

试验研究

铁水预处理时氧化脱磷和预脱硅间的热力学分析

朱坤学¹, 陈传磊², 尹世友², 梁连科³

(1 山东省冶金设计院股份有限公司, 山东 济南 250014; 2 济南钢铁股份有限公司, 山东 济南 250101;

3 东北大学 材料与冶金学院, 辽宁 沈阳 110004)

摘要:从热力学角度分析了铁水预处理时预脱硅和脱磷之间的关系, 经理论推导后得到了终点[P]含量和[Si]含量之间关系计算公式。计算发现, 一定温度下氧化法脱磷时, 终点硅含量越低, 其终点磷含量也越低, 并提出了铁水预处理脱磷的措施: 首先脱硅要脱到较低含量; 渣要有较高CaO含量来固定脱磷产物P₂O₅; 脱磷结束后, 要尽量扒除冶炼渣, 防止温度升高时回磷。

关键词:铁水预处理; 脱硅; 脱磷; 热力学计算

中图分类号: TF704.4

文献标识码: A

文章编号: 1004-4620(2010)03-0051-02

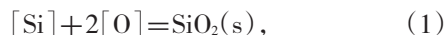
1 前言

随着石油、微电子、国防、航空航天等工业的发展, 洁净钢生产成为炼钢技术发展的核心内容, 其中磷含量的控制更是关键因素之一。很多钢种要求 [P] < 0.01% 或 0.005%, 超低磷钢则要求 [P] ≤ 50 × 10⁻⁶[1]。普通低磷钢生产工艺要靠铁水预脱磷和转炉炼钢脱磷将钢中的磷脱除至 0.01% 以下, 超低磷钢生产工艺除了铁水预脱磷和转炉炼钢脱磷外, 对钢水还进行炉外精炼脱磷处理, 将磷脱除至 0.003% 以下[2]。因此生产低磷钢时铁水预脱磷处理是必不可少的工序。本研究对铁水预处理时氧化脱磷和预脱硅间的关系, 从热力学的角度进行计算分析, 为提高铁水预处理脱磷效果提供理论指导。

2 氧化脱磷和预脱硅间的热力学分析

2.1 脱磷和脱硅基本原理

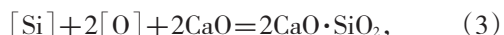
铁水预处理时氧化脱磷和预脱硅间化学反应及基本热力学数据如下[3]:



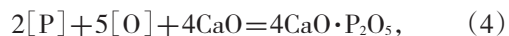
$$\Delta G_{01} = -576\,440 + 218.2T(\text{J/mol});$$



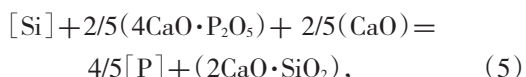
$$\Delta G_{02} = -118\,800 + 11.3T(\text{J/mol});$$



$$\Delta G_{03} = -695\,240 + 206.9T(\text{J/mol});$$



$$\Delta G_{04} = -1\,849\,300 + 820.1T(\text{J/mol});$$



$$\Delta G_{05} = 44\,480 + 121.14T(\text{J/mol}).$$

$$K_5 = \frac{a_{\text{P}}^{0.8} a_{(2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2)}^1}{a_{\text{Si}} a_{(4\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5)}^{0.4} a_{\text{CaO}}^{0.4}},$$

当设

$$Q = \frac{a_{(2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2)}^1}{a_{(4\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5)}^{0.4} a_{\text{CaO}}^{0.4}}, \quad (6)$$

则

$$K_5 = \frac{a_{\text{P}}^{0.8}}{a_{\text{Si}}} Q;$$

或

$$Q = \frac{a_{\text{Si}}}{a_{\text{P}}^{0.8}} K_5. \quad (7)$$

由(7)式可看出, 当知 Q 值后, 便可讨论在一定温度下 a_p 与 a_{si} 的关系。而式(6)中 2CaO · SiO₂, 4CaO · P₂O₅ 和 CaO 组元在渣中活度的数据至今尚缺, 所以, 采用计算方法求出 Q 值。

2.2 Q 值的计算[4]

设钢中加硅铁脱氧时, 氧化渣中会产生回磷, 其反应如式(5)所示。当达到平衡时, 温度为 1 600 °C (1 873 K) 时, 由 ΔG₀₅ 可计算出 K₅ = 122 300。平衡时钢中 [Si] 为 0.25%, [P] 为 0.04%, 此时设 a_{si} = 0.25, a_p = 0.04; 将上述数据代入式(7)得 Q = 401 530。

2.3 铁水脱 [P] 与脱 [Si] 间热力学分析

假设钢水脱磷和铁水脱磷时 Q 值不变 (近似假设)。将(7)式两边取对数得:

$$\lg Q = \lg K_5 + \lg f_{\text{Si}} + \lg [\text{Si}] - \lg f_{\text{P}}^{0.8} - \lg [\text{P}]^{0.8}.$$

移项得:

$$\lg [\text{Si}] = \lg Q - \lg K_5 - \lg f_{\text{Si}} + \lg f_{\text{P}}^{0.8} + \lg [\text{P}]^{0.8} =$$

$$\lg Q + 0.8 \lg f_{\text{P}} + 0.8 \lg [\text{P}] - \lg K_5 - \lg f_{\text{Si}}. \quad (8)$$

