100 t 复吹转炉终点温度控制对脱磷的影响

阿不力克木·亚森[1]，罗开敏[1]，李　晶[1]，姚永宽[2]，胡道峰[2]，李　翔[2]

（1. 北京科技大学钢铁冶金新技术国家重点实验室，北京 100083；2. 南京钢铁股份有限公司，江苏 南京 210035）

摘　要：针对转炉高温脱磷困难的问题，根据某厂 100 t 转炉脱磷试验，研究了转炉终点温度控制对脱磷的影响及高温条件下增强转炉脱磷能力的措施。结果表明：随着出钢温度的升高，转炉渣-金磷分配比降低，炉渣脱磷能力变差，钢液磷含量增加。低温是转炉深脱磷的重要条件，出钢温度低于 1 620 ℃时，即使碱度控制在 3.0 左右，也能实现磷含量低于 0.01% 出钢。通过提高炉渣碱度，增强炉渣固磷能力；降低渣中 P_2O_5 含量，增大炉渣磷容量；或增加炉渣 FeO 增强熔池氧化性和炉渣脱磷能力，均可显著降低高温对脱磷的不利影响，为出钢温度要求较高的低磷钢生产工艺参数控制提供了重要参考。

关键词：转炉；脱磷；磷分配比；终点温度

中图分类号：TF713　　**文献标志码：**A　　**文章编号：**1004-7638(2015)06-0113-04

DOI：10.7513/j.issn.1004-7638.2015.06.021

Influence of End-point Temperature Control on Dephosphorization for 100 t Top and Bottom Combined Blown Converter Process

ABuLikemu·Yasen[1], Luo Kaimin[1], Li Jing[1], Yao Yongkuan[2], Hu Daofeng[2], Li Xiang[2]

(1. State Key Laboratory of Advanced Metallurgy, University of Science and Technology, Beijing 100083, China; 2. Nanjing Iron and Steel Corp, Nanjing 210035, Jiangsu, China)

Abstract: In order to address the dephosphorization problem of converter at the condition of high temperature, based on a 100 t converter dephosphorization experiments, the effect of end-point temperature control in converter on dephosphorization and measures that increase the dephosphorization capacity of converter with high tapping temperature had been studied in this paper. It is found out that with the increase of temperature, the phosphorus distribution ratio of slag/metal decreases, the dephosphorization capability of slag degrades and the liquid steel phosphorus content increases. Low temperature is an essential requirement for deep dephosphorization of converter. When the tapping temperature is lower than 1 620 ℃, it can realize tapping with liquid steel phosphorus content less than 0.01% even at ~3.0 of the slag basicity. Increasing slag basicity leads to high absorption of phosphorus, while reducing P_2O_5 content in slag causes the increase of phosphate capacity of slag, and increasing FeO content in slag oxidizing atmosphere of converter bath increased. All these three measures can reduce the negative effect of high tapping temperature on dephosphorization.

Key word: converter, dephosphorization, phosphorus distribution ratio, end-point temperature

0　引言

磷是钢材中主要有害元素之一，钢液凝固过程中磷会在晶界发生偏析，降低钢材的韧性，导致钢材发生“冷脆”现象[1]。一般优质钢材要求磷含量低于0.015%，一些高级优质钢材甚至要求磷含量控制

收稿日期：2015-09-10

作者简介：阿不力克木·亚森(1970—)，男，维吾尔族，新疆喀什人，博士研究生，主要从事品种钢的开发研究。罗开敏(1990—)，男，云南马关人，硕士研究生，主要从事转炉脱磷和少渣冶炼研究，Email：1223452867@qq.com。

在 0.005% 以下[2]，脱磷是转炉炼钢的基本任务之一。转炉脱磷为强烈的放热反应，随着温度的增加，脱磷反应平衡常数降低，渣中 P_2O_5 活度系数减小，不利于脱磷反应的进行[3]，较低的出钢温度是转炉深脱磷的重要条件[4]。但在实际生产中，有的钢种出钢温度要求较高，不具备低温脱磷的条件，导致转炉末期脱磷困难，钢液磷含量难以稳定控制。因此，转炉终点温度对后期脱磷具有重要作用，笔者结合 100 t 顶底复吹转炉脱磷试验，研究了转炉终点温度控制对脱磷的影响。

