

doi: 10.3969/j.issn.1007-2861.2011.04.001



转炉铁水预处理脱磷的基础理论分析

徐匡迪¹, 肖丽俊²

(1. 中国工程院, 北京 100088; 2. 钢铁研究总院 先进钢铁流程及材料国家重点实验室, 北京 100081)

摘要: 通过对转炉铁水预处理脱磷过程中选择性氧化的热力学和动力学分析, 并结合首钢京唐公司 300 t 脱磷转炉的生产数据, 研究熔池中铁、硅、锰、碳、磷的氧化过程, 讨论影响磷在渣铁间分配比以及脱磷速率的主要因素。研究表明, 将转炉铁水预处理温度控制在较低范围内(1 300 ~ 1 350 ℃), 选择具有合适碱度(1.7 ~ 2.5)和成渣快的造渣工艺, 并结合高的底吹搅拌强度($\geq 0.2 \text{ Nm}^3/(\text{t} \cdot \text{min})$), 这是实现脱磷保碳、提高脱磷速率、加快生产节奏的有效途径。

关键词: 铁水预处理; 脱磷; 选择性氧化; 热力学; 动力学

中图分类号: TF 701

文献标志码: A

文章编号: 1007-2861(2011)04-0331-06

Theoretical Analysis of Hot Metal Dephosphorization Pretreatment in Converter

XU Kuang-di¹, XIAO Li-jun²

(1. Chinese Academy of Engineering, Beijing 100088, China;

2. State Key Laboratory of Advanced Steel Processes and Products, Central Iron and Steel Research Institute, Beijing 100081, China)

Abstract: Based on thermodynamic and dynamic calculation of hot metal dephosphorization in a converter, and the analysis of production data of a 300 t dephosphorization converter of Shougang Jingtang Steel Corporation, this paper studies the selective oxidation characteristics of Fe, Si, Mn, C, and P in a hot metal, and the main factors affecting dephosphorization. The phosphorus distribution between hot metal and slag are also discussed. The results show that Si and Mn are oxidized first during oxygen blowing when the oxygen potential increased, and oxidation of P and C occurs. To decrease the hot metal pretreatment temperature to about 1 300 ~ 1 350 ℃ and control the slag basicity to about 1.7 ~ 2.5 are the key to solving the problem of removing P at high carbon content. Improving the slagging process in a dephosphorization converter combined with high bottom gas stirring intensity can improve the dephosphorization rate.

Key words: hot metal pretreatment; dephosphorization; selective oxidation; thermodynamic; dynamic

用最经济的方法生产洁净钢是当今世界钢铁流程发展最重要的研究课题。采用按反应规律优化单元操作(见图1, 其中KR为机械搅拌式脱硫设备, RH为真空循环脱气精炼设备, LF为钢包精炼炉, CAS为密封吹氩合金成分调整精炼设

备), 开发铁水全三脱处理工艺以及转炉少渣快速脱碳技术($\leq 60 \text{ kg/t}$), 实现大批量、低成本、快节奏地生产洁净钢, 已成为现代钢铁工业的发展趋势, 其生产洁净钢的效率与成本均大大优于传统流程。