又已知铁水中 [C] = 4% 时, $\lg f_{\text{Si}} = c_{\text{Si}}^L [\text{C}] = 0.72$,

收稿日期: 2009-12-17

作者简介: 朱坤学, 男, 1979 年生, 2005 年毕业于东北大学冶金工程专业。现为山东省冶金设计院股份有限公司炼钢室助理工程师, 从事炼钢设计与研究工作。

$\lg f_P = e_P^1 [C] = 0.52$ (未考虑含 Cr、Ni 铁水)。将结果代入(8)式得:

$$\lg [Si] = 0.8 \lg [P] - 5.3 - \lg K_3, \quad (9)$$

再将 $\lg K_3 = \frac{\Delta G_3^\ominus}{19,144T} = \frac{2,323}{T} + 6.328$ 代入(9)式得:

$$\lg [Si] = 0.8 \lg [P] + \frac{2,323}{T} + 1.028,$$

或

$$\lg \frac{[Si]}{[P]^{0.8}} = \frac{2,323}{T} + 1.028,$$

或改写作

$$\frac{[Si]}{[P]^{0.8}} = 10^{\left(\frac{2,323}{T} + 1.028\right)}. \quad (10)$$

用(10)式便可计算出不同温度下平衡的[P]和[Si]值的关系。

2.4 计算结果分析

通过理论推导及计算,得到了铁水预处理时[P]和[Si]关系的理论计算公式。利用(10)式可以得到不同温度下,目标脱磷值与预脱硅后硅含量之间的近似关系,为实际生产提供理论依据。

铁水预处理时,将不同温度(1 250~1 450 ℃)和不同目标的磷含量带入(10)式,可以得到预脱硅后的理论硅含量,计算结果如图1所示。

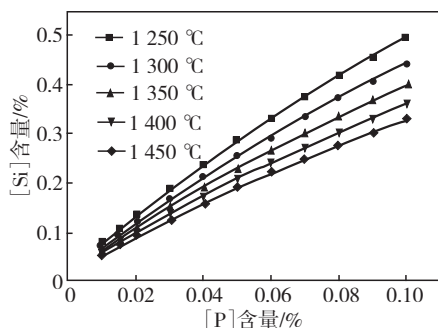


图1 不同温度下氧化脱磷时平衡[P]和[Si]的关系

通过理论计算得出,铁水预处理时(1 250~1 450

℃)要保证终点[P]含量<0.01%,预脱硅后的[Si]含量范围应控制在0.079%~0.053%。随着预处理温度的升高,预脱硅后的[Si]含量也越低。

3 脱磷措施探讨

为保证铁水预处理脱磷效果,利用该理论计算公式可以得到铁水预处理时的最佳预脱硅[Si]的含量,提高控制精度,以达到优化工艺的目的。预脱硅时要将硅脱到一个较低水平,即渣要保持较高的氧化能力,否则当温度升高时,硅含量高于平衡值即发生回磷反应,影响脱磷效果。脱磷产物为 $4CaO \cdot P_2O_5$,因此渣同时要有较高的碱度来固定脱磷产物为 P_2O_5 。脱磷结束后,要尽量扒除冶炼渣,防止后续冶炼操作回磷。

4 结论

4.1 在一定温度下,铁水预处理氧化法脱磷过程中,欲得到较低的终点磷含量,则要求铁水中硅含量足够低;当目标[P]一定时,铁水温度越高,要求[Si]含量越低。

4.2 在1 350 ℃温度下,当铁水预处理要求终点磷[P]=0.02%时,其[Si]≤0.1%;当要求终点磷[P]=0.01%时,其[Si]≤0.06%。

4.3 为保证铁水预处理脱磷效果,应做到:首先脱硅要脱到较低含量;渣要有较高CaO含量,来固定脱磷产物 P_2O_5 ;脱磷结束后,要尽量扒除冶炼渣,防止温度升高时回磷。

参考文献:

- [1] 刘君,李光强,朱诚意,等.高磷铁矿处理及高磷铁水脱磷研究进展[J].材料与冶金学报,2007,6(3):173-179.
- [2] 翟玉春,刘喜海,徐家振.现代冶金学[M].北京:电子工业出版社,2000:371.
- [3] 梁英教,车荫昌.无机物热力学数据手册[M].沈阳:东北大学出版社,1993.
- [4] 汪大洲.钢铁生产中的脱磷[M].北京:冶金工业出版社,1986.

Thermodynamic Analysis between Dephosphorization and Desilication in Molten Iron Pretreatment

ZHU Kun-xue¹, CHEN Chuan-lei², YIN Shi-you³, LIANG Lian-ke³

(1 Shandong Province Metallurgic Engineering Co., Ltd., Jinan 250014, China; 2 Jinan Iron and Steel Co., Ltd., Jinan 250101, China;

3 School of Materials and Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110004, China)

Abstract: Based on the thermodynamic analysis, the relation between dephosphorization and desilication was researched, and the calculation equation of [P] and [Si] was established by theoretical derivation. The calculation results showed that [P] decreases with the decreasing of [Si] under same temperature. Furthermore, the dephosphorized measures were given in molten iron pretreatment. That is, First, the slag must maintain the higher oxidation ability by escaping silicon to a lower content; In order to fix the dephosphorization product (P_2O_5), the slag should have higher content of CaO; We try best to remove the metallurgical slag after the dephosphorization, avoiding the phosphorus returning by the temperature rising.

Key words: molten iron pretreatment; desilication; dephosphorization; thermodynamic calculation