

基于 FactSage 计算优化转炉脱磷工艺的基础研究

朱 山, 张 琳, 李 松

(六盘水师范学院化学与材料工程学院, 六盘水 553000)

摘 要: 本文将脱磷理论与 FactSage 软件相结合进行模拟计算, 研究 CaO、SiO₂、P₂O₅、MgO 和 FeO 含量对熔化性温度的影响, 并通过单因素分析、正交实验分析、方差分析和相图分析等找到最佳渣系含量组合. 实验结果表明, SiO₂ 含量增加使熔化性温度降低, CaO 含量的增加使熔化温度上升, MgO 含量在 3%~7.5% 之间时完全熔化温度下降, P₂O₅ 含量的升高会降低熔化温度; CaO 对开始熔化温度影响最大, SiO₂ 和 FeO 对完全熔化温度影响最大. 开始熔化温度最低, 各因子的最低值为: CaO=26%, SiO₂=24%, FeO=21%, P₂O₅=9.8%, MgO=9%; 完全熔化温度最低, 各因子的最低值为: CaO=38%, SiO₂=22.5%, FeO=18%, P₂O₅=5.3%, MgO=3%. 通过分析 CaO 含量对 FeO-SiO₂-P₂O₅ 相图、FeO 含量对 CaO-SiO₂-P₂O₅ 相图以及 SiO₂ 含量对 CaO-FeO-P₂O₅ 相图液相区的影响, 我们发现随着 CaO 含量的增加, FeO-SiO₂-P₂O₅ 体系中液相区温度升高, 其中 1800 °C 液相区扩大; FeO 含量对 CaO-SiO₂-P₂O₅ 体系液相区影响较明显, 尤其在 15%~18% 的 FeO 含量范围, 1600 °C 温度区间不断扩大, 并且增加了 1400 °C 与 1600 °C 温度区间; SiO₂ 含量的增加使 CaO-FeO-P₂O₅ 体系的液相区减小, 即体系的熔化性温度升高, 从而使得渣中 P₂O₅ 的含量降低, 有利于脱磷.

关键词: 转炉脱磷; FactSage; 相图; 熔化性温度; 正交实验

中图分类号: TF71 **文献标识码:** A **DOI:** 10.19907/j.0490-6756.2022.055001

Optimization of converter dephosphorization process by
simulation calculation based on FactSage

ZHU Shan, ZHANG Lin, LI Song

(School of Chemistry and Materials Engineering, Liupanshui Normal University, Liupanshui 553000, China)

Abstract: Dephosphorization has always been a high concern in the metallurgical industry. The melting temperature has a great impact on dephosphorization. Exploring the influence of main components in liquid steel on the melting temperature and the influence of different component contents on the liquid phase zone have laid a theoretical foundation for further optimizing dephosphorization process parameters. Therefore, this paper combines dephosphorization theory with factsage software for simulation calculation, the effects of CaO, SiO₂, P₂O₅, MgO and FeO contents on the melting temperature are studied, and finds the best slag content combination through single factor analysis, orthogonal experimental analysis, analysis of variance and phase diagram analysis. The experimental results show that the melt-

收稿日期: 2022-02-23
基金项目: 六盘水市创新团队(52020-2019-05-08); 贵州省科技厅基础研究计划(黔科合基础[2019]1292 号); 贵州省教育厅重点领域项目(黔教合 KY 字[2020]049); 六盘水师范学院高层次人才科研启动基金(LPSSYKYJJ201809); 六盘水师范学院重点学科项目(LPSSYZDXK202001); 贵州省科技厅平台项目(黔科合平台人才[2019]5604 号); 六盘水重点实验室项目(52020-2019-05-06); 贵州省重点实验室项目(黔科合平台人才[2020]2001)
作者简介: 朱山(1989—), 男, 重庆奉节人, 博士, 副教授, 研究方向为溶剂萃取及其机理. E-mail: zhushan19890830@163.com

