

## 高级别管线钢超低磷控制研究

李大全 包燕平 刘建华 吴华杰 艾新港 安航

(北京科技大学冶金与生态工程学院,北京 100083)

**摘要** 对高级别管线钢超低磷生产工艺进行热力学计算,研究了转炉脱磷并控制增硫和 LF 脱硫并控制回磷的条件。当 100 t 转炉终点氧为 0.055% 时,在炉渣碱度大于 4.5、(FeO) ≤ 20%,渣中的硫、磷分别 ≤ 0.036 5%、1.18% 情况下可控制转炉终点钢中硫磷 ≤ 0.004%。得到 0.004% 和 0.006% 钢中磷的精炼工艺条件为:精炼渣碱度 5.5~6、(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 分别小于 18.8% 和 21.0%、(FeO) 分别大于 1.72% 和 1.28%、(P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) ≤ 0.012%。

**关键词** 超低磷 高级别管线钢 磷容量 控制

## A Study on Controlling Super-Low Phosphorus in High Grade Pipeline Steel

Li Taiquan, Bao Yanping, Liu Jianhua, Wu Huajie, Ai Xingang and An Hang

(School of Metallurgical and Ecological Engineering, University of Science and Technology, Beijing 100083)

**Abstract** Production process to get super-low phosphorus content in high grade pipeline steel has been calculated by thermodynamics to study the conditions for LD dephosphorization and controlling resulfurization and the conditions for LF desulfurization and controlling rephosphorization. As 100 t LD end [O] is 0.055%, the converter end [S] and [P] will be less than 0.004% in the conditions of slag basicity being more than 4.5, (FeO) less than 20%, sulfur and phosphorus content in slag being respectively less than 0.036 5% and 1.18%. During ladle furnace refining, 0.004% or 0.006% phosphorus content in steel are got in conditions of refining slag basicity 5.5~6, (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) respectively less than 18.8% and 21.0%, (FeO) respectively more than 1.72% and 1.28%, and (P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) less than 0.012%.

**Material Index** Super-Low Phosphorus, High-Grade Pipeline Steel, Phosphorus Capacity, Control

### 1 转炉脱磷和增硫控制优化

Fineham 和 Richardson<sup>[1]</sup> 定义了气渣间的硫容量 ( $C_s$ )。为了计算方便,根据渣钢的平衡定义了另一种硫容量  $C_s'$ <sup>[2]</sup>,如式(1)所示:

$$C_s' = (S) \frac{a_o}{a_s} \quad (1)$$

式中: $a_s$ 、 $a_o$ - 分别是钢渣平衡时钢液中 S 和 O 的活度。 $C_s'$  与  $C_s$  的关系如式(2)<sup>[2]</sup>:

$$\lg C_s' = \lg C_s - \frac{935}{T} + 1.375 \quad (2)$$

硫容量与熔渣光学碱度的关系式为<sup>[3]</sup>:

当  $A < 0.8$  时,

$$\lg C_s = -13.913 + 42.84A - 23.82A^2 - \frac{11\ 710}{T} - 0.022\ 23(\text{SiO}_2) - 0.022\ 75(\text{Al}_2\text{O}_3) \quad (3)$$

式中: $A$ - 熔渣的光学碱度,通过式(1)、(2)、(3)就可以对转炉脱硫进行热力学计算。

根据渣-钢间平衡定义了磷容量  $C_p$ :

$$C_p = \frac{(P)}{a_{[P]} a_{[O]}^{5/2}} \quad (4)$$

$A$ 、 $T$  与  $\log C_p$  之间的关系式为<sup>[4]</sup>:

$$\log C_p = 21.55A + \frac{32\ 912}{T} - 27.90 \quad (5)$$

取钢厂 100 t 转炉冶炼高级别管线钢转炉渣作为参照,渣中 S、P 含量分别为 0.036% 和 0.9%, (MgO)、(MnO) 分别为 9% 和 1.3%。

热力学计算结果如图 1 所示。由图 1(a) 可知,使  $[S] < 0.006\%$ , 炉渣碱度 ( $R$ ) 应  $\geq 3$ ;  $[S] < 0.004\%$ ,  $R$  须  $\geq 4$ ; 当  $R = 4$ ,  $[O] = 0.05\%$ , 只有  $(\text{FeO}) \leq 16\%$ , 钢中硫  $\leq 0.004\%$ 。当  $R = 4.5$ ,  $[O]$  分别为 0.06%、0.055% 和 0.05% 时,使  $[S] \leq 0.004\%$ ,  $(\text{FeO})$  分别  $\leq 16\%$ 、20% 和 23%。

