

DOI: 10.13228/j.boyuan.issn0449-749x.20180323

含铌铁水中碳和硅的氧化规律

徐掌印^{1,2}, 李保卫², 赵增武²

(1. 内蒙古工业大学材料与工程学院, 内蒙古 呼和浩特 010051; 2. 内蒙古科技大学材料与冶金学院, 内蒙古 包头 014010)

摘要: 为了研究铌在铁水吹氧冶炼过程中的氧化规律,在中频炉内进行了加入碱度分别为 0.538 和 1.5 的 CaO-SiO₂-Al₂O₃ 系造渣剂和不加渣的含铌铁水底吹氧气的冶炼试验。铁水温度为 1 550 ℃ 时,研究了含铌铁水中硅、碳和铌的氧化规律,并利用 FactSage 软件进行了不同温度与不同碱度的造渣剂和无渣氧化铁水中各元素的热力学平衡计算。结果表明,高温吹炼使铁水中的碳优先于铁水中的硅氧化,而低温吹炼则促进铁水中硅优先于碳氧化;降低造渣剂碱度促进铁水中碳氧化、抑制硅氧化,碳和硅的氧化转化温度为 1 490 ℃;在吹氧冶炼终点,加入碱度为 1.5 的造渣剂,铁水中硅质量分数下降到 0.138% 时,铌开始氧化减少,而加入碱度为 0.538 的造渣剂,铁水中碳质量分数下降到 0.61%,硅质量分数升高到 0.56%,铌质量分数不变,因此含铌铁水可通过加入低碱度造渣剂高温吹氧冶炼为含铌钢水。

关键词: 含铌铁水; 底吹氧气; 高温脱碳; 低温脱硅; 碱度

文献标志码: A **文章编号:** 0449-749X(2019)03-0042-05

Oxidation of carbon and silicon in Nb-bearing hot metal

XU Zhang-yin^{1,2}, LI Bao-wei², ZHAO Zeng-wu²

(1. College of Materials Science and Engineering, Inner Mongolia University of Technology, Hohhot 010051, Nei Mongol, China; 2. School of Materials and Metallurgy, Inner Mongolia University of Science and Technology, Baotou 014010, Nei Mongol, China)

Abstract: In order to investigate the oxidation pattern of the Nb in Nb-bearing hot metal, the oxidizing relation among Si, C and Nb in the hot metal at 1 550 ℃ was studied by the bottom-blown oxygen atmosphere in an intermediate frequency furnace with no slag or CaO-SiO₂-Al₂O₃ slag with basicity of 0.538 or 1.5; equilibrium calculations about Si, C and other elements in the hot metal during blowing process were also carried out using FactSage software with various basicity of slag and without slag at various temperatures. The results show that C is oxidized in preference to Si in hot metal with the relatively low basicity slag at high temperature while Si is oxidized in preference to C with the high basicity slag at low temperature. The transition temperature of Si and C oxidization is 1 490 ℃. At blowing end in experiments, Nb couldn't be oxidized in the hot metal until the mass percent of Si decreases to 0.138% with the slag of basicity of 1.5. Moreover, the mass percent of Nb doesn't change when the mass percent of Si increases to 0.56% and the mass percent of C decreases to 0.61% in the case of the slag basicity of 0.538. The Nb-contained hot metal can be made to Nb-steel with low basicity slag at a high blowing temperature.

Key words: Nb-bearing hot metal; bottom-blowing oxygen; decarburization at high temperature; desilication at low temperature; basicity

铌能提高钢铁材料的强度、塑形和焊接性能,是钢铁材料中重要的合金化元素之一。内蒙古白云鄂博矿富含稀土、铁和铌等元素,其中铌储量位居世界第二^[1]。由于白云鄂博矿中铌矿物具有“贫、细、杂”的特点,使铌矿物选别富集困难。从白云鄂博矿选出的铁精矿含有铌矿物,铌矿物经过高炉冶炼被还原而铌进入铁水中,形成含铌铁水。含铌铁