ing temperature decreases with the increase of SiO_2 concentration, the melting temperature increases with the increase of CaO concentration, the complete melting temperature decreases when MgO is between 3%~7.5%, and the melting temperature decreases with the increase of P_2O_5 concentration. CaO has the greatest influence on the initial melting temperature, and SiO_2 and FeO have the greatest influence on the complete melting temperature. At the lowest initial melting temperature, the lowest values of various factors are: $\text{CaO}=26\%$, $\text{SiO}_2=24\%$, $\text{FeO}=21\%$, $\text{P}_2\text{O}_5=9.8\%$, $\text{MgO}=9\%$, and at the lowest complete melting temperature they are: $\text{CaO}=38\%$, $\text{SiO}_2=22.5\%$, $\text{FeO}=18\%$, $\text{P}_2\text{O}_5=5.3\%$ and $\text{MgO}=3\%$. The effects of CaO content on $\text{FeO}-\text{SiO}_2-\text{P}_2\text{O}_5$ phase diagram, FeO content on $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{P}_2\text{O}_5$ phase diagram and SiO_2 content on the liquid phase region of $\text{CaO}-\text{FeO}-\text{P}_2\text{O}_5$ phase diagram are analyzed and compared. The results show that with the increase of CaO content, the temperature of liquid phase region in $\text{FeO}-\text{SiO}_2-\text{P}_2\text{O}_5$ system increases, and the liquid phase region at $1800\text{ }^\circ\text{C}$ expands. The increase of FeO content has an obvious effect on the liquid phase region of $\text{CaO}-\text{FeO}-\text{P}_2\text{O}_5$ system, especially in the range of $15\%\sim 18\%$, the temperature range of $1600\text{ }^\circ\text{C}$ continues to expand, and the temperature range of $1400\text{ }^\circ\text{C}$ and $1600\text{ }^\circ\text{C}$ increases. The increase of SiO_2 content has the least effect on the liquid phase range of $\text{CaO}-\text{FeO}-\text{P}_2\text{O}_5$ system, that is, it increases the melting temperature, which reduces the content of P_2O_5 in the slag and is conducive to dephosphorization.

Keywords: Converter dephosphorization; FactSage; Phase diagram; Melting temperature; Orthogonal experiment

1 引言

随着技术的不断发展,钢铁产量的上升速率越来越快,这使得产量过剩的问题更加严重,生产与去产能的矛盾日益凸显^[1]. 在资源上,我国的高品位铁矿匮乏,而低品位的铁矿石在现有的技术上不能满足特种钢的生产. 在我国的铁矿石现有基础上,只有开发利用转炉脱磷技术才能提高企业的竞争力,打破我国冶炼原材料依靠进口的局面,提高我国在国际铁矿石市场的地位,从而降低进口矿石的价格^[2].

磷化铁(Fe_3P)是磷元素在钢中存在的一种形式,另一部分以磷化亚铁(Fe_2P)存在. 磷元素在钢铁中的偏析度仅次于硫元素^[3],这导致了它在铁的固溶液中扩散缓慢,从而影响了钢的焊接性能、塑性和韧性^[4]、寿命和耐磨性、电阻率和铁损耗、加速腐蚀^[5]以及回火脆性等. 铁水中磷含量过高,危害大,国内外针对铁水预处理脱磷技术取得了长足发展. 如 H 炉脱磷法(Hot metal pretreatment furnace)^[2]、喷吹法^[5]以及单渣法^[6,7]、双渣法^[8,9]和双联法^[7,10]等转炉脱磷工艺^[11].

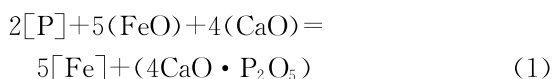
虽然国内外针对转炉研究的报道甚多,甚至有的条件已经在工业上有所应用,但这些工艺或多或少存在一定的问题,无法进一步提高脱磷效果. 如,Kitamura 等^[12]利用铁水脱磷反应,模拟计算

