

# 基于宁波钢铁工况下的双渣法脱磷热力学研究

张本亮, 金进文, 张壬寅, 杜振杰, 俞勇, 刘永军

宁波钢铁有限公司炼钢厂, 浙江宁波 315807

## Study on dephosphorus thermodynamics of double slag method under steel condition in Ningbo

ZHANG Benliang, JIN Jinwen, ZHANG Renyin, Du ZhenJie, Yu Yong, Liu YongJun  
Steel-making plant of Ningbo steel Co.,Ltd., Ningbo, Zhejiang 315807, China

### 1. 前言

目前优质钢铁产品的需求大大提高, 随着低磷铁矿石资源的消耗, 低磷铁矿石的价格越来越高, 因此更多企业选择进口高磷铁矿石这进一步加重了转炉脱磷负担, 而且由于严格的环保政策限制了萤石( $\text{CaF}_2$ )的使用, 对转炉生产工艺提出了更高的要求。双渣法脱磷对于高磷铁水来说是十分有效的。本文主要针对双渣法冶炼工艺, 通过热力学软件 Factsage 对一次倒渣和终点两个冶炼关键点进行计算, 得到最佳的脱磷碱度和氧势。计算表明, 最佳的一倒脱磷碱度应该在 2.0 左右, 佳氧势( $\text{FeO}\%$ )在 15~25; 终渣氧势( $\text{FeO}\%$ )控制在 25 左右, 终渣碱度在 3.5, 此时脱磷效果最佳。

### 2. 工艺概况

宁波钢铁炼钢厂有 180t 顶底复吹转炉 3 座, 单吹颗粒镁铁水脱硫站 2 座, KR 铁水脱硫站 1 座, LF 炉 1 座, RH 炉 1 座, 两机两流板坯连铸机 2 台, 薄带连铸连轧机 1 台, 年产 450 万吨左右。2007 年 5 月投产, 目前主要生产普通结构钢、冷轧基料、深冲系列、汽车结构钢、优质中高碳、电工钢、车轮钢、中高强结构用钢、耐候钢等钢种, 以中低端产品为主, 辅助以中高端产品。

### 3. 项目研究背景

近年来, 随着用户对钢性能要求越来越严格, 很多钢种都要求尽量降低钢中磷含量。大量优质钢要求磷含量低于 0.015%; 低温用钢管、特殊深冲钢、镀锡板要求钢中磷含量低于 0.010%; 一些航空、原子能、耐腐蚀管线用钢要求磷含量低于 0.005% 以下。宁波钢铁炼钢厂通过理论计算与现场试验相结合, 获得较高的脱磷率。宁钢炼钢厂 180t 复吹转炉的双渣冶炼工艺成功冶炼出成品磷含量低于 0.005% 的钢种。值得注意的是, 在众多文献中, 得到的冶炼参数都是针对工业试验数据分析而得出的, 这些数据在一定程度上可以得到借鉴, 但是缺乏理论保证。本文就是通过商业软件 Factsage 对双渣法脱磷的碱度和氧势(渣中铁氧化物百分含量, 以  $\% \text{FeO}$  表示)进行计算, 并与结合宁钢实际情况进行总结分析, 为实际生产提供理论层次的支持。

### 4. Factsage 软件简介

FactSage 软件运行于 Microsoft Windows® 平台的个人计算机上, 由一系列信息、数据库、计算及处理模块组成, 这些模块使用各种纯物质和溶液数据库。FactSage 已经拥有数百个工业、政府和学术领域的用户, 应用范围包括材料科学、火法冶金、湿法冶金、电冶金、腐蚀、玻璃工业、燃烧、陶瓷、地质等。同时, 还应用于国际上大学生与研究生的教学与研究中。该软件本质上是将热力学模型和计算原理与计算机强大的数值计算和处理功能相结合, 对不同状态下体系热力学函数、热力学平衡态相图、复杂体系多元多相平衡等进行评估和模拟计算, 因而为冶金过程优化和材料设计等提供了强有力的工具。Factsage 软件界面见图 1。

