

## 120 t 顶底复吹转炉终点碳含量控制对钢水脱磷的影响

罗开敏 李 晶 周朝刚 韩 啸 胡晓光

(北京科技大学钢铁冶金新技术国家重点实验室,北京 100083)

**摘 要** 研究了 120 t 转炉在终点钢水平均温度 1 630 ℃,平均终渣碱度 4.0 时,终点 [C] (0.029% ~ 0.176%) 对终点 [P] 和磷分配比的影响。34 炉次冶炼结果表明,终点出钢磷含量随着碳含量的减小而降低,当碳含量低于 0.06% 时,有利于实现磷含量低于 0.005% 出钢;随着终点碳含量的降低,渣钢间的磷分配比增大,炉渣脱磷能力增强;在同等工艺条件下,终点碳含量越低,供氧时间越长,吹氧和碳氧反应对熔池的搅拌作用有利于进一步脱磷。

**关键词** 120 t 顶底复吹转炉 脱磷 磷分配比 终点碳控制

## Influence of End-Point Carbon Control for 120 t Top and Bottom Combined Blown Converter Process on Dephosphorization of Liquid

Luo Kairmin, Li Jin, Zhou Chaogang, Han Xiao and Hu Xiaoguang

(State Key Laboratory of Advanced Metallurgy, University of Science and Technology, Beijing 100083)

**Abstract** Influence of end-point [C] (0.029% ~ 0.176%) for 120 t converter process with average end temperature of liquid 1 630 ℃ and average end slag basicity 4.0 on end-point [P] and phosphor partition ratio between slag and steel has been studied. The results by melting 34 heats show that with decreasing carbon content in liquid the end-point phosphorus content in steel decreases, as carbon content in liquid is less than 0.06%, it is available to get less than 0.005% phosphorus content in steel during tapping; with decreasing end-point carbon content in liquid, the phosphor partition ratio between slag and steel increases, it is favourable to improve the dephosphorization capacity of slag; under otherwise equal conditions with lowering the end-point carbon content and prolonging the time of oxygen supply, it is available to further dephosphorization with stirring action in bath by oxygen blowing and carbon-oxygen reaction.

**Material Index** 120 t Top and Bottom Combined Blown Converter, Dephosphorization, Phosphor Partition Ratio, End-Point Carbon Control

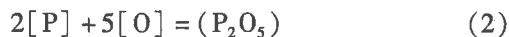
脱磷是转炉炼钢的基本任务之一,对于磷含量要求达到 0.03% 以下的普通钢材<sup>[1]</sup>,只要充分发挥转炉前期脱磷的有利条件就可以满足产品对磷含量的要求。对于磷含量要求达到 0.01%,甚至 0.005% 以下的高级优质钢材<sup>[2]</sup>,例如低温用钢、海洋用钢和抗氢致裂纹钢等,不但要求转炉前期要充分脱磷,后期也要防止回磷或继续深脱磷。

从磷活度系数的角度考虑,碳含量高可以增大钢液中磷的活度系数,促进脱磷。对于高拉碳中高碳钢的生产,转炉脱磷率一般低于 82%;对于低碳钢的生产,转炉脱磷率可达 87% 以上<sup>[3,4]</sup>。转炉终点碳含量越低,炉渣和钢液之间磷的分配比越大<sup>[5]</sup>。另外,碳在一定条件下可以和渣中的磷氧化物反应<sup>[6]</sup>,将磷还原进入钢液。因此,转炉终点碳含量控制对后期脱磷具有重要作用,本文通过 120 t 顶底复吹转炉脱磷实验,分析研究了转炉终点碳含

量控制对脱磷的影响。

### 1 转炉终点钢液碳含量对脱磷的影响

转炉炼钢过程中主要的碳氧反应和渣-钢界面脱磷的反应可表示为:



