

转炉双联工艺生产汽车板脱磷调研

赵长亮 袁天祥 高宠光 罗磊

(首钢京唐钢铁联合有限责任公司, 河北 唐山 063200)

摘要 通过对首钢京唐公司转炉双联工艺汽车板生产过程中磷含量的控制研究,从热力学上分析了双联转炉炼钢过程中温度控制与钢中磷含量的关系,以及炼钢终点渣钢间磷分配比较低的原因,同时给出了转炉炉渣成分的调节方向。研究表明,在现有工艺条件下生产汽车板,脱碳炉 TSC 温度应控制在小于 1623℃,脱碳转炉终点温度在 1675~1685℃范围;转炉炉渣液相率是导致整个双联转炉磷分配比偏低的主要原因,脱碳转炉炉渣中 MgO 含量偏高,导致终渣熔点较高,是脱碳转炉磷分配比实际值与理论值差距较大的主要原因。

关键词 转炉双联工艺 温度控制 磷分配比 转炉炉渣

分类号 TF704.4

Research on the Dephosphorization of Auto Sheet by Duplex Dephosphorization Processing

Zhao Changliang, Yuan Tianxiang, Gao Chongguang, Luo Lei

(Shougang Jingtang Iron and Steel United Co. Ltd. Tangshan 063200, Hebei, China)

Abstract A investigation was carried on control phosphorus content in auto sheet of Shougang Jingtang company. The reason that low phosphorus distribution between the steel and slag, and the relationship of converter steelmaking process temperature control and its corresponding phosphorus was analyzed by thermodynamics. while, the direction of adjusting converter slag composition. The research results show that under the conditions of existing technology, temperature of TSC should be controlled in less than 1623℃, the temperature of converter end point to control the range 1675~1685℃. The liquid rate of converter slag is the main causes of low phosphorus distribution. MgO content in slag on the high side lead to high melting point of the ending slag, which is the main reason for the gap between the practical capacity and theoretical value.

Key words duplex processing temperature control phosphorous partition ratio slag of converter

1 前言

磷对于绝大多数钢种来说是有害元素,磷偏聚在晶界上会降低钢的低温韧性和引起回火脆性,磷还降低钢的力学性能、可焊性、抗裂纹性、不锈钢的抗腐蚀性^[1]。目前,由于世界各国国防、交通、石油和汽车等行业的发展和技术的进步,对钢铁材料的使用性能要求越来越苛刻,对钢中磷含量提出更高要求。一些低温用钢、海洋用钢、抗氢致裂纹钢用作长期野外作业的重轨,天然气、石油输送管道以及石油精炼设备等要求 $w(P)$ 小于 0.01% 或 0.005%。转炉双联冶炼技术是提高产品质量、扩大品种、降低成本、减少喷溅和提高炼钢生产能力的重要手段之一^[2]。

本文根据首钢京唐公司汽车板生产数据,通过统计钢中磷含量和磷在渣钢间分配比,研究它们与温度、炉渣组成的关系,确定了转炉双联工艺温度控制范围,以及改善炉渣脱磷的调节方向。

2 汽车板的冶炼工艺特点

2.1 生产工艺

首钢京唐公司有 5 座 300t 转炉，均采用顶底复合吹炼技术，其中包括 2 座脱磷转炉和 3 座脱碳转炉，氧枪喷头均为六孔拉瓦尔型，脱磷炉氧枪供氧强度 1.1~2.0Nm³/min t、脱碳炉 3.2~3.6Nm³/min t。脱磷转炉底部供气元件有 16 个，脱碳转炉 8 个，供气强度范围为 0.010~0.15Nm³/(t min)。依照现有的转炉生产设备，首钢京唐公司汽车板生产工艺流程为：KR 脱硫处理→脱磷转炉→脱碳转炉→RH 精炼处理→板坯浇注→钢坯精整→板坯入库。转炉终点磷含量控制目标分别为脱磷炉≤0.035%和脱碳炉≤0.010%。

2.2 冶炼过程

统计 70 炉京唐公司生产的汽车板转炉生产数据，转炉过程钢中元素平均含量和温度见表 1，转炉终点渣平均成分见表 2。

表 1 转炉冶炼过程平均成分和温度

Table.1 The average composition and temperature of converter process.