收稿日期: 2011-06-28

通信作者: 徐匡迪(1937~), 男, 教授, 中国工程院院士, 博士生导师, 研究方向为电炉炼钢、喷射冶金、钢液二次精炼及熔融还原等。

E-mail: lijiao@163.com

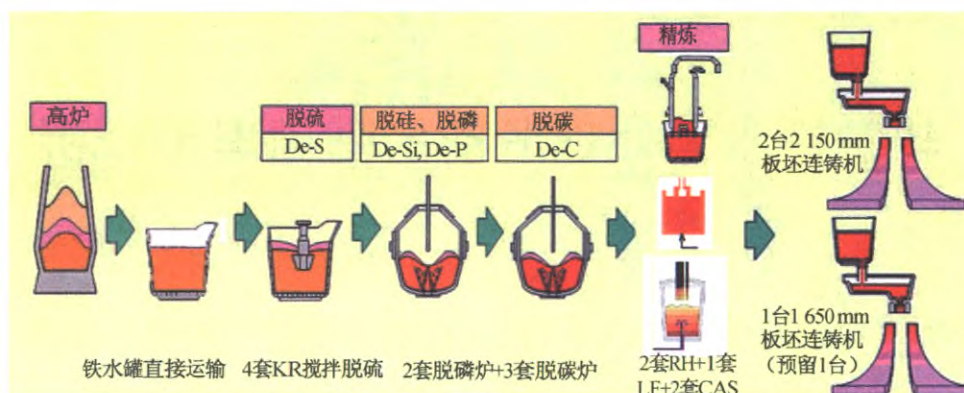


图1 首钢京唐公司洁净钢生产新流程

Fig. 1 A new process for clean steel production in Shougang Jingtang

与传统炼钢流程不同,洁净钢生产新流程是将脱磷和脱碳分别在两个转炉中进行,其脱磷炉与脱碳炉中磷的控制目标如表1所示.由于脱碳炉可能存在热量不足的矛盾,故在脱磷转炉中必须脱磷保碳.对脱磷转炉铁水预处理过程中选择性氧化的热力学和动力学进行分析,对于指导脱磷保碳和实现快节奏生产将具有重要意义.

表1 洁净钢生产新流程中磷的控制

Table 1 Control of phosphorus content in the clean steel production processes

全三脱 工艺	[P]/%			脱磷率/%	
	铁水	脱磷半钢	脱碳终点	脱磷炉	脱碳炉
日·和歌山	0.10~0.11	≤0.025	0.005	≥75	≥80
京唐公司	0.08~0.09	≤0.030	0.006	≥67	≥80
极低磷钢	0.08	0.008	0.002	90	≥80

1 脱磷转炉吹炼过程铁液中元素氧化的基本规律

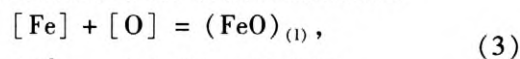
当铁液熔池中存在多种元素时,向熔池吹氧,则可根据各元素与氧的结合能力及其质量分数进行选择氧化,并在各元素间趋向平衡.为研究铁液中各元素与氧的结合能力,可以采用该元素被氧化达到平衡时的氧位大小来表示:

$$x/y [M] + [O] = 1/y (M_x O_y), \quad (1)$$

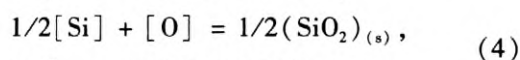
$$\ln a_{[O]} = \frac{\Delta G^0}{RT} + \frac{1}{y} \ln a_{M_x O_y} - \frac{x}{y} \ln a_M. \quad (2)$$

由式(2)可以看出,某一元素在铁液中与氧反应达到平衡时,其对应氧位主要与该元素的活度、氧化产物活度以及形成该元素氧化物的标准吉布斯自由能有关.例如,在铁液中的平衡氧位越低,则该元素

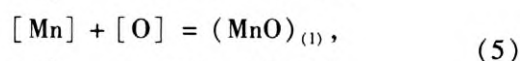
越容易被氧化.通过提高反应物在铁液中的活度,以及降低生成物在渣中的活度,可以提高该元素与氧结合的能力.在标准状态下,氧气吹炼过程中铁、硅、锰、磷、碳氧化的反应式及吉布斯自由能分别为^[1]



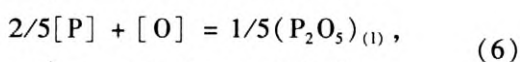
$$\Delta G_1^0 = -121\,000 + 52.35T;$$



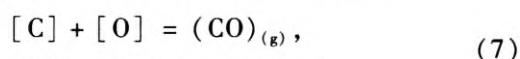
$$\Delta G_2^0 = -288\,220 + 109.1T;$$



$$\Delta G_3^0 = -244\,300 + 107.6T;$$



$$\Delta G_4^0 = -141\,104 + 111.31T;$$



$$\Delta G_5^0 = -22\,200 - 38.34T.$$

根据首钢京唐公司脱磷转炉铁水的平均入炉成分(见表2),可以绘制出 $\lg a_{[O]}-T$ 关系图(见图2),其中 $P_{CO}=1$,用于计算相关反应物和产物活度系数的关系式如下^[2-3]:

