

· 试验研究 ·

顶底复吹转炉双渣冶炼“脱磷窗口”温度控制模型

汪成义 杨利彬 林腾昌 王杰 曾加庆

(钢铁研究总院冶金工艺研究所,北京 100081)

摘要 根据脱磷氧化反应热力学研究了 C-P-Fe 耦合作用下的半钢脱磷平衡温度以及 P-Fe 作用下的转炉冶炼终点钢水脱磷平衡温度,提出了双渣法冶炼“脱磷窗口”的温度控制模型。并进行了 46 炉 45 t 顶底复吹转炉双渣法脱磷试验,得出转炉一次倒炉钢液温度和终点温度对脱磷率和磷分配比的影响。通过理论计算和工艺试验分析得出,一次倒炉钢液温度控制在 1 400 ~ 1 440 °C,冶炼终点温度控制在 1 610 ~ 1 650 °C 时,在目前铁水/%: 4.41C, 0.41Si, 0.19Mn, 0.128P, 0.034S, 1 250 ~ 1 300 °C, 终点钢水/%: 0.08C, 0.01Si, 0.06Mn, 0.0090P, 0.017S, 1 600 ~ 1 660 °C 和相关工艺条件下,可使一次倒炉钢液脱磷率达到 62.1%, 终点脱磷率达到 93.9%, 终点磷含量由原 0.0090% 降低至 0.0078%。

关键词 顶底复吹转炉 双渣工艺 脱磷热力学 一次倒炉钢液温度 终点温度 控制模型

Temperature Control Model for “Dephosphorization Window” of Double Slag Process of Top and Bottom Combined Converter

Wang Chengyi, Yang Libin, Lin Tengchang, Wang Jie and Zeng Jiaqing

(Institute for Metallurgical Process, Central Iron and Steel Research Institute, Beijing 100081)

Abstract Based on thermodynamics on dephosphorizing oxidation reaction, the dephosphorizing equilibrium temperature of semi-steel by the C-P-Fe coupling action and the dephosphorizing equilibrium temperature of BOF end liquid by the P-Fe action are studied, and the temperature control model for “dephosphorization window” of double slag process is put forward. And the dephosphorizing test of 46 heats 45 t top and bottom combined converter double slag process is carried out to obtain the effect of first turning-down temperature of liquid and BOF end temperature on dephosphorization rate and phosphorus distribution ratio. By theoretical calculation and process test analysis it is obtained that with present hot metal /%: 4.41C, 0.41Si, 0.19Mn, 0.128P, 0.034S, 1 250 ~ 1 300 °C, and end liquid /%: 0.08C, 0.01Si, 0.06Mn, 0.0090P, 0.017S, 1 600 ~ 1 660 °C and relative process conditions, by the first turning-down temperature of liquid being controlled between 1 400 °C and 1 440 °C and the BOF end temperature being controlled between 1 610 °C and 1 650 °C the dephosphorization rate in first turning-down period is up to 62.1%, the end dephosphorization rate of liquid is up to 93.9%, and the end phosphorus content in liquid decreases from original 0.0090% to 0.0078%.

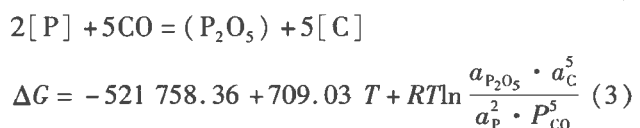
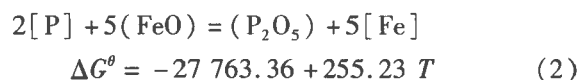
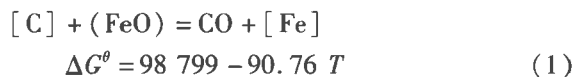
Material Index Top and Bottom Combined Blown Converter, Double Slag Process, Dephosphorization Thermodynamics, First Turning-down Temperature of Liquid, End Temperature, Control Model

