

DOI:10.13228/j.boyuan.issn0449-749x.20190540

转炉铁水预处理脱磷的影响因素

王雨墨¹, 陶 林², 郭皓宇¹, 左大文¹, 韦 杰¹, 杨世山¹

(1. 北京科技大学冶金与生态工程学院, 北京 100083; 2. 河南省工业学校材料工程系, 河南 郑州 450002)

摘 要: 基于炉外铁水深度预脱硫+转炉铁水预脱磷的铁水预处理工艺是当今低磷或超低磷钢冶炼的重要工艺平台,其中转炉铁水预处理脱磷是关键的技术环节。以国内“双联转炉炼钢法”预脱磷炉实践为出发点,在实验室高温炉上通过顶加脱磷剂、浸入吹氧进行了铁水模拟转炉预脱磷影响因素的试验研究,比较了铁水温度、铁水初始硅质量分数 $w(\text{Si})_i$ 、脱磷渣碱度、供氧制度、搅拌强度、萤石加入量对脱磷效率的影响。结果表明,各因素对脱磷率影响的顺序为铁水温度 $>w(\text{Si})_i>$ 供氧制度 $>$ 脱磷渣碱度、搅拌强度 $>$ 萤石加入量;适宜的工艺参数为铁水温度为 1 300 ℃, $w(\text{Si})_i$ 为 0.10%~0.26%或低于 0.30%,脱磷渣碱度为 2.9~3.0,供氧制度中气氧与固氧各占 50%或固氧稍偏多,维持较高的搅拌强度;转炉内铁水预脱磷处理可不加萤石。

关键词: 铁水预处理; 预脱磷; 脱磷转炉; 影响因素; 脱磷剂

文献标志码: A **文章编号:** 0449-749X(2020)09-0029-09

Dephosphorization influence factors in converter
hot metal pretreatment

WANG Yu-mo¹, TAO Lin², GUO Hao-yu¹, ZUO Da-wen¹, WEI Jie¹, YANG Shi-shan¹

(1. School of Metallurgical and Ecological Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China; 2. Department of Materials Engineering, Henan Industrial School, Zhengzhou 450002, Henan, China)

Abstract: Dephosphorization of hot metal pretreatment in the converter is nowadays playing an important role in the production of low or super low phosphorus steel grades. Based on the pretreatment dephosphorization converter practice in “duplex converter steelmaking” process in domestic iron and steel enterprises, experimental studies on dephosphorization influence factors in converter hot metal pretreatment were imitatively carried out by top addition of dephosphorization agent and immersed blowing of gaseous oxygen in SiC electric resistance furnace of molten pig iron. The effects of different hot metal temperature, initial silicon content in hot metal $w(\text{Si})_i$, slag basicity, oxygen supply (the ratio of gaseous oxygen and total oxygen), stirring strength, and fluorspar addition on dephosphorization efficiency are compared. The results showed that the ranking order of different factors affecting dephosphorization ratio is hot metal temperature $>w(\text{Si})_i>$ oxygen supply $>$ slag basicity, stirring strength $>$ fluorspar addition, the appropriate process parameters are the hot metal temperature of 1 300 ℃, $w(\text{Si})_i$ of 0.10%-0.26% or less than 0.30%, slag basicity of 2.9 to 3.0, oxygen supply of 50% solid oxygen or a few more, and with stronger stirring, and the dephosphorization agent is probable without fluorspar during hot metal dephosphorization pretreatment in the converter.

Key words: hot metal pretreatment; dephosphorization pretreatment; dephosphorization converter; influence factor; dephosphorization agent

20 世纪 80 年代日本钢铁企业开发了转炉铁水预处理脱磷工艺,如川崎的底吹转炉 Q-BOP、神户的顶吹转炉“H”炉和住友的复吹转炉 SRP 工艺^[1-3],同时得益于深度脱硫的研究,90 年代炉外预脱硫(石灰系 KR 搅拌法或镁系喷吹法)+转炉预脱磷的“分期处理”铁水深度预处理工艺开发成型,基于此,20 世纪末各大钢铁公司普遍应用了转炉预脱磷+转炉脱碳的“双联转炉炼钢法”,成为低磷或超

低磷钢冶炼的主要工艺平台。进入 21 世纪以来,中国几大钢铁公司相继建成双联转炉炼钢工艺,建立了高效低成本冶炼低磷甚至超低磷品种钢的生产实践平台^[4-6]。但在生产实践中,某些重要工艺参数还模糊不清,特别是中国许多钢厂目前铁水不预脱硅,忽略了铁水初始硅质量分数带来的影响,而高炉对铁水硅质量分数又控制不到位,致使片面强调预脱磷转炉的脱硅功能和低碱度渣操作“优势”。为此,

作者简介: 王雨墨(1993—),女,硕士生; E-mail: 874421552@qq.com; 收稿日期: 2019-12-12
通讯作者: 杨世山(1962—),男,硕士,副教授; E-mail: yangshishan@ustb.edu.cn

本工作在实验室高温炉上通过顶加脱磷剂、浸入吹氧进行了 kg 级铁水模拟转炉预脱磷影响因素的试验研究,比较了铁水温度、铁水初始硅质量分数、脱磷渣碱度、供氧制度、搅拌强度、萤石加入量对脱磷效率的影响,以探寻适宜的脱磷工艺参数,为工业生产实践提供借鉴。

1 试验

1.1 试验条件

铁水采用青钢生产现场取得的小块生铁样(每块约 80 g)熔化制得,成分见表 1。试验过程中取样铁水初始磷质量分数为 0.080%~0.013%,平均为

0.099%。试验所用的脱硅剂、脱磷剂成分见表 2。脱硅剂中的固体氧化剂为首钢高碱度烧结矿,脱磷剂中的固体氧化剂为太钢轧钢铁皮,石灰和萤石均来自于青钢生产现场。表中 O_{eff} 为有效氧,即固体氧化剂中与铁结合的氧的质量分数。

试验在 SiC 管高温炉中进行,使用单铂铑热电偶测温,用 DKW-702 温控仪控制温度,控温精度为 $\pm 5\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。生铁块样装入刚玉坩埚($\phi 51\text{ mm}\times 140\text{ mm}$,能装铁水 2 kg)熔化,并外套石墨坩埚保护,为防止脱硅渣起泡和脱磷过程喷溅,坩埚上部需再罩一个石墨管。脱硅剂或脱磷剂一次上置顶加,吹氧管为石英管($\phi 3\text{ mm}$),采用铁棒人工手动搅拌帮助化渣或反应。

表 1 铁水成分(质量分数)
Table 1 Composition of hot metal

项目	C	Si	Mn	P	S	/%			
范围	3.94~4.96	0.11~1.22	0.33~0.96	0.100~0.167	0.006~0.092				
平均	4.39	0.53	0.57	0.136	0.034				