$$\lg f_P = e_P^C [\%C] = (105.1/T + 0.0723) [\%C], \quad (8)$$

$$\lg a_{[C]} = \lg \gamma_C X_C = 1\,180/T - 0.870 + (0.72 + 3\,400/T) \frac{X_C}{X_{Fe}} + \lg \frac{X_C}{X_{Fe} - X_C}, \quad (9)$$

$$\lg \gamma_{P_2O_5} = -1.01 \times (23N_{CaO} + 17N_{MgO} + 8N_{FeO}) - 26\,300/T + 11.2, \quad (10)$$

$$\lg \gamma_{MnO} = -0.1254 - 2\,511/T + 0.9575 \times [2.72N_{CaO} + 1.64 \times (N_{MnO} + N_{FeO}) + 0.95 \times (N_{P_2O_5} + N_{SiO_2})], \quad (11)$$

式中, X_C 和 X_{Fe} 分别为铁液中碳和铁的摩尔分数, $[\%C]$ 为铁液中碳的质量分数, N 为渣中氧化物的

摩尔分数, $\gamma_{\text{P}_2\text{O}_5}$ 和 γ_{MnO} 分别为 P_2O_5 和 MnO 在渣中的活度系数, T 为温度(K).

表2 首钢京唐公司铁水平均入炉成分及温度
Table 2 Average composition and temperature of hot metal added to converter in Shougang Jingtang

C	Si	P	Mn	Fe	铁水温度/℃
4.30%	0.37%	0.09%	0.28%	其余	1 270 ~ 1 410

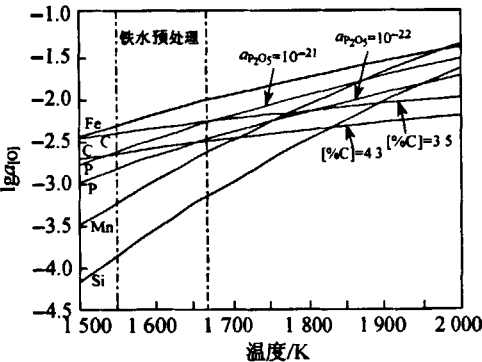


图2 金属熔体中不同元素平衡的氧势
Fig.2 Oxygen potential of the melts in equilibrium with different elements

由图2可以看出,铁、硅、锰、磷等元素在低温区与氧的结合能力明显强于高温区.在铁水预处理条件下,硅与氧的结合能力最强,脱硅反应最先进行,铁液中的硅可迅速氧化至微量;由于吹炼初期碱度较低,锰的氧化产物 MnO 易与渣中酸性氧化物(如 SiO_2 等)结合,使 a_{MnO} 降低;铁液中磷与氧的结合能力,在一定温度下主要与其氧化物 P_2O_5 在渣中的活度有关,随着渣中碱性氧化物的增加, $a_{\text{P}_2\text{O}_5}$ 降低,磷与氧的结合能力随之增强,并被氧化进入渣中;铁液中的铁虽然在吹炼过程中可以在渣铁界面形成 FeO ,但极易被熔池中的硅、锰、磷、碳等元素还原,因此,其主要起到向熔池中传递氧的作用.

因此,在脱磷转炉吹炼过程中,硅、锰首先氧化并进入渣中,随着硅、锰质量分数的降低,熔池氧位逐渐升高,磷和碳发生选择性氧化,在不同温度(1 300, 1 350和1 400 ℃)条件下,铁液氧位随各元素质量分数变化关系如图3所示,其中用于计算的炉渣成分如表3所示.由图3可以看出,在铁水预处理温度条件下,只有当硅的质量分数降低至微量时,才能将铁液中磷的质量分数脱至较低水平,这也被大量的生产数据所证实,如图4所示.由图3亦可看出,影响铁液中磷的质量分数的主要因素为熔池温度 T 、炉渣碱度 R 以及熔池氧位,因此,降低熔池温度,以及在

合适的较高碱度条件下更有利于实现脱磷保碳.