	C/%	Si/%	Mn/%	P/%	S/%	a ₀ ×10 ⁻⁴ /%	温度/°C
铁水	4.334	0.211	0.154	0.105	0.0006	—	1357
半钢	3.273	0.0172	0.0258	0.031	0.005	—	1322
拉碳前	0.487	—	—	0.0186	0.008	—	1622
脱碳终点	0.036	—	—	0.0084	0.007	641.6	1684

表 2 转炉炉渣成分

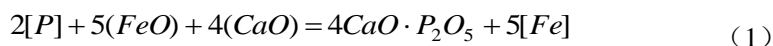
Table.2 The slag of converter.

	CaO/%	SiO ₂ /%	MgO/%	MnO/%	FeO/%	Al ₂ O ₃ /%	P ₂ O ₅ /%
脱磷转炉	42.73	19.95	10.46	8.38	14.57	3.90	6.65
脱碳转炉	41.70	14.02	13.45	0.98	25.62	3.20	1.02

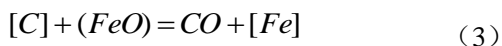
3 转炉脱磷的热力学分析

3.1 温度对转炉双联脱磷的影响

转炉炼钢过程主要目的包括钢中碳和磷的氧化脱除，以及终点温度的控制，不同钢种需要控制三者的最终目标却不一样。钢中碳和磷含量是氧化脱磷和氧化脱碳竞争氧化反应的结果，整理脱磷及脱碳反应式，存在如下反应关系：

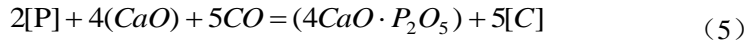


$$\Delta G_p^\theta = -767162.85 + 288.35T \quad (2)$$



$$\Delta G_c^\theta = 98799 - 90.76T \quad (4)$$

由式 (1) ~ (4) 得反应式 (5)：



$$\Delta G = 1262257.85 - 742.15T + 2.303RT \left(\lg \frac{P_{CO}^5 \cdot w_{[P]}^2 \cdot w_{(CaO)}^4}{w_{[C]}^5 \cdot w_{(P_2O_5)}} \right) [3] \quad (6)$$

式(6)中, P_{CO} 为转炉气氛中 CO 的分压, $w_{[P]}$ 表示钢中磷的质量分数, $w_{(CaO)}$ 表示渣中自由 CaO 的质量分数。

根据文献报道^[4], BOF 接近终点 CO 的分压 P_{CO} 在 $(0.81 \sim 1.01) \times 10^5 Pa$ 之间。对脱磷转炉终点, 半钢中碳含量平均为 3.327%, 半钢表面碳与氧激烈反应, 反应产物基本为 CO, 转炉气氛 CO 分压可取 1, 脱碳转炉拉碳前取 TSC 样时碳含量在 0.5% 左右, 烟道烟气中 CO 含量为 70% 左右, 取 CO 分压 0.8。

由等式 (6) 算得在半钢 C=3.27%、P=0.031%, 半钢中碳磷优先氧化温度为 1428.1℃, 与廖鹏等人算得结果相一致(1400~1440℃)^[5]。由图 1 中数据, 半钢终点磷含量随炉后温度上升略微增加, 但整体数据较为离散, 这可能与半钢温度较低, 转炉内化渣程度不同所致, 而炉渣的液相程度直接决定了转炉内脱除的磷的固定效果。

由等式 (6) 算得终点拉碳前钢水成分 C=0.5%、P=0.018% 时, 钢中碳磷优先氧化温度为 1623.4℃。区铁等人估算得 C=0.5%、P=0.005% 时转化温度为 1620℃ 左右^[6]。由拉碳前所测 TSC 温度、TSC 钢中磷含量及转炉终点磷含量关系如图 2 可得, 当拉碳前钢水温度控制在 1623℃ 以下时, 转炉终点钢中磷含量基本上在小于 0.01% 范围内。同时, 由图 2 左侧半钢磷含量与终点磷含量关系, 有效控制半钢中磷含量则更容易将转炉终点磷含量控制到小于 0.01% 目标要求。

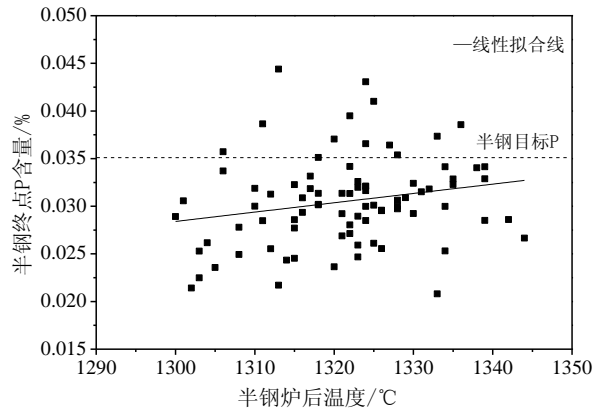


图 1 转炉半钢温度与半钢 P 含量关系

Fig.1 The relationship of semi-steel temperature and phosphorus content.