转炉双渣法脱磷工艺在日本应用比较广泛,采用双联工艺脱磷也很常见,通过此类工艺可以达到稳定生产低磷钢的目的^[1-5],国内钢厂一般根据钢种以及冶炼节奏的需要,采用单渣法冶炼的较多,双联法工艺在国内也有相关的研究^[6-7]。由于双渣法冶炼工艺可以达到降低渣量和稳定控制终点磷含量的效果,在降低成本的同时可以进一步提高钢水质量,故而逐渐得到推广。目前针对双渣工艺的研究主要集中在一次倒炉的时间选择、半钢温度以及炉渣成分等,然而对于一次倒炉的温度选择上还未形成统一的界定,一般是根据热力学计算出 C-P 选择性氧化的温度,以此作为脱磷反应的平衡温度,而很少将炉渣中参与反应的 FeO 等因素进行考虑,导致理论计算结果往往与实际最佳一次倒炉温度相比偏低^[8-9]。本文根据一次倒炉半钢成分(其中碳含量

为 3.0% 左右)和炉渣成分的要求,进一步考虑 C-P-Fe 耦合反应下半钢脱磷的平衡温度,分析冶炼中的最佳一次倒炉温度以及冶炼终点温度的控制范围,形成对双渣脱磷冶炼更有指导性的温度控制模型。

1 脱磷氧化反应热力学

转炉吹炼前期,硅、锰激烈氧化基本结束后,炉内渣-金界面碳和磷主要发生以下反应:



$$5\text{CO} + 5(\text{FeO}) + 4[\text{P}] = 2(\text{P}_2\text{O}_5) + 5[\text{C}] + 5[\text{Fe}]$$

$$\Delta G = -549\,521.71 + 964.26T + RT \ln \frac{a_{\text{P}_2\text{O}_5}^2 \cdot a_{\text{C}}^5}{a_{\text{FeO}}^5 \cdot a_{\text{P}}^4 \cdot P_{\text{CO}}^5} \quad (4)$$

式中： a_i - 反应物或生成物组分 i 的活度； P_{CO} - 炉气中 CO 的分压。

转炉兑入的铁水中碳基本处于饱和状态，同时在双渣前期碳含量较高（>2%），故此时的碳采用纯物质为标准态进行计算，碳的活度系数以及碳的摩尔浓度和温度存在如下关系：

$$\lg \gamma_{\text{C}} = \left(\frac{5\,300}{T} + 0.507 \right) \frac{X_{\text{C}}}{1 - X_{\text{C}}} + \left(\frac{694}{T} - 0.587 \right) \quad (5)$$

式中： γ_{C} - 钢液中碳的活度系数； X_{C} - 钢液中碳的摩尔分数，可近似取： $X_{\text{C}} = \frac{56[\text{C}]}{1\,200 + 44[\text{C}]}$ (6)

转炉熔池中 [Fe] 为主要的化学成分，故以纯物质为标准态时的活度 $a_{\text{Fe}} = 1$ ，熔池中 [P] < 0.5% 时，磷的活度非常符合亨利定律，故磷的活度取质量分数为 1% 的溶液作标准态。在计算活度系数时，正规溶液模型要更好地满足于实际溶液，需要对不同温度条件下的活度相互作用系数 e_{B}^{K} 进行修正。而一般文献公布的 e_{B}^{K} 大多为温度在 1 600 °C 时的值，此时铁液中各组分与磷活度的相互作用系数如表 1 所示。

双渣法冶炼前期的熔池温度与 1 600 °C 相差较大，故应采用相应温度的 e_{B}^{K} 进行计算更精确。利用正规溶液模型的热力学公式，可导出相应温度下的 e_{B}^{K} 关系式，从关系式 (7) 可知 $e_{\text{B}(T)}^{\text{K}}$ 与 $1/T$ 成线性关系。经计算，若熔池温度为 1 400 °C 时，相比 1 600 °C 时的上述各组分与磷活度相互作用系数相差 16.2%。

$$e_{\text{B}(T)}^{\text{K}} = \left(\frac{2\,538}{T} - 0.355 \right) e_{\text{B}(1\,600)}^{\text{K}} \quad (7)$$

