70 t顶底复吹转炉石灰石双渣脱磷工艺实践

薛 顺¹, 赵 滨², 潘 军²

1马鞍山钢铁股份特钢公司,安徽 马鞍山

收稿日期: 2021年11月22日; 录用日期: 2021年12月20日; 发布日期: 2021年12月27日

摘要

70 t顶底复吹转炉石灰石双渣脱磷工艺实践表明:转炉石灰石双渣工艺一次倒炉最佳温度控制范围为 1370 ℃~1420 ℃,碱度范围1.7~2.1,w(FeO)范围17%~21%,一倒脱磷率平均为54.2%;脱碳阶段使用石灰石造渣,产生的 $C0_2$ 提高熔池搅拌强度优化脱磷动力学条件;终渣碱度控制在3.2%~3.5,w(FeO) 含量控制在3.8%~14.9%,出钢温度在3.2%0.9 kg/t;与石灰双渣法相比,石灰石双渣工艺降本约7.31元/t。

关键词

一次倒炉温度,w(FeO),碱度,石灰石造渣,脱磷率

Practice of Limestone Double Slag Dephosphorization Process in 70 t Top-Bottom Combined Blowing Converter

Shun Xue¹, Bin Zhao², Jun Pan²

Received: Nov. 22nd, 2021; accepted: Dec. 20th, 2021; published: Dec. 27th, 2021

Abstract

The practice of Limestone double slag dephosphorization process in 70 t top-bottom combined

文章引用: 薛顺, 赵滨, 潘军. 70 t 顶底复吹转炉石灰石双渣脱磷工艺实践[J]. 冶金工程, 2021, 8(4): 222-229. DOI: 10.12677/meng.2021.84029

²马鞍山钢铁股份公司长材事业部,安徽 马鞍山

¹Ma'anshan Iron Special Steel Company, Ma'anshan Anhui

²Long Products Department, Ma'anshan Iron and Steel Co., Ltd., Ma'anshan Anhui

blowing converter shows that the optimal first deslagging temperature range was $1370^{\circ}\text{C}\sim1420^{\circ}\text{C}$, when the basicity was controlled at $1.7\sim2.1$, the w(FeO) in slag at $17\%\sim21\%$, the average dephosphorization rate was 54.2% in limestone double slag dephosphorization process. The CO_2 generated in decarburization period in which adding limestone improved the stirring intensity of bath and dephosphorization kinetic conditions. The average dephosphorization rate was 73.5% when the basicity of final slag was controlled at $3.2\sim3.5$, the w(FeO) in slag at $13.8\%\sim14.9\%$, and the tapping temperature was $1640^{\circ}\text{C}\sim1660^{\circ}\text{C}$. Compared with adding limestone in dephosphorization period, the consumption of hot metal and scrap of double slag, adding limestone in the process of decarburization period was reduced by about 0.9~kg/t; Compared with lime double slag process, the cost of limestone double slag process was reduce about 7.31~yuan per ton steel.

Keywords

First Deslagging Temperature, w(FeO), Basicity, Limestone Slagging, Dephosphorization Rate

Copyright © 2021 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/



Open Access

1. 引言

磷对于大部分钢铁产品来说都是有害元素,因为磷在晶界偏聚会降低钢的韧性及塑性,显著降低钢的冲击韧性,使钢在低温状态发生冷脆现象。磷还能引起钢材的回火脆性,降低钢材的力学性能、可焊性、抗裂纹性及抗腐蚀性能[1]。随着钢铁工业的发展客户对钢材质量的要求日趋严苛,特别是低温用钢、海洋石油平台等高性能用钢产品要求 w(P)小于 0.01%甚至 0.005%以下[2]。

对于高硅、高磷铁水,传统转炉炼钢工艺为达到脱硅、脱磷目的,通常增加石灰、镁球等辅料用量以提高熔渣碱度脱磷,转炉大渣量冶炼易引起喷溅、氧枪粘钢等现象,造成金属回收率低、氧枪消耗高、炉衬寿命低等问题。

针对铁水成分不稳定带渣量大的现状,为实现低磷钢冶炼目标,长材事业部炼钢分厂在顶底复吹转炉进行了石灰石双渣脱磷工艺实践,在脱碳阶段加入石灰石造渣优化脱磷动力学条件提高脱磷率,不仅减少了造渣辅料用量,而且降低了钢铁料消耗,取得了良好的经济效益。