水经过转炉冶炼,铁水中铌又被氧化进入渣中,钢中含铌量为痕量,再冶炼含铌管线钢或低合金高强度(HSLA 钢)结构钢还要加入铌铁合金,造成铁水中铌浪费的现象,随着白云鄂博矿的不断开发利用,白云鄂博铁矿中铌资源,特别是铁水中铌亟待回收利用,因此回收利用铁水中铌对于白云鄂博矿铌资源的开发利用具有重要的意义。传统的回收

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51164024); 内蒙古自然科学基金资助项目(2017MS(LH)0528)

作者简介: 徐掌印(1971—), 男, 硕士, 副教授; **E-mail:** xuzhyin1234@aliyun.com; **收稿日期:** 2018-08-15

通讯作者: 李保卫(1960—), 男, 博士, 教授; **E-mail:** lbaowei@126.com

利用含铌铁水中铌的方法是选择性氧化法^[2],回收的主要产物是铌氧化物,再经过还原冶炼为铌铁或含铌钢。JIN Yong-li等^[3]分析铁水中铌磷的氧化顺序,提出铁水脱磷保留铌的可能性;Farshid Pahlevani等^[4]研究铁水中铌、磷和钒的氧化规律,指出铁水脱磷过程中铌比钒易氧化的特点;徐掌印等^[5]分析了铌硅的氧化规律;XIA Yun-jin等^[6]研究了脱磷对脱碳和脱硅的影响。然而,铁水中铌、硅等各元素的氧化的协同作用需要研究。本文在中频炉内进行高温吹炼试验,研究了含铌铁水吹氧冶炼过程中铁水中各元素的氧化行为,并利用FactSage软件进行热力学平衡计算,分析了冶炼温度和造渣剂碱度对铁水中各元素氧化的影响,探索了避免铁水中铌氧化烧损的可能性。

1 试验方法

试验使用包钢的含铌生铁,其成分见表1。采

用100 kg中频感应电炉加装底吹装置作为吹炼炉,进行高温底吹氧气冶炼试验,中频炉的炉衬材料为镁铝尖晶石,加入生铁的质量为50 kg。在吹炼过程中,造渣剂加入量占铁液质量的3%。

表1 含铌生铁的成分(质量分数)

Table 1 Chemical composition of Nb-bearing

hot metal						%
C	Si	Mn	P	S	Nb	Fe
4.2	0.5	0.5	0.1	0.05	0.035	94.615

在试验过程中,控制适当的吹氧流量,使吹入的氧与铁反应,避免与铁水中各元素直接反应,再通过调节中频炉的功率和氧量并使铁水的温度保持在(1 550±10)℃,试验条件见表2。铁水在吹炼过程中间隔5 min用铂铑热电偶测温,间隔10 min取样并用光谱分析试样的成分。

表2 试验条件

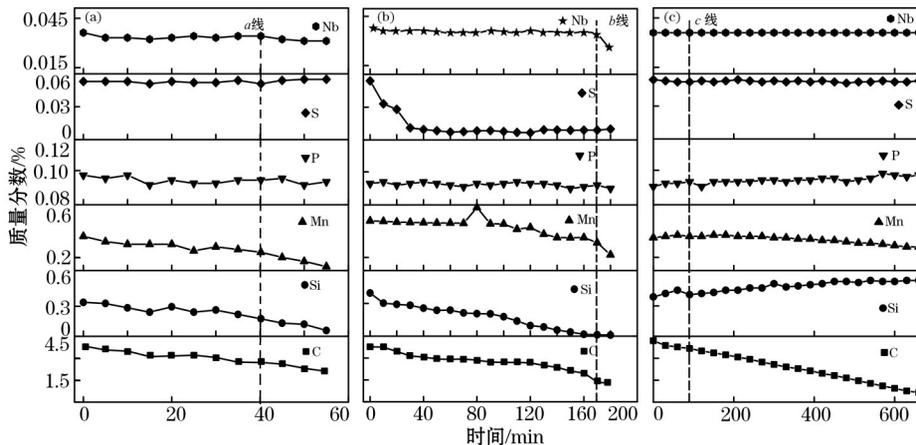
Table 2 Experimental conditions

试验	造渣剂成分	吹氧条件		
		强度/(m ³ ·t ⁻¹ ·min ⁻³)	时间/min	温度/℃
A	无	0.060	55	
B	60%CaO-35%SiO ₂ -5%Al ₂ O ₃	0.018	180	1 550±10
C	35%CaO-60%SiO ₂ -5%Al ₂ O ₃	0.005	660	