1 转炉出钢温度对脱磷的影响

转炉渣-金界面和钢液中的碳磷反应如下：

$$2[P]+5(FeO)=(P_2O_5)+5[Fe] \quad (1)$$

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

由式(1)～(2)合并，可得转炉脱磷综合反应为：

$$5(CO)+4[P]+5(FeO)=5[C]+2(P_2O_5)+5[Fe] \quad (3)$$

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

将式(4)展开可得，转炉渣-金磷分配比与熔池温度之间的关系[5]：

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

式中相关反应物和产物的活度系数，计算如下[6]：

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

$$x_C=\frac{56[\%C]}{1\ 200+44[\%C]}$$

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

式中，x_C 为钢液中碳含量摩尔分数；e_P^i 为组元 i 对磷的活度相互作用系数；1 873 K 时，e_P^C、e_P^{Si}、e_P^{Mn}、e_P^S 和 e_P^P 分别为 0.13、0.12、0、0.028 和 0.062[7]，P_{CO} 为炉内分压；$a_{[Fe]}$ 为钢液中铁的活度。

100 t 顶底复吹转炉脱磷试验，终渣碱度控制在 3.0 左右，出钢碳含量范围为 0.06%～0.08%，由钢种的不同，出钢温度控制在 1 589～1 720 ℃，试验炉次终点钢液和炉渣成分如表 1、2 所示。

表 1 转炉终点钢液温度及成分

Table 1 Temperature and compositions of end-point liquid steel in converter

项目	温度/℃	终点钢液各元素的质量分数/%				
		C	Si	Mn	P	S
范围	1 589～1 720	0.06～0.08	0.000～0.023	0.017～0.198	0.007 4～0.033 2	0.001 9～0.035
平均	1 646	0.071	0.019	0.107	0.018 5	0.017 8

表 2 转炉终点炉渣成分

Table 2 Compositions of end-point slag in converter

项目	终点炉渣各成分质量分数/%					
	CaO	SiO_2	MgO	MnO	FeO	P_2O_5
范围	41.62～50.24	12.56～17.67	7.86～13.81	1.8～3.2	11.09～20.51	2.78～3.21
平均	46.35	14.37	9.70	2.31	16.78	3.02

出钢碳含量取 0.07%，钢液和炉渣成分取试验炉次的平均值，P_{CO} 和 $a_{[Fe]}$ 均取 1，由(4)式的展开式计算可得，转炉终点渣-钢磷分配比与温度之间的关系如图 1 所示。由图 1 可知，计算结果与试验值基本相符，随着出钢温度的升高，渣-钢磷分配比降低，钢液磷含量增加；当温度低于 1 620 ℃时，出钢磷含量基本都控制在 0.01% 以下。

以上结果表明，低温出钢有利于降低钢液磷含量。脱磷为强烈的放热反应，随着出钢温度的升高，脱磷反应平衡常数减小，渣-金磷分配比降低，炉渣脱磷能力变差，低温是转炉深脱磷的重要条件。

2 碱度不同时温度对脱磷的影响

分子脱磷理论认为，转炉脱磷反应如下：

$$2[P]+5(FeO)+3(CaO)=(3CaO\cdot P_2O_5)+5[Fe] \quad (5)$$

钢液中的磷被氧化后进入炉渣，但渣中 P_2O_5 并不能单独稳定存在，必须与渣中碱性氧化物结合才

能被脱除,因此磷主要以 $3CaO \cdot P_2O_5$ 或 $4CaO \cdot P_2O_5$ 的形式存在渣中。提高炉渣碱度有利于使脱磷反应(5)正向进行,提高渣-钢间磷的分配比。炉渣碱度不同时,钢液磷含量随温度的变化情况如图 2 所示。从图 2 可知,温度低于 1 600 ℃时,出钢磷含量均在 0.01% 以下; 出钢温度高于 1 660 ℃,炉渣碱度在 2.8 ~3.3 时,出钢磷含量均在 0.02% 以上; 而当炉渣碱度控制在 4.0 ~4.5 时,出钢磷含量可以很好地控制在 0.01% 以下。