表 2 脱硅剂、脱磷剂主要成分(质量分数)
Table 2 Major composition of desiliconization agent and dephosphorization agent

名称	TFe	Fe ₂ O ₃	FeO	CaO	SiO ₂	P	S	CaF ₂	O _{eff}	/%	
烧结矿	56.59	69.55	10.22	10.18	5.01	0.050	0.010	—	23.18		
轧钢铁皮	69.20	34.15	58.30	0.03	1.75	—	—	—	23.25		
石灰				91.26	1.00		0.028	—	—		
萤石							0.027	78.33	—		

1.2 试验方案

采用单因素试验方法,考察 6 个因素,即铁水温度、脱磷前铁水初始硅质量分数 $w(\text{Si})_i$ 、脱磷渣碱度、供氧制度、搅拌强度、萤石加入量。每因素选取高值、中值、低值和/或超低值 3 或 4 个水平值,得到铁水温度为 1 400、1 350、1 300、1 250 $^{\circ}\text{C}$; $w(\text{Si})_i$ 为 0.6%(高)、0.4%(中)、0.2%(低)、0.1%(超低);脱磷渣碱度为 2、3、4;供氧制度为气氧占 20%、50%、80%;搅拌强度为不搅拌、低搅拌、中搅拌;萤石加入量为 0、5%、10%。最终试验方案及结果见表 3。为了确定脱磷反应表观平衡时间,首先进行动力学预备试验,以确定因素试验的脱磷终点取样时间。

由于现场所取不同炉次的小铁块已经混合,导致试验中所配铁水成分原始硅质量分数不准,为获得不同 $w(\text{Si})_i$ 的铁水,采取盲预脱硅的方法。根据经验,脱硅温度选定在 1 400 $^{\circ}\text{C}$ 。脱硅剂加入量确定如下:假定初始 $w(\text{Si})_i$ 为 0.5%~0.6%,则不同 $w(\text{Si})_i$ 水平的预脱硅量分别为高 $w(\text{Si})_i$ 为 0 即不

需脱硅、中 $w(\text{Si})_i$ 需脱硅 0.15%、低 $w(\text{Si})_i$ 需脱硅 0.30%、超低 $w(\text{Si})_i$ 需脱硅 0.40%。根据本课题组预脱硅研究和太钢工业试验结果,脱硅剂配比选为 90%烧结矿+10%石灰,按脱硅剂 10 kg/t 脱硅 0.10%计算,得到预脱硅剂加入量分别为高 $w(\text{Si})_i$ 时 0、中 $w(\text{Si})_i$ 时 15 kg/t、低 $w(\text{Si})_i$ 时 30 kg/t、超低 $w(\text{Si})_i$ 时 40 kg/t。最终脱磷前 $w(\text{Si})_i$ 以预脱硅后铁水取样化验值为准。

根据本课题组预脱磷研究和太钢工业试验结果,基础脱磷剂配比选为石灰 $(40-x/2)$ +轧钢铁皮 $(60-x/2)$ +萤石 x ,加入量 50 kg/t,吹氧 5 m^3/t ,其中 x 为脱磷剂中萤石的质量分数。这样,无萤石的基础脱磷剂加入量为石灰 20 kg/t+轧钢铁皮 30 kg/t。脱磷渣碱度由预脱硅后 $w(\text{Si})_i$ 估算确定,脱磷剂中石灰加入量则分别为低碱度 15 kg/t、中碱度 20 kg/t、高碱度 25 kg/t,最终根据化验结果进行准确计算。经有效氧质量分数等效计算,气氧 3 m^3/t 约相当于固氧(轧钢铁皮)20 kg/t,则不同供

表 3 转炉铁水预处理脱磷试验方案及结果

Table 3 Experimental conditions and results of converter pretreatment dephosphorization

方案	考察因素	铁水 温度/℃	$w(\text{Si})_i/\%$	R	供氧制度 固氧：气氧	搅拌强度	萤石 加入量/%	$w(\text{P})_i/\%$	$w(\text{P})_f/\%$	$\Delta w(\text{P})/\%$	$\eta_P/\%$
1-1	铁水温度	1 400	低 0.32	中 2.41	50%：50%	低	0	0.097	0.089	0.008	8.25
1-2		1 350	低 0.31	中 2.48				0.092	0.065	0.027	29.35
1-3		1 300	低 0.26	中 2.90				0.080	0.027	0.053	66.25
1-4		1 250	低 0.26	中 2.90				0.088	0.037	0.051	57.95
1-11	初始硅质量分数 $w(\text{Si})_i$		高 0.66	中 1.23	50%：50%	低	0	0.092	0.078	0.014	15.22
1-12B		1 300	中 0.35	中 2.22				0.082	0.062	0.020	24.39
1-14			超低 0.10	中 6.37				0.094	0.057	0.037	39.36
1-21	脱磷渣碱度	1 300	低 0.31	低 1.87	50%：50%	低	0	0.092	0.062	0.030	32.61
1-23			低 0.26	高 3.60				0.088	0.062	0.026	29.55
1-31	供氧制度	1 300	低 0.32	中 2.30	80%：20%	低	0	0.110	0.050	0.060	54.55
1-33			低 0.28	中 2.86	20%：80%			0.095	0.073	0.022	23.16
1-41	搅拌强度	1 300	低 0.27	中 2.80	50%：50%	0（不搅）	0	0.110	0.077	0.033	30.00
1-43			低 0.32	中 2.41		中		0.110	0.063	0.047	42.73
1-52B	萤石加入量	1 300	低 0.22	中 3.17	50%：50%	低	2.5	0.120	0.068	0.052	43.33
1-53B			低 0.20	中 3.23			5.0	0.130	0.088	0.042	32.31

氧制度下固氧(轧钢铁皮)和气氧的加入量分别为气氧占 20%时轧钢铁皮为 50 kg/t、气氧为 2 m³/t、气氧占 50%时轧钢铁皮为 30 kg/t、气氧为 5 m³/t、气氧占 80%时轧钢铁皮为 10 kg/t、气氧为 8 m³/t。萤石加入量直接按基础脱磷剂配比计算加入。

1.3 试验过程

试验过程分两步：(1)预脱硅过程，首先将质量约为 530~650 g 的铁块在刚玉坩埚中熔化，升温并恒定在 1 400 ℃，撇去铁水表面漂浮的多余石墨，加入脱硅剂盲脱硅，10 min 后脱硅反应表观停止(观测到渣铁分离)；然后尽量撇净脱硅渣，此时用石英管取铁水样作为脱磷过程的初始 $w(\text{Si})_i$ 和 $w(\text{P})_i$ ；(2)脱磷过程，将温度降到脱磷所需温度并恒定，加入脱磷剂，用铁棒将铁水表面的固态脱磷剂压入铁水内帮助化渣，约 30 s 后脱磷剂熔化反应开始，此时插入石英吹氧管浸入吹入表压为 30~40 kPa 的纯氧并开始记时；之后根据搅拌强度的要求，3 min 时提出吹氧管同时用铁棒人工手动搅拌促进反应(吹氧和搅拌不能同时进行)，此搅拌过程从 3 min 持续到 6 min 为低搅拌强度，6 min 时停止手搅继续吹氧；中搅拌强度过程是再增加一次搅拌，从 9 min 持续到 12 min，待总吹氧时间达到 10 min 时提出吹氧管停止吹氧，然后用铁棒手动再搅拌约 1 min 以