2 试验结果

在吹炼过程中,铁水的成分随时间的变化如图1所示。在图1(a)中,吹炼过程中无造渣剂,随着吹炼时间增加,铁水中元素的质量分数逐渐下降,当

铁水中碳质量分数下降到3.9%,硅质量分数下降到0.16%,铁水中铌质量分数开始下降,如图中a线所示,铁水脱硅率高于脱碳率,铁水中硫和磷质量分数不变;当加入碱度为1.5的造渣剂时,如图1(b)所示,铁水中碳质量分数下降到3.9%时,硅质量分数



(a) 无渣; (b) 碱性渣; (c) 酸性渣。

图1 铁水中元素随吹炼时间的变化

Fig. 1 Variations of elements in hot metal with blowing time

下降到0.138%，铌质量分数迅速下降，硅质量分数继续下降，如图中**b**线所示，铁水脱硅率高于脱碳率，硫质量分数下降到0.009 9%不再发生变化；加入碱度为0.583的造渣剂时，如图1(c)所示，铁水中碳质量分数逐渐下降，而硅质量分数逐渐升高，如图中**c**线所示，铁水中含锰量也下降，其他元素的质量分数不变，吹炼终点时，铁水中碳质量分数从4.2%下降到0.61%，硅质量分数升高到0.56%，也有文献^[7-8]表明，酸性炉衬冶炼铁水时，铁水碳可以还原SiO₂，使铁水增硅降碳。

3 结果分析

3.1 铁水中各元素氧化的氧势图

按照铁水中各元素氧化的标准吉布自由能^[9]计算，1 mol氧氧化含铌铁水中各元素的氧势图如图2所示。由图2可知，铁水中碳和硅氧化转化温度为1 778.4 K，氧化温度高于1 778.4 K时，铁水中元素氧化顺序是C→Si→Nb→P→Mn，铁水中碳优先于其他元素氧化；当氧化温度为1 664.9~1 778.4 K时，铁水中元素的氧化顺序是Si→C→Nb→P→Mn；而氧化当温度为1 570.7~1 664.9 K时，铁水中各元素的氧化顺序是Si→Nb→C→P→Mn；当氧化温度为1 515.3~1 570.7 K时，铁水中各元素的氧化顺序是Si→Nb→P→C→Mn，所以铁水脱硅、脱磷可以在铁水温度为1 570 K左右时进行^[10]。

3.2 FactSage热力学计算

由于氧势图中假定氧化物的活度为1，所以用FactSage7.0进行平衡计算，氧气和造渣剂的加入量以及铁水的成分与试验所用氧气和造渣剂的加入量以及生铁的成分相同。

3.2.1 造渣剂碱度对铁水中碳、硅氧化的影响

无渣吹氧平衡条件下，铁水中碳和硅质量分数在不同平衡温度下的变化如图3所示。随着吹氧平

衡温度的升高，铁水中碳质量分数下降，而铁水中硅质量分数升高，温度越高铁水中平衡含硅量越高，铁水中含碳量越低，铁水中硅质量分数保持在0.1%^[11]以上时，铁水中铌质量分数不变，可使含铌铁水冶炼为含铌钢水。

