装料	熔	化	出渣出钢	
时间 1分		15	15	40	75	25	20
电压 V				350-400	3000-350		
钢 成 份 %	C		2.30		2.40		2.35
	Si		1.00		0.50		0.30
	Mn		1.00		0.90		1.00
	Ni		8.50		8.50		8.50
	Cr		18.50		18.00		18.70
渣 成 份 %	$C_{FeO}$						$\leq 5.0$
	$MnO$						0.5
	$CaO$						50
	$MgO$						10
	$SiO_2$						30
	$FeO$						1.0
温度	℃			1600	1650	1630	1600
操 作		500KgCaO ↑	原料 5.5T ↑ 送电	补加料 ↑	吹氧 ↑ 40NM 脱Si ↑ 300KgCaO	50KgFeSi ↑	出渣 50-60% ↑ 出钢

太原钢厂6吨AOD炉。内径1500mm，熔池深750mm，高



750~900mm, 炉容比 $C \cdot 6M^3 / T$ , 炉衬为镁铬+镁砖, 炉帽用耐火混凝土浇注, 风口距底100mm, 内径 $\phi 9mm$ ,  $A_T$ 和 $O_2$ 的压力为 $8Kg / Cm^2$ , 由公称3吨电炉供钢水(装入量6.2吨), 变压器1800kVA。电炉钢水 $C = 0.7 \sim 0.8\%$ ,  $S_1 < 0.5\%$ ,  $C_T = 18.5 \sim 19\%$ ,  $N_1 = 9.8\%$ ,  $P \leq 0.028\%$  温度 $1630 \sim 1680^\circ C$ 。

2 AOD炉的原料: AOD炉特点之一是对原料的适应性强, 从而可降低成本。

目前倾向于采用 $C_T < 60\%$ 的高铬铁( $C_T = 50 \sim 55\%$ ), 价格便宜, 通常它含有 $7.5\%C$ 和 $4.5 S_1$ 。炉料中希望使用 $35 \sim 40\%$ 返回料。一般在电炉中不进行脱C, 配料中 $[C] = 1.5 \sim 2\%$ 。对AOD炉的半钢要求 $S_1 = 0.2 \sim 0.3\%$ , 足以保护炉中 $C_T$ 不受氧化, 而且AOD炉渣量不会过大。

### 3 AOD炉操作工艺

在AOD炉中主要进行脱炭、还原以及精练调整成份的操作。每个阶段 $O_2 / A_T$ 变化很大。早期的AOD炉标准精练程序为:

第一阶段采用 $O_2 / A_T = 3 : 1$ 进行脱C, 达到 $\sim 0.3\%C$ 。

第二阶段 $O_2 / A_T = 2 : 1$ , 吹炼, 炭降到 $0.01 \sim 0.02\%$ 。

第三阶段 $O_2 / A_T = 1 : 2$ , 将炭降到规格要求

现在, 第二阶段开始采用 $O_2 / A_T = 1 : 1$ 代替 $2 : 1$ , 第三阶段则采用 $1 : 3$ 代替 $1 : 2$ 。特别是冶炼超低炭不锈钢种时, 更要采用这种比例进行吹炼。图10-3是 $O_2 / A_T$ 、温度、 $C\%$ 和脱炭效率变化情况。表10-5是各公司实际操作的数据。

