

铁水中初始硅含量对铁水预处理中同时脱除硅、锰、磷、硫的影响

李 闯 郭汉杰

(北京科技大学冶金与生态工程学院,北京 100083)

摘 要 采用 90 t 钢包炉研究了铁水中初始硅含量 (0.01% ~ 0.61% Si) 对铁水 (% : 3.34 ~ 3.90C, 0.01 ~ 0.15Mn, 0.014 ~ 0.082P, 0.019 ~ 0.051S) 预处理同时脱除硅、锰、磷、硫的影响。结果表明,铁水初始硅含量高,碳硅氧化的临界温度高,减少了碳的氧化,甚至增加了碳含量;初始硅含量低时,碳硅氧化的临界温度低, [Si]、[C] 同时被氧化。铁水初始硅含量高可以提高脱锰和脱硅量,但抑制脱磷和脱硫,导致回硫。

关键词 初始硅含量 铁水预处理 脱除硅、锰、磷、硫

Effect of Initial Silicon Content in Metal on Simultaneous Removal of Silicon, Manganese, Phosphorus and Sulphur during Metal Pretreatment Process

Li Chuang and Guo Hanjie

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

Abstract The effect of initial silicon content (0.01% ~ 0.61% Si) in metal (% : 3.34 ~ 3.90C, 0.01 ~ 0.15Mn, 0.014 ~ 0.082P, 0.019 ~ 0.051S) on simultaneous removal of silicon, manganese, phosphorus and sulphur during metal pretreatment process has been studied by using a 90 t ladle furnace. Results show that with higher initial silicon content the critical temperature of oxidation of carbon and silicon is higher, led to decrease of the oxidation of carbon even increase of the carbon content in metal; and with lower initial silicon content the critical temperature of oxidation of carbon and silicon is lower, and the [Si] and [C] are oxidized simultaneously; and with higher initial silicon content the amount of removal of silicon and manganese increases, but dephosphorization and desulphurization are suppressed led to resulphurization.

Material Index Initial Silicon Content, Metal Pretreatment, Removal of Silicon, Manganese, phosphorus and Sulphur

随着国民经济和钢铁工业的快速发展,超低锰钢种和铸造用高纯生铁都得到了广泛的应用,对铁水中硅、锰、磷、硫的含量提出了更高的要求。铁水预处理中硅、锰、磷、硫同时脱除的实验研究和工业应用都很少,关于这方面的研究尚未见报道。铁水中 [Mn] 与 [Fe] 的氧化性相近,容易发生回锰^[1,2]。文献[3]在实验室实验的基础上得到了铁水脱锰的规律,但没有应用于工业生产。本文采用 90 t 钢包炉对铁水同时脱除硅、锰、磷、硫预处理在工业生产中的应用进行了研究。

1 研究方法及试验方案

1.1 研究方法

试验采用 90 t 钢包炉,不同铁水初始硅含量进行铁水同时脱硅、锰、磷、硫预处理,试验时每炉实际装铁水 68 ~ 83 t。预处理开始前和结束后用专用样勺取 5 kg 铁水,作初始和终点铁水成分分析。

试验开始时,先降氧枪开始顶吹氧气,同时把固体氧化剂和脱硫剂分两批在前 2 min 加完,氧气则

匀速持续吹至预处理结束。

1.2 试验方案

方案 1:铁水中初始硅含量较高,造低碱度炉渣 ($R=0.7 \sim 1.0$),进行铁水脱硅、脱锰预处理,硅、锰氧化速度比较快,且容易发生回锰,预处理时间设计为 19 min。

方案 2:铁水中初始硅含量较低,造高碱度炉渣 ($R \geq 4.0$),进行铁水脱磷、脱硫预处理,磷的氧化速度比较慢,预处理时间设计为 60 min。

为了和现场工艺匹配,并保证处理后的铁水温度,采用固体氧(轧钢铁皮)和喷吹纯氧相结合的供氧方式,初始 [Si] > 0.25% 和 [Si] ≤ 0.25% 的铁水分别采用 60%、80% 的气氧比。