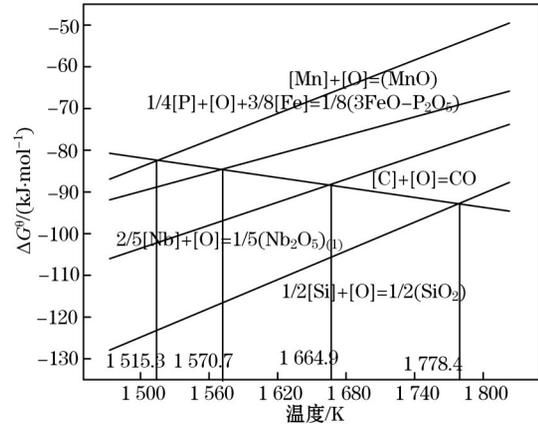


图2 含铌铁水各元素氧化的氧势图
Fig. 2 Oxygen potential diagram about various elements in Nb-bearing element

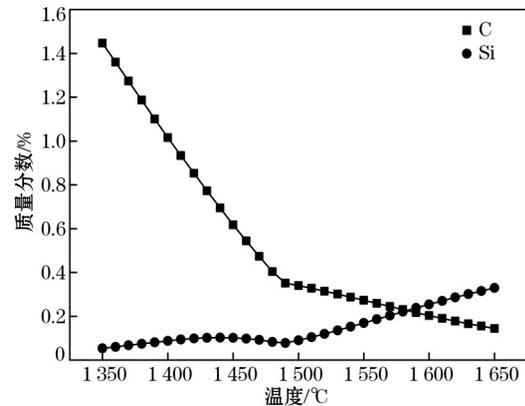
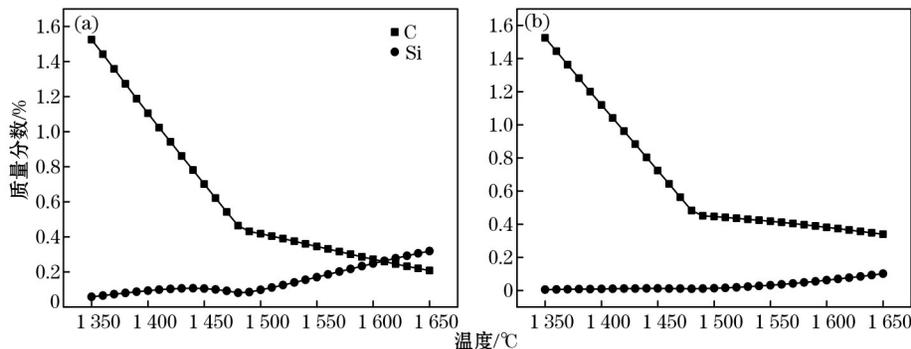


图3 无渣冶炼平衡条件下铁水中碳、硅质量分数随温度的变化
Fig. 3 Variations of mass percent of C and Si in hot metal at temperature with no slag under equilibrium conditions

加渣吹氧条件下，在不同的温度下，铁水碳和硅质量分数变化如图4所示。图4(a)是加入碱度为

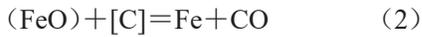


(a) 碱度为0.538; (b) 碱度为1.5。

图4 加渣平衡条件下碳和硅质量分数的变化
Fig. 4 Variations of mass percent of C and Si at temperature with slag under equilibrium condition

0.538 的 35%CaO-60%SiO₂-5%Al₂O₃ 系造渣剂的条件,铁水中碳和硅质量分数的变化。由图4(a)可知,铁水中硅质量分数随着平衡温度的升高而增加,而铁水中碳质量分数随平衡温度的升高而降低,酸性造渣剂中 SiO₂ 可以抑制硅氧化、促进铁水中碳氧化^[12];当加入碱度为 1.5 的 60%CaO-35%SiO₂-5%Al₂O₃ 造渣剂时,在平衡温度下,铁水中的硅优先于铁水中碳氧化,如图4(b)所示。

铁水吹氧冶炼时,由于控制氧流量,按照双膜理论^[13], (FeO)氧化铁水中所有元素,氧化反应见式(1)和式(2)。



由式(1)和式(2)可得式(3)和式(4)。



$$\ln \frac{a_{\text{Si}} p_{\text{CO}}^2}{a_{\text{SiO}_2} a_{\text{C}}^2} = -\frac{23\,766.9}{T} + 21.833 \quad (4)$$