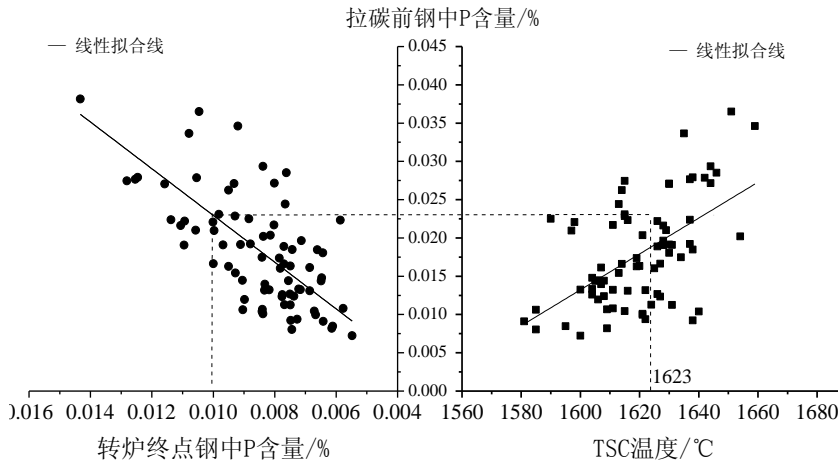


图2 TSC 温度、TSC 钢中 P 含量与转炉终点钢中 P 含量的关系

Fig.2 The relationship between TSC temperature, phosphorus content and phosphorus content at the end of converter.

由图 3 中转炉终点 P 含量与终点温度关系看出,转炉终点钢中磷含量有随终点温度升高而增加的趋势,所以,在现有的工艺水平条件下,转炉终点温度按汽车板出钢温度下限控制(1675~1685℃),才能达到有效控制钢中磷含量小于 0.01%的目标要求。

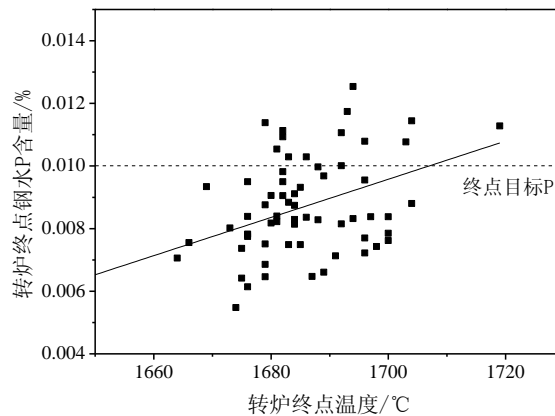


图3 转炉终点温度与终点 P 含量的关系

Fig.3 The relationship of steel temperature and phosphorus content at the end of converter.

3.2 转炉炉渣对脱磷的影响

依照 Suito 和 Inoue^[7]试验结果得到修正的 Balajiva 脱磷等式 (7), 受等式温度范围限制, 代入表 2 中本次试验脱碳炉各炉次转炉终点炉渣成分, 计算结果与 Suito 和 Inoue 试验结果对比如图 4 所示。

$$\log(\%P_2O_5) / \{ [\%P]^2 \cdot (\%Fe_tO)^5 \} = 0.145 [(\%CaO) + 0.3(\%MgO) - 0.5(\%P_2O_5) + 0.3(\%MnO) + 1.2(\%CaF) - 0.2(\%Al_2O_3)] + 22810/T - 20.51 \quad (7)$$

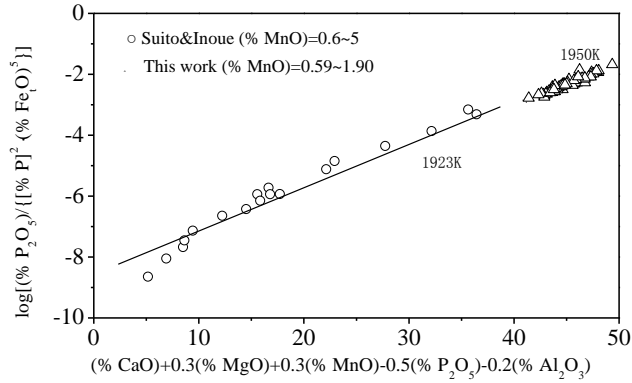


图4 Suito 试验结果与本次试验结果比较

Fig.4 The comparison between Suito and this work.