便将吹起或起泡到坩埚上部的渣再次搅入铁水，最后根据反应时间静置几分钟后取铁水终样，取终样时间由动力学预备试验结果确定为 18~20 min，停电降温、取出坩埚，试验完成。最终将铁样统一制成粉末样送化验分析。

2 试验结果及分析

转炉铁水预处理脱磷的试验结果见表 3，表中也列出了试验方案的因素和水平值。表中 $w(\text{Si})_i$ 、碱度 R 两列左边文字为方案水平，右边数字为化验结果和根据结果得到的计算碱度值，本试验为盲预脱硅，所以 $w(\text{Si})_i$ 和 R 的结果有偏差，但大部分在预定的目标范围。 $w(\text{P})_i$ 、 $w(\text{P})_f$ 、 $\Delta w(\text{P})$ 、 η_P 分别为脱磷前铁水初始磷质量分数、脱磷后终了磷质量分数、脱磷量[$\Delta w(\text{P}) = w(\text{P})_i - w(\text{P})_f$](质量分数)和脱磷率[$\eta_P = \Delta w(\text{P})/w(\text{P})_i$]。分析表 3 中脱磷率极差值的大小，可得出各因素对脱磷率影响的顺序为：铁水温度(极差 58.00%)> $w(\text{Si})_i$ (51.03%)>供氧制度(43.09%)>脱磷渣碱度(36.70%)、搅拌强度(36.25%)>萤石加入量(33.94%)。

全用固体氧化剂对比部分吹氧即顶加轧钢铁皮 30 kg/t 代替吹氧 5 m³/t 时，铁水脱磷率 η_P 随反应时间的变化结果如图 1 所示。从图 1 中可以看出：

(1)脱磷反应前期速度很快,5 min 时就能脱到最低磷质量分数,然后一直到 20 min 铁水磷质量分数变化不大,所以考虑吹氧和搅拌时间,终了磷质量分数取样时间选定为 18~20 min;(2)用等氧质量分数的气氧代替固体氧化剂时,前期脱磷速率更快,但脱磷效率却大大降低,这说明气氧的利用率比固氧要低,这与炉外预脱磷的结果一致。所以在转炉内,为提高脱磷效率,加固体氧化剂是必需的。

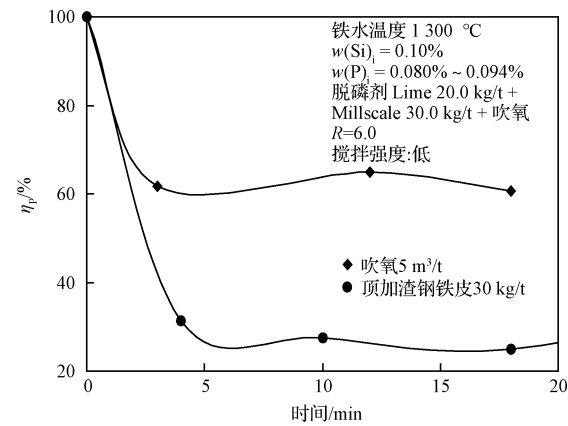


图 1 全用固氧对比部分吹氧时
铁水 η_p 随反应时间的变化

Fig. 1 Comparison of η_p in hot metal with time between total top addition of solid oxidizer and partial blowing O_2

2.1 铁水温度对脱磷效率的影响

铁水温度对脱磷量和脱磷率的影响如图 2 所示。从图中可以看出,铁水温度对脱磷量和脱磷率的影响极为显著。脱磷量和脱磷率均随着铁水温度的升高先增大后减小,温度为 1 300 °C 时的脱磷量和脱磷率均最高,温度为 1 300 °C 以上时脱磷量和脱磷率都急剧降低。理论上,温度的影响对脱磷来说在热力学上和动力学上是矛盾的,脱磷反应是放热反应,较低的温度有利于反应的进行;但在温度为 1 250 °C 时,炉渣熔化速度较慢,石灰的溶解速度降低,增加了炉渣黏度,降低了反应的动力学条件,又不利于脱磷。结果表明,铁水温度为 1 300 °C 时,脱磷反应的热力学和动力学条件均得到了较好的满足,温度高于 1 300 °C 时热力学起主导作用,限制了反应的进行,导致脱磷率急剧下降。因此,适宜的脱磷反应温度为 1 300 °C,生产实践中应严格控制铁水温度,不能高于 1 300 °C 过多。

2.2 铁水初始硅质量分数对脱磷效率的影响

脱磷前铁水初始硅质量分数 $w(Si)_i$ 对脱磷量和脱磷率的影响如图 3 所示。从图中可以看出,初

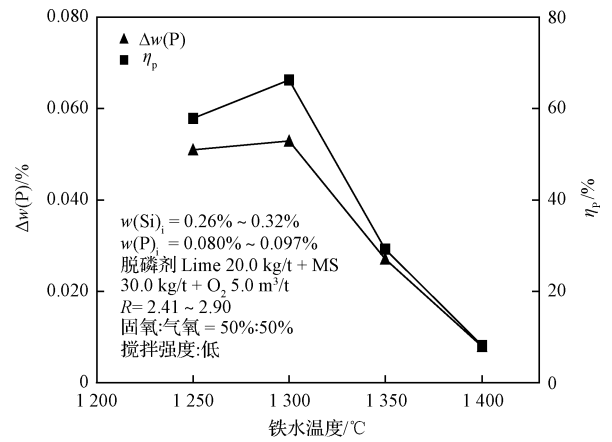


图 2 铁水温度对脱磷量和脱磷率的影响

Fig. 2 Influence of hot metal temperature on dephosphorization amount and dephosphorization ratio