式中: a_{Si} 为硅活度; a_{SiO_2} 为 SiO₂ 活度; a_{C} 为碳活度; p_{CO} 为 CO 的分压。

利用 FactSage7.0 计算,在加渣、无渣吹炼平衡条件下,渣中 SiO₂ 的活度在不同温度下的变化如图 5 所示。

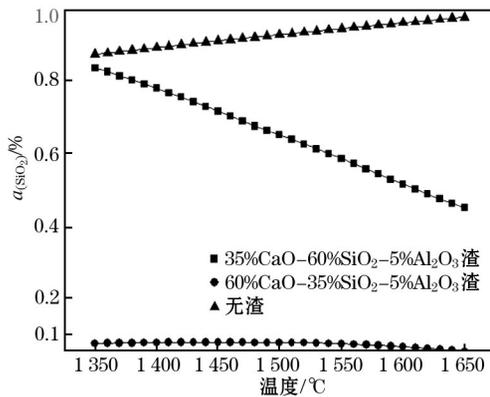


图 5 吹氧平衡条件下 SiO₂ 的活度随温度的变化
Fig. 5 Variation of SiO₂ activity at temperature under equilibrium condition

由图 5 可知,加入不同碱度的造渣剂影响渣中 SiO₂ 的活度,从而影响铁水中硅的活度。由式(4)可知,硅的活度的变化能够抑制或促进碳或硅的氧化,增加或减少铁水中碳或硅的质量分数。渣中 CaO 对 SiO₂ 的活度有影响,能够降低 SiO₂ 的活度,渣中 CaO 越多, SiO₂ 的活度越小。当加入 CaO 的质量分数为 60% 时,由图所示 SiO₂ 的活度小于 0.1,能够

促进铁水硅氧化,抑制铁水中碳氧化,降低铁水硅的质量分数;当造渣剂是 35%CaO-60%SiO₂-5%Al₂O₃ 时,升高温度促进 CaO 溶解和形成 CaSiO₃,降低 SiO₂ 的活度,但随着铁水中硅氧化,渣中 SiO₂ 的活度升高,抑制铁水中硅氧化,促进铁水中碳氧化,使铁水中碳质量分数减少;同时,由式(4)可知,温度升高,铁水硅质量分数升高,使铁水中碳氧化减少^[14]。

吹炼终点造渣剂的碱度对铁水中碳和硅的终点成分的影响如图 6 所示。造渣剂的碱度越高,吹炼终点硅质量分数越低、碳质量分数越高,提高熔渣的碱度可以促进铁水中硅氧化,降低铁水中碳氧化。同时,提高碱度可以使铁水中硫质量分数减少,如图 6 所示。

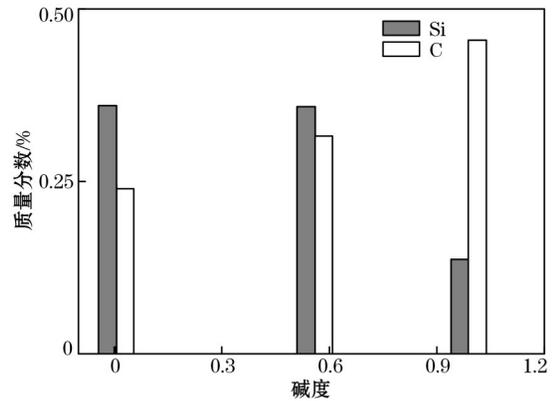


图 6 吹炼终点造渣剂碱度与终点碳和硅的质量分数的关系

Fig. 6 Relationship between mass percent of C and Si with basicity of slag at blowing end