将(1)和(2)式合并可得钢液中 [C] 和 [P] 之间的关系如式(3)所示:

$$\frac{2}{5}[P] + (CO)_{(g)} = [C] + \frac{1}{5}(P_2O_5) \quad (3)$$

反应式(1)和(2)的平衡常数  $K_C = P_{CO}/[C] \cdot [O]$ ,  $K_P = a_{(P_2O_5)}/[O] \cdot [C]$  (转炉冶炼终点钢液中碳和磷的含量较低,因此取  $a_C = [C]$ ,  $a_P = [P]$ ),由(3)式的平衡常数与  $K_C$  和  $K_P$  之间的关系可得:

通讯作者:李 晶,教授,北京科技大学钢铁冶金新技术国家重点实验室,北京 100083

E-mail:lijing@ustb.edu.cn

$$[P] = \frac{a_{(P_2O_5)}^{1/2} \cdot K_C^{5/2} \cdot [C]^{5/2}}{K_P^{1/2} \cdot P_{CO}^{5/2}} \quad (4)$$

式中:[P]-钢液中磷的质量分数;[C]-钢液中碳的质量分数; $a_{(P_2O_5)}$ -炉渣中  $P_2O_5$  的活度; $K_C$ -脱碳反应平衡常数; $K_P$ -脱磷反应平衡常数; $P_{CO}$ -转炉熔池 CO 分压/Pa。

温度一定时平衡常数  $K_C$  和  $K_P$  为常数, $P_{CO}$  取 1,当渣中  $P_2O_5$  活度也一定时,式(4)可表示为:

$$[P] = K \cdot [C]^{5/2} \quad (5)$$

式中: $K$ -常数,即转炉终点 [P] 与  $[C]^{2.5}$  成正比,这表明降低转炉终点出钢碳含量可以减小终点钢液磷含量。

终渣  $P_2O_5$  的活度,计算如下:

$$\lg \gamma_{P_2O_5} = -1.12 \times (22x_{CaO} + 15x_{MgO} + 13x_{MnO} + 12x_{FeO} - 2x_{SiO_2}) - \frac{44\,600}{T} + 23.8 \quad (6)$$

$$a_{(P_2O_5)} = \gamma_{P_2O_5} \cdot x_{P_2O_5} \quad (7)$$

式中: $x_i$ -炉渣中组元  $i$  的摩尔分数; $i$ -分别为 CaO、MgO、MnO、FeO 和  $SiO_2$ ;  $\gamma_{P_2O_5}$ -炉渣中  $P_2O_5$  的活度系数。

120 t 顶底复吹转炉脱磷实验,终点平均温度控制在 1 630 °C,终渣碱度平均控制在 4.0 左右,由钢种的不同,吹炼终点钢液碳含量范围为 0.029% ~ 0.176%,34 炉实验炉次的终点温度、钢液和炉渣成分如表 1 和表 2 所示。

出钢温度取 1 630 °C,炉渣成分取实验炉次的平均值,由(6)、(7)式可计算出  $P_2O_5$  平均活度值  $a_{(P_2O_5)} = 3.0 \times 10^{-20}$ 。由关系式(4)作图可得转炉终点钢液碳含量与磷含量之间的关系,如图 1 所示。

表 1 转炉冶炼终点钢液温度及成分

Table 1 Temperature and chemical composition of end-point liquid in converter

项目	温度/ °C	终点钢液各元素的质量分数/%				
		C	Si	Mn	P	S
范围	1 600 ~ 1 660	0.029 ~ 0.176	0.006 ~ 0.022	0.020 ~ 0.079	0.001 8 ~ 0.019 8	0.001 ~ 0.019 8
平均	1 630	0.098	0.015	0.046	0.008 5	0.013 2

表 2 转炉冶炼终点炉渣成分 / %

Table 2 Ingredient of end-point slag in converter / %

项目	CaO	SiO <sub>2</sub>	MgO	MnO	FeO	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
范围	40.39 ~ 51.13	8.62 ~ 15.84	4.99 ~ 9.25	1.91 ~ 3.10	9.44 ~ 25.8	1.11 ~ 2.48
平均	47.77	11.86	6.8	2.71	16.49	1.89