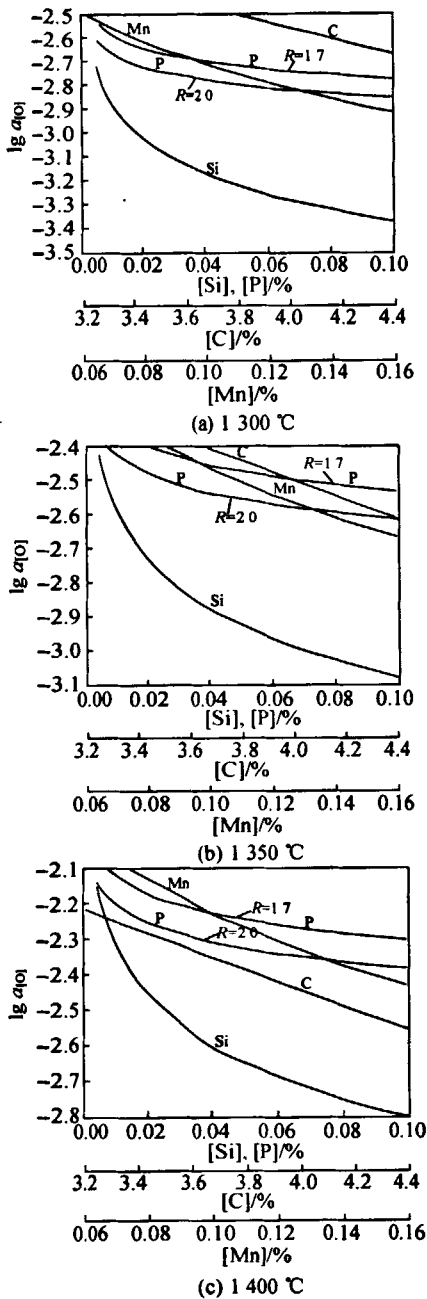


图3 铁液氧位随元素质量分数变化关系
Fig.3 Oxygen activity of the melts changed with the content of various elements

表3 首钢京唐公司典型脱磷炉半钢渣成分
Table 3 A typical slag composition in the dephosphorization converter in Shougang Jingtang

CaO	SiO ₂	MgO	FeO	MnO	Al ₂ O ₃	碱度
38%	22%	7%	10%	7%	3%	1.7
40%	20%	7%	10%	7%	3%	2.0

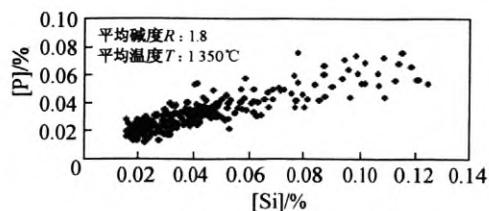


图4 半钢磷质量分数随硅质量分数变化关系

Fig. 4 Phosphorus content of the semi-steel changed with silicon content

2 脱磷转炉中碳与磷选择性氧化的热力学分析

根据上述讨论,影响铁液中磷的质量分数的主要因素为熔池温度、炉渣组成以及熔池氧位等.降低熔池温度和增加炉渣碱度可以降低半钢中磷的质量分数,而熔池氧位则取决于熔体中碳、硅、锰等元素参与氧化反应并达到反应平衡后的质量分数.在硅、锰先期氧化后,当铁液中碳的质量分数较高时,碳要与磷争夺氧,发生选择性氧化.根据碳-磷-氧间的平衡关系,由式(6)和(7)可得碳和磷发生选择性氧化的热力学条件为

$$5\text{CO}_{(\text{g})} + 2[\text{P}] = 5[\text{C}] + (\text{P}_2\text{O}_5)_{(\text{l})}, \quad (12)$$

$$\Delta G_6^\circ = -594\,530 + 748.27T;$$

$$\lg(a_{[\text{C}]^5} a_{\text{P}_2\text{O}_5}) / (P_{\text{CO}}^5 a_{[\text{P}]^2}) = 31\,052/T - 39. \quad (13)$$

将式(13)展开可得

$$2\lg[\text{P}] = -31\,052/T + 5\lg a_{[\text{C}]} - 5\lg P_{\text{CO}} + \lg a_{\text{P}_2\text{O}_5} - 2\lg f_{\text{P}} + 39. \quad (14)$$

在不同碱度条件下,半钢磷的质量分数随温度变化如图5所示.可以看出,提高碱度和降低温度可以显著降低 P_2O_5 在渣中的活度,从而降低半钢磷的质量分数.若将半钢碳的质量分数控制在3.5%,碱度为1.7,则当温度高于碳与磷的选择性氧化转折温度(约为1400℃)时,铁液几乎不能脱磷,即使提高碱度,脱磷效果也不明显;而在相同条件下,当温度降低至1300℃时,半钢磷的质量分数可以降低至0.01%.由此可见,将铁水预处理温度控制在较低范围(1300~1350℃)内将有利于磷的选择性氧化.