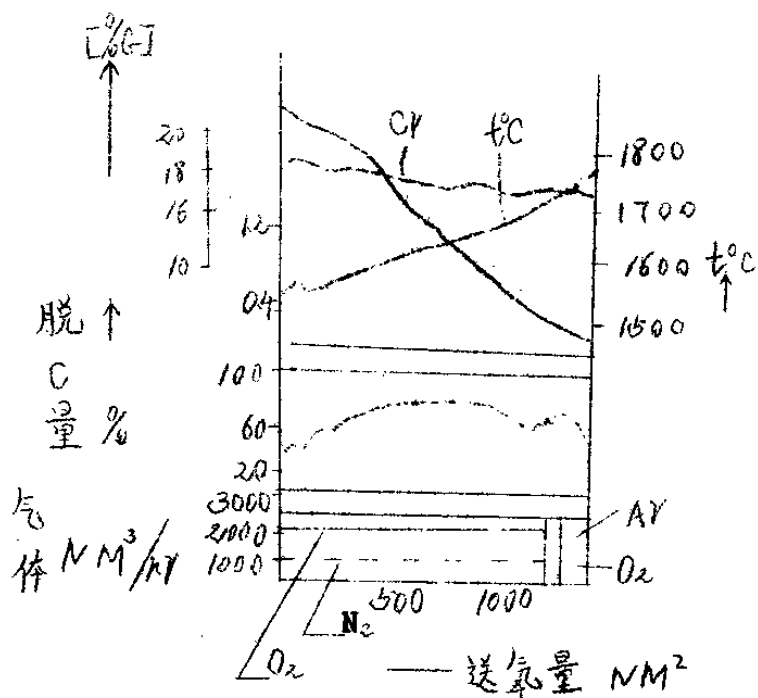


图10-3

表10-5

种 类	O <sub>2</sub> / A <sub>r</sub> 比	采用公司数
1	3 / 1-2 / 1-1 / 1-1 / 3	1
2	3 / 1-2 / 1-1 / 2	2
3	3 / 1-2 / 1-1 / 2-1 / 3	4
4	3 / 1-2 / 1-1 / 3	6
5	3 / 1-1 / 1-1 / 2	2
6	3 / 1-1 / 1-1 / 2-1 / 3	2
7	4 / 1-1 / 1-1 / 2-1 / 3	1
8	3 / 1-1 / 1-1 / 3	1
9	3 / 1-1 / 1-0 / 1	1
10	3 / 1-1 / 3	2

初期AOD炉的气体耗量为 $1\text{NM}^3/\text{min}/\text{T}$ ，最近为了提高效率和缩短冶炼时间，提高了耗气量，达 $2\text{NM}^3/\text{min}/\text{T}$ 。为了降低成本，采用粗 $\text{A}_\text{r}$ 代替精 $\text{A}_\text{r}$ ，或以 $\text{N}_2$ 代 $\text{A}_\text{r}$ 。在第一阶段脱C后，钢中 $[\text{N}] \sim 0.05\%$ 以上，第二阶段吹炼，又把 $\text{N}_2$ 除去，AOD炉冶炼的钢水，含N量为 $\sim 0.025\%$ 。铁素体不锈钢不能用 $\text{N}_2$ 代 $\text{A}_\text{r}$ 吹炼，因为这类钢要求低的氮含量。

第一阶段，由于钢中含C高，采用富氧。当碳降到 $\sim 0.3\%$ ，温度上升到 $1710^\circ\text{C}$ ，此时要加石灰石、石灰、返回料。 $\text{N}_2$ 或 $\text{NiO}$ 等冷却之，使温度降到 $1640^\circ\text{C}$ 左右为宜。

第二阶段，降低供氧量，熔池温度上升较慢，当碳降到 $\sim 0.13\%$ ，温度控制在 $1720^\circ\text{C}$ 。

第三阶段，由于熔池 $[\text{C}]$ 较低，要进一步降低 $\text{P}_{\text{CO}}$ 到 $0.1\text{atm}$ ，吹炼过程中温度略有升高，碳可降到 $0.02\%$ 。渣中含 $\text{C}_\text{r}$ 约 $1\sim 2\%$ ，通过加入 $\text{FeSi}$ 、 $\text{FeSiCr}$ 、 $\text{SiMn}$ ……以吸收之。当 $\text{C} < 0.1\sim 0.12\%$ 的情况下，就是吹入纯 $\text{A}_\text{r}$ 也能脱碳，全冶炼过程中温度控制在 $1700\sim 1750^\circ\text{C}$ 。

#### 4. AOD工艺的冷却剂:

为了控制冶炼过程的温度制度，设计最佳的冷却剂操作是非常重要的。脱碳量超过 $0.7\%$ ，就会产生过剩热量。冷却剂的用量一般占 $5\sim 10\%$ 。第一阶段，当熔池温度达 $1690^\circ\text{C}$ 时，开始加入冷却剂，冷却剂可降温 $35\sim 145^\circ\text{C}$ ，分别相当于脱碳量 $0.7\sim 1.0\%$ ，表10-6说明一般冷却剂的冷却能力。

表 10-6

冷 却 剂	加入 1% 的钢液量, 降温 $^{\circ}\text{C}$
$\text{FeNi}$ (25%Ni)	18.0
$\text{FeMnO}$ (70%MnO)	18.0
不锈钢返回料	20.0
碳钢废料	20.0
石灰	17.0
$\text{FeCr}$ (70%Cr, 5%O, 1%Si)	15.5
$\text{NiO}$ 75	} 取决于含氧量 ~24.0
$\text{NiO}$ 90	
铬 矿	