始硅质量分数的变化对脱磷量和脱磷率的影响也很明显,当 $w(Si)_i$ 为 0.26 % 时,脱磷率为 66.25 %;而 $w(Si)_i$ 为 0.35 % 时,脱磷率仅为 24.39 %; $w(Si)_i$ 为 0.66 % 时,脱磷率则更低,为 15.22 %。这是因为在反应初期,硅和氧的亲合力大于磷和氧的亲合力,氧优先与硅发生反应,从而减少了铁水中与磷反应的氧量。并且,反应生成的 SiO_2 大大降低了炉渣碱度,影响脱磷反应的进行。当 $w(Si)_i$ 超低,为 0.10 % 时,脱磷量和脱磷率又有所降低,应与渣碱度过高、黏度过大、流动性不好有关(但在工业生产时这些影响要比实验室的影响小)。所以,适宜的铁水初始硅质量分数 $w(Si)_i$ 为 0.10 % ~ 0.26 % 或低于 0.30 %,生产实践中,当铁水硅质量分数过高 ($>0.30 %$) 时,应采用炉外预脱硅的方法降低硅质量分数,否则在转炉中脱硅只能增加脱磷剂消耗量而且大大影响预脱磷效率。

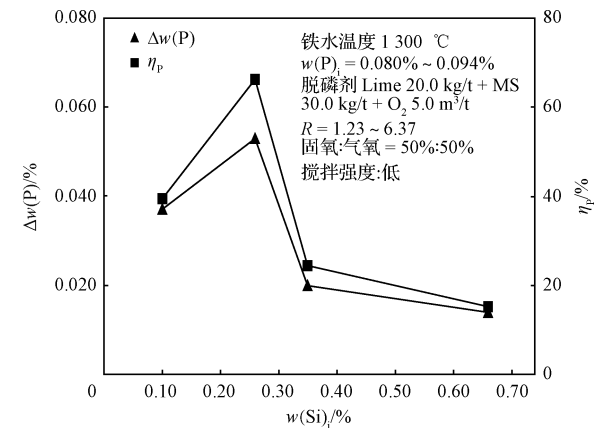


图 3 铁水 $w(Si)_i$ 对脱磷量和脱磷率的影响

Fig. 3 Influence of $w(Si)_i$ in hot metal on dephosphorization amount and dephosphorization ratio

2.3 脱磷渣碱度对脱磷效率的影响

脱磷渣碱度 R 对脱磷量和脱磷率的影响如图 4 所示。从图中可以看出,脱磷量和脱磷率随渣碱度的增加呈先增加再减少的趋势,当碱度为 2.90 时,脱磷量、脱磷率均最高。在试验过程中可以明显看到,当渣碱度为 1.87 时,炉内渣量较少,炉渣较稀,因而渣碱度过低、热力学条件较差不利于脱磷;当碱度为 3.60 时,说明石灰加入量多,导致前期化渣速度减慢,炉渣黏度增加,降低脱磷速率。假若因碱度过高生成了熔点较高的固态硅酸二钙($2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$)沉淀在石灰块的周围,形成厚壳,那么, (FeO) 则难以向石灰内部渗透,不利于化渣,因而采用合适的碱度对脱磷极其重要^[7]。所以,适宜的脱磷渣碱度以 2.9~3.0 为宜,生产实践中碱度的控制应结合铁水硅质量分数考虑。

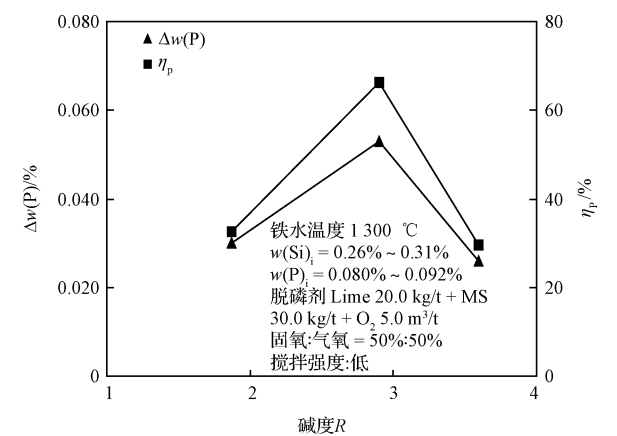


图 4 脱磷渣碱度对脱磷量和脱磷率的影响
Fig. 4 Influence of slag basicity on dephosphorization amount and dephosphorization ratio

2.4 供氧制度对脱磷效率的影响

当总供氧量一定时,供氧制度[气氧/(固氧+气氧)]对脱磷量和脱磷率的影响如图 5 所示。从图中可以看出,随着总氧中气氧所占比例逐渐增加,脱磷率呈现先增大后减小的趋势,当气氧占总氧的 80% 时,脱磷率最低,仅为 23.16%,这说明气氧利用率低(实验室条件下利用率更低);当气氧占总氧的 20% 时,脱磷量和脱磷率均较高,这说明固体氧化剂对脱磷较好。生产实践中,吹入气氧的目的主要是搅拌、维持一定的渣中 FeO 质量分数和控制炉内温度,大量吹入气氧,带来飞溅和铁水损耗,增加碳的氧化从而提高生产成本。所以,适宜的供氧制度是气氧与固氧各占 50% 或固氧偏多。

2.5 搅拌强度对脱磷效率的影响

搅拌强度对脱磷量和脱磷率的影响如图 6 所

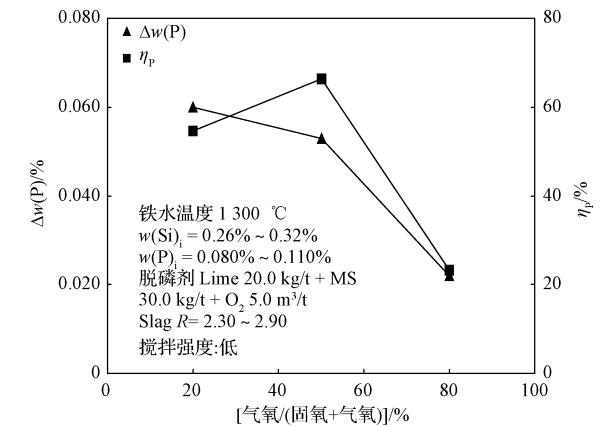


图 5 供氧制度[气氧/(固氧+气氧)]对脱磷量和脱磷率的影响
Fig. 5 Influence of oxygen supply [gaseous/(solid+gaseous)] on dephosphorization amount and dephosphorization ratio

示。从图中可以看出,在搅拌强度从 0 增加的情况下,铁水的脱磷量和脱磷率呈现上升的状态,因为随着搅拌强度的增加,增大了铁水与脱磷剂的反应界面,提高了化渣速度,加快了脱磷速率。但搅拌强度并不是越高越好,过高的搅拌反而使得脱磷效果有所降低,这可从住友 SRP 工艺的结果(脱磷炉顶吹氧强度是脱碳炉的 1/6,底搅强度也约为脱碳炉的 1/2^[3])得到启示。所以,应维持较高的搅拌强度即可。需要说明的是,本试验的手动搅拌只能是一个定性比较,图 6 的结果并不能作为定量分析。