由图 1(b) 可知,使  $[P] \leq 0.006\%$ ,  $R \geq 3$ ; 当  $R = 3.5$ ,  $[O]$  分别为 0.065% 和 0.06%; 使  $[P] \leq 0.004\%$ ,  $(\text{FeO})$  分别  $\leq 16\%$  和 15%; 当  $R = 4$ ,  $[O]$  分别为 0.065%、0.06%、0.055% 和 0.05%; 使  $[P] \leq 0.004\%$ ,  $(\text{FeO})$  分别  $\leq 20.8\%$ 、19.1%、17.2% 和 15.2%。当  $R = 4.5$ ,  $[O]$  分别为 0.065%、0.06%、

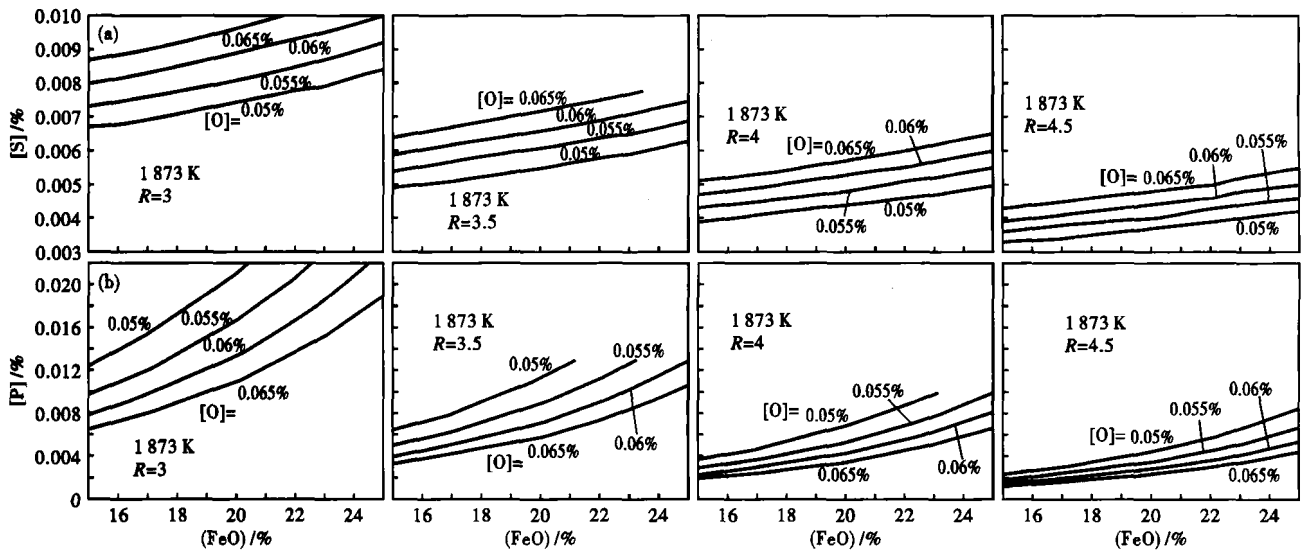


图 1 转炉终点 (FeO) 和 [O] 对钢中硫 (a) 和磷 (b) 的影响  
Fig. 1 Influence of LD end (FeO) and [O] on [S] (a) and [P] (b) in steel

0.055% 和 0.05%, 使 [P] ≤ 0.004%, (FeO) 分别 ≤ 24.2%、23.7%、21.0% 和 19.1%。

在钢厂平均终点 [C] 0.05%, [O] 0.055%, 使终点 [P]、[S] 均 ≤ 0.004%, R = 4.5, (FeO) 为 20% 的条件下进行计算, 得出图 2。从图 2 可见, 终点 [P]、[S] 均 ≤ 0.004%, (S)、(P) 分别 ≤ 0.0365%、1.18%。

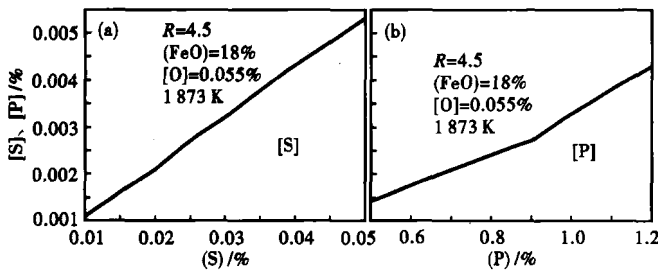
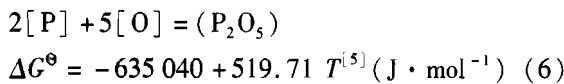


图 2 (a) (S) 对 [S] 的影响; (b) (P) 对 [P] 的影响  
Fig. 2 Influence of (S) on [S] (a) and influence of (P) on [P] (b)