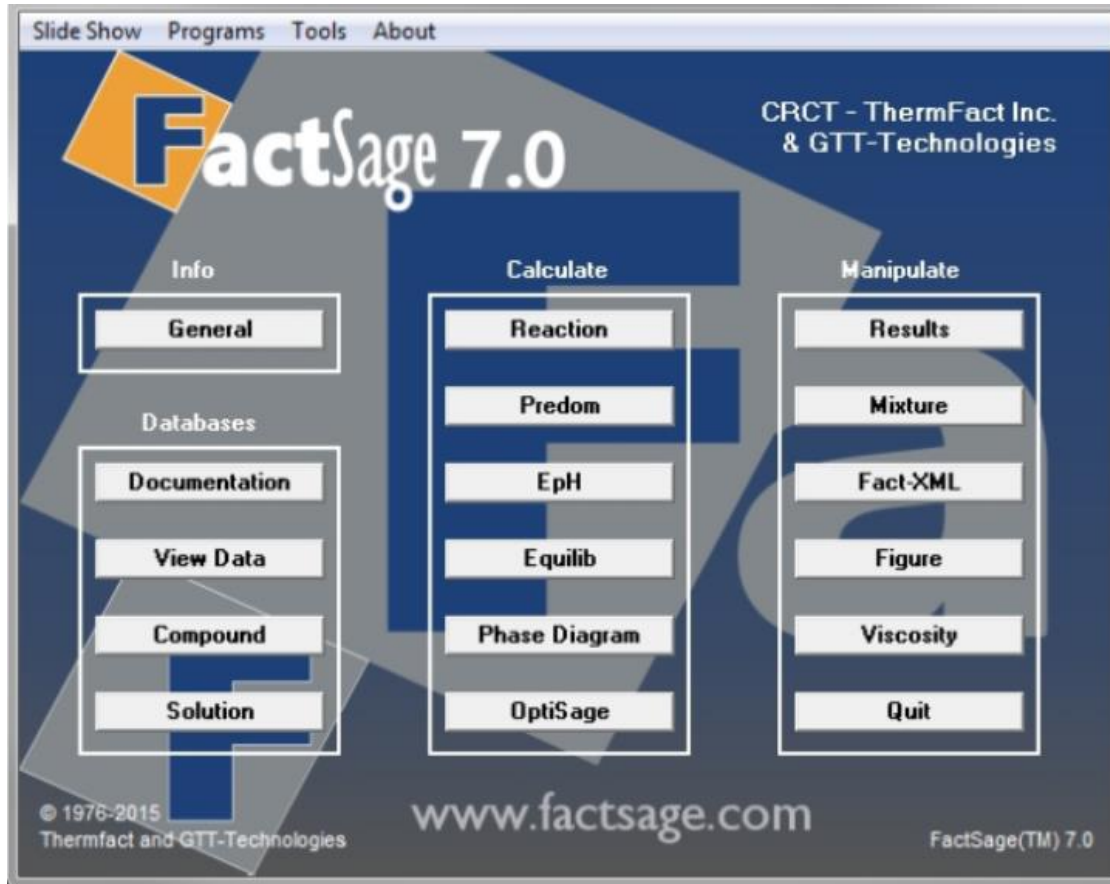


图 1 Factsage 界面

Fig.1 Factsage interface

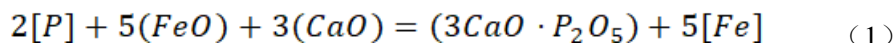
## 5. Factsage 软件的准确性

为了检验 Factsage 热力学软件用于渣-金平衡研究的适用性,先对低磷含量的 Fe-P 熔铁或者 w(P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) 为 1%~5% 的低磷渣在 1550、1600 和 1650°C 三个温度进行了渣-金平衡计算 (w 渣/w 金=7/25), 并将计算得到的平衡渣成分与相关文献中由高温平衡实验测得的平衡渣中各组分的成分进行比较。通过对比在一定温度和 w 渣/w 金比值相同的条件下, Factsage 计算得到平衡渣中各组分的含量与文献值一致。由此可见, Factsage 热力学软件对渣-金平衡的计算结果较为可信。