气氧比 = 吹氧量 × 1.429 /

(吹氧量 × 1.429 + 轧钢铁皮加入量 × 0.23)

式中:1.429- 标准状态下氧气的密度/($g \cdot cm^{-3}$);
0.23- 轧钢铁皮的氧含量。

实际耗氧量 = $10 \times (16/12\Delta[C] + 32/28\Delta[Si] +$

16/55Δ[Mn] + 40/31Δ[P])

所加脱硫剂和轧钢铁皮成分如表 1~3 所示。

表 1 脱硫剂组成和粒度

Table 1 Ingredient and particle size of desulphurizer

组成/%			粒度/mm
石灰	萤石	水分	
85	15	≤0.5	<1

表 2 石灰和萤石成分和粒度要求

Table 2 Requirement for ingredient and particle size of lime and fluorite

名称	成分/%					粒度/mm
	CaO	SiO ₂	MgO	S	P	
石灰	≥88	≤2	≤3	≤0.10	≤0.04	<1
萤石	≥80	≤18	-	≤2	-	<1

注:石灰活性度≥300,生烧≤12%,过烧≤1.48%。

表 3 轧钢铁皮成分和粒度要求

Table 3 Requirement for ingredient and particle size of rolling scale

成分/%						粒度/mm
Fe ₂ O ₃	FeO	TFe	SiO ₂	P	S	
≥35	≥60	≥70	≤0.8	≤0.05	≤0.04	3~15

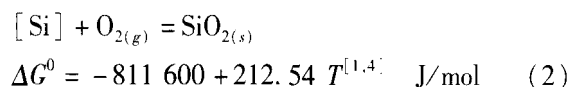
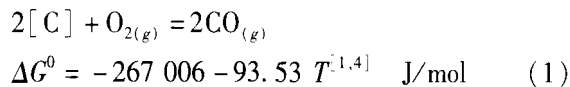
铁水初始成分和终点成分如表 4 所示。

2 试验结果分析

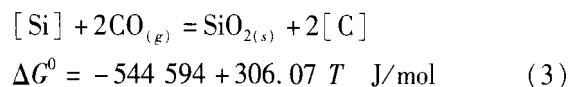
2.1 初始硅含量对铁水脱碳的影响

随着初始[Si]的增加,脱碳量明显下降,还会发生增碳;而当初始[Si]≤0.25%时,平均脱碳率为 5.2%(图 1)。这是由于初始[Si]>0.25%时,碳硅氧化临界温度比较高,铁水中的硅优先碳氧化,总氧利用率高,η₀为 51.3%;而初始[Si]≤0.25%时,碳硅氧化临界温度比较低,与铁水预处理温度相近,碳的氧化就不可避免,η₀只有 31.9%。

碳硅氧化临界温度可由下式计算。



所以由(1)式和(2)式可得到相互作用的化学反应式:



由化学反应等温方程式^[5]可得:

表 4 铁水预处理初始和终点成分/%

Table 4 Initial and end analysis of metal during pretreatment process / %

炉号	初始					终点				
	[C]	[Si]	[Mn]	[P]	[S]	[C]	[Si]	[Mn]	[P]	[S]
H11773	3.70	0.58	0.13	0.074	0.028	3.65	0.18	0.08	0.067	0.019
H11764	3.47	0.44	0.10	0.074	0.040	3.48	0.10	0.03	0.058	0.040
H11765	3.46	0.43	0.08	0.072	0.050	3.37	0.10	0.02	0.048	0.051
H22215	3.34	0.61	0.13	0.074	0.026	3.38	0.08	0.04	0.070	0.027
H22203	3.80	0.47	0.08	0.064	0.030	3.90	0.12	0.02	0.038	0.029
H22204	3.60	0.45	0.07	0.058	0.032	3.90	0.11	0.01	0.039	0.034
H22211	3.73	0.40	0.07	0.074	0.039	3.60	0.06	0.01	0.055	0.040
H22213	3.66	0.48	0.11	0.078	0.038	3.57	0.10	0.04	0.073	0.037
H22214	3.47	0.35	0.07	0.069	0.035	3.41	0.07	0.01	0.045	0.035
H11795	3.54	0.27	0.02	0.069	0.047	3.45	0.10	0.01	0.042	0.047
H22354	3.69	0.41	0.06	0.070	0.026	3.81	0.08	0.03	0.069	0.026
H11772	3.65	0.18	0.08	0.067	0.019	3.58	0.02	0.03	0.006	0.021
H11774	3.85	0.13	0.20	0.070	0.030	3.70	0.01	0.03	0.006	0.026
H11664	3.48	0.10	0.03	0.058	0.040	3.37	0.01	0.01	0.005	0.025
H11665	3.37	0.10	0.02	0.048	0.051	3.46	0.01	0.01	0.006	0.037
H22216	3.45	0.16	0.02	0.072	0.048	3.51	0.01	0.01	0.003	0.040
H22218	3.41	0.27	0.04	0.066	0.056	3.43	0.01	0.01	0.003	0.045
H22219	3.42	0.23	0.02	0.071	0.057	3.24	0.01	0.01	0.004	0.053
H22204	3.90	0.11	0.01	0.039	0.034	3.37	0.01	0.01	0.005	0.033
H22214	3.41	0.07	0.01	0.045	0.035	3.27	0.01	0.01	0.005	0.033
H11794	3.53	0.25	0.15	0.068	0.050	3.48	0.01	0.07	0.014	0.040
H11795	3.48	0.01	0.07	0.014	0.040	3.30	0.01	0.07	0.007	0.033
H22347	3.71	0.28	0.05	0.079	0.040	3.28	0.01	0.01	0.010	0.037
H22349	3.77	0.25	0.04	0.077	0.037	3.54	0.01	0.01	0.008	0.029
H22354	3.81	0.08	0.03	0.069	0.026	3.58	0.01	0.02	0.003	0.025
H22357	3.74	0.10	0.01	0.068	0.038	3.54	0.01	0.01	0.002	0.022
H22358	3.82	0.13	0.03	0.060	0.045	3.49	0.01	0.01	0.007	0.031
H22359	3.58	0.13	0.04	0.082	0.040	3.45	0.01	0.02	0.002	0.030
H22360	3.52	0.14	0.04	0.073	0.048	3.15	0.01	0.02	0.005	0.033
H22479	3.69	0.09	0.02	0.058	0.035	3.52	0.01	0.02	0.003	0.022
H22481	3.51	0.11	0.03	0.070	0.035	3.29	0.01	0.03	0.002	0.028
H22483	3.81	0.12	0.04	0.073	0.036	3.28	0.01	0.03	0.002	0.028
H22484	3.52	0.25	0.06	0.070	0.035	3.37	0.01	0.03	0.003	0.025

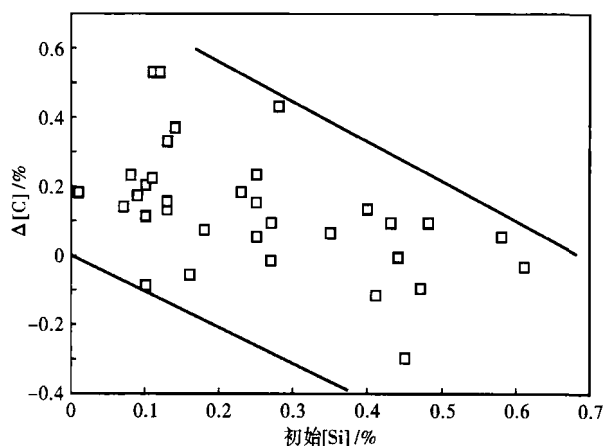


图 1 铁水中初始硅含量对脱碳的影响
Fig.1 Effect of initial silicon content in metal on decarburization

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln Q =$$

$$\Delta G^0 + RT \ln \frac{a_{(SiO_2)} \cdot (f_{[C]} \cdot [C])^2}{f_{[Si]} \cdot [Si] \cdot P_{CO}^2} \quad (4)$$