## 2 LF 精炼防回磷

高碱度渣氧化脱磷, 把 (P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) 作为炉渣的一个组分看待, 则脱磷的可逆反应式为:



$$[P]^2 = \frac{\gamma_{P_2O_5} \cdot X_{P_2O_5}}{K \cdot f_{[P]}^2 \cdot a_{[O]}^5} \text{ (7)}$$

式中: K- 平衡常数, lgγ<sub>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub></sub> 与精炼渣成分和温度关系式为<sup>[6]</sup>:

$$\lg \gamma_{P_2O_5} = -1.12 \times (22X_{CaO} + 15X_{MgO} + 13X_{MnO} + 12X_{FeO} - 2X_{SiO_2}) - \frac{44\,600}{t} + 23.80 \text{ (8)}$$

L<sub>0</sub> 为氧在钢渣间的平衡分配系数, 只与温度有关<sup>[7]</sup>, 则有:

$$a_{[O]} = L_0 \times a_{FeO} = a_{FeO} \cdot \exp(6\,320/T + 2.734) \text{ (9)}$$

$$a_{FeO} = \gamma_{FeO} \cdot X_{FeO} \text{ (10)}$$

根据 Carlo 在 1873 K 对精炼渣的研究<sup>[8]</sup>:

$$\lg \gamma_{FeO} = \frac{0.676(MgO) + 0.267(Al_2O_3) - 19.07}{(SiO_2)} + 0.0214(CaO) - 0.047 \text{ (11)}$$

以钢厂冶炼管线钢 100 t LF 精炼渣 (P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) = 0.018%, (MgO) = 8.17% 进行热力学计算得出图 3。

使 [P] 最低最佳碱度均为 5.5~6; 当碱度越高, [S] 越低, 但此计算钢中氧为 0.0005%, 所得到的钢中硫都不大于 0.001% (图 3a)。

[S]、[P] 随 (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 升高而升高 (图 3b)。当碱度 R = 5.5~6, (FeO) = 1.46%, (MnO) = 0.9%, 使 [P] ≤ 0.004% 和 0.006%, 需使 (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 分别 ≤ 18.8% 和 21%。

炉渣氧化能力越强, [P] 越低, [S] 稍微增高 (图 3c)。当 (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) = 20%, 控制 [P] ≤ 0.004% 和 0.006%, 则 (FeO) 分别 ≥ 1.72% 和 1.28%; 当 (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) = 25%, 控制 [P] ≤ 0.006%, (FeO) = 2.42%。

(P) 越高 [P] 越高 (图 3d)。当 R = 5.5、

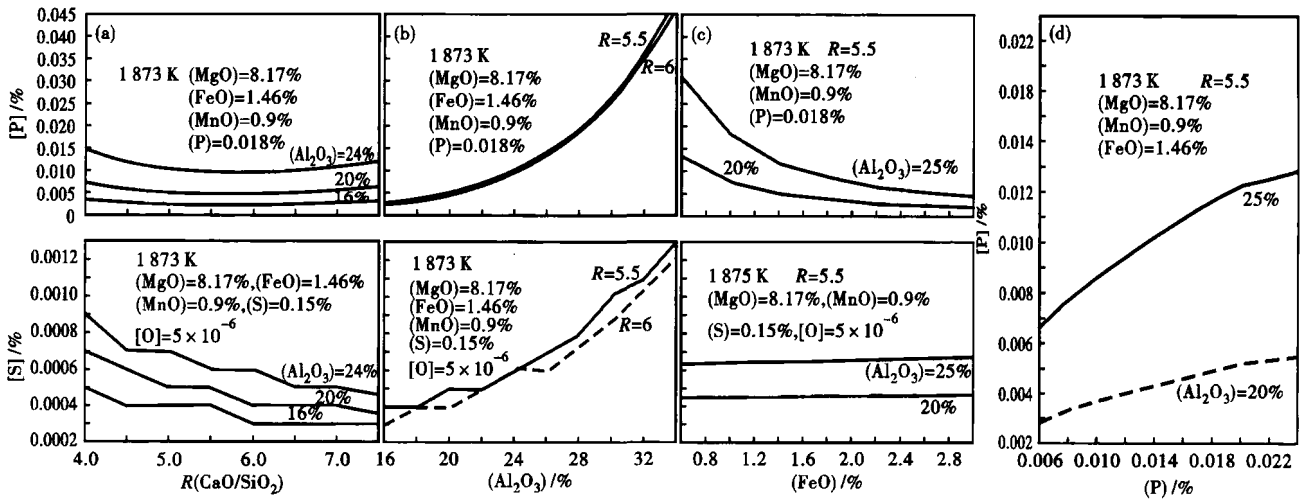


图 3 1873 K 时精炼渣碱度(a)、(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) (b) 和 (FeO) (c) 对钢中磷和硫的影响; (d) 精炼渣中磷对钢中磷的影响