## 6. 脱磷反应性热力学分析

脱磷是转炉炼钢过程的重要任务之一。磷在钢中是有害元素,磷在钢液中的溶解度很大,能够稳定存在于钢中,但在固体铁中的溶解度很小,特别是在低温时极易从晶界上析出。磷能显著降低钢的韧性,尤其是回火韧性和冲击韧性。

根据熔渣分子结构理论,脱磷反应是渣金界面反应,由反应方程式如式(1)所示:



渣中 3CaO·P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 的浓度非常低,所以用 a(P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) 摩尔分数代替 3CaO·P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 的摩尔分数。反应平衡常数 K<sup>0</sup> 的表达式如式(2):

$$\lg K^\theta = \lg \frac{a_{(3CaO \cdot P_2O_5)}}{\omega[P]_{\%}^2 a_{(FeO)}^5 a_{(CaO)}^3} \quad (2)$$

磷的分配常数  $L_P$  按式 (3) 计算:

$$L_P = \frac{x_{(P_2O_5)}}{\omega[P]_{\%}^2} = K^\theta a_{(FeO)}^5 a_{(CaO)}^3 \quad (3)$$

根据磷的分配常数  $L_P$  的公式, 可得出影响脱磷反应效率的因素是温度、碱度以及渣中  $FeO$ 。

## 6.1 温度对脱磷的影响

脱磷反应是强放热反应, 如图 2 所示, 升高温度,  $K^\theta$  减小, 随着温度的升高,  $L_P$  会随之降低, 因此低温有利于脱磷。脱磷阶段转炉吹炼升温过程中, 硅锰大量氧化之后, 碳和磷会发生选择性氧化, 双渣留渣工艺就是要在脱磷阶段实现脱磷保碳。高温促使脱碳反应速度增大, 使渣中  $FeO$  含量显著降低, 也不利于去磷; 因此为了提高脱磷反应效率, 要使碳磷选择性氧化朝着磷氧化的方向进行, 即脱磷反应应该在低于选择性氧化温度进行, 在脱碳反应大量开始之前, 迅速脱磷, 然后快速倒出脱磷渣, 但是另一方面, 熔池温度升高, 将加速石灰矿石等造渣料的熔化, 加强钢渣界面反应, 从动力学角度来看, 高温有利于去磷。

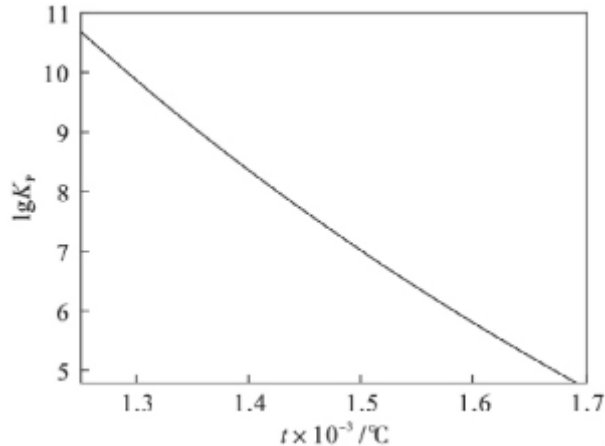


图 2 脱磷反应平衡常数与温度的关系

Fig. 2 Relationship between equilibrium constant of dephosphorization reaction and temperature