2. 入炉铁水及主要辅料指标

长材事业部炼钢分厂有 4 座公称容量为 70 t 的顶底复吹转炉,底吹供气原件有 6 个,氧枪为 4 孔拉瓦尔型。转炉以一铁总厂铁水为主,表 1 为铁水成分表。由表可以看出,硅含量平均 0.51%左右,磷含量平均 0.155%左右,转炉冶炼主要难点在于脱磷。传统单渣法采用增大石灰用量提高炉渣碱度的大渣量操作模式,钢渣分离差,钢铁料消耗较高。转炉主要冶金辅料指标见表 2。

Table 1. The temperature and composition of molten iron 表 1. 铁水温度及成分

项目	w([C])/%	w([Si])/%	w([Mn])/%	w([P])/%	w([S])/%	温度/℃	带渣量/t
最大值	4.83	1.13	0.600	0.186	0.05	1386	1.80
最小值	4.34	0.11	0.140	0.126	0.01	1275	0.30
平均值	4.61	0.51	0.236	0.155	0.022	1312	0.55

公 人工士	w(CaO)/%	$w(SiO_2)/\%$	w(S)/%	活性度 ml	IL/%
冶金石灰	≥85	≤3.5	≤0.060	≥250	≤10
轻烧镁球	w(MgO)/%	$w(SiO_2)/\%$	w(S)/%	w(P)/%	H ₂ O/%
程紀铁球	≥60	≤5.0	_	_	≤3.0%
<i>ヹ</i> ゚゙゙ ゖ ヹ゚	w(CaO)/%	w(SiO ₂)/%	w(S)/%	H ₂ O/%	颗粒度/mm
石灰石	52	≤1.5	≤0.030	0.2	5~30

Table 2. Technical indicators of main slag making materials for converter 表 2. 转炉主要冶金辅料指标

3. 顶底复吹转炉石灰石双渣工艺路线

李宏[3]提出用石灰石替代石灰作为造渣辅料的方法,即在转炉吹炼前期加入石灰石,利用转炉的物理热完成石灰石煅烧分解过程,用煅烧后的石灰参与脱磷反应。杜玉涛[4]研究了在转炉双渣脱磷期用石灰石代替石灰做造渣剂的"石灰石双渣法",实现了脱磷与降本的目标,但在吹炼前期存在不同程度的低温喷溅现象,分析原因是石灰石分解吸收热量使熔池温度升温放缓,中期石灰石分解及碳氧反应产生的大量 CO₂气体带动炉渣涌出炉口。

事业部实践在转炉双渣脱碳期加入石灰石,达到既利用石灰石作为冷料平衡转炉冶炼富裕热量使熔池温度均匀上升,又利用石灰石分解产生的 CO_2 气体优化脱磷热力动力学条件提高脱磷效果的目的,大幅减少双渣脱磷期加入石灰石引起的低温喷溅现象。

转炉石灰石双渣脱磷工艺过程分两个阶段: 脱磷阶段利用上炉次高碱度、高 w(FeO)留渣及少量石灰快速造渣,利用冶炼前期低温条件充分脱磷后,排出前期高磷炉; 脱碳期加入石灰石、少量石灰、剩余镁球等渣料快速造渣,确保终点成分合格。顶底复吹转炉石灰石双渣脱磷实践工艺路线为:

- 1) 上炉次出钢留渣操作:上炉出钢后留 40%~60%高碱度、高氧化性炉渣,加入适量调渣剂调质,用 N₂溅渣快速冷缺固化,作为前期造渣辅料;
- 2) 脱磷期吹炼及倒渣操作: 高枪位大氧压点火(枪位 1.8~2.1 m, 氧压 0.90~1.0 Mpa)→正常枪位及氧压去除硅锰(枪位 1.2~1.4 m,氧压 0.70~0.75 Mpa)→适当提高枪位前期脱磷(枪位 1.4~1.6 m,氧压 0.70~0.75 Mpa)→提枪倒渣。控制合适的一次倒炉温度、炉渣碱度以及渣中 w(FeO)保证一倒脱磷率。脱磷期结束提枪,缓慢倒炉排出约 60%的高磷炉渣,以减少脱碳期回磷量;
- 3) 脱碳阶段快速造渣操作:加入石灰石、少量石灰及其余辅料进行快速造渣,控制出钢温度、终渣碱度及w(FeO)含量保证脱磷效果:
- 4) 吹炼终点要求: 压枪枪位 0.9~1.0 m, 氧压 0.80~0.85 Mpa, 压枪时间大于 20 秒, 钢水成分、温度 合格结束吹炼, 出钢过程使用滑板挡渣, 减少下渣量。