当碳达到规定值后, 停止供氧, 加还原剂时渣中 $\text{Cr}$ 、 $\text{Mn}$ 进行还原。由于 $\text{Ar}$ 气强烈搅拌作用,  $\text{Cr}$ 的回收率达99%,  $\text{Mn}$ 的回收率达90%。全过程冶炼时间为90~120分。吹炼SUS304钢, 耗 $\text{Si}$  8~12g/T, 稀释气体15~20 $\text{NM}^3/\text{T}$ 。采用以N代 $\text{Ar}$ 操作时, 可降低耗 $\text{Ar}$ 量40~70%。耐火材料消耗为10kg/T, 最佳指标为7kg/T。

太原钢厂6吨AOD炉操作, 第一阶段 $\text{O}_2/\text{Ar}=3:1$ , 将碳降到0.2%左右。第二阶段 $\text{O}_2/\text{Ar}=1:1$ , 将碳降到终点。在冶炼超低碳不锈钢时, 增加第三阶段, 其 $\text{O}_2/\text{Ar}=1:2$ , 将碳降到<0.03%, 脱碳到终点后, 加入 $\text{Si-Cr}$ 、 $\text{Si-Ca}$ 、 $\text{Al}$ 、石灰等, 吹 $\text{Ar}$ 进行还原。然后扒渣40~60%, 出钢。工艺参数如表10-7。