方案 1 和 2 的铁水中 C、Si、Mn、P、S 的平均质

表5 铁水平均成分/%
Table 5 Average analysis of metal / %

方案	C	Si	Mn	P	S
1	3.59	0.44	0.084	0.071	0.036
2	3.61	0.15	0.047	0.064	0.040

表6 铁水中元素*i*对元素*j*的活度相互作用系数
Table 6 Activity interaction coefficient of element *i* to *j* in hot metal

<i>i</i> → <i>j</i>	C	Si	Mn	P	S
Si	0.18	0.11	0.002	0.11	0.056
C	0.14	0.08	-0.012	0.051	0.046

量分数如表5所示。铁水中元素的活度相互作用系数^[6]如表6所示。

由瓦格纳模型^[5]可知:

$$\lg f_{[C]} = e_C^C [C] + e_C^{Si} [Si] + e_C^{Mn} [Mn] + e_C^P [P] + e_C^S [S] \quad (5)$$

$$\lg f_{[Si]} = e_{Si}^C [C] + e_{Si}^{Si} [Si] + e_{Si}^{Mn} [Mn] + e_{Si}^P [P] + e_{Si}^S [S] \quad (6)$$

由(5)式和(6)式可得高硅铁水中的[C]和[Si]的活度系数: $f_{[C]} = 3.48$, $f_{[Si]} = 5.07$ 。

取 $P_{CO} \approx 1$, $a_{SiO_2} \approx 1$, 可得高硅铁水中碳硅氧化反应的吉布斯自由能:

$$\Delta G = -544\,594 + 341.39 T \quad (7)$$

当 $\Delta G = 0$ 时, 可得到高硅铁水中碳硅氧化的临界温度 $T = 1\,322\text{ }^\circ\text{C}$ 。同理可得低硅铁水中碳硅氧化的临界温度 $T = 1\,282\text{ }^\circ\text{C}$ 。

高硅铁水温度都远低于 $1\,322\text{ }^\circ\text{C}$, 碳的氧化得到了有效控制。而低硅铁水平均温度为 $1\,255\text{ }^\circ\text{C}$, 与碳硅氧化的临界温度相近, 从而导致碳的氧化。所以铁水脱硅预处理中控制较低的铁水温度, 并加强搅

拌促进气体溢出和破泡等措施可以尽量避免碳的氧化并有效的防止泡沫渣生成。

2.2 初始硅含量对铁水脱硫的影响

如图2(a)所示, 随着初始[Si]的增加, 脱硫量呈下降趋势。当初始[Si] $> 0.25\%$ 时, 铁水中[S]基本没有变化, 而初始[Si] $\leq 0.25\%$ 时, 平均脱硫率为 19.4% 。这是因为脱硫需要高炉渣碱度和还原性气氛, 以吸收固定被还原的硫。高硅铁水中脱硅、脱硫可以形成双电池反应, 在铁液局部形成还原性气氛, 脱除部分硫, 但由于渣中(SiO_2)比较高, 减少了渣中自由的CaO, (S^{2-})在渣金界面会被重新氧化进入铁液, 而低硅铁水预处理时炉渣碱度比较高, 渣中CaO可以和(S^{2-})发生反应生成稳定的化合物CaS, 可以进行脱硫。即铁水同时脱磷脱硫是可行的, 但由于脱硫率不高, 只能进行简单的脱硫预处理。

2.3 初始硅含量对铁水脱磷的影响

随着初始[Si]的增加, 脱磷量呈下降趋势。当初始[Si] $> 0.25\%$ 时, 平均脱磷率为 22.8% , 终点[P] = 0.055% , 远达不到铁水脱磷预处理的要求; 而初始[Si] $\leq 0.25\%$ 时, 脱磷率高达 90.3% , 终点[P] = 0.005% , 完全满足了铁水预处理和高纯生铁的要求, 如图2(b)所示。这是因为磷的氧化产物 P_2O_5 在铁液中不能稳定存在(在 Ellingham 图^[5]中磷的氧化曲线在铁的氧化曲线之上), P_2O_5 必须与CaO等强碱性氧化物结合才能形成稳定化合物进入渣相被脱除。由于 SiO_2 与CaO的结合能力比 P_2O_5 强, 所以当炉渣碱度比较低时, 即使炉渣氧化性很强, 也无法完成脱磷。