炉渣中各物质活度以纯物质为标准态，则 (P_2O_5) 的活度按式 (8) 计算，(P_2O_5) 的活度系数 $\gamma_{\text{P}_2\text{O}_5}$ 可由式 (9) 进行计算，其中 X_i 表示炉渣中组元的摩尔分数：

$$a_{\text{P}_2\text{O}_5} = \gamma_{\text{P}_2\text{O}_5} \cdot X_{\text{P}_2\text{O}_5} \quad (8)$$

$$\lg \gamma_{\text{P}_2\text{O}_5} = -1.12(22X_{\text{CaO}} + 15X_{\text{MgO}} + 13X_{\text{MnO}} + 12X_{\text{FeO}} - 2X_{\text{SiO}_2}) - \frac{44\,600}{T} + 23.80 \quad (9)$$

炉渣中 (FeO) 的活度同样以纯物质为标准态进行计算，炉渣中氧化铁活度的取值，可参考同等成分下的氧化铁等活度曲线图。由于炉渣中只有 (FeO) 提供的氧才能进入钢液，而渣中 (Fe_2O_3) 和 (FeO) 存在传递氧的平衡反应，为了更加准确的表现出炉渣的氧化性，需要将炉渣中的 (Fe_2O_3) 折合成 (FeO)，采用全铁折合法来计算渣的氧化性。定义 (ΣFeO) 表示炉渣的氧化性，则有：

$$(\Sigma \text{FeO}) = (\text{FeO}) + 0.9 \times (\text{Fe}_2\text{O}_3) \quad (10)$$

2 一次倒炉温度控制

转炉双渣脱磷主要是利用在冶炼前期较好的脱磷热力学条件下，形成良好的炉渣流动性和充分的脱磷反应时间（一般 5 ~ 6 min），冶炼前期结束倒出一定比例（50% 左右）含磷炉渣，从而在脱碳期结束时得到低磷钢水。以钢厂 45 t 顶底复吹转炉为例，统计了 46 炉次的双渣法脱磷试验的相关数据，表 2 为转炉兑入的铁水相关参数。废钢比平均加入为 5.8%，硅、磷含量波动范围大，铁水温度主要集中在 1 250 ~ 1 300 °C。从实际冶炼来看，较低的铁水物理热将影响前期渣料熔化和流动均匀性，铁水的成分和温度对双渣炼钢过程和终点的控制起关键作用。

在前期提高脱磷效果的同时，需保证二次下枪后的脱碳升温能力，因此前期脱磷反应时间不能过多延长。通过计算，一次倒炉时的碳含量达到 3.0% 才能满足出钢的温度要求，试验中一次倒炉时倒渣量在 40% ~ 60%。实际冶炼中一次倒炉的半钢成分和炉渣成分平均控制数据如表 3 和表 4 所示，其中半钢平均温度为 1 372 °C。

代入上述的炉渣成分，并进行折合处理，一倒炉渣各组分的伪三元组物质的量分数如表 5 所示。

由表 5 计算的结果，当炉渣成分 ($X_{\text{CaO}} + X_{\text{MgO}} + X_{\text{MnO}}$) = 0.50、(X_{FeO}) = 0.28、($X_{\text{P}_2\text{O}_5} + X_{\text{SiO}_2}$) = 0.22 时，根据文献 [10] 中的氧化铁等活度曲线图可查知

表 1 1 600 °C 铁水中各组分与磷活度的相互作用系数
Table 1 Interaction coefficient between each ingredient in hot metal and phosphorous activity at 1 600 °C

e_{P}^{C}	e_{P}^{Si}	e_{P}^{Mn}	e_{P}^{S}	e_{P}^{P}
0.13	0.12	0	0.028	0.062

表 2 转炉铁水、废钢加入量，铁水成分和温度
Table 2 BOF metal and scrap adding amount, metal composition and temperature

