

低 磷 钢 生 产

魏寿昆 倪瑞明 方克明

成 武 张 昱

(北京钢铁学院)

本文分析了目前世界各国在生产低磷和超低磷钢方面的研究成果。对用 Na_2CO_3 基渣系进行铁水预处理的物理化学原理、过程影响因素和实际应用进行了阐述和讨论。对用 CaO 基渣系处理钢液的最新研究以及喷吹法脱磷进行了分析和讨论。

磷是钢中的一个有害元素。我国规定：普通钢种 $P \leq 0.045\%$ ；优质钢 $P \leq 0.040\%$ ；高级优质钢 $P \leq 0.035\%$ 。随着现代工业对金属材质的要求不断提高，对低磷钢需求量迅速增长，如输油管道、海上采油平台等。目前一些国家的钢种，要求磷含量小于 0.010% ，对不锈钢 $P \leq 0.005\%$ 。而目前炼钢方法中一般加入石灰和白云石 $40-60\text{kg/t}$ ，生成炉渣 $120-140\text{kg/t}$ 钢。钢中磷含量大约为 $0.015-0.020\%$ ，炉渣成分为 $40-50\% \text{CaO}$ ， $10-15\% \text{SiO}_2$ ， $1-3\% \text{P}_2\text{O}_5$ 和 $15-20\% \text{Fe}$ 。这种渣既不能返回高炉，也不能用作水泥。所以如何得到 $P < 0.005\%$ 的钢水是当前世界各国冶金工作者共同关心的课题。目前研究工作集中在铁水预处理、新型复合顶底吹炼及钢包冶金的脱磷。

一、铁水预处理脱磷

铁水预脱磷后经过炉内精炼，钢的磷含量降到很低，可炼成低磷钢或超低磷钢，而且冶炼时渣量大大减少。

铁水预脱磷渣系目前研究了多种，如LD渣(1)、 Na_2CO_3 基渣系、 CaSO_4 渣(2)、 CaO 和卤化物渣系（卤化物可用 LiCl ，

CaCl_2 ， BaCl_2 ， LiF ， NaF ， CaF_2 ， BaF_2 等）(3)、 Li_2CO_3 渣系(3,4)等。其中对 Na_2CO_3 渣系研究最多，其它的渣系只是日本有所报导，还处于探索阶段。

(一) 用LD渣脱磷

Takamil等(1)研究了用LD渣和氧化铁组成的脱磷剂，在铁水包内对磷含量 $0.09-0.162\%$ 的铁水进行脱磷预处理，LD渣为 $20-30\text{kg/t}$ ，氧化铁皮为 $46-70\text{kg/t}$ ，渣碱度为 $0.5-1.0$ ，处理后磷降至 $0.020-0.060\%$ 。再通过LD转炉精炼，得到磷含量 $< 0.005\%$ 的超低磷钢。实验表明，脱磷率随渣的碱度和氧化铁含量的增加而升高。所以可从提高 (FeO) 的含量来解决因为LD渣碱度低而造成脱磷率低的问题。用这种方法脱磷可以充分利用LD渣和减少转炉的渣量。