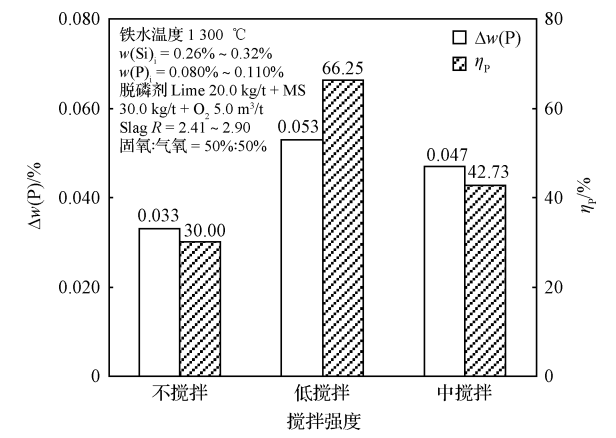


图 6 搅拌强度对脱磷量和脱磷率的影响
Fig. 6 Influence of stirring strength on dephosphorization amount and dephosphorization ratio

2.6 脱磷剂中萤石加入量对脱磷效率的影响

脱磷剂中萤石加入量对脱磷量和脱磷率的影响如图 7 所示。从图中可以看出,保持脱磷剂加入总量不变,萤石加入量分别为 0、5%、10%,相应地减

少石灰和轧钢铁皮的加入量,随着萤石量的不断增加,脱磷量和脱磷率逐渐下降。不加萤石时,脱磷量和脱磷率明显高于另外两组,这说明在转炉铁水预脱磷处理中可不加萤石,这就会降低生产成本,更有利于环保。CaF₂ 在冶炼过程中主要起到助熔剂的作用,在转炉脱磷过程中,渣中 FeO 质量分数较高、强烈的搅拌、脱磷渣性能良好的情况下,这一作用大大降低。所以,适宜的脱磷剂配比是不加萤石。

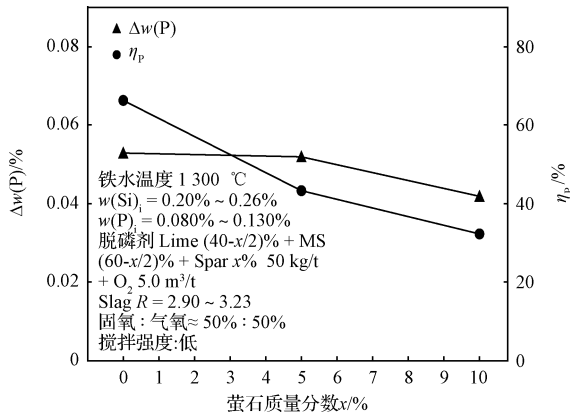


图 7 脱磷剂中萤石质量分数对脱磷量和脱磷率的影响

Fig. 7 Influence of mass percent of fluorspar on dephosphorization amount and dephosphorization ratio

3 转炉铁水预处理脱磷关键因素和措施的讨论

炉渣脱磷理论认为,有利于 CaO 系炉渣脱磷的热力学条件是高碱度、高氧势、高的磷活度系数、大渣量和低温,有利的动力学条件则是加强搅拌和创造流动性好的渣。目前“大渣量”已不适合于少渣炼钢工艺,因而炼钢脱磷的目的是围绕如何低成本、经济高效率地冶炼出低磷和超低磷钢种。将铁水预脱磷技术与传统转炉脱磷技术结合起来形成了生产上的两种脱磷工艺“双渣”法和“双联”法,后者实质上是将前者的脱磷期移出到另一转炉中进行。生产实践表明,较之炉外铁水罐和鱼雷罐,采用转炉脱磷的优势为:(1)炉容比大,搅拌强烈,不怕泡沫渣,复吹转炉搅拌更灵活;(2)保温好、温降小;(3)脱磷渣易处理,环保效益要好些;(4)对铁水硅质量分数要求可适当放宽些,渣量可适当大些;(5)转炉若能引入喷粉技术还能进一步强化脱磷、脱硫。国内外转炉铁水脱磷生产工艺参数和结果见表 4,本工作研究结果表明,各因素对脱磷影响的顺序为:铁水温度> w(Si)_i> 供氧制度> 脱磷渣碱度、搅拌强度> 萤石加入量。作者认为,发展到至今的转炉脱

表 4 国内外转炉铁水脱磷生产实践

Table 4 Production practice of hot metal dephosphorization in converter domestic and abroad									
厂家 工艺	转炉型式、容量、 操作特点	预脱硅否、 初始 w(Si) _i	脱磷剂组成 和加入量	顶吹氧 强度/(m ³ · min ⁻¹ ·t ⁻¹)	底搅强度/ (m ³ ·min ⁻¹ · t ⁻¹)	铁水元素 质量分数、 温度	半钢元素 质量分数、 温度	脱磷结果	参考 文献
川崎 Q-BOP	230 t 底吹转炉 O ₂ 底吹石灰和萤石 粉、瞬时接触反应、 快速脱磷(2~4 min)	预脱硅 w(Si) _i 0.20% 脱磷渣碱度 约 3.3	石灰 20 kg/t 铁矿 28 kg/t 萤石 3 kg/t	无	6, O ₂ 底吹 2~4 min	w(C)4.50% w(Si)0.20% w(P)0.140% w(S)0.020% 1 370 ℃	w(C)3.70% w(Si)痕量 w(P)0.010% w(S)0.010% 1 370 ℃	Δw(C) 0.80% η _P =92.86% η _S =50.00% ΔT≈0	[1, 8]
神户 “H”炉	80 t 顶吹转炉 喷吹脱磷脱硫剂,顶 吹氧,顺序脱磷脱 硫:脱磷期 10 min, 脱硫期 5 min	预脱硅 w(Si) _i 0.15% 脱磷渣碱度 大于 3.0	喷石灰系脱磷 剂+块状 BOF 渣+块石灰 27.6 kg/t, 苏打 5.1 kg/t	7.4, 最大 600	无	w(C)4.40% w(Si)0.15% w(P)0.082% w(S)0.038% 1 290 ℃	w(C)4.05% w(Si)痕量 w(P)0.018% w(S)0.010% 1 295 ℃	Δw(C)= 0.35% η _P =78.05% η _S =73.68% ΔT≈0	[2, 9]
住友 SRP SRP-Z	复吹转炉“双联”法 SRP 160 t,250 t, 块状脱碳渣返回脱 磷总石灰耗 10~ 18 kg/t SRP-Z 230 t, 280 t 氧枪喷石灰粉火点 快速化渣、块状 LF 精炼炉渣返回脱磷	预脱硫 高炉冶炼低 硅铁水不预 脱硅 w(Si) _i 0.10%~ 0.30%	SRP BOF 渣-铁 矿-萤石 30~ 60 kg/t;脱碳 渣加石灰 10~ 20 kg/t SRP-Z 脱磷剂 加 LF 精炼炉 渣,无萤石	160 t, 0.4~0.9 250 t, 1.0~1.3 230 t,280 t; 顶氧枪吹氧喷 石灰粉	160 t, Ar0.05 250 t,CO ₂ 0.10~0.14 230 t,280 t 底吹 N ₂ 搅拌	w(C)4.3% w(Si)0.10%~ 0.30% w(P)0.103% 1 300 ℃ 脱磷渣碱度 2.5~3.0	w(C)≥4.0% w(Si)痕量 w(P)0.010% 1 280~ 1 320 ℃	Δw(C)< 0.40% η _P =90% η _S =50% ΔT≈0	[3, 8, 10-11]
新日铁 LD- ORP	230 t,300 t 复吹 转炉 “双联”法,顶吹弱供 氧脱硅脱磷,底吹粉 剂脱硫	低硅铁水 不预脱硅 w(Si) _i 0.10%~ 0.30%	脱磷:CaCO ₃ 脱硫:CaO/苏打	最大 25 000	底吹 N ₂ 脱磷渣碱度 2.5~3.0	KR 深脱硫 w(S)≤ 0.002%	w(P)≤ 0.020% 1 320~ 1 350 ℃	η _P =90% ΔT≈0	[8, 12]