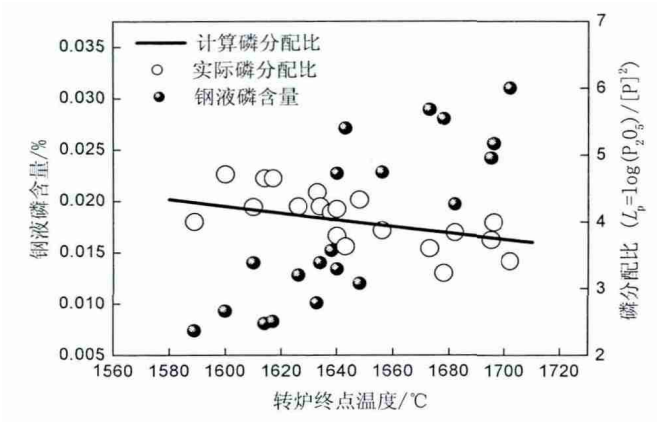

图 1　转炉终点出钢温度对脱磷的影响

Fig. 1　Effect of tapping temperature of converter on dephosphorization

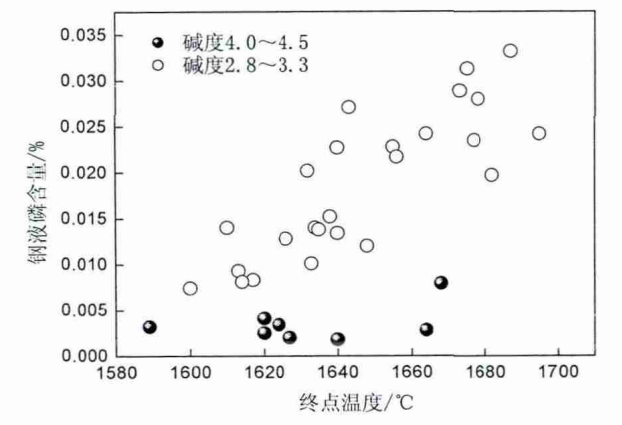

图 2　不同碱度条件下出钢温度对脱磷的影响

Fig. 2　Effect of tapping temperature of converter on dephosphorization at different slag basicity

以上结果表明,温度较低时高碱度和低碱度炉渣均可实现低磷出钢,但出钢温度较高时,低碱度炉渣的钢液磷含量明显增加,高碱度炉渣钢液磷含量控制比较稳定,只有在出钢温度较高时才明显体现出高碱度脱磷的优越性,提高炉渣碱度可有效降低高温对脱磷的不利影响,随着碱度的增加,渣中 a_{CaO} 增大,$\gamma_{P_2O_5}$ 减小,炉渣固磷能力增强。

3　P_2O_5 含量不同时温度对脱磷的影响

磷容量是表示炉渣脱磷能力大小的重要指标,在恒温条件下,磷容量主要受炉渣成分的影响,根据离子脱磷理论,Wagner 磷容量定义如式(6)、(7)所示:

$$[P] + \frac{5}{2}[O] + \frac{3}{2}(O^{2-}) = (PO_4^{3-}) \tag{6}$$

$$C_{PO_4^{3-}} = w_{PO_4^{3-}} \cdot \frac{1}{a_{[P]} \cdot a_{[O]}^{\frac{5}{2}}} \tag{7}$$

