

120 t 顶底复吹转炉双渣脱磷一次倒渣的工艺实践

武贺^{1,2} 李晶^{1,2} 周朝刚^{1,2} 蔡可森³ 吴国平³ 曹余良³

(北京科技大学 1 冶金与生态工程学院, 2 钢铁冶金新技术国家重点实验室, 北京 100083; 3 南京钢铁集团公司, 南京 210035)

摘要 通过对转炉脱磷和碳-磷选择性氧化转变温度的理论分析和计算, 在铁水未经脱磷预处理的条件下, 进行 120 t 顶底复吹转炉双渣脱磷生产实践。当铁水平均成分为(%) : 4.81C、0.49Si、0.32Mn、0.127P、0.019S 的情况下, 在转炉冶炼前期(0~360 s), 采用低温(1330~1350 ℃), 较强底吹搅拌[0.030~0.040 m³/(t·min)], 中等炉渣碱度(2.0~3.0)和高氧化铁(20%~25%)工艺措施, 实现一次倒渣的半钢(3.8% C)平均磷含量 0.048% 和平均脱磷率 62.2% 的脱磷效果。

关键词 120 t 顶底复吹转炉 双渣法 一次倒渣脱磷 碳-磷选择性氧化转变温度 工艺实践

Practice on First Deslagging Process of Double Slag Dephosphorization in 120 t Top and Bottom Combined Blown Converter

Wu He¹, Li Jin^{1,2}, Zhou Chaogang^{1,2}, Cai Kesen³, Wu Guoping³ and Cao Yuliang³

(1 School of Metallurgical and Ecological Engineering; 2 State key Laboratory of Advanced Metallurgy, University of Science and Technology, Beijing 100083; 3 Nanjing Iron and Steel Corp, Nanjing 210035)

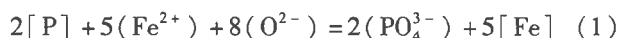
Abstract Based on theoretical analysis and calculation on converter dephosphorization and carbon-phosphorus selective oxidation transformation temperature, in condition of hot metal non-dephosphorizing-pretreatment, the production practice of double slag dephosphorization in 120 t top and bottom combined blown converter has been carried out. As the average analysis of hot metal is (%) 4.81C, 0.49Si, 0.32Mn, 0.127P and 0.019S, in converter blowing early period (0~360 s), with the process measures including more intensifying bottom stirring [0.030~0.040 m³/(t·min)] at lower temperature (1330~1350 ℃), medial slag basicity (2.0~3.0) and high ferrous oxide (20%~25%), the average phosphorus content in semi-steel (3.8% C) after first deslagging process is 0.048%, i. e. the average dephosphorization rate is 62.2%.

Material Index 120 t Top and Bottom Combined Blown Converter, Double Slag Process, First Deslagging Dephosphorization, Carbon-Phosphorus Selective Oxidation Transformation Temperature, Process Practice

1 转炉脱磷理论

铁水磷含量主要取决于高炉炉料的磷含量^[1]。转炉冶炼过程中, 磷元素氧化脱除过程为^[2]: 在渣金界面上, 首先利用氧化剂使铁液中 [P] 氧化成 P₂O₅, 再使之与能降低其活度系数的固定剂(强碱性氧化物, 如 CaO 等) 结合成稳定的磷酸盐化合物而存在于炉渣中。这就要求炉渣一方面要有足够高的氧位, 使磷能被氧化, 另一方面又能生成稳定磷酸盐并被渣吸收固定, 即炉渣要有足够高的碱度。能够实现转炉初渣早化并及时形成成分合适的炉渣是实现渣金界面脱磷反应进行的条件。

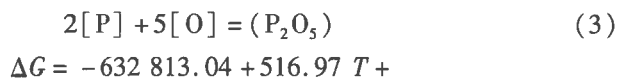
离子理论的脱磷反应方程为^[3]:



$$K^{\theta} = \frac{a_{PO_4^{3-}}^2}{a_P^2 \cdot a_{Fe^{2+}}^5 \cdot a_{O^{2-}}^8} =$$

$$\frac{x_{PO_4^{3-}}^2}{f_P^2 [P]^2 \cdot x_{Fe^{2+}}^5 \cdot x_{O^{2-}}^8} \times \frac{\gamma_{PO_4^{3-}}^2}{\gamma_{Fe^{2+}}^5 \cdot \gamma_{O^{2-}}^8} \quad (2)$$

