

## 氧气顶吹转炉留渣操作可行性研究

杜书波, 孙宗辉, 苗刚, 白金业

(济南钢铁集团总公司, 山东 济南 250101)

**摘要:** 结合济钢第二炼钢厂的工艺条件, 对留渣操作的热力学和动力学条件进行了分析, 探讨了氧气顶吹转炉留渣操作的可行性, 指出生产中只要控制炉渣温度低于 $1508^{\circ}\text{C}$ 就可实施留渣操作; 实施留渣操作对转炉冶炼时的初期化渣和脱磷十分有利, 并可增加钢水收得率。

**关键词:** 留渣操作; 转炉炼钢; 炉渣温度; 化渣操作

中图分类号: TF724.5 文献标识码: B 文章编号: 1004-4620(2003)03-0037-03

## Feasibility Research of Remaining Slag Operation on LD Converter

DU Shu-bo, SUN Zong-hui, MIAO Gang, BAI Jin-ye

(Jinan Iron and Steel Group, Jinan 250101, China)

**Abstract:** On the basis of technological conditions of No.2 Steeking Plant of Jigang, analyzes the condition of thermodynamics and dynamics of remaining slag operation, discusses the feasibility of remaining slag operation on LD converter, points out the remaining slag operation could be actualized on the condition of controlling the slag temperature under  $1508^{\circ}\text{C}$ . At the same time, the remaining slag operation is of benefit to dephosphorization and slagging during the smelting of LD, and it can increase the recycle rate of molten steel.

**Key words:** remaining slag operation; converter steeking; slag temperature; slagging operation

氧气顶吹转炉留渣操作在20世纪80年代初期就已提出, 由于没有掌握留渣后操作安全规律, 在兑铁水时常出现大喷。因此留渣操作一直没有得到推广应用。但氧气顶吹转炉留渣操作可以大幅度降低钢铁料消耗, 节约石灰, 在转炉吹炼初期可以快速造就高碱度氧化渣, 有利于提高生产效率, 并具有显著的经济效益, 特别在铁水资源不足的钢厂效益更加突出。所以, 只要从理论上找到留渣后兑铁时发生大喷的根本原因, 采取有效的防范措施, 可以保证留渣操作的安全性。下面结合济南钢铁集团总公司第二炼钢厂(简称济钢第二炼钢厂)的生产工艺条件, 从理论上对转炉留渣操作的可行性进行分析。

## 1 转炉留渣操作的可行性分析

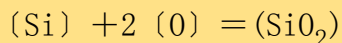
济钢第二炼钢厂铁水成分见表1。冶炼终渣成分: CaO为51.9%; MgO为9.6%;  $\text{SiO}_2$ 为13.0%; FeO为14.2%。

表1 铁水成分%

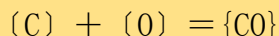
成分	波动范围	平均值
C	3.9~4.2	4.2

Si	0.4~0.8	0.6
Mn	0.25~0.40	0.30
P	0.09~0.11	0.105
S	0.025~0.060	0.035

兑铁水时产生喷溅的原因是在兑铁的瞬间，铁水中的碳与钢渣中的FeO发生激烈的脱碳反应，生成的CO气泡在近似自由空间迅速膨胀，把铁水和钢渣推出炉口所致。只有解决兑铁时的碳氧激烈反应，才能避免喷溅。当铁水兑入留有上一炉终渣的转炉时，金属与炉渣发生下列反应：