研究发现, 当温度高于碳磷选择性氧化温度时, 脱磷反应并不是立即停止, 而是慢慢减弱, 周朝刚等认为有一确定温度使转炉吹炼反应处于  $Fe$ 、 $P$  和  $C$  的动态平衡, 双渣留渣工艺最佳一倒温度是此动态平衡的温度, 低于该动态温度有利于脱磷反应的进行。王杰等研究了复吹转炉一倒温度的最优化选择。通过热力学计算和分析脱磷渣熔点的角度, 提出转炉一次倒炉最优控制范围是  $1350 \sim 1400^\circ C$ 。并进行了工业试验验证, 结果发现, 将脱磷终点温度控制在  $1350 \sim 1400^\circ C$ , 一倒终点平均脱磷率高达  $63.11\%$ 。汪成义等通过研究  $C-P-Fe$  耦合作用下的一倒温度平衡模型, 提出了“留渣+双渣”冶炼的温度窗口模型。 $C-P$  的选择性氧化温度低于  $C-P-Fe$  耦合反应的平衡温度, 在双渣试验中, 一倒炉渣的钢液实际平均温度在  $1380 \sim 1440^\circ C$ , 一次倒炉脱磷率较高。Mukawa S 发现不添加  $CaF_2$  的情况下, 在  $1270^\circ C$  的低温条件下, 脱磷反应速率明显降低, 炉渣中残留的氧增多, 氧气利用率下降, 这是因为低温导致脱磷反应动力学条件不足,  $FeO$  向渣金界面传输氧的速率下降。

## 6.2 碱度对脱磷反应的影响

渣中  $CaO$  是降低  $\gamma(P_2O_5)$  的主要因素, 增加渣中  $CaO$  含量会提高渣中  $P_2O_5$  含量或者降低使钢中  $[P]$ , 然而  $CaO$  含量过高将使炉渣变黏, 不利于脱磷。如图 3 所示, 炉渣碱度越大, 脱磷率越高。但是为了减少辅料消耗和渣量, 吹炼前期在保证脱磷效果的条件下, 尽可能降低炉渣碱度, 这是因为提高碱度意味着增加石灰用量, 由于吹炼时间短, 可能会导致大量石灰来不及熔化即被倒出, 增加冶炼成本。

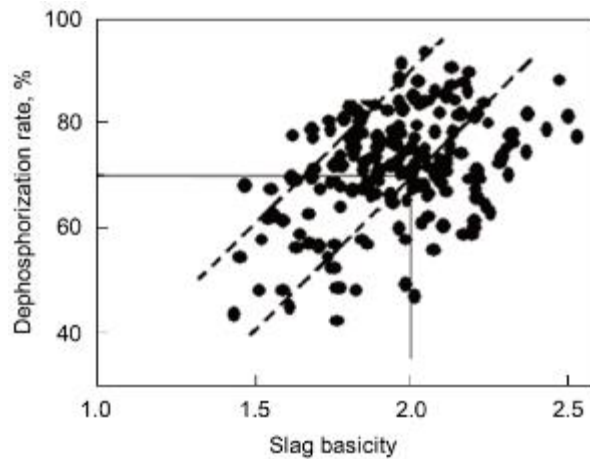


图 3 炉渣碱度对脱磷的影响

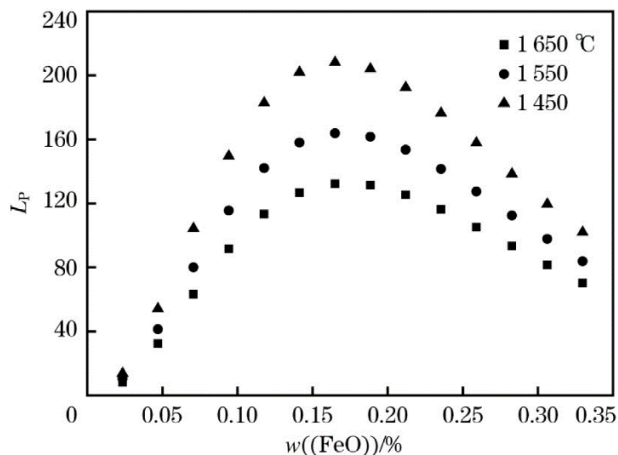
Fig. 3 Influence of basicity of slag on dephosphorization