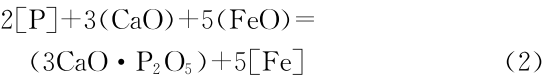
了硅酸二钙和石灰溶解速率对铁水脱磷的影响;获得了最佳碱度、搅拌能量和氧化剂供给率的最佳组合;阐明了转炉渣中固相析出行为的重要性. 郭瑞华^[5]研究得到,在 FeO 含量为 25% 时脱磷效果最好,脱磷率在 43% 左右,但脱磷率仍无法满足工业应用的要求. 文献调研发现,炉渣组成对熔化性温度有很大影响,而熔化性温度又对脱磷工艺有决定性影响^[13,14]. 而目前针对转炉炼钢渣中各组分含量对熔化性温度和炉渣液相区缺乏系统全面的研究. 鉴于此,本文采用 FactSage 研究了炼钢过程中炉渣成分对熔化性温度以及炉渣液相区的影响,从而找到最佳的脱磷炉渣组成,为推动高磷铁矿的综合开发利用和超低磷特种钢种生产奠定理论基础.

2 实验

2.1 实验原理

脱磷氧化反应主要在冶炼钢水过程中金属液与熔渣之间的化学界面进行. 从冶炼过程我们可以知道,磷单质 $[\text{P}]$ 先氧化成磷酸(H_3PO_4),然后再与氧化钙(CaO)发生反应,生成低活性稳定的磷酸钙^[15]($4\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$)和($3\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$). 整个脱磷过程反应如下^[12].





以上两式均为放热反应.

平衡常数 K_P 为:

$$K_P=\frac{\omega_{4CaO} \cdot P_{2O_5}}{(\omega)_{[P]}^2 \omega_{(FeO)}^5 \cdot \omega_{(CaO)}^4}$$

由(1)(2)式可知,反应为放热反应,再由平衡常数可知,要达到脱磷的效果,必须反应(1)和反应(2)正向移动,因此需提高氧化钙(CaO)含量和氧化亚铁(FeO)含量,并且同时降低 P_2O_5 与磷酸钙活度;同时,硅、锰元素迅速被氧化,生成的二氧化硅是酸性氧化物会降低炉渣碱度,而低碱度炉渣不利于脱磷. 反应(1)和反应(2)是放热反应,适当降低温度有利于脱磷.

2.2 实验原料

生铁水作为炼钢的主要原料,需按照一定的冷料比进行配比,这样操作的目的是为了防止温度升高过快影响脱磷的效果,使脱磷达到最优化. 本文研究所采用主要物质含量如表 1 所示.

表 1 转炉渣中主要物质及含量

Tab. 1 The main substances and contents in the converter slag

元素	CaO	SiO ₂	FeO	P ₂ O ₅	MgO
含量/%	26~35	18~24	15~21	3.8~9.8	3~9

2.3 实验方法

冶炼过程中,熔化性温度对转炉脱磷有很大影响. 本文采用 FactSage 软件,选择氧化物数据库(FToxide)及平衡板块(Equilib)进行计算^[15];在压强恒定的实验条件下,通过控制变量法,计算得到不同熔化性温度(如:改变 CaO 浓度,计算不同 CaO 浓度下的熔化性温度);随后将实验温度 T 设置为 1200~1800 °C,绘制三元相图,分析得到炉渣组成对体系液相区的影响. 通过以上步骤,我们可以获得最佳的脱磷炉渣组成.

3 实验结果与讨论

3.1 炉渣组成对熔化温度影响

物体从固态开始转变为液态时的温度称为开始熔化温度,当全部变为液体时称为完全熔化温度. 熔化温度对脱磷的影响较大. 熔化温度过低,钢液流动性差,不利于脱磷. 因此研究炉渣组分对熔化温度的影响是必要的.

3.1.1 SiO₂ 含量对熔化温度的影响 SiO₂ 化学

性质相对稳定,在矿物中含量非常高,所以在脱磷过程中 SiO₂ 的含量控制尤为重要. 本文选取 SiO₂ 含量分别为 18%、19.5%、21%、22.5% 和 24%,研究其对熔化温度的影响. 实验结果如图 1 所示. 由图 1 可知,随着 SiO₂ 的含量增加,熔化温度呈下降趋势. SiO₂ 酸性氧化物会降低炉渣的碱度,并稀释 CaO 的浓度,所以熔化温度降低. 综合 SiO₂ 含量对炉渣碱度的影响, SiO₂ 最佳含量选择为 18%,此时熔化温度最高.