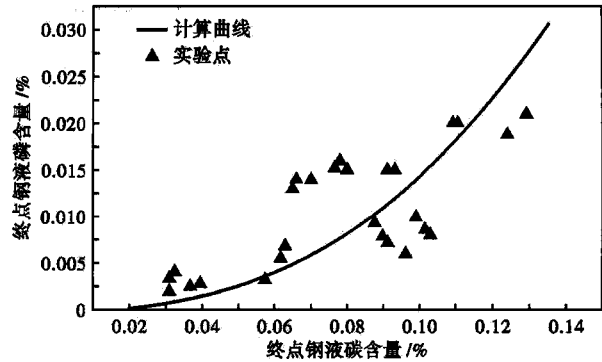


图 1 转炉终点钢液碳含量对钢中磷含量的影响

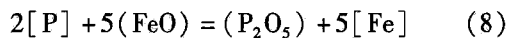
Fig. 1 Influence of end-point carbon content in liquid of converter on phosphorous content in steel

从图 1 中可以看出,计算结果与实验值基本相符,终点出钢磷含量随着碳含量的减小而降低,当碳含量降到 0.06% 以下时,可以实现磷含量低于 0.005% 出钢。

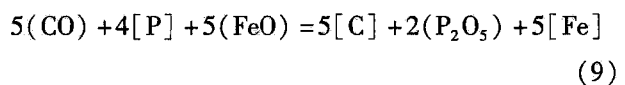
以上结果表明,低碳出钢有利于降低终点钢液磷含量。由于钢液中碳氧积的存在,终点碳含量越低,氧含量越高,钢液氧化性越强,促进了脱磷反应的进行,同时转炉后期碳含量降低,可以增加渣中 (FeO),提高炉渣流动性,改善脱磷的传质条件。

## 2 终点碳对磷分配比影响

磷分配比是表示炉渣脱磷能力大小的重要指标,渣-钢磷分配比主要受温度和炉渣成分的影响,钢液中的碳会与炉渣作用,影响磷的分配比<sup>[7]</sup>,渣-钢界面脱磷反应可表示为:



由(3)式和(8)式合并可得脱磷综合反应为:



$$\lg \frac{(a_C^5 \cdot a_{[Fe]}^5 \cdot a_{(P_2O_5)}^2)}{(P_{CO}^5 \cdot a_{[P]}^4 \cdot a_{(FeO)}^5)} = \frac{36\,347}{T} - 54.6 \quad (10)$$

将(10)式展开可得:

$$\lg L_P = \lg \frac{(P_2O_5)}{[P]^2} = \frac{18\,174}{T} + 2.5 \lg P_{CO} + 2.5 \lg a_{[FeO]} + 2 \lg f_P - \lg \gamma_{P_2O_5} - 2.5 \lg a_C - 2.5 \lg a_{[Fe]} - 27.3 \quad (11)$$

式中相关反应物和产物的活度系数,计算如下<sup>[8]</sup>:

$$\lg \gamma_C = \left( \frac{5\,300}{T} + 0.507 \right) \frac{x_C}{1-x_C} + \left( \frac{694}{T} - 0.587 \right) \quad (12)$$

$$x_c = \frac{56[C]}{1\ 200 + 44[C]} \quad (13)$$

$$\lg f_p = \left( \frac{2\ 538}{T} - 0.355 \right) \times (e_p^c[C] + e_p^{Si}[Si] + e_p^{Mn}[Mn] + e_p^S[S] + e_p^P[P]) \quad (14)$$