(二) 用 Na_2CO_3 基渣系进行铁水预处理脱磷

目前对 Na_2CO_3 基渣系的铁水预处理脱磷研究得很多。日本研究得更广泛。

1. 苏打基渣系脱磷的热力学分析

用 Na_2CO_3 脱磷，目前有两种反应方式：联邦德国Janke认为脱磷以下列方式

进行,并计算了几种化合物的 $\Delta G^\circ-T$ 关系(图1)(5)。

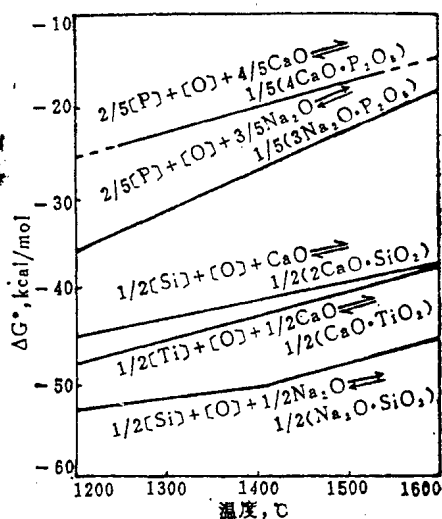
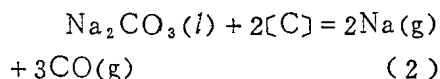
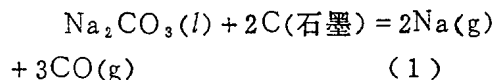
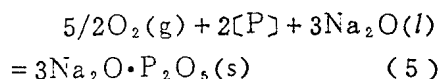
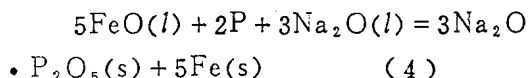
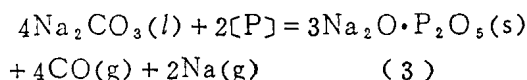


图1 几种化合物的 $\Delta G^\circ-T$ 的关系

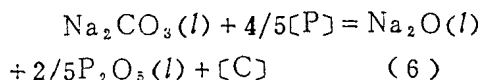
Na_2CO_3 在 $P_{\text{CO}_2} = 1 \text{ bar}$ 时,化学上是稳定的,如有石墨或铁液中的碳,那末完全分解(6):



与此同时,作为氧化剂脱磷:



生成物 $3\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ 比 $4\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ 还要稳定。日本研究者(7-9)认为,反应以下列方式进行并作了热力学计算:



$$\Delta G^\circ = 37540 + 24.18T$$

由上式可见,如果在标准状态,由于 $\Delta G^\circ > 0$,则不能进行脱磷反应。但因为

渣中存在 Na_2O ,可以大大降低 P_2O_5 的活度,所以当 $\alpha_{\text{P}_2\text{O}_5}$ 小到一定程度后就可以进行脱磷反应。图2是 CO , $\text{P}_2\text{O}_5(l)$, $\text{Na}_2\text{O}(l)$ 和 Na_2CO_3 的标准生成自由能与温度的关系(7)。从图中 $\text{Na}_2\text{CO}_3(l)$ 和 $\text{P}_2\text{O}_5(l)$ 的标准自由能生成线可知,如果其它化合物都处于它们的标准状态,则 1250°C 时, P_2O_5 的活度必须低于 9.7×10^{-24} 才能发生脱磷反应,在 Na_2O 存在的条件下, P_2O_5 的活度可以达到此值。

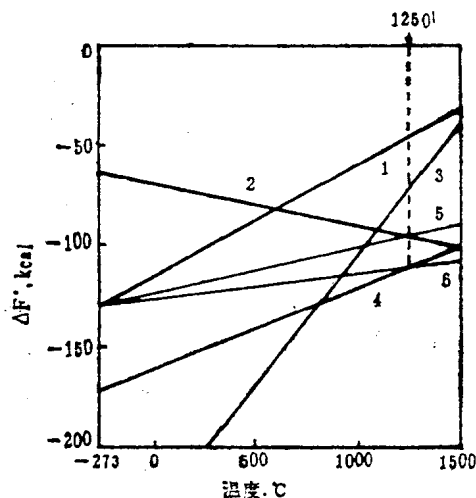


图2 CO , $\text{P}_2\text{O}_5(l)$, $\text{Na}_2\text{O}(l)$ 和 $\text{Na}_2\text{CO}_3(l)$ 的标准生成自由能

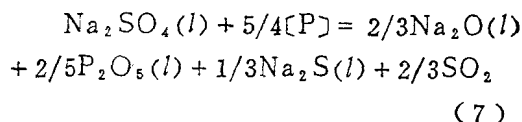
- 1 $4/5\text{P} + \text{O}_2 = 2/5\text{P}_2\text{O}_5(l)$
 $\Delta F^\circ = -130720 + 54.31T$
- 2 $2[\text{C}] + \text{O}_2 = 2\text{CO}$
 $\Delta F^\circ = -63600 - 21.90T$
- 3 $4\text{Na}(g) + \text{O}_2 = 2\text{Na}_2\text{O}(l)$
 $\Delta F^\circ = -269250 + 129.50T$
- 4 $\text{Na}_2\text{O}(l) + [\text{C}] + \text{O}_2 = \text{Na}_2\text{CO}_3(l)$
 $\Delta F^\circ = -173260 + 40.13T$
- 5 $\alpha_{\text{P}_2\text{O}_5} = 2.7 \times 10^{-18}$
- 6 $\alpha_{\text{P}_2\text{O}_5} = 9.7 \times 10^{-24}$