2.4 初始硅含量对铁水脱锰的影响

初始[Si]增加, 脱锰量增加; 初始[Si]减小, 脱锰量随之下降, 如图2(c)所示。当初始[Si] $> 0.25\%$

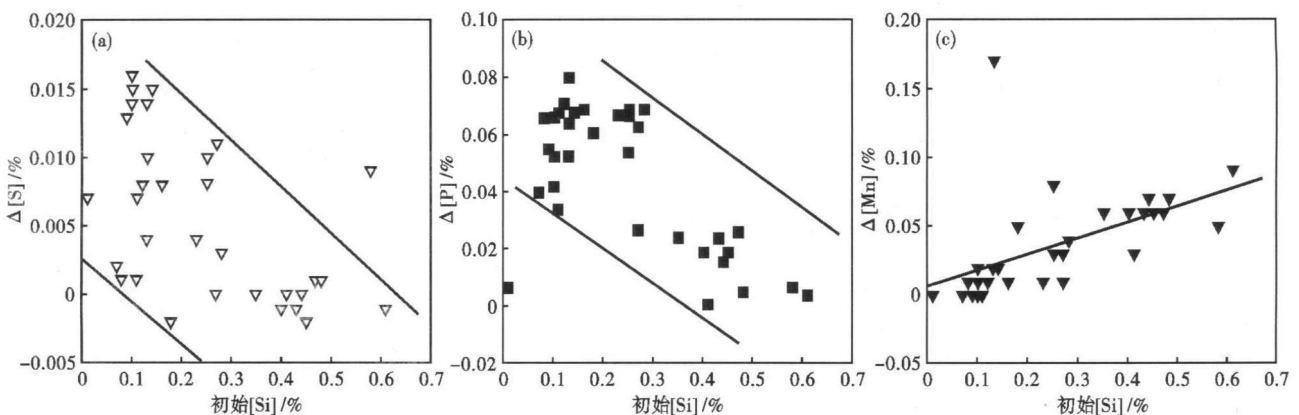


图2 铁水中初始硅含量对脱硫(a)、脱磷(b)和脱锰(c)的影响

Fig. 2 Effect of initial silicon content in metal on desulphurization (a), dephosphorization (b) and demanganization (c)

时,平均脱锰率为 68.0%,终点[Mn]=0.027%,基本达到了超低锰钢种和高纯生铁的要求;而初始[Si]≤0.25%时,脱锰率只有 41.9%,终点[Mn]=0.002%,36%的炉次都没有脱锰。这是由于脱锰需要低的炉渣碱度,以便 MnO 和 SiO₂ 等酸性氧化物结合形成稳定化合物,否则很容易被 Fe 还原重新进入铁液,从而发生回锰。在低硅铁水预处理中,由于炉渣碱度比较高,渣中 SiO₂ 优先与 CaO 结合,从而抑制了脱锰反应的进行^[3]。

2.5 初始硅含量对铁水脱硅的影响

如图 3 所示,随着初始[Si]的增加,脱硅量明显升高,并呈很好的线性关系。当初始[Si]>0.25%时,平均脱硅率为 77.0%,终点[Si]=0.10%;而初始[Si]≤0.25%时,脱硅率为 87.9%,终点[Si]=0.01%,即初始硅含量对脱硅的影响不大,只要提供足够的氧化剂,[Si]都可以快速被氧化进入渣相被脱除。这是由于硅的氧化性很强,生成的氧化物也十分稳定。由于 SiO₂ 是酸性氧化物,当初始[Si]低时,渣中自由(CaO)较高, SiO₂ 的活度比较低,促进了脱硅反应,所以终点[Si]也就更低。