转炉吹炼过程中，铁液中 P 被氧化生成  $P_2O_5$ ，但是  $P_2O_5$  在渣中并不能稳定存在，须与渣中 CaO 结合生成  $3CaO \cdot P_2O_5$ （或者  $4CaO \cdot P_2O_5$ ）才能稳定存在。增大 CaO 的含量能够降低  $P_2O_5$  的活度，提高使磷在渣金之间的分配比。炉渣碱度高，表明在炉渣中 CaO 的质量分数高，CaO 具有较强的脱磷能力，而且生成的磷酸钙在炼钢温度下比较稳定，但是如果渣中 CaO 的质量分数过多，会使炉渣粘度增加，当 CaO 颗粒不能完全熔入炉渣时，会导致炉渣的流动性变差，从而影响炉渣的脱磷效果，因为随着炉渣碱度的进一步升高，渣中石灰增多，伴随着石灰的加入，使形成的液态初渣冷却，会在石灰表面形成一层炉渣的冷凝外壳，而熔化这层渣壳需要一定的时间；同时 CaO 会与  $SiO_2$  生成高熔点的硅酸二钙（ $2CaO \cdot SiO_2$ ）沉淀在未熔石灰的周围，积聚成一定厚度的致密壳层，进一步阻止已形成的渣中 FeO 继续向石灰内部的渗透，使石灰溶解速度大为降低。因此转炉吹炼前期过高的碱度不利于前期尽快化渣，进而导致脱磷率反而下降。

脱磷阶段采用低碱度吹炼，不仅可以有效降低石灰消耗，还可以提高脱磷渣的流动性，提高脱磷反应效率，减小脱碳阶段的脱磷负担。

### 6.3 渣中 FeO 对脱磷反应的影响

脱磷反应是典型的渣金界面反应，脱磷阶段在金属熔池内部脱磷反应基本不能进行，熔池中的 P 主要与渣中 FeO 发生间接氧化反应。研究发现，磷分配常数  $L_P$  随着渣中 FeO 含量上升呈现先增加后下降的趋势。在脱磷反应过程中，金属熔池的氧势主要是由 Fe/FeO 的平衡反应控制，一方面增加 FeO 含量，增加炉渣氧势，有利于脱磷反应进行，使  $L_P$  增加；另一方面，增加 FeO 含量，会使  $P_2O_5$  的活度系数增加，而且会降低渣中 CaO 的含量，进而降低炉渣的碱度，不利于脱磷反应进行，使  $L_P$  降低，而且渣中 FeO 含量过高势必会造成倒渣时的铁损。

图 4 磷分配比与钢液温度以及  $w((FeO))\%$  的关系Fig. 4 The relationship between phosphorus distribution ratio and molten steel temperature and  $w((FeO))\%$

在转炉冶炼前期低温、低碱度条件下，渣中 FeO 的活度系数变化不大，增加渣中 FeO 的浓度是增大 FeO 的活度的主要手段。顶吹氧气可以向金属熔池提供氧气，从而促进氧化反应的进行。顶吹氧气强度大，可以促进金属熔池的搅拌，提高脱磷反应的动力学条件；同时也可以提高渣中 FeO 的含量，也有利于钢水中磷的去除。另外，渣中 FeO 可以促进 CaO 溶解，而且 FeO 通过与 CaO 反应形成铁酸钙，促进 CaO 的溶解，改善转炉前期熔渣的流动性，对改善脱磷的动力学条件也是有利的。

## 7. Factsage 软件计算双渣法脱磷渣的最佳碱度和氧势

为了运用软件计算双渣法脱磷渣的最佳碱度和氧势，需要提前设定双渣法的一倒温度和终点温度。表 1 是宁波钢铁炼钢厂双渣法的历次温度数据。我们设定双渣法一次倒渣温度为 1450℃，终点温度 1630℃。由于钢厂自身条件的差异造成一倒碱度和终渣碱度变化很大。为了准确计算合理碱度，我们扩大计算范围，一倒碱度在 1~3，终渣碱度在 2.8~5.0，在该范围下计算最佳碱度和氧势。