以上两种脱磷方式只是一种猜测,脱磷产物是什么还要经过试验和分析来确定。

2. 苏打基渣系的脱磷特点

对初始磷0.2%的铁水进行 Na_2CO_3 , $\text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{Na}_2\text{SO}_4$, $\text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$

等渣系预脱磷效果比较,实验表明脱磷能力相差无几,所以统称为苏打基渣系。其中 Na_2SO_4 , Fe_2O_3 作为氧化剂加入。在 $\text{Na}_2\text{CO}_3-\text{Na}_2\text{SO}_4$ 熔剂中, Na_2SO_4 参加了脱磷反应(7):



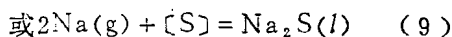
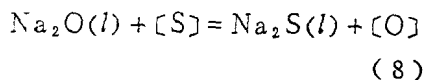
苏打基渣系的优点:

(1) 当使用相同量的熔剂时,它的脱磷率比 CaO 渣高。

(2) 用苏打基渣系脱磷时铁的收得率高(8)。

(3) 用苏打基渣系脱磷的同时,还进行脱硫反应,脱硫率是比较高的(6)。

Na_2CO_3 脱S反应为:



Na_2S 的熔点为970℃,在给定的条件下, Na_2S 要比 Na_2O 稳定,而 CaS 与 CaO 则相反。

(4) 用苏打基渣系处理后的渣是水溶性的,因此可以回收再利用。这样既减少了废渣量,又降低了生产费用。

苏打基渣系的缺点:

(1) 它受温度的影响较大,随温度升高,脱磷率明显下降。

(2) Na_2O 更易与Si反应,所以脱磷前必须预脱Si。

(3) 处理过程中烟尘很大,给实际生产带来较大的困难(6,7)。

Janke(6)试验了在去Si的铁水中应用下述 Na_2CO_3 基渣系脱磷,并同时脱硫:
①79% Na_2CO_3 , 9% SiO_2 , 12% Fe_2O_3 ;
②80% Na_2CO_3 , 10% SiO_2 , 10% MnO_2 ;
③90% Na_2CO_3 , 10% SiO_2 。其脱P, S效果见图3。

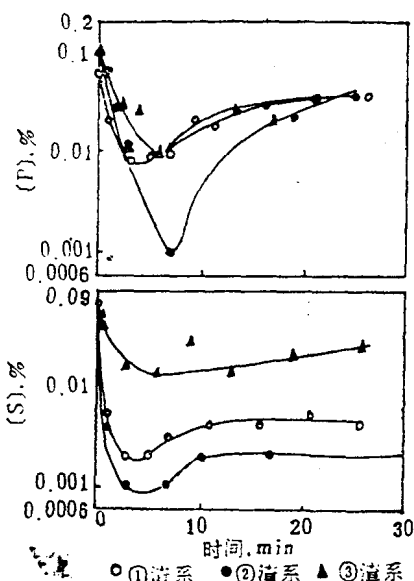
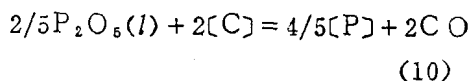