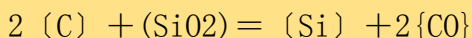


$$\Delta G^\circ = 139300 + 53.55T \quad (1)$$



$$\Delta G^\circ = -4100 - 10.165T \quad (2)$$

由(2)×2-(1)得出式(3)：



$$\Delta G_1^\circ = 131100 - 73.87T \quad (3)$$

此反应式的自由能变化为：

$$\begin{aligned} \Delta G &= \Delta G_1^\circ + RT \ln \left( \frac{P_{CO}^2 f_{Si} \{Si\}}{a_{(SiO_2)} f_C^2 \{C\}^2} \right) \\ &= 131100 - 73.87T + 4.575T \{ 2 \lg P_{CO} + \lg f_{Si} \\ &\quad + \lg \{Si\} - \lg a_{(SiO_2)} - 2 \lg f_C - 2 \lg \{C\} \} \end{aligned} \quad (4)$$

式中  $f_i$ ——溶质组元的活度系数。

取  $P_{CO} = 1.01 \times 10^4 \text{Pa}$ ，则：

$$\lg f_{Si} = e_{Si}^{Si} [Si] + e_{Si}^C [C] + e_{Si}^{Mn} [Mn] + e_{Si}^P [P] + e_{Si}^S [S] = 0.801$$

$$\lg f_C = e_C^C [C] + e_C^{Si} [Si] + e_C^{Mn} [Mn] + e_C^P [P] + e_C^S [S] = 0.660$$

式中  $e_i^j$ ——指钢液中溶质*i*对*j*的相互作用系数，即当元素*i*在钢液内百分浓度不变时，每加入1%元素*j*引起元素*i*活度系数改变的对数值。

根据济钢第二炼钢厂转炉冶炼终渣成分，*R*为3.0、FeO含量为15%，查表得  $a_{SiO_2}$  为0.0001，故：

$$\Delta G = 131100 - 73.618T \quad (5)$$

要限制铁水中碳元素的氧化，必须使  $\Delta G \geq 0$ ，即满足：

$$131100 - 73.618T \geq 0$$

$$T \leq 131100 / 73.618 = 1780 \text{ (K)}$$

即温度低于1507℃时，铁水和上一炉的炉渣接触，首先是硅的氧化(但也不排除有碳的氧化，因为铁水中含碳量较高)，也就限制了碳的激烈氧化。

另外，也可根据不同温度下各种纯氧化物的分解压力找出碳和硅优先氧化的温度。由氧化物标准生成自由焓的变化与温度的关系可知： $SiO_2$ 分解压力曲线与CO分解压力曲线相交的对应温度为1530℃。当*t*小于1530℃时，[Si]先于[C]被氧化；当*t*大于1530℃时则[C]先与[Si]被氧化。既便是在热力学满足(3)式的情况下，反应也不一定进行或进行的很缓慢而不会造成喷溅，这是由复杂的动力学因素决定的。从动力学的观点分析，化学反应速度常数与绝对温度之间符合Arrhenius关系式：

$$k = k_0 e^{-\frac{e}{RT}} \quad (6)$$

式中 *k* ——化学反应速度常数；

*e* ——化学反应的活化能；

$k_0$  ——频率因子。

上式表明，化学反应速度随温度升高而加快，也就是说温度越高发生喷溅的概率越大。反之，化学反应速度降低，发生喷溅的概率越小。特别在当前转炉大部分实现了溅渣护炉，溅渣后炉渣温度均低于1500℃。可以说留渣操作的条件已经具备。

## 2 转炉留渣对冶炼的影响

### 2.1 有利于初期渣的形成

成渣速度主要取决于石灰块的溶解速度，而石灰块的溶解速度与初期渣的液相组成有关，特别是和渣中的(FeO)含量有关。因为初期渣中有一定数量的(FeO)存在，不仅溶解石灰速度加快，而且所组成的二元系铁氧化物的熔点，均比二元系硅氧化物的熔点低。从炉渣中的FeO-CaO-SiO<sub>2</sub>三元渣系性质可知，要想得到高的石灰溶解速度，必须提高FeO/SiO<sub>2</sub>比例才有效。