式中,$C_{PO_4^{3-}}$ 为炉渣磷容量; $w_{PO_4^{3-}}$ 为渣中 P_2O_5 含量; $a_{[P]}$,$a_{[O]}$ 分别为钢液中磷和氧的活度; 转炉吹炼终点钢液磷的含量较低,因此取 $a_{[P]} = w_{[P]}$,钢液氧活度由副枪测出。根据试验炉次的炉渣成分,钢液磷含量和氧活度,由式(7)计算可得磷容量与渣中 P_2O_5 含量之间的关系如图 3 所示。由图 3 可知,随着渣中 P_2O_5 含量的增加,炉渣磷容量降低,脱磷能力变差。P_2O_5 含量为 2.5% 时,磷容量为 6.8; 当 P_2O_5 含量增加到 3.2% 时,磷容量降低到 5.6 以下。

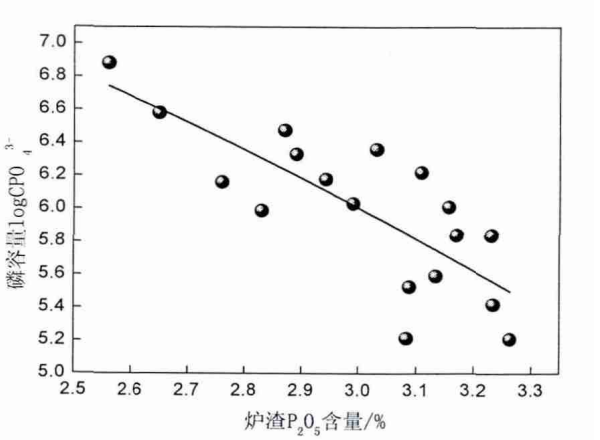

图 3　炉渣 P_2O_5 含量对磷容量的影响

Fig. 3　Effect of slag P_2O_5 content on phosphate capacity

以上结果表明,炉渣 P_2O_5 含量越低,脱磷能力越强,越有利于转炉脱磷反应的进行。转炉单渣和双渣冶炼钢液磷含量随温度的变化情况,如图 4 所示。由图 4 可知,单渣法终点炉渣 P_2O_5 含量较高为 2.8% ~3.2%; 双渣法终渣 P_2O_5 含量较低,控制在 1.8% ~2.2%。出钢温度较低时,两种冶炼方法出钢磷含量相差不大; 温度高于 1 640 ℃时,单渣法出钢磷含量在 0.015% 以上,而双渣法出钢磷含量还可以比较稳定的控制在 0.01% 以下,即降低炉渣 P_2O_5 含量有利于降低高温对脱磷的不利影响。

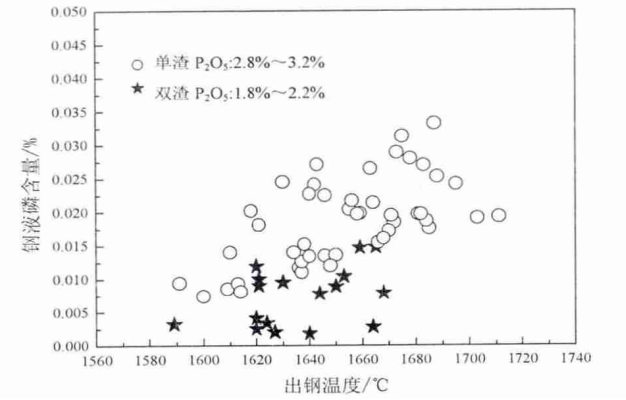

图 4 不同炉渣 P_2O_5 含量条件下钢液磷含量与温度的关系

Fig. 4 Relationship of tapping temperature and phosphorus content of converter at different P_2O_5 contents