图3 无硅铁水用苏打渣脱磷、脱硫效果
5 kg铁水(4.5%C, 0.01%Si), 500g炉渣

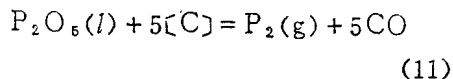
3. 回磷、回硫问题

Hideaki(7)等认为,随 Na_2O 不断被熔体中的碳还原,生成钠而蒸发掉, P_2O_5 活度不断增加。从图2可见,在1250℃时,当 $a_{\text{P}_2\text{O}_5} \geq 2.7 \times 10^{-18}$,就发生回磷。



$$\Delta G^\circ = 67120 - 76.21T$$

当回磷发生后,磷在金属中的含量趋于不变,这可以认为是磷的气化引起的。

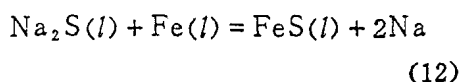


$$\Delta G^\circ = 226700 - 181.33T$$

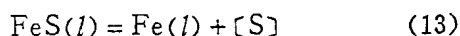
由氧化铁或 Na_2O 被还原产生的CO气体阻碍了渣与金属的物理接触,所以渣中 P_2O_5 与碳反应产生的磷不能转移到金属中,从而以 P_2 的形式挥发掉。然而用苏打基渣系对高磷含量(1%的初始磷含量)的铁水脱磷时,磷的气化受到抑制。其原因是渣中 P_2O_5 增多,使 Na_2O 的活度大大

降低,从而使Na的气化也减少。由于CO气体的大量减少,以至磷的气化也减少。

在回磷和磷的气化末期, Na_2SO_4 与磷及 Na_2SO_4 与碳之间的反应产物 Na_2S 在渣中的含量增加,使 Na_2S 的活度增大,从而发生回磷。



$$\Delta G^\circ = 110110 - 56.38T$$



$$\Delta G^\circ = 120 - 4.02T$$

为了防止回磷,可以向熔体中吹氧或加入 MgO 。 MgO 增大渣的粘度,降低流动性,因此大大降低了磷从渣向金属的传质速度。但加入 MgO 后,渣不溶于水,所以无法循环使用。

(三) CaO 渣系

Janke^[6]在去Si的铁水中应用下述二种 CaO 渣系脱磷: ① 30% CaO , 60% CaCl_2 , 10% MnO_2 ; ② 12% CaO , 78% CaF_2 , 10% MnO_2 。效果见图4。铁水中磷、硫含量不断降低,但明显看到去硫作用超过去磷作用。

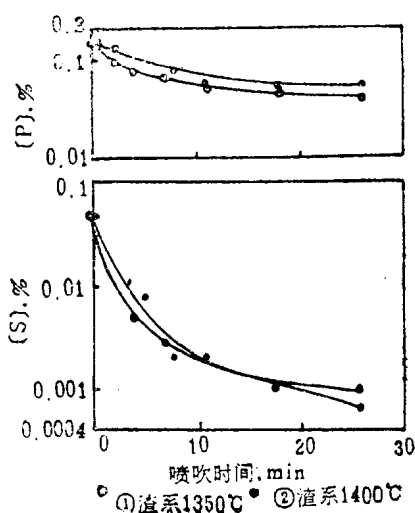
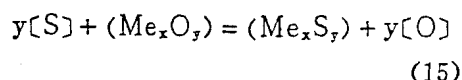
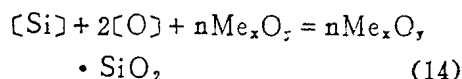
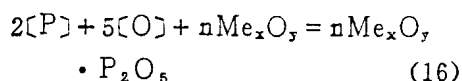


图4 无硅铁水用 CaO 渣脱磷、脱硫
碳坩埚, 5kg铁水, 500g渣

综上所述,铁水经过二步预处理可以达到去磷、去硫的目的。第一步先脱硅,同时尽量去硫,使用苏打渣系或石灰渣系均合适。



第二步脱磷同时也脱硫,这时用苏打渣系更合适。



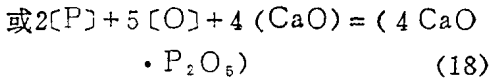
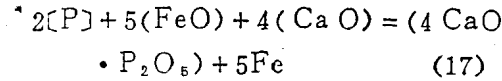
二、钢 的 脱 磷