氧

0. 120 m<sup>3</sup> / h × 3-5 分

AR100 m<sup>3</sup> / h × 3-5 分

2. 扒渣 40-50%

10. 出钢前 2-3 分加 Fe-Ti

11. 出钢温度 1580 — 1630C

4. AR200 m<sup>3</sup> / h × 2-3 分

10. 还原 CT-Si150kg, FeSi100-120 kg

Al 块 20kg, 石灰 100-120kg

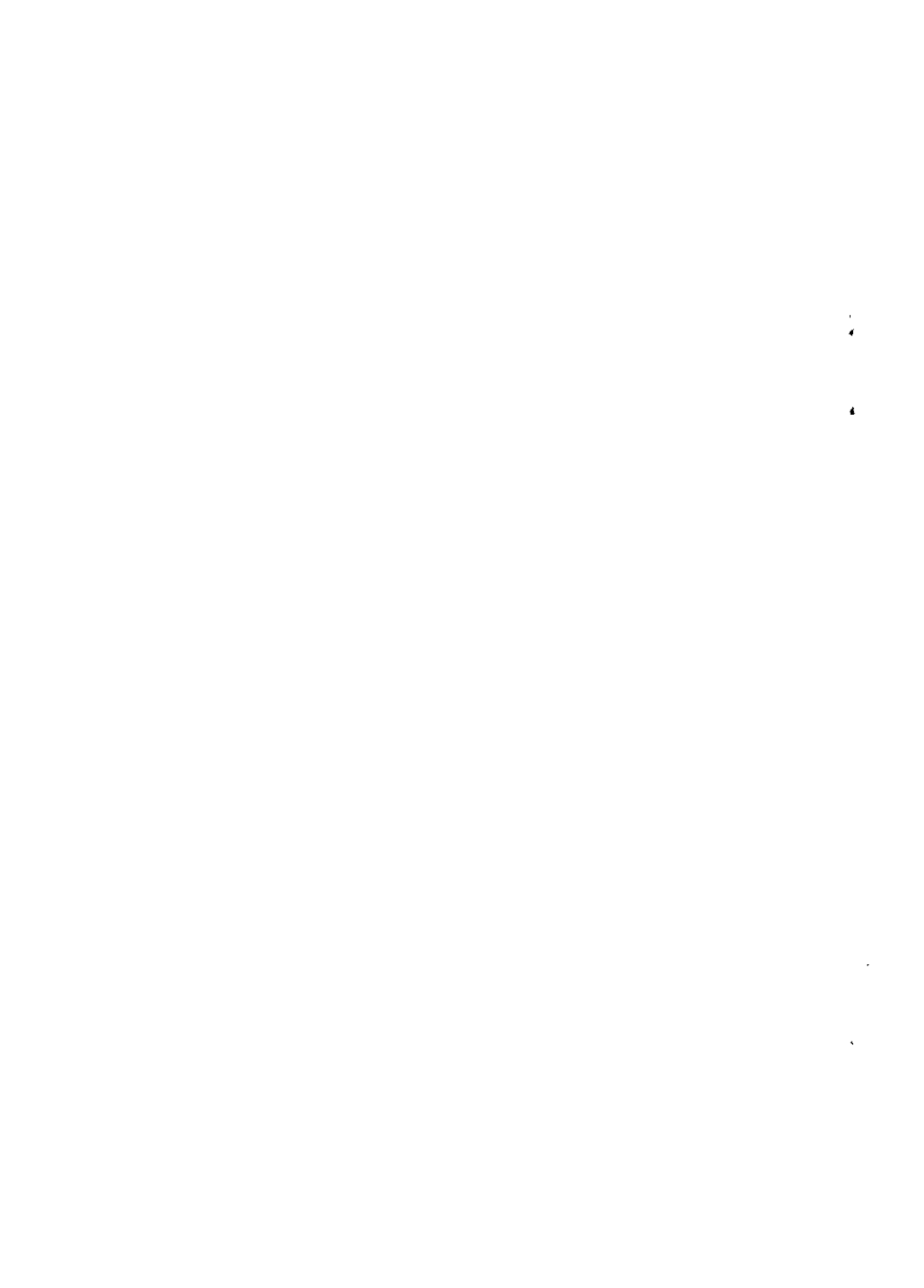
AR200 m<sup>3</sup> / h × 2 分

AR100 m<sup>3</sup> / h × 3-5 分

11. 扒渣

12. 出 1580 — 1630C

炉



操作工艺改进如下：1) 原始C含量由0.7~0.8%提高到0.8~1.2%，国外一般为1.5%。2) 吹炼制度 $O_2/A_T=3/1\sim 1/1\sim 1/2$ ，温度制度 $1700\text{ }^\circ\text{C}\sim 1720\text{ }^\circ\text{C}$  ( $1700\text{ }^\circ\text{C}\sim 1730\text{ }^\circ\text{C}$ )，含C量为0.2%~0.06%~<0.03%， $C_T$ 损失为：1.2%~1.3%·(1.0~1.5%) (一般不锈钢的 $\Delta C_T = -2.5\%$ ，超低碳不锈钢的 $\Delta C_T = 3.5\sim 4.0\%$ )。国外的吹炼制度为 $O_2/A_T=3/1\sim 1/1\sim 1/2$ ，含C量为0.3%~0.12%~0.07%，其 $\Delta C_T = 1.5\sim 2.0\%$ 。原因是太原钢厂的气源压力较低，仅 $8\text{ Kg}/\text{Cm}^2$  (国外 $>15\text{ Kg}/\text{Cm}^2$ )，供气强度仅 $0.8\text{ M}^3/\text{T}/\text{min}$  (国外为 $1.0\sim 2.0\text{ M}^3/\text{T}/\text{min}$ )。

AOD吹炼过程中，每阶段的炉渣成份不同，如表10-9。

10-9

含量% 组成	炉渣		氧化期(脱C)		还原期(精炼)		脱S渣
	开始	结束	开始	结束	开始	结束	
$C_{T2}O$	23	25-40	8	1-3	<1		
$Al_2O_3$	7	5-9	4	7-9	9-10		
$SrO_2$	15	18-24	34	30-40	16-25		
$CaO$	23	7-20	34	15-48	52-59		
$MgO$	12	8-15	15	6-18	5-9		
$FeO$	13	6-10	2	1-6	<1		
$MnO$	7	10-20	3	1-6	<1		
$CaO/SiO_2$	0.3-1.5		0.5-1.2		2.2-3.6		

#### 四、AOD炉精炼的冶金理论

##### 1. AOD法的理论基础

平炉冶炼用吹O<sub>2</sub>脱碳时，吹炼到终点，存在着C—C<sub>r</sub>—T<sub>r</sub>的平衡关系，如图10-4。当C<sub>r</sub>、T<sub>r</sub>不变时，可借助降低P<sub>CO</sub>，使平衡式向低C方向移动。用电炉冶炼30AL，初初始C<sub>r</sub>=4%，终点温度为1800℃，[C]为0.02%，此时[C<sub>r</sub>]只有2%。采用AOD法，[C<sub>r</sub>]原始=18%，1700℃，[C]=0.03%，[C<sub>r</sub>]可达16.5%，BF、AOD和VOD法的平衡关系如图10-5。