由于炉渣中 O²⁻ 和 PO₄³⁻ 的热力学数据尚未研究清楚, 故不能对反应式(1) 做定量的热力学分析。为此, Turkdogan 建议把 [P] 和 [O] 反应的产物五氧化二磷进入炉渣中后作为一个组分(P₂O₅) 看待, 则脱磷反应可以简化成;



$$RT \ln \frac{a_{P_2O_5}}{a_P^2 \cdot a_{Fe}^5} \quad \text{J/mol} \quad (4)$$

只要根据熔渣-钢液间的脱磷反应平衡试验数据, 推导出炉渣中(P₂O₅) 的活度系数 γ_{P₂O₅} 与熔渣组成的关系式, 就可以根据反应式(3) 做出脱磷反应平衡的定量计算分析了。因为热力学不涉及物质的

结构,不论磷在熔渣中以何种形式存在,按照反应式(3)来进行热力学计算并不影响所得结果的正确性。Turkdogan^[4]首次应用这种方法求出了含有CaO、SiO₂、MgO、FeO、MnO和P₂O₅的碱性熔渣中 $\gamma_{P_2O_5}$ 与其组成的定量经验关系式:

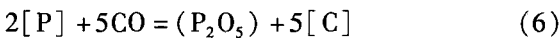
$$\lg \gamma_{P_2O_5} = -1.12 \times (22x_{CaO} + 15x_{MgO} + 13x_{MnO} + 12x_{FeO} - 2x_{SiO_2}) - \frac{44\,600}{T} + 23.80 \quad (5)$$

2 一次倒渣的研究与实践

2.1 一次倒渣温度的确定

由于铁水中氧和硅的亲合力比磷强,在转炉吹炼初期较低温度下,向熔池吹氧和加入造渣剂脱磷时,硅、锰比磷优先氧化,当硅氧化至痕量时,磷才开始大量氧化。随着脱磷反应的进行和熔池升温,碳和磷也会出现选择性氧化转变,如图1所示,即在低于某一温度时铁液中的磷优先氧化,反之碳优先氧化,磷的氧化受到抑制。

转炉吹炼前期的碳磷选择性氧化反应方程为:



$$\Delta G = -521\,758.35 + 709.03 T +$$

$$RT \ln \frac{a_{P_2O_5} \cdot a_C^5}{a_P^2 \cdot P_{CO}^5} \quad \text{J/mol} \quad (7)$$

式中: a_i -炉渣或金属熔池中反应组元的活度; P_{CO} -炉气中CO的分压。

由反应式(6)的 $\Delta G = 0$ (即公式7)可算得转炉内碳磷选择性氧化转变温度 $T_{转}$,即在大于此温度时熔池内碳的氧化趋势将逐渐大于磷的氧化趋势,熔池反应逐渐以脱碳反应为主。以反应式(6)的 $\Delta G = 0$ 时的温度 $T_{转}$,即转炉吹炼前期熔池内碳磷选择性

氧化温度作为转炉双渣脱磷工艺一次倒渣操作的控制温度^[5-7]。

根据南钢120 t顶底复吹转炉双渣脱磷一次倒渣成分(%)37.7CaO、8.11MgO、7.69MnO、12.19FeO、22.92SiO₂、3.31P₂O₅;半钢成分控制目标(%)3.8C、0.05Si、0.10Mn、0.02S、0.04P计算转炉吹炼前期的碳磷选择性氧化转变温度。

根据反应式(6)的 $\Delta G = 0$ 计算转炉吹炼前期的碳磷选择性氧化转变温度(即公式7),其中 $P_{CO} = 1$,计算其它相关反应物或产物活度系数的关系:

$$\lg f_P = \left(\frac{2\,538}{T} - 0.355 \right) (e_P^C [C] + e_P^{Si} [Si] + e_P^{Mn} [Mn] + e_P^S [S] + e_P^P [P]) \quad (8)$$

$$\lg \gamma_C = \left(\frac{5\,300}{T} + 0.507 \right) \frac{X_C}{1 - X_C} + \left(\frac{694}{T} - 0.587 \right) \quad (9)$$

$$\lg \gamma_{P_2O_5} = -1.12 (22X_{CaO} + 15X_{MgO} + 13X_{MnO} + 12X_{FeO} - 2X_{SiO_2}) - \frac{44\,600}{T} + 23.8 \quad (10)$$