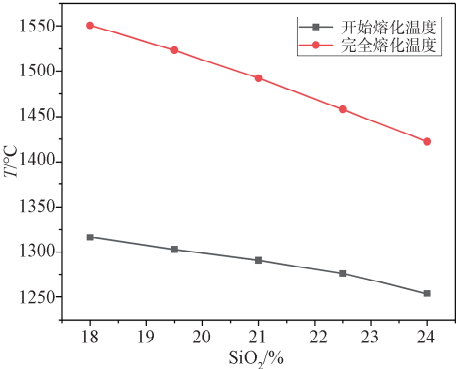


图 1 SiO₂ 含量对熔化性温度的影响
Fig. 1 Effect of SiO₂ contents on melting temperature

3.1.2 CaO 含量对熔化温度的影响 CaO 是碱性氧化物,对炉渣碱度起着决定性作用. CaO 含量的增加利于脱磷,但是加入过多的 CaO 会使钢液的流动性降低,这不符合脱磷的动力学原理,无法达到最佳的脱磷效果. 本文选取 CaO 含量分别为 26%、29%、32%、35% 和 38%,研究其对熔化温度的影响. 实验结果如图 2 所示. 由图 2 可知,在 CaO 含量 26%~38% 范围内,熔化温度随 CaO 含量的增加而增加,脱磷指数也增加,有利于脱磷. 开始熔化温度在 CaO 含量为 26%~32% 之间上升较快;当 CaO 含量超过 32% 之后,开始熔化温度升高较缓慢;当 CaO 含量大于 35% 后,开始熔化温度变化不明显. 而完全熔化温度受 CaO 含量的影响显著,随着 CaO 含量的增加呈线性增加趋势^[14];当 CaO 含量大于 29% 后,完全熔化温度受 CaO 含量增加的影响更明显;当 CaO 含量在 38% 时,完全熔化温度达到最高值.

3.1.3 MgO 含量对熔化温度的影响 MgO 是碱性氧化物,当其含量超过一定范围时,会使钢液的流动性会变差,不利于脱磷. 本文选取 MgO 含量分别为 3%、4.5%、6%、7.5% 和 9%,研究其对熔化温度的影响. 实验结果如图 3 所示. 由图 3 可知,开始熔化温度与 MgO 含量成正比关系,从

1251 ℃增加到 1315 ℃,开始熔化温度增长相对缓慢. 而完全熔化温度与 MgO 含量的关系则不同,当 MgO 含量在 3%~7.5%时,MgO 是高熔点氧化物,完全熔化温度随 MgO 含量的增加快速下降;当 MgO 含量大于 7.5%后,完全熔化温度缓慢升高.