4. 顶底复吹转炉石灰石双渣工艺分析

4.1. 一次倒炉温度对前期脱磷影响

弄清不同时期脱磷反应的热力学条件,是制定转炉脱磷工艺的基础[5]。过程温度是影响脱磷反应的 重要因素。脱磷反应平衡常数与温度的关系式为:

$$\log K_p = \log \left(a_{\text{P}_2\text{O}_5} / a_{\text{[P]}^2/[\text{O}]^5} \right) = 43443/T - 33.02 \tag{1}$$

图 1 为反应平衡常数随温度的变化趋势图,可以看出,温度对脱磷反应的影响非常显著,随着熔池温度的升高,平衡常数 K_p 逐渐减小。当温度从 1300 \mathbb{C} 升至 1650 \mathbb{C} 左右,反应平衡常数降至 7 个数量级,磷分配比大幅降低,不利于脱磷反应的进行。低温有利于脱磷反应。

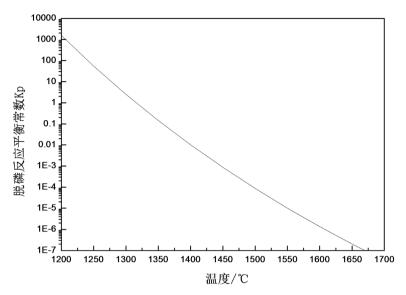


Figure 1. Trend diagram of reaction equilibrium constant change with temperature 图 1. 反应平衡常数随温度的变化趋势图

双渣脱磷选择在碳氧反应开始之前吹炼前期的低温阶段。铁水中氧和硅的亲和力比磷强,在吹炼初期较低温度下,硅、锰比磷优先氧化,当硅氧化至痕量时,磷才开始大量氧化。但随着脱磷反应的进行和熔池升温,碳和磷会出现选择性氧化转变,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。碳磷选择性氧化方程式为:

$$4(\text{CaO}) + 2[P] + 5\{\text{CO}\} = 5[C] + (4\text{CaO} \cdot P_2 O_5)$$

$$\Delta G_{\text{P-C}} = -1261557.85 + 742.15T + RT \ln \frac{a_{(\text{P_2O_5})} \cdot a_{[\text{C}]}^5}{a_{[\text{P}]}^2 \cdot P_{\text{CO}}^5 \cdot a_{(\text{CaO})}^4}$$
(2)

令 $\Delta G_{P-C}=0$,计算出碳磷选择性氧化的温度约为 1435℃。有文献[6]认为,转炉升温过程中脱磷反应不会在温度刚达到或高于碳磷选择性氧化温度时停止,而是在高出一定范围内继续发生并逐渐减弱,这时磷元素处于被 FeO 氧化与被 C 还原的动态平衡中。文献[7]计算出的碳磷选择性氧化温度在 1300℃~1350℃,而生产过程中一倒温度一般高出碳磷选择性氧化温度 50℃~1000℃。有人[8]通过工业实验得出将一次倒渣温度控制在 1400~14400℃时,可取得较好的脱磷效果。本次石灰石双渣试验一次倒炉温度选择控制在 1350℃~1450℃。

4.2. 一次倒炉碱度和 w(FeO)对前期脱磷影响

一次倒渣碱度越高,渣中的 CaO 有效含量越高, L_P 越大,脱磷越完全。碱度继续增加,部分颗粒不能完全熔化,炉渣的黏度增大,导致炉渣流动性减弱不利于脱磷。碱度过高还会减少氧化铁活度,影响脱磷效率。渣中 w(FeO) 也是影响脱磷效率的主要因素,高 w(FeO) 炉渣能使磷呈现强烈的氧化趋势, (P_2O_5) 与(CaO) 结合成稳定的磷酸钙。冶炼过程随着(CaO)逐渐升高,大部分 P_2O_5 生成了 $3CaO \cdot P_2O_5$ 。随着 w(FeO)