续表 4

厂家 工艺	转炉型式、容量、 操作特点	预脱硅否、 初始 $w(\text{Si})_i$	脱磷剂组成 和加入量	顶吹氧强度/ ($\text{m}^3 \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{t}^{-1}$)	底搅强度/ ($\text{m}^3 \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{t}^{-1}$)	铁水元素 质量分数、温度	半钢元素 质量分数、温度	脱磷结果	参考 文献
新日铁 住金 MURC	300 t, 400 t 复吹转炉“双渣”法,前期低碱度渣脱硅脱磷,保留脱碳渣热返回。前期倒渣率大于 60%	不预脱硅 $w(\text{Si})_i$ 0.21%~ 0.39%	石灰 0~ 20.5 kg/t 铁矿 0~ 72 kg/t 萤石 0	1 000 (8 t 试验炉), 脱磷渣碱度 1.5~2.2	N_2 200~ 350 (8 t 试验炉)	$w(\text{C})$ 4.10% $w(\text{Si})$ 0.28% $w(\text{P})$ 0.150% 1 170 ℃	$w(\text{C})$ 3.28% $w(\text{Si})$ 痕量 $w(\text{P})$ 0.020% 1 360 ℃	$\Delta w(\text{C})=$ 0.82% $\eta_{\text{P}}=87\%$ ΔT 升温	[8, 12, 13]
NKK ZSP JFE LD-NRP	320 t, 330 t 复吹转炉“双联”法,KR 预脱硫,专用脱磷氧枪,少渣炼钢	预脱硅 超低硅铁水 $w(\text{Si})_i<$ 0.10%	石灰 10~ 15 kg/t,脱磷渣 $w(\text{Si})_i<$ 20 kg/t	30 000	N_2 、Ar 约 3 000	(不详)	$w(\text{P})$ 0.012% 1 350 ℃	不详	[8, 14]
宝钢 BRP	300 t 复吹转炉“双联”法,预脱硫,专用脱磷氧枪	不预脱硅 $w(\text{Si})_i$ 0.10%~ 0.40%	脱磷和脱碳炉总 渣量小于 60 kg/t	(不详)	惰性气体 0.09~ 0.25	$w(\text{P})$ 0.100% 脱磷渣碱度不 小于 2.2	$w(\text{P})\leq$ 0.015% 1 280~ 1 350 ℃	$\eta_{\text{P}}>84\%$	[4, 14]
首钢京唐	复吹 300 t“双联”法,KR 深度预脱硫,专用脱磷氧枪,少渣炼钢	不预脱硅 $w(\text{Si})_i$ 0.22% (0.16%~ 0.66%)	石灰 20 kg/t 白云石 5.1 kg/t 铁矿 4.1 kg/t 萤石 2.3 kg/t	2.0, 脱磷渣碱 度大于 2.0	0.25	$w(\text{C})$ 4.33% $w(\text{Si})$ 0.22% $w(\text{P})$ 0.099% 1 368(1 302~ 1 435) ℃	$w(\text{C})$ 3.55% $w(\text{Si})$ 0.05% $w(\text{P})$ 0.024% 1 322(1 285~ 1 360) ℃	$\Delta w(\text{C})$ 1.16% $\eta_{\text{P}}>75\%$ $\Delta T\approx 46\text{ K}$	[5, 15]
鞍钢	100 t 顶吹转炉“双联”法,高温高(FeO)渣脱磷,脱磷渣 $w(\text{FeO})\geq 25\%$	不预脱硅 $w(\text{Si})_i$ 0.30%~ 0.50%	石灰 33~ 42 kg/t 白云石 17~ 22 kg/t 萤石 2.0 kg/t	18 000~ 20 000 脱磷渣碱度 2.0~2.5	无	$w(\text{Si})$ 0.30~ 0.50%	$w(\text{C})$ 2.0~ 3.0% $w(\text{Si})\leq 0.05\%$ $w(\text{P})<$ 0.020% 1 450~1 490 ℃	$\eta_{\text{P}}=50\%\sim$ 70% ΔT 升温	[6]
鞍钢	100 t 顶吹转炉、 180 t,260 t 复吹转炉“双渣”法 高(FeO)渣脱磷 脱磷渣 $w(\text{FeO})>25\%$	不预脱硅 $w(\text{Si})_i$ 0.18%~ 0.90% 适宜 $w(\text{Si})_i$ 0.30%~ 0.80%	(不详) 脱磷期渣碱度 2.5~3.0、 $w(\text{FeO})$ 16%~26%	2.5 稍低 终渣碱度大 于 3.0 $w(\text{FeO})>$ 25%	(不详)	$w(\text{C})$ 4.13% $w(\text{Si})$ 0.48% $w(\text{P})$ 0.064% 1 303(1 203~ 1 379) ℃	$w(\text{P})=$ 0.021%~ 0.026%顶吹 1 400~ 1 450 ℃ 复吹 1 300~1 350 ℃	$\eta_{\text{P}}=60\%\sim$ 80% ΔT 升温	[7]
福建三钢 MRP	120 t 复吹转炉“双联”法,脱碳转炉锰矿熔融还原、高拉碳出钢[$w(\text{C})$ 0.10%~0.36%]	不预脱硅 $w(\text{Si})_i$ 0.42% (0.13%~ 0.84%)	石灰 33.3 kg/t 镁球、铁矿、 富锰矿	2.0~2.7 脱磷期渣碱 度 1.51 (1.2~1.8)	0.25, 脱磷期渣 $w(\text{TFe})$ 14%~ 19%	$w(\text{Si})$ 0.42% $w(\text{P})$ 0.088% $w(\text{S})$ 0.032%	$w(\text{C})$ 3.04% $w(\text{Si})\leq 0.03\%$ $w(\text{P})$ 0.028% 1 330~ 1 351 ℃	$\eta_{\text{P}}=67.7\%$ $\Delta T\approx 0$	[16]