式中:[i]-铁液中组元*i*的质量分数; e_P^i -铁液中组元*i*对磷活度的相互作用系数,1873 K; e_P^C -0.13, e_P^{Si} -0.12, e_P^{Mn} -0, e_P^S -0.028, e_P^P -0.062; X_C -铁液中碳的摩尔分数,可近似取 $X_C = \frac{56[C]}{1\,200 + 44[C]}$; X_{CaO} 、 X_{MgO} 、 X_{MnO} 、 X_{FeO} 、 X_{SiO_2} -炉渣组分的摩尔分数。

根据一倒渣成分和半钢控制目标,计算出转炉吹炼前期碳磷选择性氧化转变温度为1342℃。

2.2 一次倒渣脱磷实践

2.2.1 铁水条件

铁液中碳、硅会提高磷的活度系数,有利于脱磷,但吹氧初期硅、锰的存在会与磷争夺氧,从而抑制磷的氧化。随着磷的氧化和熔池升温,还会出现碳、磷的选择性氧化转变,脱磷反应受抑制。从热力学角度看,低温有利于脱磷,但从动力学角度考虑,低温又会增大成渣难度,降低渣的流动性,反而阻碍脱磷的进行。南钢入炉铁水温度及成分波动范围均较大(表1)。因此,有必要通过工艺优化来实现转炉生产超低磷钢的控制目标。

表1 铁水温度和化学成分

项目	温度/℃	化学成分/%				
		C	Si	Mn	P	S
范围	1 204 ~ 1 351	4.46 ~ 5.00	0.31 ~ 0.67	0.27 ~ 0.42	0.114 ~ 0.142	0.002 ~ 0.028
平均	1 298	4.81	0.49	0.32	0.127	0.019

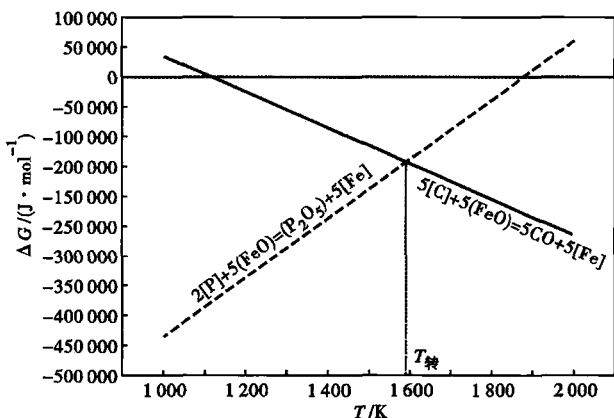


图1 碳磷选择性氧化转变温度示意图

Fig. 1 Diagram of carbon-phosphorus selective oxidation transformation temperature

表 2 一次渣料消耗 / (kg · t⁻¹)Table 2 Consumption of first slag material / (kg · t⁻¹)

项目	加入量	平均
活性石灰	36 ~ 45	42
轻烧白云石	9 ~ 14	12
轻烧镁球	4 ~ 7	6
烧结返矿	7 ~ 15	9
合计	63 ~ 72	69

表 3 转炉吹炼前期(一倒前)工艺参数与脱磷效果

Table 3 Process parameters and dephosphorization effect in converter blowing early period (before first deslagging)

项目	铁水 P/ %	铁水温 度/℃	一次渣料消耗/ (kg · t ⁻¹)	吹炼时 间/min	一倒温 度/℃	一倒半 钢 P/%	脱磷率/ %	磷分配比 L _p
范围	0.114 ~ 0.142	1 204 ~ 1 351	63 ~ 72	5.4 ~ 7.1	1 332 ~ 1 367	0.043 ~ 0.056	53.2 ~ 69.7	22.4 ~ 32.8
平均	0.127	1 298	69	6.3	1 353	0.048	62.2	27.3

表 4 一倒炉渣成分及碱度

Table 4 Ingredient and basicity of slag for first deslagging

炉渣成分/%					碱度 R
CaO	SiO ₂	MnO	FeO	P ₂ O ₃	
34 ~ 41	16 ~ 23	4 ~ 7	17 ~ 23	2.9 ~ 3.4	1.6 ~ 2.4
38.4	17.7	5.8	18.9	3.2	2.1

2.2.2 工艺实践与脱磷效果

针对南钢无铁水脱磷预处理工艺,入炉铁水中磷含量较高(平均 0.127%),在操作上必须做到在吹炼前期尽快早化渣,形成具有一定碱度和流动性好的前期渣,利用前期有利条件尽可能多脱磷。