式中： $a_{[Fe]}$ - 钢液中铁的活度； $a_{(FeO)}$ - 炉渣中 FeO 的活度； $\gamma_c$ - 钢液中碳的活度系数； $x_c$ - 钢液中碳的摩尔分数； $f_p$ - 钢液中磷的活度系数； $e_p^i$ - 组元  $i$  对磷的活度相互作用系数；1 873 K 时， $e_p^c$ - 0.13， $e_p^{Si}$ - 0.12， $e_p^{Mn}$ - 0， $e_p^S$ - 0.028， $e_p^P$ - 0.062<sup>[9]</sup>， $P_{CO}$  和  $a_{[Fe]}$  均取 1，转炉终点温度和炉渣成分取实验炉次平均值（如表 1 和表 2），将方程（6）和（12）~（14）代入（11）式可得，转炉终点渣-钢间磷分配比与钢液碳含量之间的关系，如图 2 所示。

从图 2 中可见，实验炉次的磷分配比与理论计算结果基本一致，随着终点钢液碳含量的降低，炉渣和钢液间磷的分配比逐渐增大，如果以 (P)/[P] 来表示磷分配比，实验结果表明，终点碳含量为 0.17% 左右时，磷分配比平均值为 70，当碳含量降至 0.04% 左右时，磷分配比平均值为 232，碳含量的降低可以增大渣-钢间磷的分配比，增强炉渣的脱磷能力。

### 3 终点碳含量差异造成吹氧时间的不同对脱磷的影响

铁水成分基本一致，氧流量和废钢比一定的条件下，出钢碳含量越低，脱碳所需要的氧量越多，吹氧时间也相对越长，这段时间内，如果炉渣还具有脱磷能力，氧枪供氧和碳氧反应对熔池的搅拌作用将会促进脱磷反应的继续进行。

设转炉氧流量为 24 000 m<sup>3</sup>/h，铁水成分（%）为 4.5C、0.6Si、0.7Mn，转炉容量为 120 t，铁水装入量

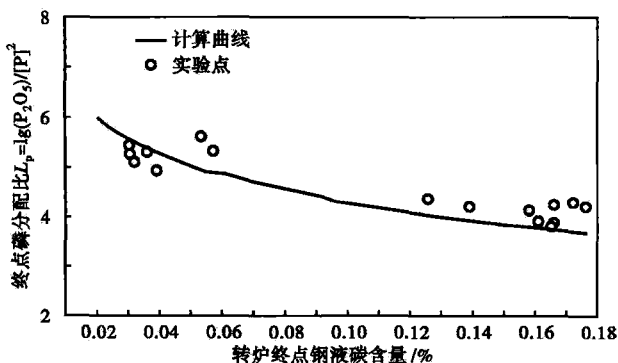


图 2 转炉终点碳含量对磷分配比的影响

Fig. 2 Influence of end-point carbon content in liquid of converter on phosphor partition ratio between slag and steel

为 100 t，废钢 20 t，终点钢液成分（%）为 0.1Mn、0Si。根据经验，转炉炼钢过程中碳氧反应分为 3 个阶段，第 1 和第 2 阶段的临界碳含量设为 3.3%，第 2 和第 3 阶段的临界碳含量设为 0.6%，可分别计算出终点碳含量为 0.1% 和 0.05% 时所需要的吹氧时间<sup>[10]</sup>。

#### 3.1 不同出钢碳含量所需吹氧时间的计算

转炉炼钢过程中，由元素氧化所需氧除以供氧量可得脱碳第 1 阶段的供氧时间，第 2 和第 3 脱碳阶段所需吹氧时间计算公式如下：

$$-\frac{d[C]}{dt} = K_2 \cdot F_{O_2} \quad (15)$$

$$-\frac{d[C]}{dt} = 0.9[C] \quad (16)$$

式中： $K_2$ - 第 2 阶段脱碳系数/(kg · m<sup>-3</sup>)； $F_{O_2}$ - 氧流量/(m<sup>3</sup> · h<sup>-1</sup>)。

终点碳含量为 0.1% 时，由元素氧化所需氧除以供氧量可得第 1 阶段供氧时间为 5.18 mm，设吹氧利用率为 95%，则  $K_2 = 1.018$  kg/m<sup>3</sup>，由设定条件和（15）、（16）式可得第 2 和第 3 阶段的脱碳时间分别为 7.96 mm 和 1.99 mm，总吹氧时间为 15.13 min，同理，可以计算出终点碳含量为 0.05% 时，总吹氧时间为 15.9 min。