铁水/ t	废钢/ t	铁水成分 / %					铁水 温度 / °C
		C	Si	Mn	P	S	
44.8	2.6	4.41	0.41	0.19	0.128	0.034	1 265

表3 45 t 转炉一次倒炉渣的半钢控制成分 / %

Table 3 Component control of semi-steel at first turning-down period of 45 t BOF / %

C	Si	Mn	P	S
3.0	0.13	0.06	0.051	0.027

表4 转炉一次倒炉渣的炉渣成分 / %

Table 4 Ingredient of slag at first turning-down period of BOF / %

CaO	MgO	MnO	FeO	T. Fe	SiO ₂	P ₂ O ₅
33.65	5.31	4.54	23.36	24.60	19.47	4.29

表5 一次倒炉渣的炉渣各成分当量处理

Table 5 Equivalent treatment of each ingredient of slag at first turning-down period

项目	CaO	MgO	MnO	ΣFeO	SiO ₂	P ₂ O ₅	合计
质量分数 / %	33.65	5.31	4.54	31.63	19.47	4.29	98.89
折合百分数 / %	34.03	5.37	4.59	31.98	19.69	4.33	100
物质的量 n _i / mol	0.61	0.13	0.06	0.44	0.33	0.03	1.61
物质的量分数 x ₀	0.38	0.08	0.04	0.28	0.20	0.02	1
组物质的量分数 x ₁		0.50		0.28	0.22		1

氧化铁的活度为 $a_{FeO} = 0.70$ 。

通过将半钢成分和一倒炉渣成分代入上述公式,可求出转炉吹炼前期脱磷的 C-P 选择性氧化转变温度和 C-P-Fe 耦合反应的平衡温度。令式(1)的 $\Delta G = 0$, 得 $T = 1377\text{ }^\circ\text{C}$, 令式(2)的 $\Delta G = 0$, 得 $T = 1495\text{ }^\circ\text{C}$, 可看出在当前的一次倒炉半钢成分和炉渣成分条件下, C-P 选择性氧化转变温度远低于 C-P-Fe 耦合反应的平衡温度, 相差 118 $^\circ\text{C}$, 图 1 的脱磷热力学反应平衡示意图反映了两者之间的变化关系。结合图 1 分析认为, 在温度 T_{C-P} 之后, $\Delta G_{C-P-Fe} < 0$, 脱磷反应仍会继续进行, 脱磷速率逐渐降低, 直至达到平衡温度 T_{C-P-Fe} 。

而在双渣试验中, 一次倒炉渣的实际平均温度

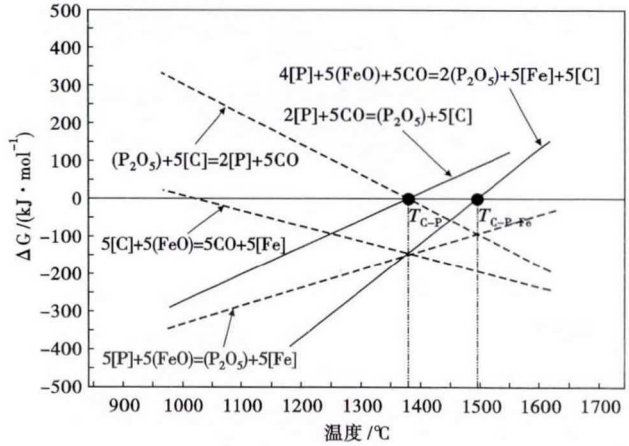


图1 脱磷氧化热力学反应平衡示意图

Fig.1 Schematics of thermodynamic equilibrium of dephosphorization oxidation reaction