将式(8)~(10)代入式(14),则可以推导出磷在渣铁间的分配比为

$$\lg L_{\text{P}} = \lg \frac{(\text{P}_2\text{O}_5)}{[\text{P}]^2} = 51\,452/T + 1.01 \times (23N_{\text{CaO}} + 17N_{\text{MgO}} + 8N_{\text{FeO}}) - (16.8 + 79\,390/T)[\% \text{C}] / (100 - [\% \text{C}]) - 5\lg[14[\% \text{C}] / (300 - 17[\% \text{C}])] + (210.2/T + 0.1446)[\% \text{C}] - 43.51. \quad (15)$$

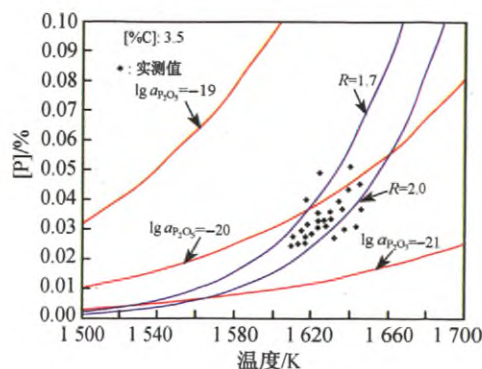


图5 半钢磷质量分数随温度变化关系

Fig. 5 Phosphorus content of the semi-steel changed with temperature

当炉渣成分一定时,可以由式(15)计算出 $\lg L_{\text{P}}$ 与温度和碳质量分数的关系,如图6所示.通过对首钢京唐公司300 t脱磷转炉120炉生产数据进行分析,可得磷在渣铁间的分配比与温度之间关系的计算值与实测值对比,如图7所示.可以看出,由式(15)得出的 L_{P} 的计算值与实测值较为一致.

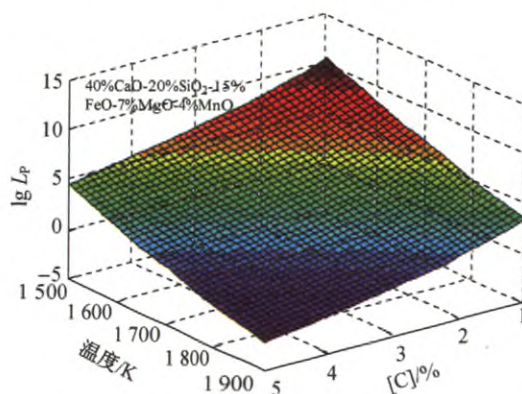


图6 磷的分配比与温度和碳质量分数关系

Fig. 6 Effects of temperature and carbon content on the phosphorus distribution ratio

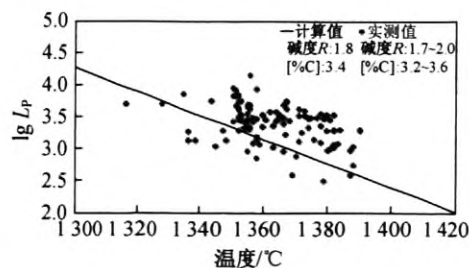
图7 温度对磷分配比 L_{P} 的影响

Fig. 7 Effect of temperature on the phosphorus distribution ratio

综上所述,在转炉铁水脱磷处理过程中,要达到脱磷保碳的目的,须将温度控制在 $1\ 300 \sim 1\ 350\ ^\circ\text{C}$, 并且采用具有合适碱度(1.7~2.5)的造渣工艺。