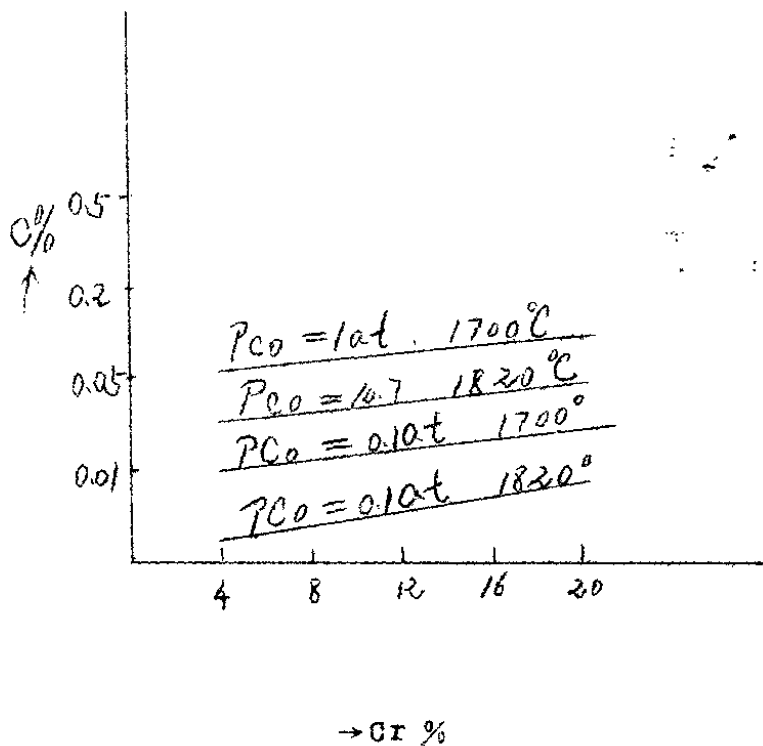
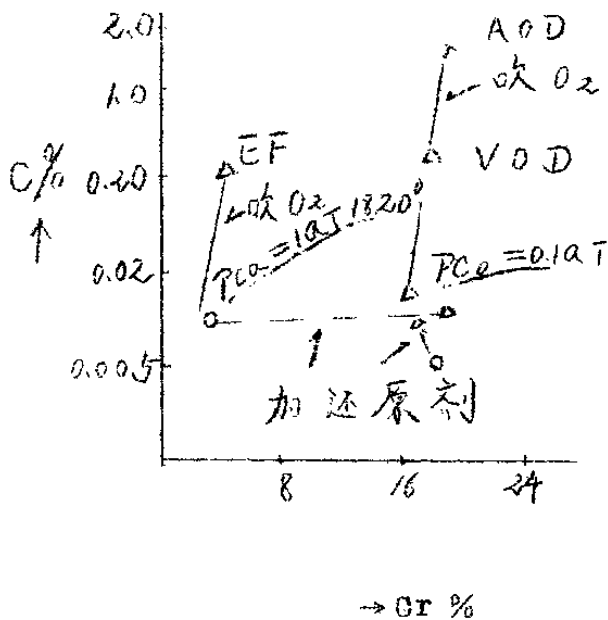


图10-4





→ Gr %

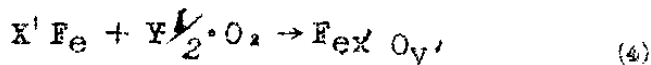
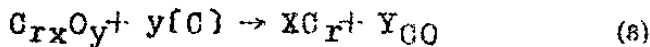
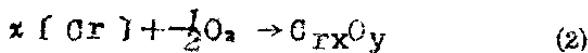
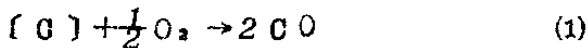
图 10-5

## 2 气泡现象在AOD中的应用

大野对AOD中的气泡行为进行理论分析,指出 $Cl_B = 50\text{cm}$ 。实测的结果为 $5\text{cm}$ 。图10-6是AOD炉中气泡压力、分压变化情况。

## 3 AOD法脱碳行为的特征及脱碳模型

AOD炉吹入 $\text{O}_2 / \text{Ar}$ 后,产生如下反应



### (1) U、G、C模型

此模型以平衡论为基础,其脱碳效率E为: