

B₂O₃ 替代 CaF₂ 铁水预处理脱磷的热力学研究

刘丽霞¹ 王世俊² 董元麓²

(1 内蒙古科技大学材料与冶金学院,包头 014010; 2 安徽工业大学冶金与资源学院,马鞍山 243002)

摘 要 通过 MoSi 管式高温炉在 1 450 ℃ 下研究了用 0 ~ 8% B₂O₃ 替代 40% CaO-52% Fe₂O₃ 铁水预处理渣中 0 ~ 8% CaF₂ 的含量,对初始硅含量为 0.61%,初始磷含量 0.06% ~ 0.09% 的铁水脱磷效果。实验结果表明,B₂O₃ 替换 CaF₂ 后,预处理脱磷渣氧化性增加,铁水的脱磷率大于 80%,渣的磷容量略有降低,从 9.35 × 10²¹ 变化到 7.48 × 10²¹,可以满足预处理脱磷的要求。

关键词 B₂O₃ CaF₂ 铁水预处理 脱磷

Thermodynamic Study on Dephosphorization during Hot Metal Pretreatment with B₂O₃ to Replace CaF₂ in Slag

Liu Lixia¹, Wang Shijun² and Dong Yuanchi²

(1 School of Material and Metallurgy, Inner Mongolia University of Science and Technology, Baotou 014010;
2 School of Metallurgy and Resource, Anhui University of Technology, Ma'anshan 243002)

Abstract The dephosphorization effect of hot metal with initial 0.61% Si and 0.06% ~ 0.09% P by 0 ~ 8% B₂O₃ to replace 0 ~ 8% CaF₂ in 40% CaO-52% Fe₂O₃ metal pre-treating slag at 1 450 ℃ has been studied by MoSi tube high temperature furnace. Test results show that with B₂O₃ to replace CaF₂, the oxidizing ability of pre-treating dephosphorizing slag increases, the efficiency of dephosphorization of metal is more than 80% by substituting slag and the phosphor capacity of slag decreases slightly from original 9.35 × 10²¹ to 7.48 × 10²¹, it is available to meet the requirement of pre-treating dephosphorization.

Material Index B₂O₃, CaF₂, Pretreatment of Hot Metal, Dephosphorization

CaF₂ 常作为助熔剂用于预处理脱磷渣中^[1]。例如山西太钢其铁水预处理脱磷设计容量为 70 t,预处理脱磷剂为:石灰 13.4 kg/t、转炉红泥球 10 kg/t、萤石 2.6 kg/t,可见其中 CaF₂ 含量为 10%。上海宝钢预处理脱磷剂为:CaO 40%、烧红矿粉 52%、CaF₂ 8%。但 CaF₂ 在冶炼时和 SiO₂ 或 H₂O 反应生成 SiF₄ 或 HF 挥发性气体^[2],而且渣中的氟可以部分溶于水,造成高氟水和高氟土壤^[3]。本实验采用 B₂O₃ 替代 CaF₂,研究替代后脱磷渣的脱磷性能。

1 实验

1.1 实验方案

本实验渣组成见表 1。考虑到有的企业自产矿中磷含量较高,故铁水中磷含量依然较高,本次实验初始磷含量[P]_{初始}为 0.090%、0.074%、0.06%。

选取实验温度为 1 450 ℃,温度用 CHINO 公司的 KP-1000 系列控温仪控制,精度为 ± 3 ℃。

实验用生铁取自马鞍山钢铁公司,[P]_{初始}为 0.073%,[Si]_{初始}为 0.61%,碳饱和。为获得 0.09% P 的生铁,脱硅后用磷铁(P% = 17%)增磷,为用工

表 1 预处理实验渣的组成和初始[P]0.091%时终点电势 / %
Table 1 Ingredient of test slag for pretreatment and end electric potential with initial [P] 0.091% / %

组分	CaO	Fe ₂ O ₃	CaF ₂	B ₂ O ₃	E _[O] /mV
1	40	52	8	0	481
2	40	52	6	2	470
3	40	52	4	4	468
4	40	52	2	6	460
5	40	52	0	8	451

业纯铁(Fe% = 99%)增碳并用磷铁增磷得到[P]_{初始}为 0.06% 的生铁。

1.2 实验过程

按表 1 配制渣料,采用分析纯的化学试剂配制。将 MoSi₂ 管式高温炉升温到 1 450 ℃,把装有 150 g 脱硅生铁的刚玉坩埚放入管式高温炉内,待生铁熔化,加入 12 g(金属料的 8%)渣料脱磷处理 20 min,间隔 5 min 搅拌一次,脱磷结束后,沾出脱磷渣,测量熔体中氧活度,所用参比电极为 Mo-MoO₂,取出空冷,冷却后打粉,并用化学分析法测定磷含量。脱磷在 20 min 内可以达到平衡^[4~6]。

2 实验结果分析

2.1 B₂O₃ 替代对终点氧活度的影响

表 1 列出了 $[P]_{\text{初始}}$ 为 0.091% 的几组脱磷实验终点氧电势的测量结果,其中 $E_{[O]}$ 表示电势。将 $E_{[O]}$ 值代入式(1)^[7] 计算氧活度 $a_{[O]}$,对 B_2O_3 含量作图见图 1(a)。可以看出氧活度随 B_2O_3 含量的增加而增加,两者之间呈直线关系,直线方程见式(2)。

$$\lg a_{[O]} = 4.53 -$$

$$\frac{8\,983 + 10.08\,E_{[O]}}{T} \quad (1)$$

$$a_{[O]} = 3.081 \times 10^{-4} + 1.863 \times 10^{-5} (B_2O_3) \quad (2)$$

该直线相关系数为 0.98,其中: (B_2O_3) 为 B_2O_3 的质量分数。碱度高时渣中铁氧化物以 Fe_2O_3 形式存在量较大,其与碱性氧化物结合,降低了渣中 Fe_2O_3 的活度,从而降低了渣的氧化性;碱度低时渣中铁氧化物以 FeO 的形式大量存在,但 FeO 与酸性氧化物结合,也降低了渣的氧化性^[8]。

用商用热力学软件 Factsage 计算 B_2O_3 替换 CaF_2 后渣中 Fe_2O_3 和 FeO 的活度,计算条件为:温度 1 450 ℃,气氛为空气,渣组成见表 1,表 2 示例性给出了其中一组计算结果。

表 2 1 450 ℃平衡前后渣组成及活度

Table 2 Slag ingredient and activity before and after equilibrium at 1 450 ℃

渣原始组元	含量/%	渣平衡组元	含量/%	平衡时活度
Fe_2O_3	52	液态 Fe_2O_3	49.92	2.09×10^{-2}
CaO	40	液态 CaO	38.59	3.73×10^{-2}
B_2O_3	8	液态 B_2O_3	7.08	4.34×10^{-3}
		液态 FeO	2.01	1.93×10^{-2}
		固态 $2CaO \cdot B_2O_3$	2.41	1.00

5 组渣 1 450 ℃与空气平衡时渣中 FeO 和 Fe_2O_3 活度见图 1(b)。可见随 B_2O_3 含量的增加渣中 FeO 和 Fe_2O_3 活度都相应增加,对照图 1(a)可以发现终点铁水中氧活度也随之增加。由图 1(b)可见,两者间为线性关系,其方程分别为:

$$a_{FeO} \times 10^2 = 1.366 + 0.081 (B_2O_3) \quad (3)$$

$$a_{Fe_2O_3} \times 10^2 = 0.97 + 0.134 (B_2O_3) \quad (4)$$

两方程的相关系数分别为 0.977 9 和 0.991 3,可见 B_2O_3 虽然不具有氧化性,但可改变渣的碱度,从

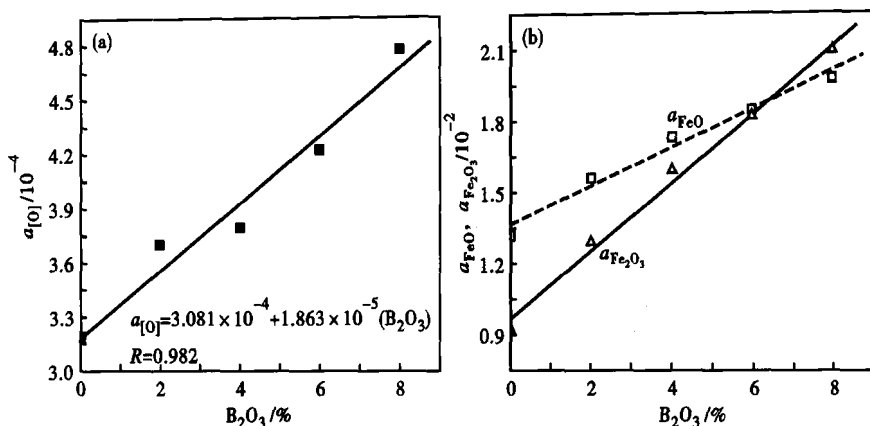


图 1 渣中 B_2O_3 含量对氧活度(a)和渣中铁氧化物活度(b)的影响
Fig. 1 Effect of B_2O_3 content in slag on activity of $[O]$ (a) and activity of ferrous oxide in slag (b)