为 $1372\text{ }^\circ\text{C}$, 均低于理论计算的 T_{C-P} 和 T_{C-P-Fe} 。实际生产中熔池温度太低时不利于脱磷渣的良好流动, 影响反应的均匀性, 熔池温度上升较高后碳氧化速率呈指数级增大, 渣中 (FeO) 迅速降低, 炉渣容易返干, 影响脱磷反应的进行。图 2(a) 为转炉一次倒炉的温度和脱磷率的关系, 半钢平均脱磷率为 60.7%, 一次倒炉温度与脱磷率呈非单调关系, 当一次倒炉渣钢液温度在 $1380 \sim 1440\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 一次倒炉渣脱磷率较高, 理论指出, 温度过低时脱磷反应动力学不足, 温度过高则不利于脱磷反应热力学的进行。

按照目前的半钢和炉渣控制条件, 并结合上述计算的 C-P-Fe 脱磷平衡温度的理论指导, 应进一步降低冷料的加入量 (降低烧结矿的使用可使当前渣中的高氧化性得到缓解), 一次倒炉渣钢液温度控制在 $1400 \sim 1440\text{ }^\circ\text{C}$ 较合适。

公式(11)为 Ogawa 等人根据 Healy 经典磷分配

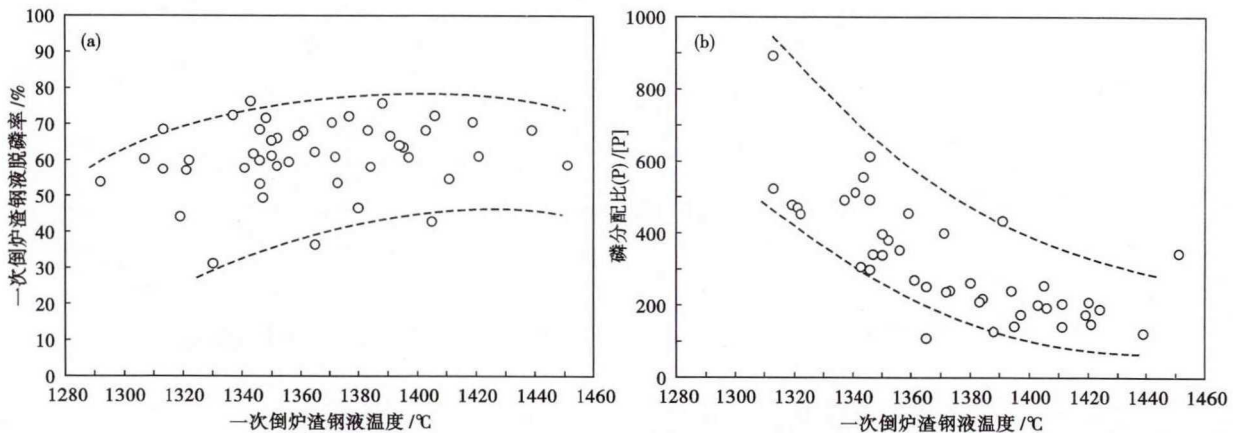


图2 45 t 转炉一次倒炉渣钢液温度对脱磷率(a)和磷分配比(b)的影响

Fig.2 Effect of 45 t BOF first turning-down temperature of liquid on dephosphorization ratio (a) and phosphor partition ratio (b)

比公式进行修正得到的关系式,表示了实际冶炼过程中转炉熔池内的磷分配比^[11]。

$$\lg \left(\frac{P}{[P]} \right) = 2.5 \lg(TFe) + 0.0715 [(CaO) + 0.25(MgO)] + 7710/T - 8.55 + (105.1/T + 0.0723)[C] \quad (11)$$

图 2(b) 为转炉一次倒炉渣钢液温度与磷分配比的关系,从总体上看,脱磷前期磷分配较高,平均磷分配比为 323.6。随着一次倒炉渣钢液温度的升高,磷分配比先是快速下降,再逐渐降低,在 1380 ~ 1420 ℃ 时的磷分配比变化不大,平均磷分配比在 200 附近波动,仍处于较高的磷分配比状态,保持冶炼前期较高的磷分配比是双渣脱磷的关键。