由图4可以看出，可能是本次试验转炉终点温度较 Suito 实验温度偏高，所得结果较 Suito 和 Inoue 实验结果略微偏小，但本次试验结果趋势基本符合 Suito 和 Inoue 所修正的 Balajiva 脱磷等式 (7)，由此说明由等式 (7) 所算得的转炉终点渣钢平衡时的磷分配比可以作为此次试验的参考。根据式 (7) 求得的转炉终点渣钢磷分配比值与实际值作比较，得到图 5。

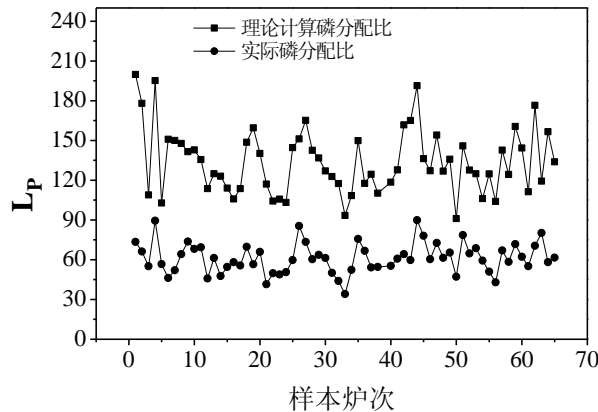


图5 转炉终点渣钢 LP 理论值与实际值比较

Fig.5 The comparison of L_p in the end of converter between the practical value and theoretical.

图5可看出，本次试验各炉次终点渣钢磷分配比实际值与理论值还有一定差距，但转炉炉渣磷分配比理论值和实际值上升和下降的趋势是一致的。因为实际生产中受反应时间、化渣情况及脱磷动力学条件等因素的影响，实际生产中渣钢很难达到平衡。这也说明实际生产还有进一步提升的空间。

图6为脱磷炉和脱碳炉终渣成分分布，由图6可以看出，转炉炉渣熔点均不在相对应相图的液相区，这说明炉渣的液相率是受到相应炼钢温度限制的，其中脱磷炉炉渣分布较为分散，炉渣熔点变化较大，这也是脱磷炉炉渣磷分配比波动较大的原因，如图7所示。

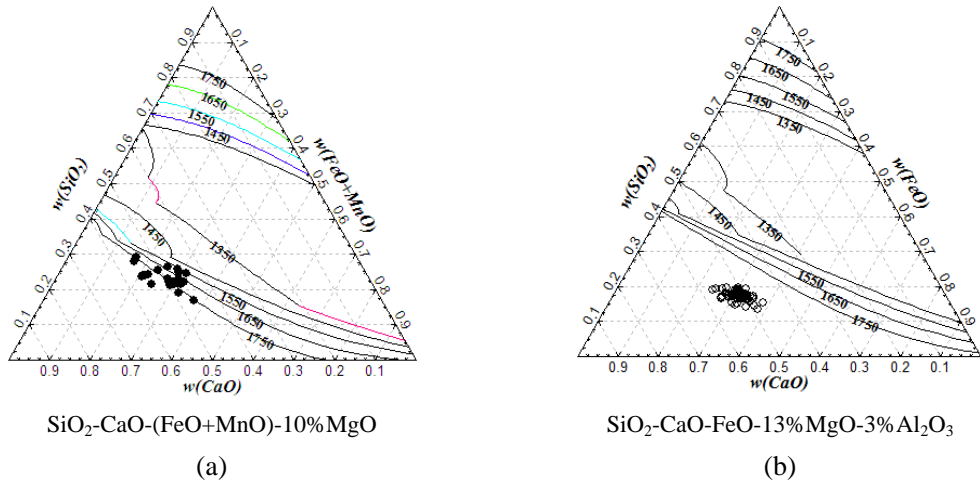


图 6 转炉渣在 SiO₂-CaO-(FeO+MnO)-MgO-Al₂O₃ 渣系相图的分布 (a) 脱磷转炉炉渣, (b) 脱碳转炉炉渣
 Fig.6 Distribution of liquid region in slag of SiO₂-CaO-(FeO+MnO)-MgO-Al₂O₃, (a) the slag of De-P; (b) the slag of De-C.

