

电弧炉炼钢脱磷的研究与实践

沈阳铁路局薛家配件厂 (辽宁锦州 121000) 赵德才

【摘要】 针对电弧炉炼钢并结合本厂的实际情况, 根据脱磷的机理分析了原工艺存在的问题, 并着重从热力学角度分析了氧化期脱磷的特点, 论述了影响氧化期脱磷的主要因素, 提出了熔化期脱磷和强化氧化期脱磷的有效措施。

我厂有两台 5t 的碱性电弧炉, 主要产品为铁路道岔高锰钢辙叉, 材质为 ZGMn13, 年产量 6000 余件, 其中 4000 余件铺设在高速重载的线路上。该产品在安全生产中起着重要作用, 铁道部标准中称之为 I 级辙叉, 对磷含量的要求较高 ($w_P \leq 0.05\%$)。若含磷量高时, 产品在使用过程中易产生裂纹 (尤其是东北寒冷地区) 而影响行车安全, 焊补效果亦差; 铸造时磷高易形成低熔点化合物, 直接导致生产过程中产生裂纹, 使制品率、合格率下降, 生产成本提高。因此, 电弧炉炼钢过程中脱磷操作是关键工序之一, 我们对此进行了长期的研究和实践探索。

一、原生产状况

为使 I 级辙叉成品钢中的磷含量达到技术要求, 杂质含量尽可能低, 生产过程中主要按氧化法炼钢组织生产。原冶炼过程简要工艺流程如下:

(1) 待废钢熔化至 80%~90% 时开始吹氧助熔并补加渣料, 使总渣量达到 3% 左右。

(2) 全熔后取样分析, 并继续补加渣料 (使总渣量达到 4% 左右) 进入氧化期。

(3) 继续吹氧提温。

(4) 根据温度高低调整供氧强度进行脱磷。

(5) 测温、扒渣。

(6) 加入新渣料并进行预脱氧 (进入还原期)。

(7) 加入碳粉等进行扩散脱氧。

(8) 加入铁合金调整成分。

(9) 取样分析后测温、出钢。

由于成品钢中的磷含量取决于加入铁合金前钢液的

残余含量及所加入铁合金本身的磷含量, 且加入铁合金调整成分后就再难以将其去除, 因而要尽可能在加入铁合金前降低钢液中的磷含量, 故将氧化期视为整炉钢的关键, 其工艺控制要点为: ①脱磷温度 $\geq 1600^\circ\text{C}$ (靠脱碳沸腾形成的泡沫渣脱磷)。②炉渣碱度为 2.1~2.4。③保持渣中 $w_{\text{FeO}} = 7\% \sim 11\%$ 。

按上述工艺, 使用较低含磷量的 I 级中碳锰铁和高碳锰铁 (其价格为 II 级锰铁的 1.2 倍左右) 调整成分, 连续生产 18 炉次的 ZGMn13 脱磷效果统计结果见表 1。

表 1 脱磷效果统计 (18 炉次) (%)

项目	全熔磷	氧化末	脱磷率	成 品
范围值	0.025 ~ 0.034	0.018 ~ 0.023	28 ~ 32	0.048 ~ 0.053
平均值	0.027	0.019	30	0.049

由表 1 不难看出, 其成品成分处于不合格的边缘状态。根据统计, 在所浇注的全部 152 件辙叉中有 12 件产生裂纹废品, 集中发生在 w_P 分别为 0.050%、0.051% (2 炉次) 和 0.053% (4 炉次) 上, 裂纹废品率达 8%。为此, 我厂专门购进特殊低含磷量的锰铁 (其价格为 II 级锰铁的 1.5~2 倍) 进行试生产, 结果其成品成分全部合格。但较高的生产成本对企业是不合算的, 因此, 我们主要对“如何使用普通锰铁生产, 满足磷含量技术要求”这一课题开展工作, 从而降低成本支出, 提高产品质量, 减少废品损失。

二、炼钢脱磷机理与存在问题的原因分析

由钢铁冶金原理可知, 电弧炉炼钢脱磷应在熔化中、后期进行提前脱磷, 并在氧化期进行强化脱磷, 才

能使磷降到较低程度。

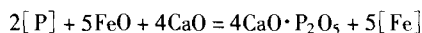
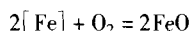
1. 熔化期脱磷

熔化期提前脱磷不可忽视, 它可减轻氧化期脱磷的压力和难度。脱磷反应是强放热反应, 由于熔化中、后期钢液的温度相对较低, 则是脱磷的极有利条件。

(1) 以前认为熔化期的主要任务在于使固体炉料熔化, 尽管也强调装料前要加垫底石灰提前造渣, 但并未把脱磷作为必要的任务, 因此原工艺没有充分利用这一有利条件是造成熔化期脱磷量不够的原因之一。

(2) 适宜的渣量和炉渣碱度, 可保证有足够的 CaO 与 P_2O_5 结合生成稳定的 $4\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ 。而原工艺中忽视了渣量和炉渣碱度的重要性, 这是造成熔化期脱磷量不够的原因之一。