而改变渣中铁氧化物存在形态和活度来改变渣的氧化性,从而提高脱磷效果。

2.2 B_2O_3 替代 CaF_2 对脱磷的影响

表 3 中 $[P]_f$ 为脱磷终点铁水磷含量, η_P 为脱磷率。由表 3 可见全部终点磷含量在 0.010% ~ 0.014%,脱磷率在 80.95% ~ 87.91%,所以用 B_2O_3 替代 CaF_2 能够满足预处理要求。

表 3 B_2O_3 替代 CaF_2 预处理渣脱磷处理

Table 3 Results of dephosphorization by pre-treating slag with B_2O_3 to replace CaF_2

序号	$B_2O_3/[P]_{\text{初始}} = 0.091\%$ %	$[P]_{\text{初始}} = 0.091\%$		$[P]_{\text{初始}} = 0.073\%$		$[P]_{\text{初始}} = 0.063\%$	
		$[P]_f$	$\eta_P/\%$	$[P]_f$	$\eta_P/\%$	$[P]_f$	$\eta_P/\%$
1	0	0.014	84.62	0.012	83.56	0.011	82.54
2	2	0.011	87.91	0.013	82.19	0.010	84.13
3	4	0.015	83.52	0.011	84.93	0.012	80.95
4	6	0.013	85.71	0.012	83.56	0.010	84.13
5	8	0.012	86.81	0.011	84.93	0.011	82.54

由图 2(a)可见,初始磷含量越高脱磷率越高, B_2O_3 对预处理渣脱磷能力的影响甚微,随着 B_2O_3 的加入,预处理渣的脱磷率稳定在 84% 左右,无明显变化。 B_2O_3 是酸性氧化物,本身无脱磷能力,但其替代 CaF_2 后可以减轻 CaF_2 对炉衬的腐蚀以及含氟气体对环境的污染。

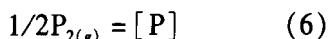
磷酸盐容量 $C_{PO_3^-}$ 表示炉渣溶解磷或磷酸盐的能力,简称磷容量 C_P ,炉渣磷酸盐容量的大小与炉渣的性质和温度有关,磷酸盐容量的表示为^[9]:

$$C_{PO_3^-} = \frac{(PO_4^{3-})}{p_{P_2}^{1/2} \cdot p_{O_2}^{5/4}} = \frac{95(P)}{31 \cdot p_{P_2}^{1/2} \cdot p_{O_2}^{5/4}} = K_P \frac{a_{O_2}^{3/2}}{\gamma_{PO_3^-}} \quad (5)$$

式中: p_{P_2} 、 p_{O_2} 分别表示磷和氧的分压; a_{O_2} - O^{2-} 的活度; $\gamma_{PO_3^-}$ - PO_4^{3-} 的活度系数; K_P - 脱磷反应的平

平衡常数。

要测定磷酸盐容量 $C_{PO_3^{3-}}$ ，必须先求得 p_{P_2} 和 p_{O_2} 。铁水中溶解的磷和气体磷之间存在下列平衡反应：



反应的标准吉布斯自由能 ΔG^θ 如式(7)：

$$\Delta G^\theta = -122\,056 - 19.23\,T =$$

$$-RT\ln K_p =$$

$$-RT\ln \frac{f_P[P]}{p_{P_2}^{1/2}} \quad (7)$$

式中： f_P - 铁水中 P 的活度系数。

当温度 $T = 1\,723\,K$ 时, $K_p = 50\,687.9$, 所以：

$$p_{P_2}^{1/2} = 1.973 \times 10^{-5} f_P[P] \quad (8)$$

铁水熔体中存在反应：



$$\Delta G^\theta = -117\,110 - 3.39\,T = -RT\ln K_{O_2} =$$

$$-RT\ln \frac{a_{[O]}^{1/2}}{p_{O_2}} \quad (10)$$

当温度 $T = 1\,723\,K$ 时, 平衡常数 $K_{O_2} = 5\,339.8$, 所以 $p_{O_2}^{1/2} = 1.873 \times 10^{-4} a_{[O]}$, 铁水中 $[O]$ 的活度 $a_{[O]}$ 可以用式(1)计算, 因此, 磷酸盐容量可以表示为：

$$C_{PO_3^{3-}} = \frac{95(P)}{31 \cdot p_{P_2}^{1/2} \cdot p_{O_2}^{5/4}} = 3.235 \times 10^{16} \frac{(P)}{f_P[P] \cdot a_{[O]}^{5/2}} \quad (11)$$