磷技术实质上是调控多种因素综合影响的结果,生产实践上要寻求综合“最优”,针对不同情况下的主要矛盾组合出不同的工艺技术。这里结合本工作和国内外生产经验,对 CaO 系炉渣转炉铁水预脱磷的关键因素和相应措施讨论如下。

(1) 铁水温度对脱磷的影响极为显著。铁水温度的影响包括热力学和动力学方面,温度低有利于脱磷,温度高则有利于快速形成流动性良好的渣从而更利于脱磷,热力学的影响是主要的。需要强调的是即使低温下,脱磷反应速度也是很快的,3~5 min 时就能脱到最低磷质量分数。生产实践中铁水温度应控制在 1 250~1 300 ℃或稍高为宜,严格控制不能超过 1 350 ℃^[1-3, 14-16]。解决的措施有:脱磷炉加废钢(轻薄料,防止未熔),脱磷剂中

加固体氧化剂如铁矿等,脱碳炉渣甚或精炼炉渣冷态返回作脱磷剂,以降低石灰用量和控制过高升温。

(2) 铁水初始硅质量分数 $w(\text{Si})_i$ 对脱磷的影响也很明显,脱磷渣碱度的影响则相对次之。 $w(\text{Si})_i$ 和渣碱度实质上是相对应的, $w(\text{Si})_i$ 高则渣碱度就低(图 8),对脱磷和“少渣”不利。生产实践中适宜的 $w(\text{Si})_i$ 应控制在 0.10%~0.30%,当铁水 $w(\text{Si})_i$ 过高(>0.30%)时应采用炉外预脱硅的方法降低硅质量分数,另外最佳的方法是高炉冶炼低硅铁水。适宜的脱磷渣碱度以控制 R 为 2.5~3.0 为宜,这要比传统的炉外容器中的预脱磷渣碱度稍低些。碱度过低不利于脱磷,碱度大于 2.5 时脱硫才有保障^[10],过高则只能增加石灰用量,不利于“少

渣”。目前,国内部分转炉采用不预脱硅的“双渣”法前期同时脱硅脱磷,或不预脱硅的“双联”法脱磷炉同时脱硅脱磷的操作工艺,当铁水 $w(\text{Si})_i$ 高于 0.30% 时,渣碱度较低,脱磷效果有限,且不利于降低石灰消耗和渣量,脱磷终点 $w(\text{P})$ 约为 0.020%,也就只能冶炼一般优质钢种 [$w(\text{P})$ 约为 0.010%]。

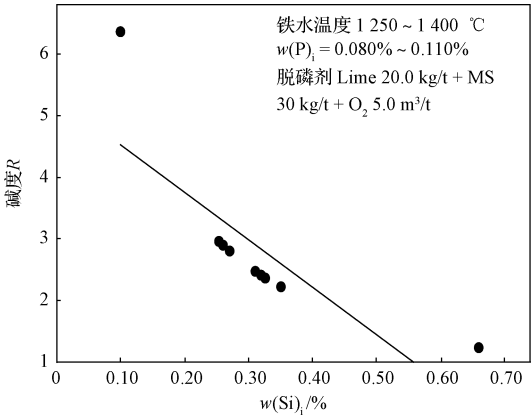


图 8 脱磷渣碱度 R 与铁水初始硅质量分数的关系

Fig. 8 Relationship between slag basicity R and initial silicon content in hot metal

(3) 供氧制度和搅拌强度对脱磷的影响相对次之,但生产上却很重要。由于转炉保温性能优越,气氧供应的主要目的是维持较高和足够的顶搅强度,过高的顶吹氧强度对脱磷气势既无必要也会增大脱碳和喷溅;脱磷剂中固体氧化剂是必需的,它一方面提供氧源(变废为宝),另一方面可控制温升(起冷却剂作用)和提高铁的收得率。本试验结果得出适宜的供氧制度是气氧与固氧各占 50% 或固氧偏多,生产实践中气氧与固氧的比例最终由铁水(半钢)温度来调节。生产经验表明,脱磷炉顶吹供氧强度约为脱碳炉的 $1/6 \sim 1/2$ [3, 10, 13]。

“底搅”是复吹转炉“双联”法炼钢的优势,当加入渣料脱磷开始后,随着吹炼进行,顶搅强度(吹氧)逐渐减弱,相应地底搅强度逐渐增强,渣中氧势逐渐降低 [10],特别是中后期较强的底搅强度有利于降低脱磷渣中 FeO 质量分数(终点达 10% 以下)、提高铁收得率,并维持一定的脱硫率。一般需维持较高的搅拌强度,按生产经验脱磷炉底搅强度约为脱碳炉的 $1/2 \sim 1$ [3, 10, 13]。

(4) 脱磷炉中可不加萤石,通过较高温、较高 (FeO) 质量分数(相对传统炉外预脱磷)和增强搅拌来保证渣的良好流动性能。

目前,国内多数转炉冶炼品种钢采用“双渣”法或“双联”法,需要指出的是,“双渣”法因为前期倒渣率限制、脱磷期渣的残留,使得“双渣”法最多只能冶炼较低磷钢种,属于一般优质钢,脱磷期磷质量分数约为 0.020%。“双联”法依靠大渣量同时脱硅脱磷操作,当铁水 $w(\text{Si})_i$ 高时难以经济地冶炼低磷钢或超低磷钢 ($\leq 0.005\%$)。

“双联”转炉炼钢工艺是一门系统工程,由于建设成本高,其着眼点必定是经济、高效地冶炼低磷低硫钢种 ($\leq 0.005\%$) 甚至超低磷低硫钢种 ($\leq 0.002\%$),目标是少渣炼钢、环保炼钢、经济炼钢、高效炼钢。生产实践中要注重各因素的综合影响,发挥复吹转炉的综合功能,不能片面强调某些功能或“优势”而忽略应有工序。(1) 控制脱磷炉升温,半钢出炉温度严格控制在 $1\,350\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以下。通过脱磷剂中加固体氧化剂、加返回脱碳炉渣、加废钢、适宜的顶吹供氧量,这样既能控制升温、促进脱磷,还能减少脱碳量;(2) 当铁水 $w(\text{Si})_i$ 大于 0.30% 时还需要预脱硅,不能认为脱磷炉能同时脱硅脱磷就不预脱硅而将铁水 $w(\text{Si})_i$ 放宽到较高,当然优选的是高炉冶炼低硅铁水,这样既能实现“少渣”、减少石灰用量,又能保证得到较高的渣碱度;(3) 前期适宜的顶吹氧强度,后期较强的底吹强度相配合,控制脱磷过程中炉渣 FeO 质量分数逐渐降低,达到终点 FeO 质量分数在 10% 以下,这样既能提高铁收得率也可保证脱磷过程的脱硫率;(4) 对于钢水中的硫,既要保证炉外预脱硫深度,又要控制炼钢过程废钢和渣料的硫含量,还要在脱磷和脱碳吹炼中保证一定的脱硫率,防止过多“回硫”,可采取适当高的渣碱度、控制炉渣终点 FeO 质量分数尽可能低些、增强底吹搅拌等方法;(5) 采用其他先进工艺,如顶吹喷粉或底吹喷粉,炉内顺序脱磷脱硫(脱磷后喷脱硫粉剂),脱磷剂中配入精炼渣,加锰矿或铬矿熔融还原,以提高全流程的脱磷脱硫效率,尽可能减轻或避免钢水精炼过程脱磷脱硫,减少石灰消耗量和总渣量,降低总成本。