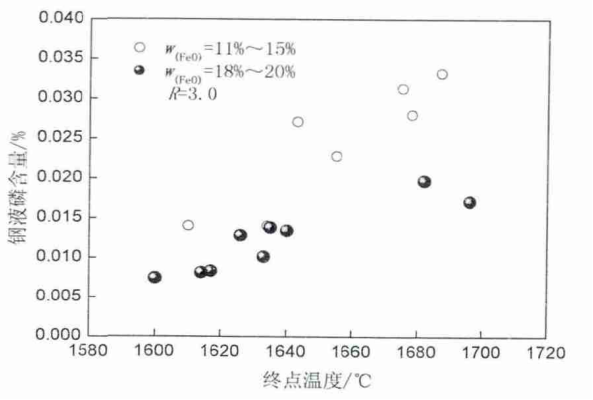

图 5 不同炉渣 $w_{(FeO)}$ 条件下出钢温度对脱磷的影响

Fig. 5 Effect of tapping temperature of converter on dephosphorization at different slag FeO contents

4 炉渣 FeO 含量不同时温度对脱磷的影响

渣中 FeO 含量不同时，钢液磷含量随温度的变化情况如图 5 所示。由图 5 可知，温度较低时，渣中 FeO 含量对钢液磷含量影响不大；出钢温度高于 1 660 ℃，渣中 FeO 含量为 18% ～20% 时，钢液磷含量均控制在 0.02% 以下，而 FeO 含量在 11% ～15% 时，钢液磷含量均高于 0.025%。通过增加炉渣 FeO 含量，有利于降低高温出钢时的钢液磷含量。渣中(FeO)不仅可以作为反应物，参与脱磷反应，促进化渣，增强炉渣流动性，保证炉渣的脱磷能力，还能增大炉渣 P_2O_5 活度系数，提高渣-金之间磷的分配比，增强炉渣的脱磷能力。

5 结论

1) 随着出钢温度的增加，转炉渣-金磷分配比降低，炉渣脱磷能力变差，钢液磷含量升高。终点温度控制在 1 620 ℃以下时，即使炉渣碱度只有 3.0，也能实现磷含量低于 0.01% 出钢。

2) 出钢温度较高时，才能体现出高碱度脱磷的优越性，提高炉渣碱度可有效降低高温出钢时的磷含量。碱度控制在 4.0 ～4.5，出钢温度高于 1 660 ℃时，钢液磷含量仍可稳定控制在 0.01% 以下。

3) 降低渣中 P_2O_5 增大炉渣磷容量，或增加炉渣 FeO 增强熔池氧化性和炉渣脱磷能力，均可降低高温对脱磷的不利影响。

参考文献

[1] Liu Xingbo, Dong Jianxin, Xie Xishan. Influence of impurity elements-phosphorus and sulfurin in special steel [J]. Special Steel, 1998, 19(3): 1-5.
(刘兴博，董建新，谢锡善. 杂质元素磷、硫在特殊钢中的作用 [J]. 特殊钢，1998，19(3)：1-5.)

[2] He Xiaofei, Wang Xinhua, Chen Shuhao, *et al*. Experimental investigation on dephosphoriation for converter using double slag process in Panggang [J]. Iron and Steel, 2012, 47(4): 33.
(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)：33.)

[3] Wang Xinhua. Metallurgy of iron and steel [M]. Beijing: Higher Education Press, 2007: 25-30.
(王新华. 钢铁冶金 [M]. 北京：高等教育出版社，2007：25-30.)

[4] Yao Zhichao, Lü Chengxun. Practice on reefing 82B steel by high tapping carbon content [J]. Steelmaking, 2010, 26(3): 34-36
(姚志超，吕成洵. 高拉碳法冶炼 82B 系列钢的生产实践 [J]. 炼钢，2010，26(3)：34-36)

[5] Xu Kuangdi, Xiao Lijun. Theoretical analysis of hot metal dephosphorization pretreatment in converter [J]. Journal of Shanghai University, 2011, 17(4): 333-334.
(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)：333-334.)

[6] Wu He, Li Jing, Zhou Chaogang, *et al*. Practice on first deslagging process of double slag dephosphorization in 120 t top and bottom combined blown converter [J]. Special Steel, 2013, 34(6): 31-32.
(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.)

编辑 余文华