3 冶炼终点温度控制

冶炼终点时,钢液的成分和炉渣成分的具体控制情况如表 6 和表 7 所示,其中,平均出钢温度为 1626 ℃。根据表 7 计算的终点炉渣成分组合物质的量分数如表 8 所示。

同样,在氧化铁等活度曲线图中,由表 8 计算可知,当炉渣成分($X_{CaO} + X_{MgO} + X_{MnO}$) = 0.57、(X_{FeO}) = 0.31、($X_{P_2O_5} + X_{SiO_2}$) = 0.12 时,查得 $a_{FeO} = 0.60$ 。

表 6 45 t 转炉冶炼终点钢液成分 / %

Table 6 Component of 45 t BOF end liquid / %

C	Si	Mn	P	S
0.08	0.01	0.06	0.009 0	0.017

表 7 45 t 转炉冶炼终点炉渣成分 / %

Table 7 Ingredient of 45 t BOF end slag / %

CaO	MgO	MnO	FeO	T. Fe	SiO ₂	P ₂ O ₅
41.68	6.38	1.95	24.79	28.34	10.82	2.62

表 8 转终点炉渣成分当量处理

Table 8 Equivalent treatment of ingredient of slag at BOF end point

项目	CaO	MgO	MnO	ΣFeO	SiO ₂	P ₂ O ₅	合计
质量分数 / %	41.68	6.38	1.95	36.44	10.82	2.62	98.89
折合百分百 / %	41.75	6.39	1.95	36.48	10.83	2.62	100
物质的量 n_i / mol	0.75	0.16	0.03	0.51	0.18	0.02	1.64
物质的量分数 x_{i0}	0.45	0.10	0.02	0.31	0.11	0.01	1.00
组合物质的量分数 x_{i1}	0.57		0.31	0.12	1		

冶炼后期 $[C] \leq 0.10\%$ 时,进入碳传质控制区,脱碳氧位迅速增加,脱磷氧位将比脱碳氧位低,此时脱磷开始优先发生,当 $[C] = 0.03\% \sim 0.05\%$ 时,熔池氧化性显著增加,此时会进一步增强熔池的脱磷潜力, $[C]$ 进一步降低时,虽然熔池氧活度较高,温度成为脱磷的限制性环节^[12-13]。故转炉冶炼终点渣-钢间将主要考虑元素磷与氧化铁反应的脱磷热力学平衡关系,根据公式(2)有:

$$\Delta G = -27763.36 + 255.23 T + RT \ln \frac{a_{P_2O_5} \cdot a_{Fe}^5}{a_P^2 \cdot a_{FeO}} \quad (12)$$

将上述终点钢液和炉渣计算成分数据代入公式(12),并令 $\Delta G = 0$,可得转炉冶炼终点的 P-Fe 脱磷热力学平衡温度为 $T = 1698 \text{ }^\circ\text{C}$ 。

从图 3(a) 可知,转炉冶炼终点的脱磷率随着钢液终点温度的升高而逐渐降低,试验中的钢液终点温度主要集中在 1600 ~ 1660 ℃,平均为 1626 ℃,终点平均脱磷率 93.2%,将钢液终点温度控制在 < 1650 ℃ 时,有利于将终点脱磷率控制在 90% 以上。实际冶炼中熔池脱磷反应往往处于非平衡状态,很明显冶炼终点温度的控制低于理论计算的热力学平衡温度,有效防止了回磷反应的发生,延长了炉衬的寿命。综合分析,钢液终点温度控制在 1610 ~ 1650 ℃