在南钢 120 t 复吹转炉双渣脱磷实践中,转炉冶炼前期(0 ~ 360 s),采用低温(1 330 ~ 1 350 ℃)、较强底吹搅拌[0.030 ~ 0.040 m³/(t · min)]、中等炉渣碱度(2.0 ~ 3.0)和高氧化铁(20% ~ 25%)的工艺控制,进行转炉吹炼前期脱磷,并在一次倒渣时倒出(>1/2)的高磷渣,以减轻吹炼后期的脱磷任务,为实现转炉终点超低磷出钢创造条件。

生产过程中,转炉开吹的同时加入全部一次造渣辅料。南钢双渣脱磷生产中主要采用活性石灰、轻烧白云石、轻烧镁球和烧结返矿造渣。根据入炉铁水成分,按照一倒渣目标碱度为 3 进行控制,其一次渣料消耗见表 2。

在原料和设备条件一定的前提下,氧枪的操作方式是决定成渣和脱磷效果的关键。南钢复吹转炉采用变流量、变枪位供氧操作,其中,吹炼前期采用较弱供氧强度 2.8 ~ 3.3 m³/(min · t) 和较高的枪位软吹,并根据铁水温度和化渣情况调整枪位,以达到加速成渣和控制过程温度在 1 300 ~ 1 350 ℃ 的目的。前期低供氧强度和高枪位软吹有利于化渣、抑

制脱碳反应速度的快速升高和提高前期脱磷效率。

由表 3 可见,南钢 120 t 复吹转炉冶炼一次倒渣温度控制在 1 332 ~ 1 367 ℃ (平均 1 353 ℃),吹炼时间控制在 5.4 ~ 7.1 min (平均 6.3 min),实现了转炉冶炼前期一次倒渣脱磷率达 53.2% ~ 69.7% (平均 62.2%),一倒半钢磷含量控制在 0.043% ~ 0.056% (平均 0.048%) 的脱磷效果。

由表 4 可知,转炉冶炼前期一次倒渣时炉渣的实际碱度为 1.6 ~ 2.4 (平均 2.1),与造渣目标碱度 3 存在较大差距,这说明一次倒渣时,转炉开吹加入炉内的一次渣料未完全熔化成渣和发挥其脱磷能力。因此,下一步生产研究有待进一步优化工艺操作促进前期成渣,充分发挥前期渣的脱磷能力,为实现超低磷出钢创造有利条件。

3 结论

(1) 在南钢典型一倒渣成分和半钢控制目标条件下,计算的碳磷选择性氧化转变温度为 1 342 ℃。

(2) 120 t 复吹转炉冶炼前期(0 ~ 360 s),采用低温(1 330 ~ 1 350 ℃)、较强底吹搅拌 0.030 ~ 0.040 m³/(t · min)、中等炉渣碱度(2.0 ~ 3.0)和高氧化铁(20% ~ 25%)工艺控制,达到一倒半钢平均磷含量 0.048%、平均脱磷率 62.2% 的脱磷效果。

(3) 炉渣成分分析表明,一倒渣实际碱度平均为 2.1,与造渣目标碱度 3 尚有较大差距,即开吹一次渣料未完全熔化成渣,因此,有待进一步优化工艺操作促进前期成渣,充分发挥前期渣的脱磷能力。

参考文献

- [1] 魏寿坤. 冶金过程热力学[M]. 北京: 科学出版社, 2010: 214-235.
- [2] 曲英. 炼钢学原理(第二版)[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1994.
- [3] 黄希祐. 钢铁冶金原理(第 3 版)[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2004.
- [4] Turkdogan E T, Pearson J. Activities of Constituents of Iron and Steelmaking Slags[J]. Journal of the Iron and Steel Institute, 1953 (12): 398-401.
- [5] 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.
- [6] 赖兆奕, 谢植. 转炉多功能精炼法的脱磷过程控制[J]. 钢铁, 2007, 42(11): 34-37.
- [7] 徐匡迪, 肖丽俊. 转炉铁水预处理脱磷的基础理论分析[J]. 上海大学学报(自然科学版), 2011, 17(4): 331-336.

武贺(1988-),男,硕士研究生(北京科技大学),2011年武汉科技大学毕业,转炉脱磷和超低磷钢生产研究。

E-mail: wuhe07@sina.com

收稿日期: 2013-05-22