用式(11)计算磷容量, 并作图见图 2(b)。可见随 B_2O_3 替换 CaF_2 量的增加磷容量略有降低, 但两者间呈线性关系, 两者间关系式如下：

$$C_P \times 10^{21} = 9.838 - 0.313(B_2O_3) \quad (12)$$

上式相关系数为 0.804, 说明 B_2O_3 与磷容量间线性关系成立。

以上分析说明在铁水预处理脱磷时, 可以用 B_2O_3 替换渣中 CaF_2 , 替换后渣的脱磷率变化很小, 其原因在于 B_2O_3 虽然降低了脱磷渣碱度, 但其通过改变炉渣碱度增加了炉渣的氧化性从而有利于脱磷。

3 结论

(1) 实验和热力学计算结果表明, B_2O_3 替换

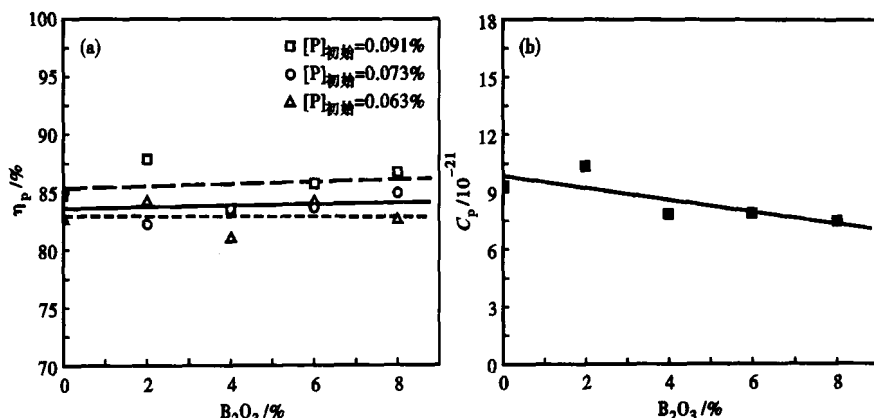


图 2 (a) 渣中 B_2O_3 含量对脱磷率的影响; (b) 渣中 B_2O_3 含量与渣磷容量间关系

Fig. 2 (a) Effect of B_2O_3 in slag on dephosphorization ratio of metal; (b) Relation between B_2O_3 content in slag and phosphorus capacity of slag

CaF_2 后, 由于改变了渣的碱度和渣中铁氧化物存在方式, 在替换量 8% 以内, 随 B_2O_3 含量增加, 渣氧化性增加, 有利于预处理脱磷。

(2) B_2O_3 替换 CaF_2 后, 脱磷率都大于 80%, 能够满足铁水预处理的要求。

(3) B_2O_3 替换 CaF_2 后, 渣的磷容量从 9.35×10^{21} 变化到 7.48×10^{21} , 略有降低, 渣磷容量与 B_2O_3 含量间关系式为: $C_P \times 10^{21} = 9.838 - 0.313(B_2O_3)$ 。

国家自然科学基金和上海宝钢集团公司联合资助项目(50674001)

参考文献

- 王庆祥. 铁水炉外脱磷剂配方的研究. 武汉科技大学学报, 1999, 22(1): 24
- 张金文. 铁水预处理加入萤石量与排氟量的关系分析. 包钢科技, 1996(2): 61
- Hideo Mizukami, Minoru Ishikawa, Takeyuki Hirata, et al. Dissolution Mechanism of Fluorine in Aqueous Solution From Fluorine Containing Synthetic Slag. ISIJ International, 2004, 44(3): 623
- 郭上型, 郭湛. 利用转炉渣对铁水脱磷的动力学. 炼钢, 2004, 20(6): 37
- 齐江华, 薛正良, 高俊波. 感应炉钢水深脱磷实验研究. 炼钢, 2006, 22(5): 19
- 周云, 王涛, 王世俊, 等. 用预熔渣对铁水脱磷的试验研究. 炼钢, 2005, 21(5): 33
- 王海川, 张友平, 郭上型, 等. 铁水氧势对铁水预处理脱硅脱磷的影响. 钢铁研究学报, 2000, 12(6): 11
- 黄希祜. 钢铁冶金原理. 第 3 版. 北京: 冶金工业出版社, 2002
- 田志红, 孔祥涛, 蔡开科, 等. $BaO-CaO-CaF_2$ 系渣用于钢液深脱磷能力. 北京科技大学学报, 2005, 27(3): 294

刘丽霞(1976-), 女, 硕士, 讲师, 1998 年包头钢铁学院毕业, 炼钢工艺研究。

收稿日期: 2010-08-30