Fig. 3 Effect of refining slag basicity (a), (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) (b) and (FeO) (c) on [P] and [S]; and effect of refining (P) on [P] (d) at 1873 K

(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) = 20%、(FeO) = 1.46%、(MnO) = 0.9%、  
只有 (P) = 0.012%、[P] = 0.004%。

### 3 不同高级别管线钢生产工艺分析

生产 100 t 管线钢的两个工艺 (LF-VD 和 RH-LF) 都是入转炉铁水硫为 0.002% (图 4), 但转炉增硫较多, 再通过精炼脱硫 (表 1)。转炉脱磷效果较好, 精炼回磷严重, 精炼渣的成分如表 1 所示。这两个工艺可以生产钢中硫、磷分别 ≤ 0.002% 和 0.01% 的管线钢。如在转炉进行脱磷与控增硫优化, 使转炉的钢水硫磷同时低于 0.006% 甚至

0.004%, 则后道工序硫磷控制会更容易。

### 4 结论

(1) 转炉终点氧为 0.055%, 要控制转炉终点钢中硫、磷均 ≤ 0.004%, 炉渣碱度 ≥ 4.5、(FeO) ≤ 20%, 渣中的硫、磷分别 ≤ 0.0365%、1.18%。

(2) 得到 0.004% 和 0.006% 钢中磷的精炼工艺条件为: R 5.5 ~ 6、(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 分别 ≤ 18.8% 和 21%、(FeO) 分别 ≥ 1.72% 和 1.28%、(P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) ≤ 0.012%。

### 参考文献

- 1 Nzotta M M, Siehen D, Seetharaman S. A Study of the Sulfide Capacities of Iron-oxide Containing Slags. Metall Trans B, 1999, 30B:909
- 2 黄希祜. 钢铁冶金原理 (第 3 版). 北京: 冶金工业出版社, 2002
- 3 Young R W, Duffy J A, Hassall G J, et al. Use of Optical Basicity Concept for Determining Phosphorus and Sulphur Slag-Metal Partitions. Ironmaking and Steelmaking, 1992, 119(3):201
- 4 Bergman A, Gustafsson A. On the Relation Between Optical Basicity and Phosphorus Capacity of Complex Slags. Steel Research, 1988, 59(7):281
- 5 魏寿昆. 冶金过程热力学. 上海: 上海科学技术出版, 1980
- 6 Turkdogan E T, Pearson J. Activities of Constituents of Iron and Steel-making Slags Part III -Phosphorus Pentoxide. JISI, 1953, 175:398
- 7 梁连科, 车荫昌. 冶金热力学与动力学. 沈阳: 东北工学院出版社, 1990
- 8 Carlo Mapelli, Paolo Noll. Formation Mechanism of Non-metallic Inclusions in Different Stainless Steel Grades. ISIJ International, 2003, 43(8):1191

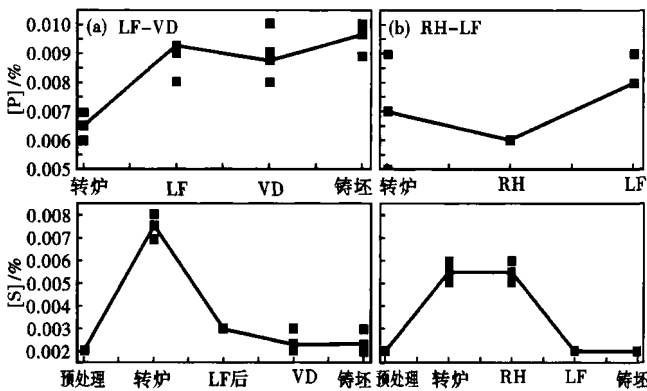


图 4 LF-VD 工艺 (a) 和 RH-LF 工艺 (b) 钢中硫、磷的变化  
Fig. 4 Change of [P] and [S] in LF-VD process (a) and in RH-LF process (b)

表 1 LF-VD 工艺 LF 精炼渣成分 / %

Table 1 Ingredient of LF refining slag in LF-VD process / %

工序	(S)	FeO	MnO	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	CaO	MgO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
LF 始	0.030	2.11	9.8	0.019	30.73	12.11	9.64	35.21
LF 终	0.114	1.18	0.82	0.018	44.32	8.17	7.18	37.45

李大全 (1970-), 男, 博士研究生, 1995 年华东冶金学院毕业, 纯净钢生产工艺和夹杂物粒子诱导相变研究。

收稿日期: 2009-01-09