(3) 熔化渣必须具有一定的氧化性, 即渣中必须有一定含量的 FeO 。其反应过程如下:



即 $[\text{Fe}]$ 先氧化成 FeO , 然后再扩散到炉渣中的过程是缓慢的。而原工艺只依靠后期吹氧的方式获得 FeO , 其数量不足是造成熔化期脱磷量不够的原因之一。

2. 氧化期脱磷

电弧炉炼钢脱磷操作主要是在氧化期通过强化传质在钢液-炉渣界面进行氧化反应来完成的。电弧炉炼钢氧化期的主要任务是脱磷。在有 $[\text{C}]$ 存在情况下, 钢中的 $[\text{O}]$ 常低于与 $[\text{P}]$ 相平衡的数值, 使钢中的 $[\text{P}]$ 氧化困难。当钢中碳低于某一数值时, 由于钢液处于软熔状态, 尤其是温度低、钢液粘稠时, 钢中的 $[\text{P}]$ 向熔渣的传质被阻碍, 使脱磷的反应速率较低, 钢液脱磷不理想。高温时钢液需较高的碱度才具备脱磷条件, 但高碱度的渣中会有很多 CaO 、 MgO 颗粒, 降低了炉渣的流动性, 对钢液的脱磷不利。

(1) 钢液脱磷反应的热力学机理分析 炉渣离子论的脱磷机理: 钢液中的 $[\text{P}]$ 与炉渣中的 (O^{2-}) 离子吸附在钢液-炉渣相界面 I 上, 逐步形成 (PO_4^{3-}) 离子 (见图 1)。

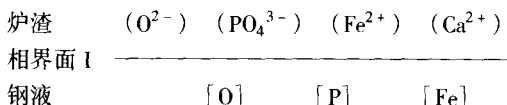
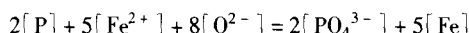


图 1 钢液-炉渣相界面反应传质

在钢-渣界面生成的 PO_4^{3-} 离子不断进入炉渣与 CaO

生成稳定的化合物, 同时还必须伴随进行 $\text{Fe}^{2+} + 2\text{e} = [\text{Fe}]$, 用以抵消积聚在相界面 I 处的电子。当逐步通过吸附形成 PO_4^{3-} 离子时, 在相界面 I 积聚电子, 这样相界面 I 处的两相中性和性便被破坏了, 钢液拥有超过平衡的电量, 必然阻止 PO_4^{3-} 离子的逐步吸附及生成而需要有 $\text{Fe}^{2+} + 2\text{e} = [\text{Fe}]$, 以吸附相界面 I 积聚的电子, Fe^{2+} 半径小而异常活跃, O^{2-} 与钢液中的 $[\text{P}]$ 的反应过程是分阶段进行的, 经过吸附、聚合形成 PO_4^{3-} 离子, 由相界面 I 处进入炉渣中, 并与炉渣中熔解的 Ca^{2+} 相结合, 形成稳定的 $4\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ 。炉渣脱磷反应的离子式可写为:



脱磷反应在钢-渣界面进行。一般情况下, 电炉氧化期炉渣中 P_2O_5 含量很低, 因此炉渣中 P_2O_5 与 CaO 的结合以 $n\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ 形态呈现。图 2 是渣中 $\text{CaO}-\text{P}_2\text{O}_5$ 相图。

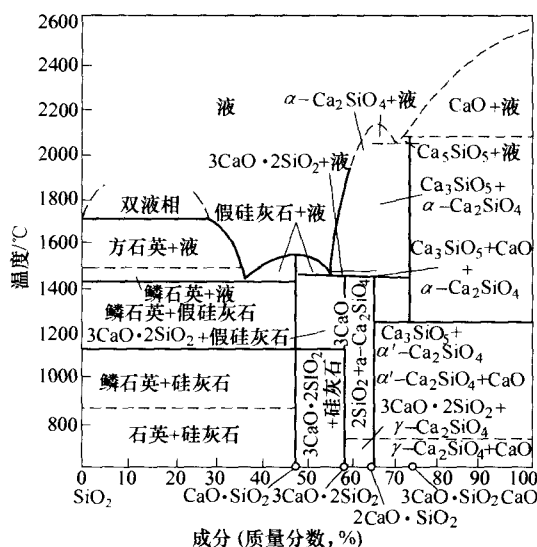


图 2 渣中 $\text{CaO}-\text{P}_2\text{O}_5$ 相图

相关资料给出了脱磷指数 L_P 的计算公式:

$$\lg L_P = \lg(w_P)/[w_P] = 22350/T - 21.876 + 5.6 \lg(w_{\text{CaO}}) + 2.5 \lg(\sum w_{\text{FeO}})$$

从式中可以看出, 降低钢液温度, 提高炉渣中的 CaO 和 FeO 含量能使 L_P 值增大。

(2) 影响炼钢氧化期脱磷的主要因素 ①温度。电弧炉氧化期脱磷反应是在钢液-炉渣两相之间进行。根据相关文献介绍, 使 P_2O_5 活度系数降低的临界温度为 1510°C , 在实际生产条件下, 要考虑到炉渣应具有一定的流动性, 合适的脱磷温度应为中温脱磷。图 3 是电炉