由FeO-CaO-SiO<sub>2</sub>三元渣系性质相图：1600℃等温曲线表明石灰在1600℃下具有最大溶解度，因此加入过量石灰是不会得到效果的。

FeO是转炉炉渣的重要组分，它的含量对石灰的溶解速度、炉渣粘度等影响很大。在炉子开吹时，液态炉渣主要来自铁水中硅、锰和铁的氧化。渣量少，渣中的SiO<sub>2</sub>含量高时加入大量的石灰，使最初的液态炉渣冷却，在石灰块的表面层开始与液态炉渣反应。由于钙镁橄榄石中的FeO和MnO的亲合力比CaO小，故被CaO置换，生成硅酸二钙(2CaO·SiO<sub>2</sub>)和RO相(二价金属Mn、Mg、Ca等氧化物固溶体)，生成的2CaO·SiO<sub>2</sub>熔点高达2130℃，结构致密，它妨碍液态炉渣中的FeO向石灰内部渗透，严重阻碍石灰块的继续溶解。这时渣中如有大量FeO(25%~30%)存在，则能加速石灰的溶解。其原因是：(1)FeO能显著降低炉渣的粘度，加速石灰的外部传质；(2)FeO能改善炉渣对石灰的润湿和炉渣向石灰孔隙中的渗透；(3)FeO溶解生成的离子(Fe<sup>2+</sup>、Fe<sup>3+</sup>、O<sup>2-</sup>)半径不大，与CaO同是立方晶系，有利于FeO向CaO晶格中迁移和扩散而生成低熔点的溶液，渣中FeO高能减少2CaO·SiO<sub>2</sub>生成，并且生成的2CaO·SiO<sub>2</sub>疏松，有利于其溶解。

下面是石灰的溶解速度与炉渣成分之间的统计关系式：

$$J_{CaO} = K_1 (CaO + 1.35MgO - 1.09SiO_2 + 2.75FeO + 1.9MnO - 39.1) \quad (7)$$

式中  $J_{CaO}$ ——石灰在炉渣中的溶解度；

CaO、MgO、SiO<sub>2</sub>、FeO、MnO——渣中氧化物的质量分数，%；

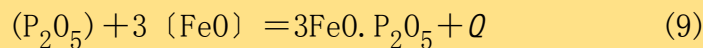
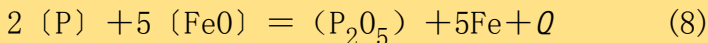
$K_1$ ——石灰活性系数。

从上式可以看出：FeO含量的高低，对石灰溶解速度有决定性的影响，它是石灰溶解的基本溶剂。这已被大量的生产实践所证明。

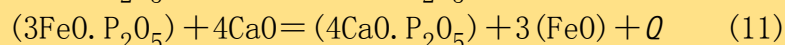
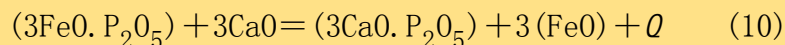
留渣操作，由于初期渣中的MnO、MgO特别是FeO的存在，使石灰的溶解速度加快。另外，留渣带入了大量的物理热，在吹炼初期迅速升温，也有利于石灰的溶解促进成渣。

### 2.2 有利于去磷

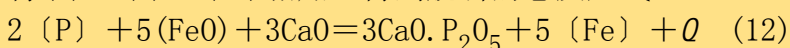
在碱性炼钢法中，磷的氧化是在炉渣—金属界面进行的，其反应式为：



生成的磷酸铁在高温下很不稳定，它可以重新分解出P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>，而从氧化物分解压曲线图可知，P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>分解压较大，是不稳定氧化物。因此，仅靠生成P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>不能去除磷。但P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>是酸性氧化物，若用碱性氧化物与其接合成稳定的化合物则可去除。一般认为在碱性渣中P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>与CaO形成稳定的(CaO)<sub>x</sub>(P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)型化合物，其中x为3或4。因此操作中需加入石灰使其形成稳定的化合物3CaO·P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>或4CaO·P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>存在于渣中，才能有效脱磷，反应为：