3 转炉预脱磷过程的动力学分析

由于脱磷反应发生在渣铁界面,因此,熔渣的形成速率对脱磷有重要影响。只有当具有一定碱度的熔渣形成后,渣铁间的脱磷反应才能快速进行,因此,选择熔点低、成渣快的造渣工艺(如采用活性石灰造渣,或者通过脱碳转炉返回渣的利用)是缩短脱磷时间的有效途径。对于铁水脱磷反应,反应的控制环节一般为渣铁界面两侧磷的传质,根据双膜理论,脱磷反应示意图如图8所示。

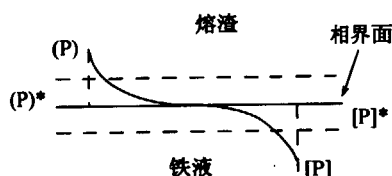


图8 渣铁界面脱磷反应示意图

Fig.8 Schematic of dephosphorization reaction on the interface between slag and melt

脱磷反应速率可以表示为^[6]

$$d[P]/dt = \frac{A}{W_m} \times k \times \{[P] - (P)/L_p\}, \quad (16)$$

$$\frac{1}{k} = \frac{1}{k_m \rho_s L_p} + \frac{1}{k_m \rho_m}, \quad (17)$$

式中, A 为渣铁反应界面面积, L_p 为渣铁界面磷的分配比(P_2O_5)/ $[P]$ 。由式(16)和(17)可以看出,影响脱磷速率的主要因素为磷在渣铁间的分配比 L_p , 磷在渣中的浓度(P)以及磷在渣中和铁液中的传质系数 k_m, k_s , 因此,提高 L_p, k_m 和 k_s 以及降低(P)均可提高脱磷速率。在转炉吹炼过程中,磷在铁液和渣中的传质系数 k_m, k_s 可以表示为^[6,9]

$$\lg k_m = 1.98 + 0.5 \lg[\varepsilon \times H^2/(L \times 100)] - 125\ 000/(R \times T \times 2.3), \quad (18)$$

$$k_s = \{k_{s0} \times (Q + 3Q_{CO})/[(W_m/\rho_m + W_s/\rho_s) \times (Q_{Ar}/(W_m/\rho_m))]\} \times 10^{-f_2}, \quad (19)$$

$$\varepsilon = 0.028\ 5 Q T W_s \lg(1 + H/148), \quad (20)$$

式中, Q 为气体(Ar, N_2 或 CO) 流量(NL/min), W_s 为熔池质量, H 为熔池高度, ε 为熔池搅拌强度。由式(18)和(19)可以看出,提高底吹强度可以同时提高磷在铁液和渣中的传质系数,从而提高脱磷速率。

此外,影响渣侧磷传质系数的因素还有渣的粘度,以及渣铁界面形成的 CO 对其的搅拌作用。对于氧气在火点处直接反应生成的气态 CO , 有相当一部分会直接逃逸出去;而以铁矿石或烧结矿形式直接投入渣层的氧化铁在渣铁界面反应生成的 CO 气体,对加强搅拌具有更大的效果。

图9和图10为在首钢京唐公司脱磷转炉生产过程中底吹搅拌强度对半钢磷质量分数的影响。由图9可以看出:底吹搅拌强度低时(底吹流量小于 $400\ Nm^3$),半钢磷的质量分数较高,且波动范围较大;随着底吹搅拌强度的增加($\sim 0.2\ Nm^3/(t \cdot min)$),底吹流量控制在 $400 \sim 550\ Nm^3$ 时,半钢磷的平均质量分数较低且波动范围较小;而当底吹流量继续增大时,半钢磷的平均质量分数无继续降低的趋势。由图10也可看出,若将底吹搅拌强度控制在 $0.2\ Nm^3/(t \cdot min)$ 以上,半钢硅的质量分数可控制在 0.03% 以下,则在前述温度和碱度条件下,可将半钢磷的质量分数稳定地控制在 0.03% 以下。