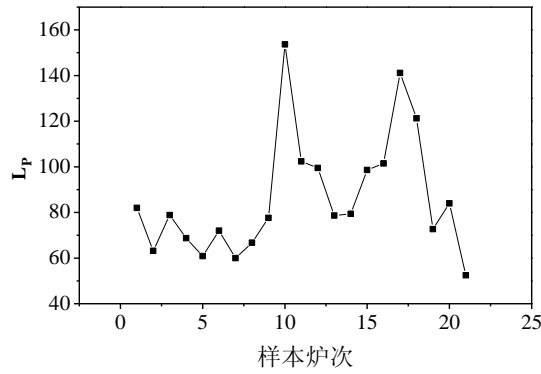
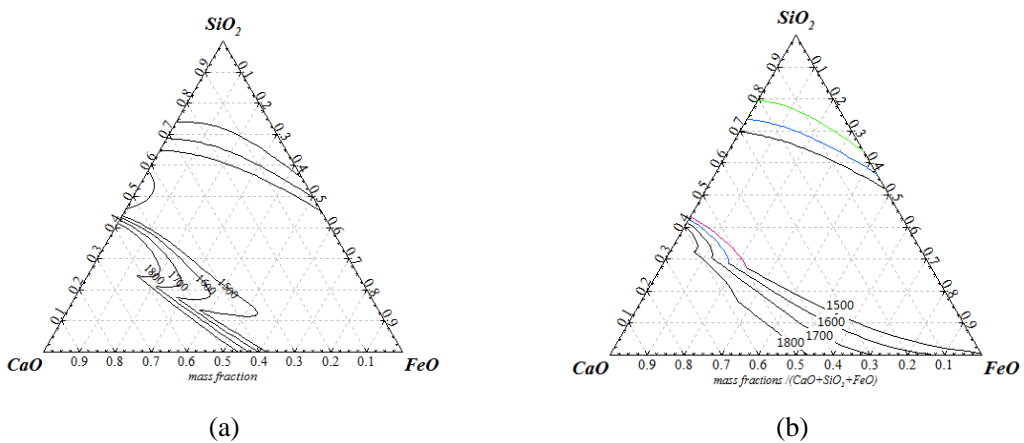


图 7 半钢渣钢 LP 实际值
 Fig.7 The practical value of L_p in semi-steel.

3.3 转炉渣调节

分析图 6 和表 2 中转炉炉渣成分, 受炉渣液相率的影响, 脱磷转炉磷分配比不稳定, 脱碳转炉钢渣磷分配比也很难达到平衡。对于脱磷转炉, 主要受渣碱度和渣中 FeO 含量影响, 在现有工艺条件下应适当降低炉渣碱度并稳定渣中 FeO 含量在 14~15%。利用 Factsage 软件得出在炉渣中 MgO 含量分别为 0、6%、8%、10% 时的 SiO₂-CaO-FeO 三元相图如图 8。



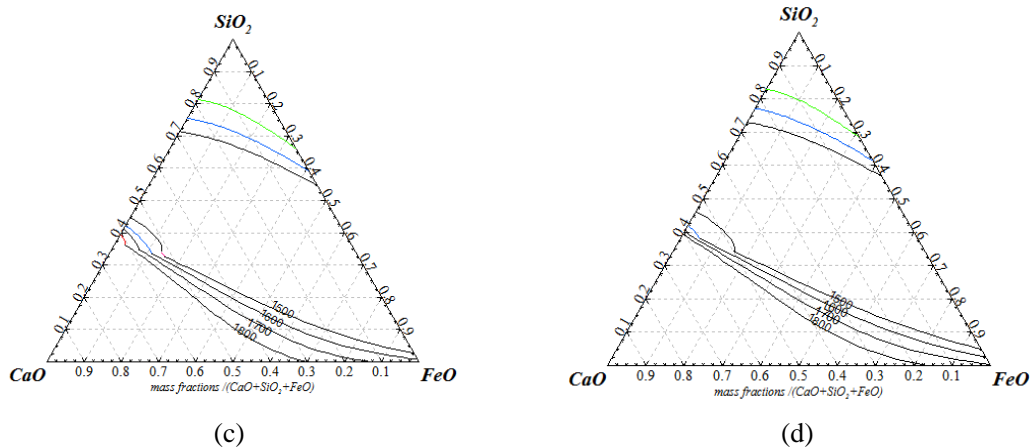


图 8 CaO-SiO₂-MgO-FeO 四元渣系液相区 (a)MgO=0; (b)MgO=6%; (c)MgO=8%; (d)MgO=10%
 Fig.8 The liquid region in slag of SiO₂-CaO-FeO-MgO.(a)MgO=0; (b)MgO=6%; (c)MgO=8%; (d)MgO=10%.