表 1 宁波钢铁炼钢厂双渣法冶炼条件  
Table 1 Double slag smelting conditions in Ningbo Iron and Steel Works

历次	工程容量	入炉磷含量 (%)	一倒温度 (°C)	一倒碱度	终点温度 (°C)	终渣碱度
1	180t	0.095	1380~1450	1.7~2.5	1630	3.2
2	180t	0.089	1380~1450	1.7~2.5	1640	3.6
3	180t	0.093	1380~1450	1.7~2.5	1638	3.8

在这里我们用渣中 CaO 与 SiO<sub>2</sub> 百分含量的比值表示炉渣碱度，以下各图中纵坐标磷分配比  $L_P$  表达式如下：

$$L_P = \frac{x_{(P_2O_5)}}{\omega[P]_{\%}^2} = K^{\theta} a_{(FeO)}^5 a_{(CaO)}^3$$

$$\lg K = \frac{40067}{T} - 15.06$$

式中： $L_P$  为脱磷反应磷分配比； $K$  为反应平衡常数； $a_{FeO}$  为渣中铁氧化物活度； $a_{CaO}$  为渣中 CaO 活度； $T$  为铁水温度， $K$ 。

Factsage 软件分别计算双渣法一倒碱度和氧势对脱磷效果的影响及终渣碱度和氧势对脱磷效果的影响。图 5~图 8 为一倒碱度和氧势对脱磷效果的影响。