的升高,磷在炉渣和钢水中的分配比会随炉渣氧化性的增强而增大,w(FeO)的升高会促进渣中(CaO)的熔解,有利于脱磷反应的进行。当炉渣中w(FeO)含量超过一定值时,(FeO)会稀释渣中的(CaO)的有效浓度,炉渣的脱磷能力反而降低。由 Healv 磷分配公式推导出一次倒炉碱度、w(FeO)在脱磷阶段方程式:

$$\log \frac{(P)}{a_{[P]}} = 2.5 \cdot \log (T_{Fe}) + 0.0715 \cdot \{(CaO) + 0.25(MgO)\}$$

$$+ \frac{7710.2}{T} - 8.55 + \left(\frac{105.1}{T} + 0.0723\right) [C]$$
(3)

根据(3)计算在一次倒炉温度 1380 \mathbb{C} ~1450 \mathbb{C} , R = 1.5 ~2.0 , w(FeO)为 15% ~20% 时, L_P 为 60 ~90 ,可满足一次倒炉脱磷要求。本次石灰石双渣试验一次倒炉碱度控制在 2.0 左右,w(FeO)控制在 20% 左右。

4.3. 顶底复吹转炉双渣脱碳期石灰石快速造渣

脱碳阶段使用石灰石快速造渣。石灰石首先分解,表面生成的 CaO 与碱性氧化物或铁的氧化物进行造渣反应,然后逐渐向里渗透,受到内层 $CaCO_3$ 的分解反应的限制,避免高熔点的 $2CaO \cdot SiO_2$ 的生成,生成了较多的 $CaO \cdot SiO_2$, $CaCO_3$ 分解产生的 CO_2 使半钢氧化性增强,促进快速化渣,生成了铁酸钙、正铁酸钙和橄榄石等低熔点化合物。分解产生的 CO_2 不仅增加熔池搅拌强度优化脱磷反应动力学条件, CO_2 具有弱氧化性,可参与炉内氧化反应,有利于脱磷反应的进行。

加入石灰石造渣与石灰造渣相比,反应较激烈容易溢渣,主要是分解过程及碳氧反应产生的 CO₂带动炉渣涌出炉口产生的。在吹炼过程中石灰石采用少量多次加入、适当提高操作枪位控制炉渣活跃度。

5. 石灰石双渣试验分析

5.1. 试验铁水条件

转炉石灰石双渣及石灰双渣工业试验共进行 73 炉,试验钢种为 Q235B,均为正常出钢温度(钢罐均正常状态)出钢。石灰石双渣试验共 51 炉:石灰石脱磷期加入试验 25 炉,脱碳期加入 26 炉;正常石灰双渣试验 22 炉。试验铁水条件如下表 3 所示。

Table 3. Composition and temperature of test furnace molten iron 表 3. 试验炉次铁水成分和温度

项目	w(C)/%	w(Si)/%	w(Mn)/%	w(P)/%	w(S)/%	铁水温度/℃	带渣量/t
范围值	4.42~4.63	0.33~0.76	0.156~0.318	0.128~0.181	0.018~0.035	1305~1366	0.40~1.10
平均值	4.54	0.48	0.184	0.139	0.024	1334	0.58

表 4 是双渣试验一倒脱磷渣成分表,可以看出,石灰石、石灰双渣前期渣碱度平均在 $1.85\sim2.01$ 之间,w(FeO)含量在 $16.9\sim19.3\%$, 渣中磷含量在 $2.65\%\sim3.05\%$ 之间。

Table 4. Compositions of slag in early stage of double slag dephosphorization 表 4. 双渣脱磷前期渣成分

时期	w(CaO)/%	w(SiO ₂)/%	w(MgO)/%	w(FeO)/%	w(P ₂ O ₅)/%	R
石灰石脱磷期加入	32.4~41.5	16.9~22.8	6.2~8.6	14.3~23.3	2.15~3.52	1.15~2.51
均值	36.6	18.8	6.9	17.8	2.65	1.94

Continued						
石灰石脱碳期加入	35.1~43.5	17.6~24.3	6.7~7.6	15.7~23.5	2.48~3.28	1.21~2.54
均值	37.8	21.3	7.1	16.9	2.89	1.85
石灰双渣法	36.5~45.2	17.7~20.6	5.9~8.2	14.9~24.1	2.71~3.16	1.32~2.63
均值	38.5	19.6	6.8	19.3	3.05	2.01