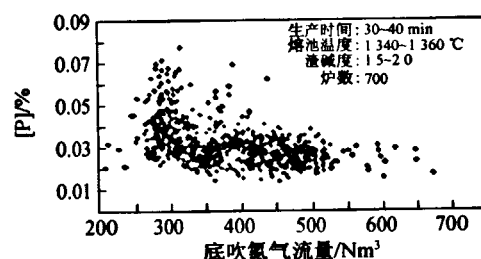


图9 底吹气体流量对半钢磷质量分数的影响

Fig.9 Effect of bottom-blowing rate on the phosphorus contents of the semi-steel

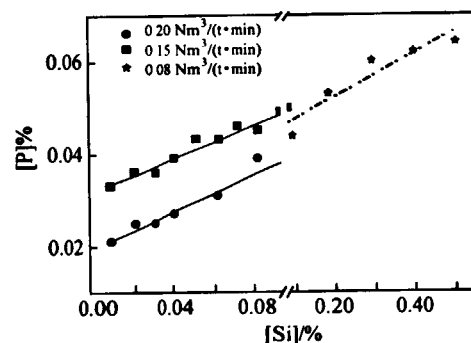


图10 底吹搅拌强度对半钢硅和半钢磷质量分数的影响
Fig.10 Effect of the agitating intensity of bottom-blowing on the silicon and phosphorus contents of the semi-steel

综上所述,选择成渣快、流动性好的造渣工艺,并结合高的底吹搅拌强度($\geq 0.2\ Nm^3/(t \cdot min)$)

是提高脱磷速率、加快生产节奏的有效途径。

4 结 论

通过对转炉铁水预处理脱磷过程中各元素选择性氧化的热力学与动力学计算,并结合首钢京唐公司300 t脱磷转炉的生产数据分析,可以得出如下结论:

(1) 在转炉脱磷预处理吹炼过程中,随着铁液中硅的质量分数降低至痕量($<0.03\%$),熔池氧位提高,这是获得较高脱磷率的首要条件;

(2) 将转炉铁水预处理温度控制在碳与磷选择性氧化转折温度以下($1\ 300\sim 1\ 350\ ^\circ\text{C}$),并采用具有合适碱度($1.7\sim 2.5$)的炉渣是实现脱磷保碳的关键;

(3) 选择成渣快、流动性好的造渣工艺,并结合高的底吹搅拌强度($\geq 0.2\ \text{Nm}^3/(\text{t}\cdot\text{min})$)是提高脱磷速率、加快生产节奏的有效途径。

致谢:本文的研究工作得到了首钢京唐联合有限责任公司领导和相关技术人员的大力支持和帮助,作者谨在此致以衷心的感谢。

参考文献:

- [1] TURKDOGAN E T. Fundamentals of steelmaking [M]. Cambridge, UK: Cambridge University Press, 1996.
- [2] CHIPMAN J. Thermodynamics of liquid Fe-C solutions [J]. Metallurgical Transactions, 1970, 1(8): 2163-2168.
- [3] TSUKIHASHI F, NAKAMURA M, ORIMOTO T, et al. Thermodynamics of phosphorus for the CaO-BaO-CaF₂-SiO₂ and CaO-Al₂O₃ systems [J]. The Iron and Steel of Institute of Japan (ISIJ), 1990, 76:1664-1671.
- [4] SUIITO H, INOUE R. Phosphorus distribution between MgO saturated CaO-Fe₂O-SiO₂-CaF₂-MnO slags and liquid iron [J]. Transactions of the Iron and Steel Institute of Japan, 1984, 24(1): 40-46.
- [5] SUIITO H, INOUE R. Thermodynamic assessment of hot metal and steel dephosphorization with MnO-containing BOF slags [J]. ISIJ International, 1995, 35(3): 258-265.
- [6] KITAMURA S, SHIBATA H, MARUOKA N. Kinetics model of hot metal dephosphorization by liquid and solid coexisting slags [J]. Steel Research International, 2008, 79(8): 586-590.
- [7] KITAMURA S, SHIBATA H, SHIMAUCHI K, et al. Importance of dicalcium silicate for hot metal dephosphorization reaction [J]. La Revue de Metallurgie (CIT), 2008(5): 263-271.
- [8] ITO K, TERASAWA M. Utilization of multiphase fluxes for the dephosphorization of hot metal [J]. Steel Research International, 2009, 80(10): 733-736.
- [9] KITAMURA S, KITAMURA T, SHIBATA K. Effect of stirring energy, temperature and flux composition on hot metal dephosphorization kinetics [J]. ISIJ International, 1991, 31(11): 1322-1328.

(编辑:刘志强)