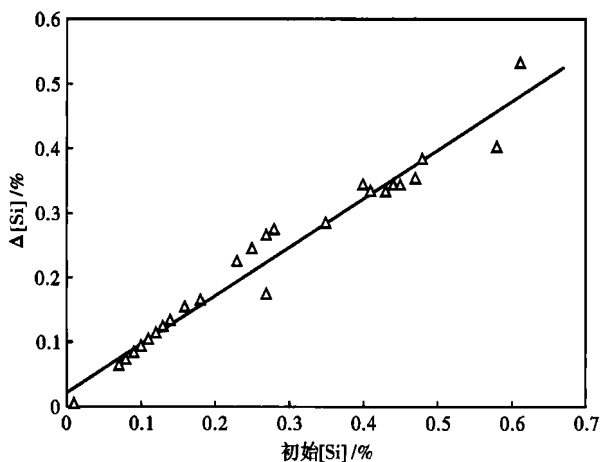


图 3 铁水中初始硅含量对脱硅的影响

Fig. 3 Effect of initial silicon content in metal on desilicization

3 结论

(1) 初始[Si]>0.25%时,碳硅氧化的临界温度 $T=1322\text{ }^{\circ}\text{C}$, [Si] 优先[C]被氧化,脱碳率基本为 0; 初始[Si]≤0.25%时,碳硅氧化的临界温度 $T=1282\text{ }^{\circ}\text{C}$, [Si]、[C]同时氧化,脱碳率为 5.2%。

(2) 初始[Si]高,抑制脱硫反应,脱硫量和脱硫率低。初始[Si]>0.25%时,脱硫率基本为 0; 初始[Si]≤0.25%时,脱硫率为 19.4%。

(3) 初始[Si]高,抑制脱磷反应,脱磷量和脱磷率低。初始[Si]>0.25%时,平均脱磷率为 22.8%,终点[P]=0.055%; 初始[Si]≤0.25%时,脱磷率高达 90.3%,终点[P]=0.005%。

(4) 初始[Si]高,促进脱锰反应,脱锰量增加。初始[Si]>0.25%时,脱锰率为 68.0%,终点[Mn]=0.027%,基本达到了超低锰钢种和高纯生铁的要求; 初始[Si]≤0.25%时,36%的炉次都无法脱锰,平均脱锰率为 41.9%。

(5) 初始[Si]高,脱硅量线性增加; 初始[Si]越小,终点[Si]越低。

参考文献

- 1 魏寿昆. 冶金过程热力学. 上海: 上海科学技术出版社, 1980
- 2 Hideaki Suito, Ryo Inou. Thermodynamic Assessment of Manganese Distribution in Hot Metal and Steel. ISIJ International, 1995, 35(3): 266
- 3 李 闯, 郭汉杰. 铁水温度、炉渣碱度和初始硅含量对碳饱和和铁水脱锰的影响. 特殊钢, 2009, 30(5): 4
- 4 张 鉴. 冶金熔体和溶液的计算热力学. 北京: 冶金工业出版社, 2007
- 5 郭汉杰. 冶金物理化学教程(第 2 版). 北京: 冶金工业出版社, 2006
- 6 Sigworth G K, Elliott J F. The Thermodynamics of Liquid Dilute Iron Alloys. Metal Science, 1974(8): 298

李 闯(1982-), 男, 博士研究生, 铁水预处理冶金原理及工艺应用研究。

收稿日期: 2010-05-22

下 期 要 目

兴澄特钢新型钢包钢液流动物理模拟研究	李红星等
连铸参数对中间包内控流元件冶金性能的影响	景财良等
低碳结构钢中厚板 MAS 轧制过程有限元模拟	张春林等
B ₂ O ₃ 替代 CaF ₂ 铁水预处理脱磷的热力学研究	刘丽霞等
连铸板坯表面横裂纹形成机理及防止措施	牛山廷等
连续挤压包覆机挤压轮用钢的研究进展	汪圣锋等
连铸夹渣类缺陷的成因分析和控制措施	苏瑞先