5.2. 一次倒炉温度及碱度范围控制

图 2 是转炉石灰石双渣试验一次倒炉温度及炉渣碱度与一倒脱磷率关系图。可以看出,随着一倒温度的升高,一倒脱磷率先增后减,一倒脱磷率峰值区间在 1370 \mathbb{C} ~1420 \mathbb{C} 之间,一倒脱磷率 43.6% ~62.7%,平均脱磷率 54.2%;随着碱度的增加,一倒脱磷率呈上升趋势,碱度进一步增加(R > 2.1),一倒脱磷率逐渐降低。碱度在 1.7 ~2.1 区间时,一倒脱磷率较高。石灰石双渣工艺一次倒炉温度最佳范围在 1370 \mathbb{C} ~1420 \mathbb{C} ,炉渣碱度范围 1.7 ~2.1 。

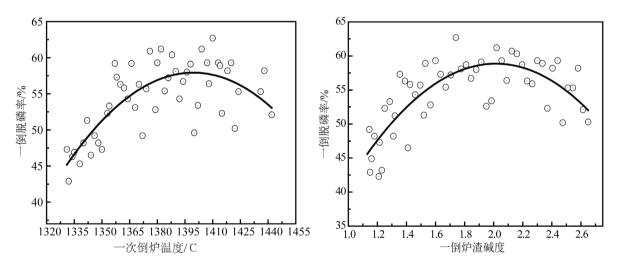


Figure 2. Influence of first deslagging temperature and slag basicity on the average dephosphorization rate 图 2. 一次倒炉温度及炉渣碱度对一次脱磷率影响

5.3. 一次倒炉渣 w(FeO)含量控制

图 3 为转炉石灰石双渣试验一倒脱磷率与渣中 w(FeO)的关系图。由图可以看出,一倒脱磷率随渣中 w(FeO)的增加而增大,渣中 w(FeO)在区间 17%~21%范围时可获得较理想的一倒脱磷率。当 w(FeO) > 21% 时,一倒脱磷率随渣中 w(FeO)的增加逐渐降低。考虑一倒脱磷效果,一次倒炉渣中 w(FeO)应控制在 17%~21%。

5.4. 石灰石双渣工艺终点控制

表 5 为不同双渣工艺终点及过程控制情况,表 6 为不同双渣工艺终渣成分。三种双渣工艺终渣碱度平均为 3.2~3.5, 终渣 w(FeO)在 13.8%~14.9%,出钢温度基本在 1640~1660℃,终点脱磷率 68.5%~79.8%,平均脱磷率 73.5%,不同双渣工艺脱磷效果均能满足生产需求。从试验炉次过程控制看出,与脱磷期加入石灰石造渣相比,在脱碳期加入石灰石过程温度均匀上升控制较平稳,喷溅基本可控,大幅降低了脱磷期加入石灰石引起的低温喷溅现象。

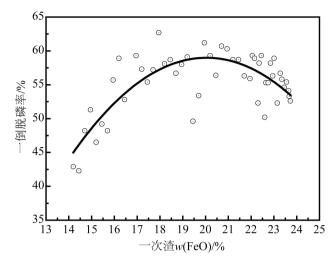


Figure 3. Influence of the w(FeO) in slag on the average dephosphorization rate
图 3. 渣中 w(FeO)对一倒脱磷率的影响

Table 5. Composition and temperature of end-point molten steel by limestone and Lime double-slag process 表 5. 石灰石与石灰双渣工艺终点钢水成分与温度

类别	w(C)/%	w(P)/%	w(S)/%	温度/℃	过程控制
石灰石双渣脱磷期加入	0.40~0.10	0.011~0.029	0.016~0.027	1643~1661	益期 5. 尥 小 磨
均值	0.07	0.021	0.025	1648	前期 5 炉小喷
石灰石双渣脱碳期加入	0.50~0.11	0.009~0.028	0.014~0.023	1640~1658	山丘钿 1 岭温沐
均值	0.08	0.019	0.019	1652	中后期1炉漫渣
石灰双渣法	0.50~0.13	0.006~0.025	0.018~0.025	1645~1665	兴田 1 № 1. n 本
均值	0.09	0.017	0.021	1649	前期1炉小喷

Table 6. Final slag composition of limestone and Lime double-slag process 表 6. 石灰石与石灰双渣工艺终渣成分

类别	w(CaO)/%	w(SiO ₂)/%	w(FeO)/%	w(MgO)/%	$w(P_2O_5)/\%$	R
石灰石双渣脱磷期加入	43.2~48.5	11.5~14.8	13.8~16.8	6.6~9.2	2.65~3.08	3.0~3.7
均值	49.3	13.9	14.9	7.3	2.75	3.5
石灰石双渣脱碳期加入	44.1~51.6	13.1~15.7	13.5~15.2	7.1~8.4	2.29~2.97	3.3~3.8
均值	48.4	14.5	14.5	7.5	2.68	3.4
石灰双渣法	45.3~50.4	12.9~14.6	12.7~16.5	6.2~7.8	2.75~3.16	3.1~3.4
均值	47.2	13.9	13.8	6.8	2.91	3.2