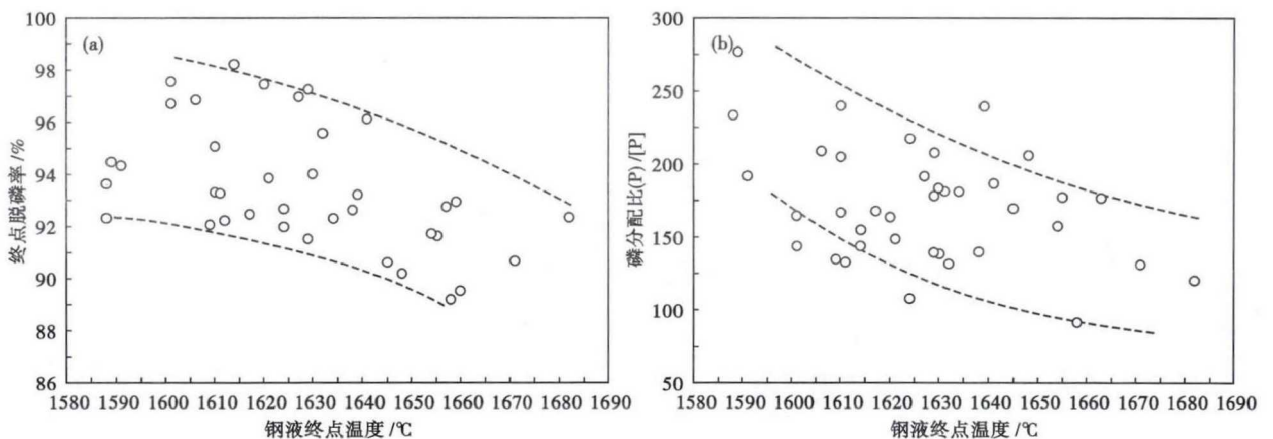


图 3 45 t 转炉一次倒炉渣钢液终点温度对脱磷率(a)和磷分配比(b)的影响

Fig. 3 Effect of 45 t BOF first turning-down liquid end temperature on dephosphorization ratio (a) and phosphor partition ratio (b)

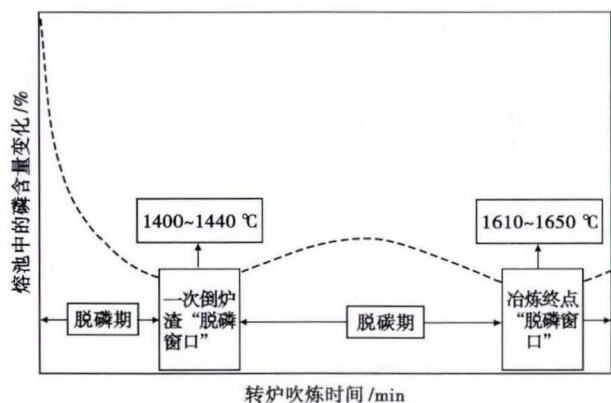


图4 “脱磷窗口”温度控制模型示意图

Fig. 4 Schematics of temperature control model of “dephosphorization window”

有利于进一步增强终点的脱磷效果。

同样,转炉终点温度与磷分配比也存在一定的关系,如图3(b)所示,随着终点温度的升高,终点磷分配比呈现逐渐降低的趋势。试验终点的平均磷分配比为174.0,相比冶炼前期,终点的脱磷效果下降了46.2%。由于冶炼终点钢液温度一般较高且难以准确控制,冶炼后期在保持一定的脱磷率同时,应注意防止回磷反应的发生。据图3(b)可知,当终点温度分布在1600~1660 °C时,终点磷分配比基本能够保持在120以上,炉渣具备良好的脱磷能力。

4 “脱磷窗口”温度控制模型

根据以上分析,双渣法冶炼过程中,随着吹炼时间的进行,在脱磷期和脱碳期均存在着最佳的脱磷温度“窗口”,图4为脱磷“窗口”温度控制模型的示意图,在脱磷期一次倒炉脱磷“窗口”的温度范围为