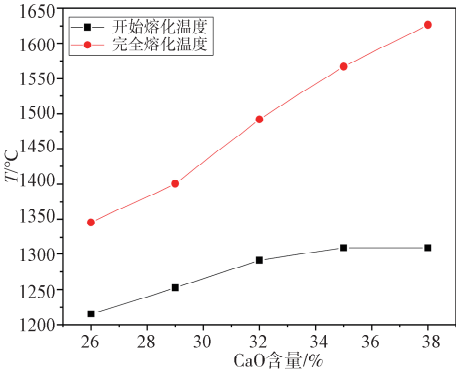


图 2 CaO 含量对熔化性温度影响
Fig. 2 Effect of CaO contents on melting temperature

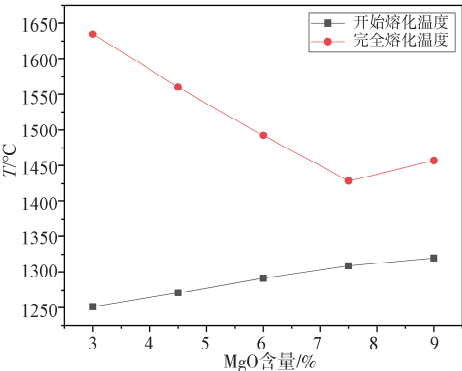


图 3 MgO 含量对熔化性温度影响
Fig. 3 Effect of MgO contents on melting temperature

3.1.4 P_2O_5 含量对熔化温度的影响 转炉脱磷的主要方式是将磷以 P_2O_5 的形式富集到钢渣中. 若 CaO 含量不足以与 P_2O_5 反应生成磷酸钙,将不利于脱磷. 本文选取 P_2O_5 含量分别为 3.8%、5.3%、6.8%、8.3%和 9.8%,研究其对熔化温度的影响. 实验结果如图 4 所示. P_2O_5 是酸性氧化物,在炉渣中与 CaO 反应生成磷酸钙,从而降低 CaO 的浓度. 所以随着 P_2O_5 含量的增加,熔化性温度降低. 由图 4 可知, P_2O_5 含量在 3.8%~7%区间内,开始熔化温度随着 P_2O_5 含量的增加没有发生明显变化;当 P_2O_5 含量大于 7%之后,开始熔化温度从 1290 ℃下降到 1216 ℃,相比于 3.8%~7%区间变化较明显. 而完全融化温度受 P_2O_5 含量的影响较大,当 P_2O_5 含量在 3.8%~5.3%时,完全熔化温度呈快速下降趋势;当 P_2O_5 含量大于

5.3%后,完全熔化温度下降趋势较为平缓.

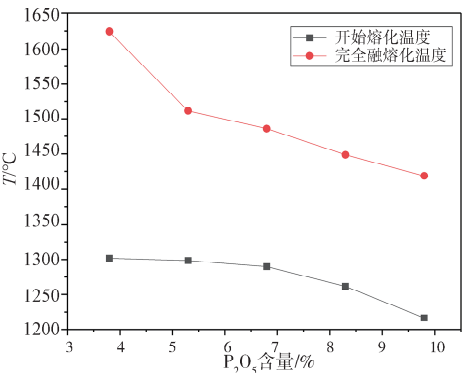


图 4 P_2O_5 含量对熔化温度影响
Fig. 4 Effect of P_2O_5 contents on melting temperature

3.1.5 正交试验 正交实验是一种运用当代统计学原理对单因素进行实验数据处理和分析的一种比较科学的实验方法,满足“以尽可能少的实验,获得充足的、有用的信息”的科学实验设计的原则. 其主要步骤为:确定实验研究目标→选取与实验质量有关的特征指标→选取与实验有关的影响因素和水平指标→确定实验质量的水平指标→选取合适的正交表→计算得出配列与实验有关影响因素的水平. 制订合适的解决实验问题的办法→计算得出实验结果^[16]. 实验各因子水平表如表 2 所示.

表 2 实验因子水平表					
Tab. 2 Experimental factors level					
	CaO/%	SiO ₂ /%	FeO/%	P ₂ O ₅ /%	MgO/%
1	26	18.0	15.0	3.8	3.0
2	29	19.5	16.5	5.3	4.5
3	32	21.0	18.0	6.8	6.0
4	35	22.5	19.5	8.3	7.5
5	38	24.0	21.0	9.8	9.0

在利用 FactSage 软件计算熔化温度影响时,采取 $L_{25}(6^5)$ 正交实验表来研究不同成分的不同浓度对熔化温度的影响. 本次实验共进行 25 组,计算得到的熔化温度如表 3 和表 4 所示.

根据极差可以反映出各个主要成分对开始熔化温度的影响程度. 通过表 3 数据可知,各个成分对开始熔化温度都有显著影响. 其中极差比较为: $R(\text{CaO}) > R(\text{SiO}_2) > R(\text{MgO}) > R(\text{P}_2\text{O}_5) > R(\text{FeO})$. 可见,开始熔化温度受 CaO 含量影响最明显,其次是 SiO_2 含量,最后是 FeO 含量. 开始熔化温度最低,各因子最低值为:CaO=26%, SiO_2 =24%,FeO=21%, P_2O_5 =9.8%,MgO=9%;开始

熔化温度最高,各因子最低值为:CaO=38%,SiO₂=21%,FeO=16.5%,P₂O₅=3.8%,MgO=9%。

表 3 开始熔化温度正交实验表
Tab. 3 Orthogonal experiment table of initial melting temperatures