目前对钢水脱磷的渣系和工艺技术进行了多方面的研究。如试验了 Na_2CO_3 基渣系和 CaO 渣系脱磷。工艺技术有转炉顶底复合吹炼、钢包精炼及喷吹等。

(一) CaO 渣系脱磷

Janke^[10]进行了 CaO 渣系模拟钢包精炼低磷钢的研究。在实验室中,应用三种方法研究了 $\text{FeO}_x - \text{CaO} - \text{CaF}_2$ 和 $\text{FeO}_x - \text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3$ 等渣系的脱磷效果。(1) 无坩埚悬浮熔炼法:在 600KHZ、40KW 的高频感应圈中进行,混合渣 (0.2g) 放在中空的纯铁或铁磷合金 (3g) 中,30s 熔化后停留 4—5 min。(2) 脱磷渣上置坩埚法:在 5kg 感应炉 CaO 和 MgO 坩埚中熔化,渣量为 100g/kg。(3) 喷吹脱磷法:在 50kg 感应炉 MgO 坩埚中进行,载气为 50% 氩气和 50% 氧气,喷吹强度为 50—100g/min。喷枪为 Mo-ZrO_2 管,插入深度为 23cm,渣量为 12—27g/kg,颗粒直径为 30—100 μm ,处理时间为 20min。

CaO 基渣系脱磷反应为:



在Fe-FeO_n-CaO-P₂O₅渣系中,当CaO饱和时,(FeO_n)在15—40%才能获得低磷含量。(FeO_n)>40%时,可使P<0.001%,但实践中要获得如此高的(FeO_n)是困难的,应用FeO_n-CaO-CaF₂渣系脱磷,从FeO_n-CaO-CaF₂的相图中(图5)看到,在CaO未饱和渣中可达到

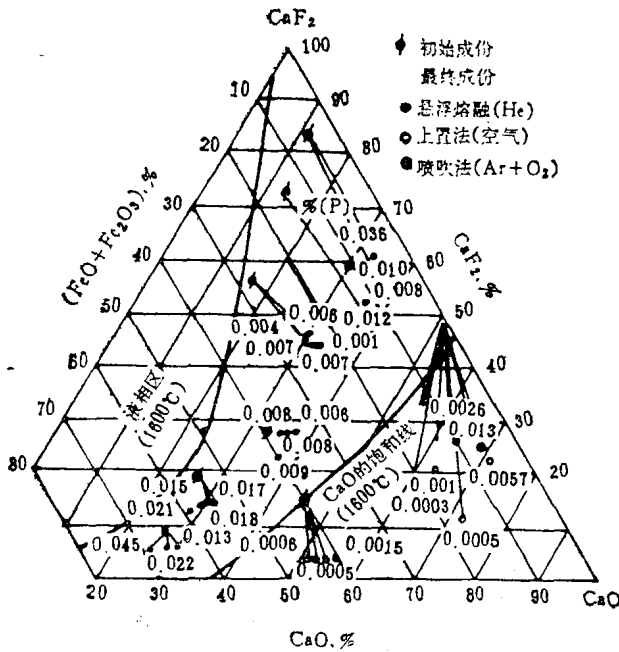


图5 FeO_n-CaO-CaF₂渣系用CaO不饱和的及CaO饱和渣平衡时磷的含量 (1650℃)

低的磷含量;在10%(FeO_n)时,P为0.01%;而(FeO_n)为25%时,[P]为0.007%。在CaO饱和渣中,(FeO_n)为15—20%时,[P]可达0.0005%。图6是(FeO_n)含量与磷的分配比(P₂O₅)/[P]之间的关系。由图可见,在(FeO_n)为20%左右时,可得到最好的磷分配比。

应用上置法,对不同渣量进行了脱磷试验,渣成分为45%CaO,15%CaF₂,

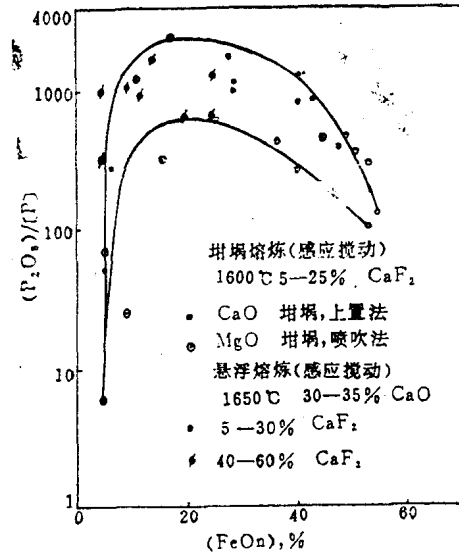


图6 用FeO_n-CaO-CaF₂渣系脱磷时磷的分配比(P₂O₅)/[P]