4 结论

(1) 各因素对脱磷率影响的顺序为:铁水温度 > 铁水初始硅质量分数 > 供氧制度 > 脱磷渣碱度、搅拌强度 > 萤石加入量。

(2) 脱磷反应前期速度很快,5 min 时就能脱到最低磷质量分数。气氧的利用率比固体氧化剂要低,因而在转炉内加固体氧化剂对脱磷是必需的。

(3) 铁水温度对脱磷效率的影响极为显著,适宜的脱磷反应温度为 $1\ 300\ ^\circ\text{C}$ 。生产实践中应严格控制铁水温度比 $1\ 300\ ^\circ\text{C}$ 升高过多。

(4) 铁水中初始硅质量分数 $w(\text{Si})_i$ 对脱磷效率的影响也很明显,适宜的 $w(\text{Si})_i$ 应为 $0.10\%\sim 0.26\%$ 或低于 0.30% 。生产实践中,当铁水 $w(\text{Si})_i$ 过高 ($>0.30\%$) 时应采用炉外预脱硅,或高炉冶炼低硅铁水。

(5) 脱磷渣碱度、供氧制度、搅拌强度对脱磷效率的影响相对次之,脱磷渣碱度 R 为 $2.9\sim 3.0$ 为宜,适宜的供氧制度是气氧与固氧各占 50% 或固氧稍偏多,维持较高的搅拌强度即可。

(6) 转炉内铁水预脱磷处理,可不加萤石,既降低生产成本,又有利于环保。

参考文献:

- [1] Tsutomu Nozaki, Shuji Takeuchi, Osamu Haida, et al. Mechanism of hot metal dephosphorization by injection lime base fluxes with oxygen into bottom blown converter[J]. Trans Iron Steel Inst, 1983, 23(6): 513.
- [2] Kiminori Hajika, Matsuhide Aoki, Masaki Nitta. Quality improvement and energy saving by a newly-developed steelmaking process[C]//Steelmaking Conference Proceedings. Chicago: ISS-AIME, 1989: 325.
- [3] Matsuo T, Yamazaki I, Masuda S, et al. Development of new hot metal dephosphorization process in top and bottom blowing converter[C]//Steelmaking Conference Proceedings. Detroit: ISS-AIME, 1990: 115.
- [4] 康复,陆志新,蒋晓放,等.宝钢 BRP 技术的研究与开发[J]. 钢铁, 2005, 40(3): 25. (KANG Fu, LU Zhi-xin, JIANG Xiao-fang, et al. Research and development of BRP technology at Baosteel[J]. Iron and Steel, 2005, 40(3): 25.)
- [5] 刘皓铭,张进红,王硕明,等.京唐公司转炉双联冶炼工艺及技术指标[J].河北联合大学学报:自然科学版, 2012, 34(3): 23. (LIU Hao-ming, ZHANG Jin-hong, WANG Shuo-ming, et al. Duplex melting process of converter and its analysis of technical index in Jingtang Company[J]. Journal of Hebei United University: Natural Science, 2012, 34(3): 23.)
- [6] 栾花冰,王爽,孙振宁,等.鞍钢 100 t 顶吹转炉双联法脱磷工艺的研究[J].鞍钢技术, 2018(1): 26. (LUAN Hua-bing, WANG Shuang, SUN Zhen-ning, et al. Study on dephosphorization by duplex smelting process in 100 t top blowing converter in Ansteel[J]. Angang Technology, 2018(1): 26.)
- [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. (WAN Xue-feng, CAO Dong, LI De-gang, et al. Technical study and practice on deep dephosphorization with double slags in converter in Ansteel[J]. Iron and Steel, 2012, 47(6): 32.)
- [8] Toshihiko Emi. Steelmaking technology for the last 100 years: Toward highly efficient mass production systems for high quality steels[J]. ISIJ International, 2015, 55(1): 36.
- [9] 川崎正藏,平桥英行,青木松秀,等.神戸製鉄所における転炉を中心とした精錬プロセスの改善[J].鉄と鋼, 1990, 76(11): 1900.
- [10] 吉田克磨,山崎勲,戸崎泰之,等.2基の複合吹錬転炉を用いる溶銑予備処理,本吹錬による高効率精錬法の開発[J].鉄と鋼, 1990, 76(11): 1871.
- [11] 宮田政樹,田村鉄平,松尾亨,等.粉 CaO 上吹き溶銑脱りん法の開発[J].まてりあ:日本金属学会会報, 2012, 51(1): 16.
- [12] 岩崎正樹,松尾充高.製鋼技術開発の歩みと今後の展望[J].新日鉄技報, 2011, 391: 88.
- [13] 小川雄司,矢野正孝,荒井雅之,等.脱りん脱炭連続処理プロセスの開発[J].まてりあ:日本金属学会会報, 2014, 53(3): 107.
- [14] 潘秀兰,王艳红,梁慧智,等.国内外转炉脱磷炼钢工艺分析[J].世界钢铁, 2010(1): 19. (PAN Xiu-lan, WANG Yan-hong, LIANG Hui-zhi, et al. Analysis of converter dephosphorization steelmaking technology at home and abroad[J]. World Iron and Steel, 2010(1): 19.)
- [15] 赵长亮,孙彦辉,袁天祥,等.转炉预脱磷与“全三脱”铁水少渣冶炼技术[J].钢铁, 2016, 51(5): 28. (ZHAO Chang-liang, SUN Yan-hui, YAN Tian-xiang, et al. Dephosphorization pretreatment in LD converter and less-slag steelmaking process[J]. Iron and Steel, 2016, 51(5): 28.)
- [16] 曾兴富,方宇荣,黄标彩,等.复吹转炉两炉双联冶炼 65 钢工艺研究与应用[J].炼钢, 2014, 30(3): 5. (ZENG Xing-fu, FANG Yu-rong, HUANG Biao-cai, et al. Research and application on 65 steel smelting with duplex melting process in two converters[J]. Steelmaking, 2014, 30(3): 5.)