根据炉渣中 MgO 含量分别为 0、6%、8%、10% 的 SiO₂-CaO-FeO 三元相图液相区变化趋势可以看出，随着渣中 MgO 含量的增加，SiO₂-CaO-FeO 三元相图中液相区有减少的趋势，由此，在尽量保护转炉炉衬的前提下应减少转炉渣中 MgO 的含量。同时，由整个渣的成分组成在二元相图中的分布，终点渣的成分分布并不在相图的液相区，所以这种组成的合成渣比较难以形成液态渣。除了适当提高渣的碱度和降低转炉终点温度等因素外，化好渣是进一步提高转炉终渣脱磷能力的一大关键，根据图 6 和图 8，脱碳炉终渣中 MgO 的含量偏高，这样不仅稀释了其他成分的脱磷能力，而且不利于降低渣的熔点，降低了脱磷的动力学条件。为此，应该控制渣中 MgO 含量在 8% 左右较为合适。另外，为化好渣，可适当加入熔渣剂提高渣中 Al₂O₃ 的含量^[8-9]，必要时可加入适当的萤石帮助化渣。

4 结论

(1) 脱磷炉炉后温度与半钢磷含量关系不明显，可能是炉渣液相率不仅受温度影响，更受炉渣成分影响的结果；脱碳炉应控制拉碳前温度小于 1623℃，终点温度控制在出钢温度下限才能更好的将终点钢中磷含量控制在小于 0.01% 范围。

(2) 脱磷炉终点钢渣磷分配比波动很大，与转炉渣液相率不同有极大关系；脱碳转炉终点炉渣实际磷分配比 LP 平均为 61.6，而由 Suito 修正的 Balajiva 计算公式得出的理论值平均为 133.8，炉渣与钢液磷还没有达到平衡，说明转炉炉渣脱磷还有很大的提升空间。

(3) 为增加转炉渣液相率，脱磷炉炉渣应适当降低炉渣碱度并稳定渣中氧化铁含量；脱碳炉实际生产中转炉炉渣 MgO 含量偏高，使得炉渣熔点过高，这样不利于化渣，从而降低了炉渣的脱磷能力，应将终渣中 MgO 含量控制在 8% 左右。

参考文献

- [1] 汪大洲. 钢铁生产中的脱磷[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1986, 256-278.
- [2] 潘秀兰, 王艳红, 梁慧智, 等. 转炉双联法炼钢工艺的新进展[J]. 鞍钢技术, 2007, 347: 9.
- [3] 李建新, 郝旭东, 仇圣桃, 等. 复吹转炉多功能法脱磷工艺[J]. 北京科技大学学报, 2009,31(8): 970~973.
- [4] Higuchi Y, Ikenaga H, Shiota Y. Effects of [C], [O] and Pressure on RH Vacuum Decarburization[J]. Tetsu-to-Hagan é 1998, 84(10):709.
- [5] 廖鹏, 侯泽旺, 秦哲, 等. 复吹转炉双渣吹炼脱磷试验[J], 钢铁, 2013, 48, (1): 28-36.
- [6] 区铁, 朱万军, 王国平, 等. 转炉脱磷及熔池氧化特性[J]. 北京科技大学学报, 2011, 33(增刊 1): 68~72.
- [7] Suito H, Inoue R. Thermodynamic Assessment of Hot metal and Steel Dephosphorization with MnO-containing BOF Slags. ISIJ International[J], 1995, 35(3): 258-265.
- [8] 孟劲松, 姜茂发, 朱英雄. 复吹转炉应用无氟造渣剂—铁矾土的生产实践[J]. 炼钢, 2005, 22(2):1-4.
- [9] 杨治争, 曹同友, 区铁, 等. 复吹转炉炉渣无氟助熔剂的特性与应用[J]. 武汉工程职业技术学院学报 2011, 23(3): 18-22.