3.2.2 吹炼温度对铁水中碳、硅氧化的影响

通过 FactSage7.0 计算,在吹氧冶炼平衡条件下,由于吹炼温度和渣中 SiO₂ 的活度的影响,脱碳率和脱硅率按式(5)计算,在平衡条件下,不同温度的脱碳率和脱硅率的计算结果如图 7 所示。脱碳率随着吹炼温度增加而增加,脱硅率随着吹炼温度增加而降低,碳和硅氧化转化温度为 1 490 °C,如图 7 中 A 线和 B 线,吹炼温度高于 1 490 °C 时,脱硅率显著降低,脱碳率缓慢升高。

$$\eta = (m_0 - m_t) / m_0 \times 100\% \quad (5)$$

式中: m_0 、 m_t 分别为碳或硅在初始和温度为 t 时质量分数; η 为脱除率。

在吹炼平衡计算中,由于渣中吹炼过程中氧势低,不能使铁水脱磷。铁水中硅优先铁水中其他元素氧化,铁水硅质量分数大于 0.15%,能够避免铁水铈氧化。

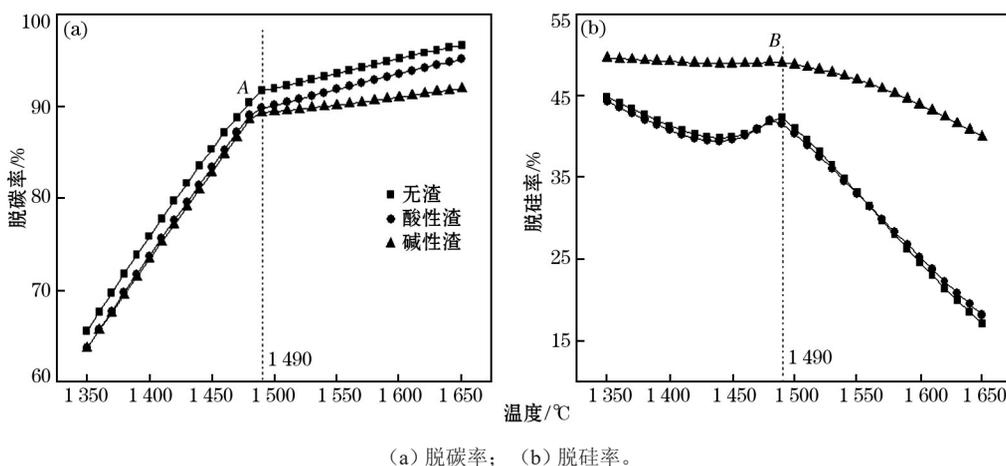


图 7 平衡条件下铁水中碳和硅随温度变化的脱除率

Fig. 7 Removal rate of mass percent of C and Si at various temperature under equilibrium condition

4 结论

(1) 含铌铁水吹氧冶炼时,降低造渣剂的碱度,提高造渣剂中 SiO_2 的活度能促进铁水中碳氧化,抑制铁水硅的氧化,当铁水中硅质量分数下降到0.138%时,铁水中铌开始氧化。

(2) 相同的吹氧冶炼条件,平衡计算碳和硅的氧化转化温度是1490℃,冶炼的温度高于1490℃,能促进铁水碳优先于铁水硅氧化,降低铁水中碳质量分数,减少铁水中硅氧化率,能使铁水铌保留至钢水中,含铌铁水冶炼为含铌钢水。

(3) 进行加渣60%CaO-35% SiO_2 -5% Al_2O_3 吹氧冶炼时,铁水中碳质量分数下降到0.61%,铁水中硅质量分数升高到0.56%,铁水中铌质量分数保持不变。

参考文献:

- [1] 周振华,车合伟,马星华. 初论稀有金属矿床研究的一些重要进展[J]. 地质与勘探, 2016, 52(4): 614. (ZHOU Zhen-hua, CHE He-wei, MA Xing-hua. A preliminary discussion on some important advances of the rare metal deposit[J]. Geology and Exploration, 2016, 52(4), 614.)
- [2] 李尚诣,周渝生,杜华云,等. 铌资源开发应用技术[M]. 北京:冶金工业出版社, 1999. (LI Shang-yi, ZHOU Yu-sheng, DU Hua-yun, et al. Niobium Resource Development and Application Technology[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1999.)
- [3] JIN Yong-li, ZHAO Zeng-wu, ZHANG Jie-yu, et al. Thermodynamic behaviors of Nb and P in dephosphorization of niobium-bearing hot metal with BaO-based slag[J]. Journal of Iron and Steel Research, International, 2014, 21(S1): 39.
- [4] Farshid Pahlevani, Hiroyuki Shibata, Nobuhiro Maruoka, et al. Behavior of vanadium and niobium during hot metal dephosphorization by CaO-SiO₂-Fe₂O slag[J]. ISIJ International, 2011, 51(12): 1624.
- [5] 徐掌印,赵增武,姜银举,等. 含铌铁水直接冶炼含铌微合金钢的试验[J]. 钢铁, 2015, 50(4): 13. (XU Zhang-yin, ZHAO Zeng-wu, JIANG Yin-ju, et al. Experiment on Nb-bearing mi-

croalloyed steel made directly by Nb-bearing hot metal[J]. Iron and Steel, 2015, 50(4): 13.)

- [6] 夏云进,郭鑫,马伟杰,等. 炉渣物相变化对“双渣+留渣”冶炼工艺脱磷的影响[J]. 钢铁研究学报, 2018, 30(6): 434. (XIA Yun-jin, GUO Xin, MA Wei-jie, et al. Effect of change of slag phase on dephosphorization of “double-slag + slag-remaining” steelmaking technology[J]. Journal of Iron and Steel Research, 2018, 30(6): 434.)
- [7] 赵健康. 铸铁铸钢及其熔炼[M]. 北京:机械工业出版社, 1991. (ZHAO Jian-kang. Melting Process of Cast Iron and Casting Steel[M]. Beijing: Mechanical Industry Press, 1991.)
- [8] 孙亮,朱良,赵晓东. 3种铁水脱硫工艺的应用实践[J]. 中国冶金, 2018, 28(3): 50. (SUN Liang, ZHU Liang, ZHAO Xiao-dong. Application practice of three kinds of hot metal desulphurization process[J]. China Metallurgy, 2018, 28(3): 50.)
- [9] 黄希祐. 钢铁冶金原理[M]. 北京:冶金工业出版社, 2008. (HUANG Xi-hu. Metallurgical Principles on Iron and Steel [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2008.)
- [10] 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, YUAN Tian-xiang, et al. Dephosphorization pretreatment in LD converter and less-slag steelmaking process[J]. Iron and Steel, 2016, 51(5), 28.)
- [11] 徐掌印,赵增武,李保卫,等. 含铌铁水预处理脱硅保铌的研究[J]. 钢铁研究学报, 2013, 25(3): 14. (XU Zhang-yin, ZHAO Zeng-wu, LI Bao-wei, et al. Study on desilicization and niobium conservation in Nb-containing hot metal pretreatment[J]. Journal of Iron and Steel Research, 2013, 25(3): 14.
- [12] 项长祥,王丽君. 低硅铁水冶炼中的选择性氧化新模式[J]. 钢铁, 2012, 47(2): 34. (XIANG Chang-xiang, WANG Li-jun. A new model of selective oxidation during blowing low-silicon hot metal[J]. Iron and Steel, 2012, 47(2): 34.)
- [13] 蔡可森,李晶,周朝刚,等. LF精炼钢液回磷动力学模型[J]. 铸造技术, 2013, 34(9): 1183. (CAI Ke-sen, LI Jing, ZHOU Chao-gang, et al. Rephosphoration dynamics model of LF refined steel liquid[J]. Foundry Technology, 2013, 34(9), 1183.)
- [14] 刘浏. 洁净钢生产技术的发展与创新[J]. 中国冶金, 2016, 26(10): 18. (LIU Liu. Development and innovation of clean steel production technology[J]. China Metallurgy, 2016, 26(10): 18.)