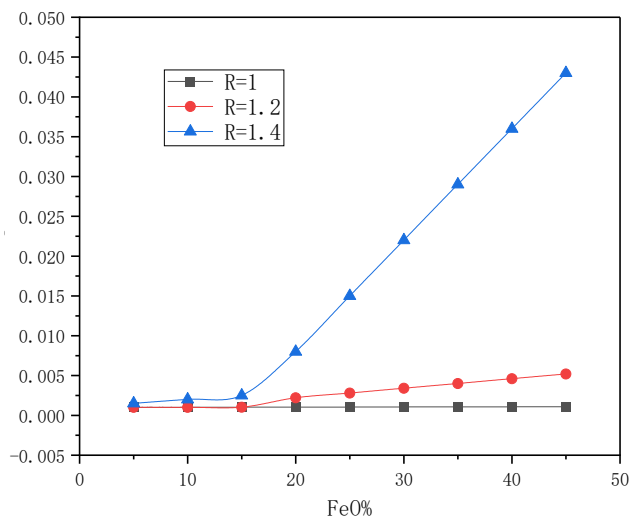


图 5 一倒  $L_P$  趋势图  
Fig. 5 Inverted  $L_P$  trend chart

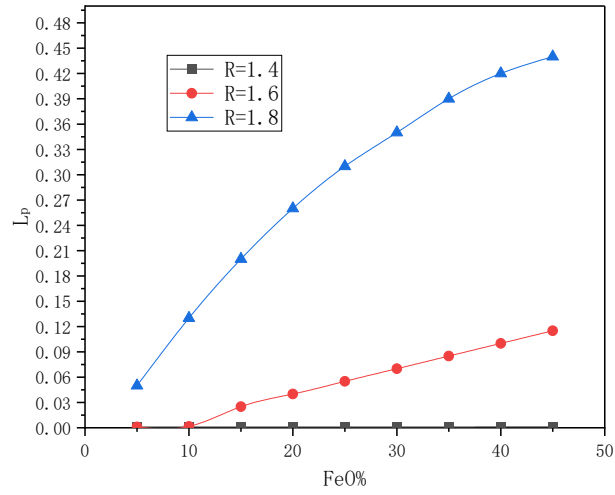


图 6 一倒 Lp 趋势图  
Fig. 6 Inverted Lp trend chart

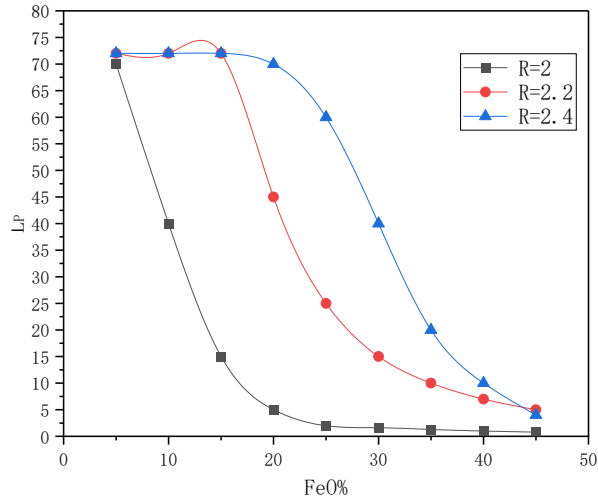


图 7 一倒 Lp 趋势图  
Fig. 7 Inverted Lp trend chart

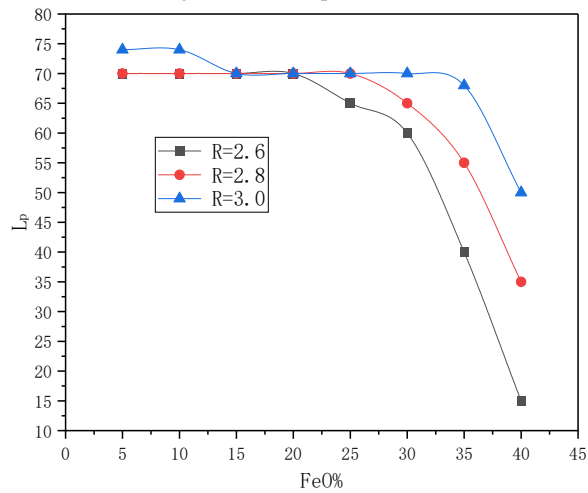


图 8 一倒 Lp 趋势图  
Fig. 8 Inverted Lp trend chart

从图 5~图 8 中我们可以得出结论:在开始阶段,  $L_p$  随着炉渣碱度和氧势提高而增大, 当碱度达到  $R=2.2$  以后,  $L_p$  达到最大值, 此后  $L_p$  不再增大。渣中氧势在低碱度时, 含量越高越有利于脱磷。当碱度增加到 2.6 以后,  $L_p$  较碱度在 2.2 时变化不大且氧势在 15~25 范围内  $L_p$  最大, 此后氧势继续升高,  $L_p$  反而降低。因此, 结合宁钢实际情况确定最佳的一倒脱磷碱度应该在 2.2 左右, 最佳氧势在 15~20。