碳含量由 0.1% 降至 0.05%，吹氧时间增加 0.77 min，在这段时间内吹氧和碳氧反应对熔池的搅拌功可以通过计算得出。

#### 3.2 吹氧和碳氧反应对熔池搅拌功的计算

吹氧和碳氧反应对熔池的搅拌作用可以加强钢液和炉渣之间的传质，使脱磷反应更接近平衡，在转炉吹炼过程中，吹氧和碳氧反应对熔池的搅拌功，计算如下<sup>[10]</sup>： $N = N_{O_2} + N_{CO}$  (16)

式中： $N_{O_2}$ 、 $N_{CO}$ - 氧枪吹氧和碳氧反应为熔池提供的搅拌功/[kJ · (t · s)<sup>-1</sup>]。其计算公式为：

$$N_{O_2} = 0.2 \times E_0 W_{O_2} = 0.2 \times \frac{k}{k-1} RT_0 \left[ 1 - \left( \frac{P_1}{P_0} \right)^{\frac{k-1}{k}} \right] \times W_{O_2} \quad (18)$$

$$N_{CO} = [P_e V T \ln(1 + h' \rho_m / P_0)] / 273 \quad (19)$$

式中： $E_0$ - 氧气射流动能/(kJ · kg<sup>-1</sup>)； $W_{O_2}$ - 每吨钢水消耗的氧气质量流量/[kg · (t · s)<sup>-1</sup>]； $T_0$ - 氧气进口处的温度/K； $R$ - 氧气气体常数，取 26.49 m/(kg · K)； $P_0$ 、 $P_1$ - 氧气进口和出口处的压力/Pa； $k$ - 氧气绝热指数，取 1.4； $P_e$ - 炉内液面压力/Pa； $V$ - 标

准状态下单位时间内生成的 CO 体积/ $\text{m}^3$ ;  $T$ - 钢液的温度/ $\text{K}$ ;  $\rho_m$ - 钢液密度/ $(\text{kg} \cdot \text{m}^{-3})$ ;  $h'$ - 气泡生成处金属液层的厚度/ $\text{m}$ , 取熔池深度的1/2。

根据实验条件,  $P_1/P_0$  取 0.128,  $T_0$  取 298 K,  $P_0$  取 101 kPa,  $h'$  取 0.7 m, 通过计算可得, 终点碳含量由 0.1% 降至 0.05% 的过程中, 氧气射流对熔池的搅拌功为 194.8 kJ/(t·s), CO 对熔池的搅拌功为 75.92 kJ/(t·s)。从计算结果可以看出, 转炉吹炼末期, 虽然碳氧反应减弱, 但是其对钢水的搅拌功仍接近吹氧搅拌功的一半, 在末期炉渣仍具有脱磷能力的条件下, 吹氧和碳氧反应对熔池的搅拌作用仍可以促进脱磷反应的进行, 实验中 7 炉次中高碳钢终点条件如表 3 和表 4 所示。

渣-钢界面脱磷综合反应(9)的吉布斯自由能表达式如(20)式所示:

$$\Delta G = -695\,039.991\,4 + 1\,043.531\,8\,T + RT \ln \frac{a_{(\text{P}_2\text{O}_5)}^2 \cdot a_{[\text{C}]}^5 \cdot a_{[\text{Fe}]}^5}{a_{[\text{P}]}^4 \cdot a_{(\text{FeO})}^5 \cdot P_{\text{CO}}^5} \quad (20)$$

在表 3 和表 4 平均温度、钢液和炉渣成分条件下, 由  $\Delta G = 0$  可得平衡磷含量为  $P = 0.009\%$ , 与实际磷含量相差  $\Delta P = P_{\text{实}} - P_{\text{平}} = 0.005\,3\%$ 。由此可见, 中高碳钢吹炼末期, 炉渣还具有一定的脱磷能