40%Fe₂O₃,处理时间为10min,渣量为25g/kg时,最低磷含量为0.002%;渣量为50g/kg时,最低磷含量为0.0004%。用喷吹法可得到更低的磷含量,为了防止CaF₂对耐火材料的侵蚀,研究了FeO_n-CaO-Al₂O₃渣系脱磷。当CaO饱和时,尽管Al₂O₃含量很低,也能显示强的脱磷能力。图7是用58%CaO,12%Al₂O₃,30%Fe₂O₃渣系上置法的脱磷结果。图中表明,当渣量为50g/kg时,20min后,[P]从0.04%降至0.001%。

(二) Na₂CO₃基渣系

喷吹90%Na₂CO₃—10%SiO₂渣入0.3%C的钢液,渣量为27g/kg,处理10min后,[P]从0.03%降至0.0008%。[S]从0.04降至0.01%,[C]从0.3%降至0.01%(图8,9)。

(三) 喷吹法脱

喷吹冶金最近几年获得很大发展。炉

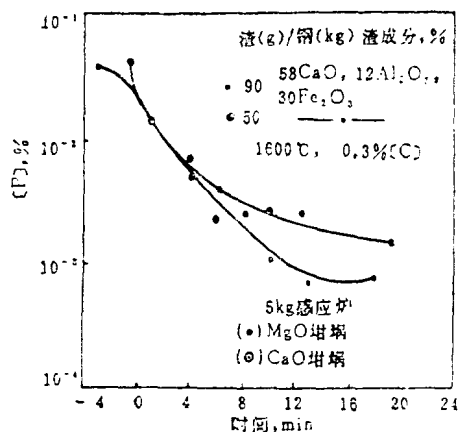


图7 钢液用 $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-CaO-Al}_2\text{O}_3$ 渣系的上置法脱磷(渣在0 min时加入)

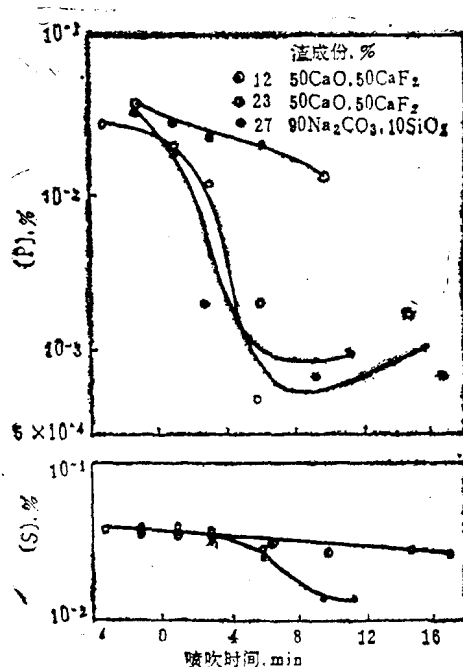


图8 喷吹 CaO-CaF_2 或 $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-SiO}_2$ 粉时间与脱磷、脱硫的关系
1600°C钢, 0.3% C, MgO增衬, 气体成分, 50% Ar, 50% O_2 ; 50kg 感应炉

内氧化喷粉脱磷, 其脱磷率一般可达70—80%。喷入的矿石粉进入钢水迅速熔化, 生成的 FeO 与钢中的磷反应生成 $(3\text{FeO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5)$, 它又与喷进钢水的 CaO