5.5. 效益计算

表 7 为不同双渣工艺辅料用量、钢铁料消耗对比。可以看出,石灰石双渣与石灰双渣工艺辅料用量比传统单渣工艺降低 14~15 kg/t,钢铁料消耗降低约 6~7 kg/t;与石灰双渣工艺相比,石灰石双渣工艺使用石灰石代替石灰辅料降本约 7.31 元/t;不同时期加入石灰石双渣工艺辅料用量相当,但与脱磷期加入石灰石相比,在脱碳期加入石灰石过程控制平稳,钢铁料消耗比脱磷期加入石灰石造渣低约 0.9 kg/t。

Table 7. Raw material and iron and steel material consumption in different process 表 7. 不同工艺辅料用量与钢铁料消耗

类型	石灰石单耗 (kg/t)	石灰单耗 (kg/t) ¹	镁球单耗 (kg/t)	渣料总消耗 (kg/t)	钢铁料消耗 (kg/t)
传统单渣法	46.2	2.8	7.6	56.6	1071.8
石灰石双渣(脱磷期加入)	31.7	5.2	6.1	43.0	1065.6
石灰石双渣(脱碳期加入)	28.2	6.7	6.5	41.4	1064.7
石灰留渣双渣法	6.2	25.6	7.4	39.2	1064.9

6. 结论

- 1) 石灰石双渣工艺一次倒炉温度最佳范围在 1370 ℃~1420 ℃, 碱度在 1.7~2.1, w(FeO)在 17%~21%, 满足脱磷热力学条件, 一倒脱磷率均值 54.2%;
- 2) 采用石灰石造渣产生的 CO₂ 增加熔池搅拌强度提高炉渣泡沫化程度, CO₂ 可参与炉内氧化反应, 有利于脱磷反应的进行;
- 3) 石灰石双渣法与石灰双渣终渣碱度 R 3.2~3.5,w(FeO)含量 13.8%~14.9%,终点温度 1640 $^{\circ}$ C~1660 $^{\circ}$ C,脱磷率 68.5%~79.8%,平均脱磷率 73.5%,均可满足工艺需求:
- 4) 与脱磷期加入石灰石相比,在脱碳期加入石灰石,吹炼过程温度均匀上升,过程控制平稳,避免脱磷期加入石灰石引起的低温喷溅现象。脱碳期加入石灰石消耗比脱磷期加入石灰石低约 0.9 kg/t;
- 5) 与传统单渣工艺相比,石灰石双渣与石灰双渣工艺辅料用量降低约 14~15 kg/t,钢铁料消耗降低约 6~7 kg/t。与石灰双渣工艺相比,石灰石双渣工艺降本约 7.31 元/t。

参考文献

- [1] 朱勋,章立丹,王士本. 磷对中碳 Cr-Mn-Si 钢力学性能的影响[J]. 钢铁, 1991, 26(1): 42-46+59.
- [2] 杨文远,郑丛杰,杨立红,等. 大型转炉炼钢脱磷的研究[J]. 钢铁,2002,18(1):30-34.
- [3] 李宏, 曲英. 一种在氧气顶吹转炉中用石灰石代替石灰造渣炼钢的方法[P]. 中国专利, 200910082071.X. 2009-04-22.
- [4] 杜玉涛, 董大西, 朱荣, 等. 转炉石灰石双渣低成本工艺研究与实践[J]. 工业加热, 2014, 43(6): 20-22.
- [5] 刘琨, 刘浏, 何平, 等. 转炉生产低磷钢的脱磷反应热力学[J]. 钢铁, 2012, 47(1): 34-39.
- [6] 周朝钢,李晶,武贺,等. 转炉双渣脱磷一次倒渣温度研究[J]. 钢铁, 2014, 49(3): 24-28+35.
- [7] 万雪峰, 曹东, 李德刚, 等. 鞍钢转炉双渣深脱磷工艺研究与实践[J]. 钢铁, 2012, 47(6): 32-36.
- [8] 廖鹏, 侯泽旺, 秦哲, 等. 复吹转炉双渣吹炼脱磷试验[J]. 钢铁, 2013, 48(1): 30-36.