表 3 转炉冶炼中高碳钢终点钢液温度及成分

Table 3 Temperature and chemical composition of end-point liquid in converter for melting medium and high carbon steels

项目	温度/ ℃	终点钢液各元素的质量分数/%				
		C	Si	Mn	P	S
范围	1 620 ~ 1 659	0.158 ~ 0.176	0.005 ~ 0.024	0.028 ~ 0.082	0.010 ~ 0.019 8	0.001 ~ 0.009 8
平均	1 638	0.166	0.015	0.051	0.014 3	0.005 9

表 4 转炉冶炼中高碳钢转炉吹炼终点炉渣成分 / %

Table 4 Ingredient of end-point slag in converter for melting medium and high carbon steels / %

项目	CaO	MgO	MnO	FeO	SiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
范围	47.13 ~ 51.13	6.04 ~ 9.25	2.6 ~ 3.4	9.44 ~ 23.4	9.03 ~ 15.84	1.88 ~ 2.48
平均	48.74	7.59	2.94	13.23	11.89	2.15

力, 如果继续吹炼, 进一步降低碳含量, 意味着脱磷反应可以持续更长时间, 反应更接近平衡态。此外, 从搅拌功的计算结果可以看出, 同等条件下, 出钢碳含量越低, 碳氧反应时间越长, 后期吹氧和碳氧反应可以为熔池很好的提供搅拌, 促进脱磷反应的进行。

#### 4 结论

(1) 转炉终点钢液磷含量随着出钢碳含量的减小而降低。终点平均温度控制在 1 630 ℃, 终渣碱度控制在 4.0 左右, 当出钢碳含量降到 0.06% 以下时, 有利于实现磷含量低于 0.005% 出钢。

(2) 转炉冶炼末期碳含量降低可以增加渣钢间磷的分配比, 提高炉渣脱磷能力。

(3) 在工艺同等条件下, 终点碳含量越低, 供氧时间越长, 脱磷反应时间也越长, 氧枪吹氧和碳氧反应对熔池的搅拌作用有利于进一步脱磷。

#### 参考文献

- [1] 王新华. 钢铁冶金[M]. 北京: 高等教育出版社, 2007: 25-30.
- [2] 杨文远, 郑从杰, 杨立红, 等. 大型转炉脱磷研究[J]. 炼钢, 2002, 18(1): 30-34.
- [3] 朱 荣, 张海宁, 李智峰, 等. 150 t 转炉脱磷脱硫效率研究[J]. 炼钢, 2011, 27(3): 33-35.
- [4] 何肖飞, 王新华, 陈书浩, 等. 攀钢转炉双渣法脱磷的试验研究[J]. 钢铁, 2012, 47(4): 32-37.
- [5] 林 路, 包燕平, 王 敏, 等. 转炉冶炼 CaO-SiO<sub>2</sub>-FeO 渣系中磷的行为[J]. 北京科技大学学报, 2013, 35(6): 720-724.
- [6] Yuriy Lytvyniuk, Johannes Schenk, Martin Hiebler, et al. Thermodynamic and Kinetic Model of the Converter Steelmaking Process. Part1: The Description of the BOF Model[J]. Steel Research International, 2014, 85(4): 537-539.
- [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.
- [8] 武 贺, 李 晶, 周朝刚, 等. 120 t 顶底复吹转炉双渣脱磷一次倒渣的工业实践[J]. 特殊钢, 2013, 34(6): 31-32.
- [9] 张家芸. 冶金物理化学[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2009: 318-321.
- [10] 雷 亚, 杨志立, 任正德, 等. 钢铁学[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2010: 33-42, 90-91.

罗开敏(1990-), 男, 硕士研究生(北京科技大学), 2013 年北京科技大学(本科)毕业, 转炉少渣冶炼和转炉脱磷研究。E-mail: luokaimin09@163.com

收稿日期: 2014-10-15