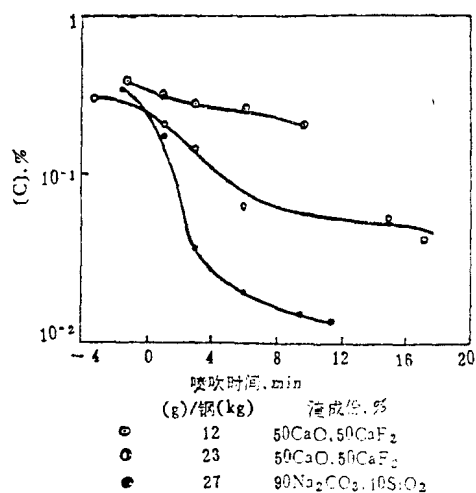


图9 钢中喷 CaO-CaF_2 或 $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-SiO}_2$ 时间与碳含量的关系
1600°C钢, 0.3% C, MgO增衬
气体成分: 60% Ar, 50% O_2

结合成 $3\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$, 上浮到渣中而排除掉^[11]。陶启兆等^[12]认为喷粉脱磷的反应机理是: (1) 粉料与钢液直接进行脱磷反应; (2) 钢液与渣层的界面反应。

影响脱磷的因素:

1. 喷粉剂。喷石灰石粉与石灰相比, 前者不如后者。抚顺钢厂试验的结果为: GC15轴承钢用石灰石: 矿石粉: 萤石粉 = 12.5 : 2 : 1 的混合粉料时, 平均脱磷率为53.4%, 喷粉以后磷的含量为0.0036—0.018%。45钢中采用石灰粉: 矿石粉: 萤石粉 = 75 : 15 : 10 的粉料喷吹, 平均脱磷率为57.13%, 喷吹后磷含量是0.003—0.006%。试验还表明, 粉气比越大, 脱磷率越高。

2. 喷粉强度。喷粉强度大, 脱磷速度快。

3. 载气流量。脱磷时载气多用氩、氧混合气, 喷粉脱磷过程中, 载气流量增大, 脱磷速度减少。

4. 喷粉前的钢水成分。喷粉前钢水

磷含量高,脱磷率就高。碳含量高低未发现对脱磷有明显影响。此外,温度对脱磷效果的影响也不明显。

陶启兆等^[12]试验了转炉炉内喷粉脱磷。当倒炉碳已合格而磷高时,可将脱磷剂喷入钢中,只需1.5min左右的时间,即可一次将磷降至成品要求,而不致大量降碳。脱磷剂的配比为矿粉:石灰粉:萤石粉=50:30:20,最高脱磷率达89%,一般为40—50%,成品最低含磷量可到双零以下。这种工艺为保证转炉钢的品种、消除磷高废品、缩短冶炼时间、降低成本及冶炼超低磷钢提供了可靠手段。

三、结 语

用铁水预处理的方法是产生低磷钢的一个合理途径。LD渣脱磷和 Na_2CO_3 基渣系脱磷符合当前综合利用、节源、节能的要求,后者更兼有同时脱磷、脱硫的优点。钢液的精炼可以使磷进一步降低,除了选择更加合适的渣成分外,也可以通过喷吹的方法来获得更高的脱磷率。喷吹法使处理时间大大缩短。新的处理法可将钢中的磷降到0.01%以下。

参 考 文 献

- [1] Takanmi, I., et al., Trans. ISIJ, Vol. 22, (1982), 495
- [2] 井上亮等, Trans. ISIJ, Vol. 21, (1981), 165
- [3] Takasni, y., et al., Trans. ISIJ, Vol. 23, (1983), 752
- [4] 山内隆等, 日新制钢技报, Vol. 46, (1983), 23
- [5] Janke, D., Fundamental Studies on the removal of Si, P, S and other trace elements from hot metals, 1984年来华讲学报告
- [6] Taskinen, A., Janke, D., Stt. E., 10(1983), 55
- [7] Hideaki, S., et al., Trans. ISIJ, Vol. 21, (1981), 156
- [8] 水波英昭, 日本金属学会会报, 7(1979), 490
- [9] Takanaru, M., et al., Trans. ISIJ, Vol. 21, (1981), 732
- [10] Janke, D., Possibilities of Low-Phosphorus Steel Production, 1984年来华讲学报告
- [11] 扬 郭等, 近代炼钢新技术, 上海科学技术文献出版社, 1982, 18
- [12] 陶启兆等, 重钢技术, 1982, 1, 1