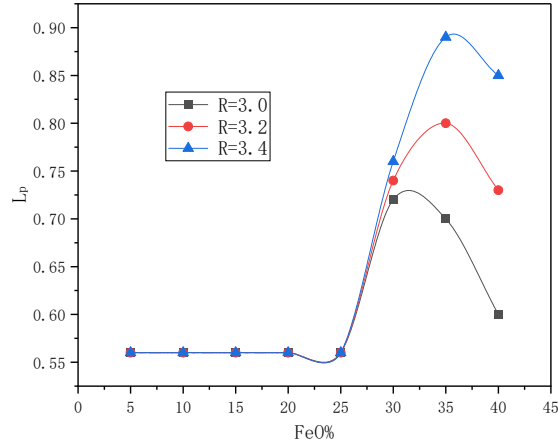


图 9 终点  $L_p$  趋势图  
Fig. 9 End-point  $L_p$  trend chart

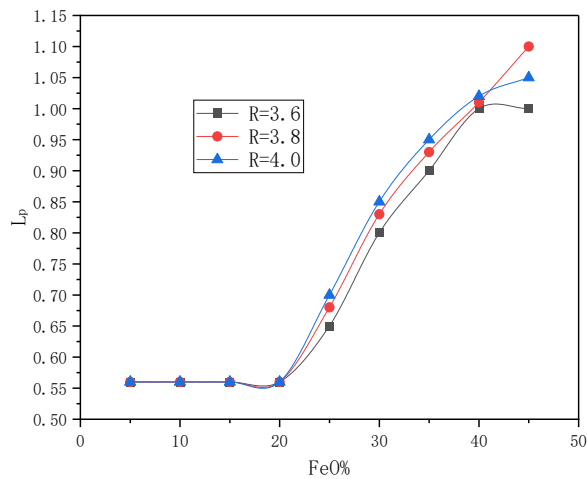


图 10 终点  $L_p$  趋势图  
Fig. 10 End-point  $L_p$  trend chart

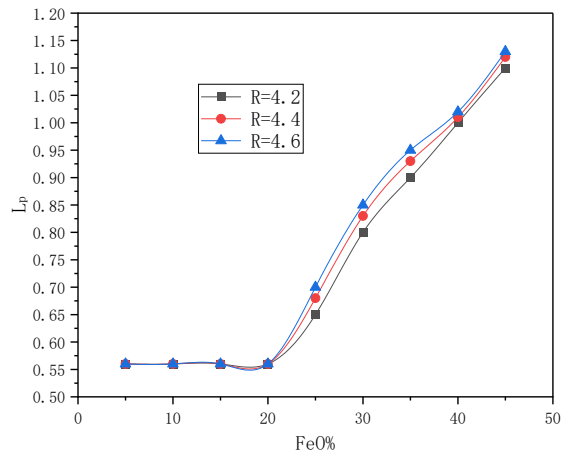
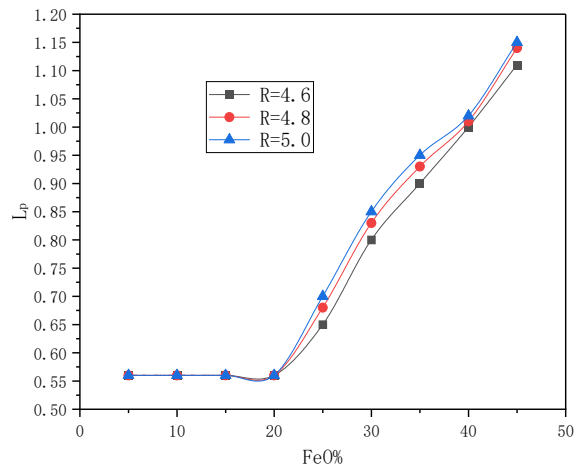


图 11 终点  $L_p$  趋势图  
Fig. 11 End-point  $L_p$  trend chart



图 12 终点  $L_p$  趋势图Fig. 12 End-point  $L_p$  trend chart

从图 9~图 12 中我们可以得出结论: 终渣氧势在 10~20 范围内  $L_p$  不变, 此后继续升高氧势,  $L_p$  明显升高。考虑冶炼终渣氧势不能太高, 因此终渣氧势控制在 25%左右。终渣碱度在 3~5 范围内对  $L_p$  影响很小。考虑高碱度炉渣影响炉渣流动性, 结合宁钢实际我们认为最佳的终渣脱磷碱度应该在 3.6 左右。

## 8. 结论

当铁水磷含量超过 0.10%的情况下, 铁水中的硅含量达到 0.5%及以上, 转炉脱磷的难度就会增加, 此时双渣法脱磷十分有效。为了确定双渣法脱磷在一倒和终点时的最佳碱度和氧势, 本文利用 Factsage 软件计算结合宁钢实际, 得到如下结论:最佳的一倒脱磷碱度应该在 2.2 左右, 最佳氧势在 15~20。终渣氧势控制在 25%左右, 终渣碱度在 3.6 左右。

## 参考文献

- [1] 张天旭.Factsage 在计算双渣法脱磷中最佳碱度和氧势的应用[J].承德石油高等专科学校学报, 2020.
- [2] 朱斌, 周进东.基于 Factsage 的脱磷渣中 MgO 饱和和溶解度计算[J].武汉科技大学学报, 2020.
- [3] 曹战民,宋晓艳,乔芝郁.热力学模拟计算软件 FactSage 及其应用[J].稀有金属, 2008.