1400~1440 °C,在脱碳期结束的终点脱磷“窗口”的温度范围为1610~1650 °C,按照此模式控制,可使一次倒炉渣钢液脱磷率达62.1%,冶炼钢液终点脱磷率达93.9%,终点钢液磷含量降至0.0078%。

5 结论

(1)以碳-磷选择性氧化转变温度指导一次倒炉渣钢液温度时,实际冶炼渣-金间的脱磷反应仍会继续进行,本文进一步考虑了C-P-Fe耦合作用下的脱磷平衡温度,并以此计算得到了一次倒炉渣的理论指导温度。

(2)通过对脱磷热力学的计算分析,在双渣试验一次倒炉渣半钢成分和炉渣成分条件下,C-P选择性氧化转变温度与C-P-Fe耦合反应的平衡温度相差118 °C,结合实际冶炼情况,认为将一次倒炉渣钢液温度控制在1400~1440 °C半钢脱磷效果更好。

(3)对冶炼终点的脱磷热力学分析得出终点脱磷热力学平衡温度为1698 °C,而实际冶炼中熔池脱磷反应往往处于非平衡状态,且较高的冶炼温度不利于炉衬的维护和熔池氧化反应的控制,将冶炼终点温度控制在1610~1650 °C有利于稳定终点脱磷效果。

(4)提出了双渣冶炼“脱磷窗口”温度的控制模型,基于此模型,一次倒炉渣钢液脱磷率达到了62.1%,终点钢液脱磷率达到了93.9%,终点钢液磷含量降低至0.0078%。

国家自然科学基金项目资助(51674092)

参考文献

- [1] 王新华,朱国森,李海波,等. 氧气转炉“留渣+双渣”炼钢工艺技术研究[J]. 中国冶金,2013,23(4):40-46.
- [2] Ogawa Y, Yano M, Kitamura S, et al. Development of the Continuous Dephosphorization and Decarburization Process Using BOF[J]. Steel Research,2001,87(1):21-28.
- [3] Turkdogan E T. Assessment of P_2O_5 Activity Coefficients in Molten Slags[J]. ISIJ International,2000,40(10):964-970.
- [4] Yoshida K, Yamazaki I, Tozaki Y, et al. Development of Effective Refining Process Consisting of both Hot Metal Pretreatment and Decarburization in Two Top and Bottom Blown Converters [J]. Tetsu-to-Hagane,1993,76:1817-1822.
- [5] 孙礼明. 转炉双联法冶炼工艺及其特点[J]. 上海金属,2005,27(2):44-46.
- [6] 张福明,崔幸超,张德国,等. 首钢京唐炼钢厂新一代工艺流程与应用实践[J]. 炼钢,2012,28(2):1-6.
- [7] 赵长亮,汪成义,孙彦辉,等. 300 t 双联复吹脱磷炉的物理模拟分析[J]. 钢铁研究学报,2015,27(12):42-47.
- [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艺实践[J]. 特殊钢,2013,34(6):30-32.
- [9] 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.
- [10] 郭汉杰. 冶金物理化学教程(第2版)[M]. 北京:冶金工业出版社,2010.
- [11] Kitamura S Y, Yonezawa K, Ogawa Y, et al. Improvement of Reaction Efficiency in Hot Metal Dephosphorisation [J]. Ironmaking & Steelmaking,2002,29(2):121-124.
- [12] Tripathy P K, Banerjee A, Das D, et al. Approaches for Conversion of High Phosphorus Hot Metal to Steel for Flat Products [J]. ISIJ International,2008,48(5):578-583.
- [13] 万雪峰,李德刚,曹东,等. 260 t 复吹转炉单渣深脱磷工艺研究与实践[J]. 炼钢,2011,27(2):1-5.

汪成义(1989-),男,硕士(2015年北京科技大学),工程师,2012年安徽工业大学(本科)毕业,炼钢及连铸工艺研究。E-mail:wangcy0615@163.com

收稿日期:2017-06-01