氧化温度与脱磷率的关系。

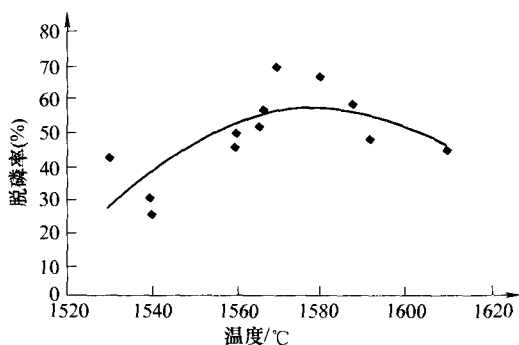


图3 氧化温度与脱磷率的关系

由图3看出,适宜的脱磷温度应控制在1550~1580℃。当钢液温度较低时,炉渣中的CaO难于熔化,流动性变差,不利于[P]向炉渣中扩散。温度超过1600℃时,钢中的[C]氧化加速,阻碍了[P]与[O]的反应,甚至使炉渣中的部分P₂O₅还原回到钢液。

②炉渣成分的影响。根据电炉炼钢在碱性渣下操作的脱磷反应的热力学,可表示熔渣脱磷能力的钢液-炉渣界面磷的分配比: $L_P = x_{P_2O_5} / [w_P]^2 = K a_{FeO}^5 \cdot a_{CaO}^4$

为提高炉渣的脱磷能力,必须提高炉渣中的CaO和FeO的活度。炉渣中CaO强碱性氧化物的活度增大,不仅有利于脱磷,同时Ca²⁺是真正能与PO₄³⁻稳定结合的离子,使PO₄³⁻稳定地存在于炉渣中,防止回磷。炉渣中的FeO不仅把[P]氧化成P₂O₅,同时也能加速CaO的溶解,又促进炉渣的流动性变好,加强[P]向炉渣中的传质。但FeO含量也不可过高,其w_{FeO}>25%时,脱磷效果并不明显,主要原因是较高的FeO含量会稀释炉渣中的CaO浓度,使其脱磷作用降低。

(3)氧化期脱磷分析结论 ①氧化期的最佳脱磷温度为1550~1580℃。原工艺规定的脱磷温度≥1600℃是不合理的,它是造成氧化期脱磷量未达到要求的原因之一。②炉渣中的FeO对脱磷起重要作用。其含量必须适宜,既要保证一定含量,又不可过高(≤25%),原工艺FeO含量(7%~11%)不足是造成氧化期脱磷量未达到要求的原因之一。③较高的碱度(≤3.5)和较大的渣量(5%~6%)有利于氧化期脱磷。原工艺碱度低(2.1~2.4)和渣量少(4%)是造成氧化期脱磷量未达到要求的原因之一。

三、改进措施

1. 熔化期脱磷

充分利用熔化期钢液温度偏低的有利条件加强以下

两项操作:

(1)在熔化中、后期适时补充渣料,使渣量达到4%~5%、碱度达到1.8~2.0时提前造渣,优化去磷,并在加废钢的同时加入石灰、氟石等造渣材料。

(2)采取留钢(约10%左右)操作,加料后即可吹氧助熔,加速废钢的熔化,提高炉渣的氧化性。加料时注意防止钢液溅出,可用料罐先加小料,待落到最低位置时,用氧气熔化钢索,随后再续料。

2. 氧化期脱磷

(1)氧化期脱磷的温度控制在1550~1580℃。

(2)当熔清磷较高时,采取自动流渣操作,放掉大部分含磷量较高的炉渣,重新加入新的渣料,防止温度升高回磷。

(3)炉渣碱度控制在2.5~3.0,并保持渣量在5%~6%。

(4)吹氧的同时分批加入小块铁矿石,增加炉渣中的FeO含量,保持其含量在20%左右,使炉渣具有较强的氧化性。

(5)氧化末期进入还原期时,扒渣要彻底,以防止回磷。

四、应用效果

(1)由于改进措施针对性强,实际生产中较好地完成了熔化期和氧化期的脱磷任务,效果见表2。

表2 脱磷效果统计(126炉次) (%)

项目	全熔磷	氧化末	脱磷率	成品
范围值	0.016~0.025	0.009~0.013	44~48	0.043~0.048
平均值	0.020	0.011	45	0.046

产品的化学成分全部合格,杂质含量减少,保证了产品质量。因此,改进措施完善了原工艺规程,有效地指导了生产实践。

(2)大大降低了由于磷含量超高造成的废品率,仅此一项,每年可减少高锰钢辙叉裂纹废品约100件左右,避免经济损失达60余万元。

(3)可充分使用价格较低、市场供应方便、含磷量正常的普通锰铁,降低生产成本。我厂由此每年可降低材料采购成本达50余万元,使企业在市场中获得了竞争优势。MW

(20071015)