将(8)、(9)、(10)相加，得到脱磷的总反应式：



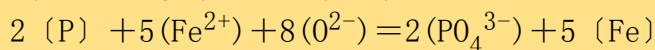
从(12)式中可以定性地看出脱磷条件：

(1)提高CaO含量，即提高炉渣碱度。

(2)提高炉渣氧化性，即提高渣中FeO含量。

(3) 因脱磷反应是放热反应，所以低温对脱磷有利。

这可以通过离子理论的脱磷反应式加以说明，磷在渣中以磷氧复合阴离子  $PO_4^{3-}$  存在，而  $PO_4^{3-}$  是通过  $P^{5+}$  在渣—钢液界面上不断吸收  $O^{2-}$  而形成的。脱磷反应的总离子式为：



$$K = \frac{(a_{(PO_4^{3-})})^2}{a_{(P)}^2 a_{(Fe^{2+})}^5 a_{(O^{2-})}^8} \quad (13)$$

磷在钢液和熔渣中的分配系数可由下式计算：

$$\lg L_p = \lg \left\{ \frac{(P)}{[P]} \right\} = 22350/T + 71g(CaO) + 2.51g(\Sigma FeO) - 24.0 \quad (14)$$

式中  $\Sigma FeO$ ——熔渣中的全铁含量。

从上述分析可以说明留渣操作对脱磷是有利的。因为：(1) 冶炼初期温度较低，碱度在 1.8~2.0 左右，且渣中含有一定的 FeO，满足了脱磷的热力学条件。(2) 留渣操作使初期成渣速度加快，流动性好，满足了脱磷的动力学条件。

需要说明的是：炉渣中 CaO、FeO 以及  $SiO_2$  含量存在一定的内在联系，渣中这些氧化物含量在一定的比例条件下，才能出现最佳的脱磷条件。如图 1、2 所示。

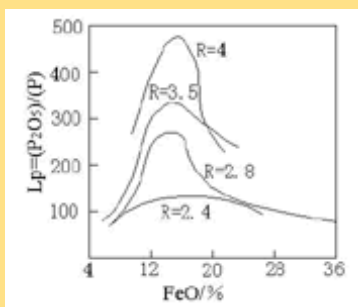


图1 渣中(FeO)对LP的影响

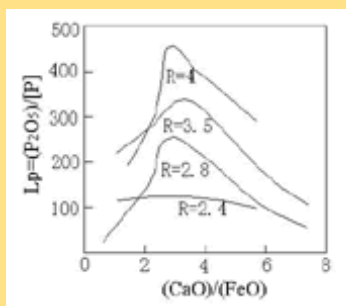


图2 渣中(CaO)/(FeO)对LP的影响

图1表明： $L_p$  (磷在钢渣中的分配比) 随碱度及 FeO 含量的增加而提高。但 FeO 有一最佳值 (12%~18%)，这是由 FeO 在炉渣中的双重作用决定的。图2表明：为保证脱磷效果，在一定的碱度下，CaO 与 FeO 的比值适宜推荐值为 2.5~3.0。CaO/FeO 比值很大时， $a_{FeO}$  会降低，不仅磷氧化困难，而且石灰难以溶解；但比值过小时， $a_{FeO}$  又降低了，不利于形成稳定的磷酸盐。这在实际操作中要特别注意。

### 2.3 增加钢水收得率

一般转炉终渣 FeO 含量在 15% 左右，渣中游离铁珠以 8% 计算，按每炉留渣 1000kg 计，每炉可回收金属 196kg，每年可增加经济效益 400 多万元。

## 3 结论

3.1 转炉留渣操作，只要控制好炉渣温度 (小于 1508℃)，可以解决兑铁水时的喷溅问题，实际操作是可行的。

3.2 转炉留渣操作有利于初期化渣和脱磷，并可以回收大量金属，经济效益非常可观。

---

[返回上页](#)