实验 序号	CaO/%	SiO ₂ /%	FeO/%	P ₂ O ₅ /%	MgO/%	开始熔化 温度/℃
1	26	18.0	15.0	3.8	3.0	1261.56
2	26	19.5	16.5	5.3	4.5	1244.90
3	26	21.0	18.0	6.8	6.0	1218.12
4	26	22.5	19.5	8.3	7.5	1168.75
5	26	24.0	21.0	9.8	9.0	1165.44
6	29	18.0	16.5	6.8	7.5	1319.67
7	29	19.5	18.0	8.3	9.0	1205.32
8	29	21.0	19.5	9.8	3.0	1170.20
9	29	22.5	21.0	3.8	4.5	1261.74
10	29	24.0	15.0	5.3	6.0	1184.39
11	32	18.0	18.0	9.8	4.5	1260.42
12	32	19.5	19.5	3.8	6.0	1300.13
13	32	21.0	21.0	5.3	7.5	1311.59
14	32	22.5	15.0	6.9	9.0	1306.63
15	32	24.0	16.5	8.3	3.0	1299.82
16	35	18.0	19.5	5.3	9.0	1361.35
17	35	19.5	21.0	6.9	3.0	1280.82
18	35	21.0	15.0	8.3	4.5	1276.82
19	35	22.5	16.5	9.8	6.0	1215.66
20	35	24.0	18.0	3.8	7.5	1307.37
21	38	18.0	21.0	8.3	6.0	1317.30
22	38	19.5	15.0	9.8	7.5	1331.05
23	38	21.0	16.5	3.8	9.0	1379.42
24	38	22.5	18.0	5.3	3.0	1269.30
25	38	24.0	19.5	6.8	4.5	1261.56
均值 1	1211.754	1304.060	1058.090	1302.044	1256.340	1253.374
均值 2	1014.264	1272.444	1291.894	1060.306	1263.324	1259.758
均值 3	1295.718	1271.230	1252.106	1279.596	1033.120	1296.575
均值 4	1288.404	1244.416	1254.634	1253.602	1287.686	1040.760
均值 5	1313.962	1031.952	1267.378	1228.544	1283.632	1266.272
极差	299.689	272.108	233.804	241.738	254.566	255.815

由表 4 可知,各个成分对开始熔化温度都有显著影响,其中极差比较为:R(SiO₂)>R(FeO)>R(P₂O₅)>R(CaO)>R(MgO)。完全熔化温度受主要成分影响明显,其中 SiO₂ 浓度和 FeO 浓度对完全熔化温度影响最明显。完全熔化温度最低,各因子的最低值为:CaO=38%,SiO₂=22.5%,FeO=18%,P₂O₅=5.3%,MgO=3%;完全熔化温度最高,各因子的最低值为:CaO=29%,SiO₂=21%,

FeO=19.5%,P₂O₅=9.8%,MgO=3%。

表 4 完全熔化温度正交实验表
Tab. 4 Orthogonal experimental table of complete melting temperatures

实验 序号	CaO/%	SiO ₂ /%	FeO/%	P ₂ O ₅ /%	MgO/%	完全熔化 温度/℃
1	26	18.0	15.0	3.8	3.0	1603.41
2	26	19.5	16.5	5.3	4.5	1449.18
3	26	21.0	18.0	6.8	6.0	1385.32
4	26	22.5	19.5	8.3	7.5	1325.45
5	26	24.0	21.0	9.8	9.0	1389.35
6	29	18.0	16.5	6.8	7.5	1437.83
7	29	19.5	18.0	8.3	9.0	1403.32
8	29	21.0	19.5	9.8	3.0	1882.04
9	29	22.5	21.0	3.8	4.5	1484.66
10	29	24.0	15.0	5.3	6.0	1325.38
11	32	18.0	18.0	9.8	4.5	1535.64
12	32	19.5	19.5	3.8	6.0	1544.75
13	32	21.0	21.0	5.3	7.5	1440.83
14	32	22.5	15.0	6.9	9.0	1367.92
15	32	24.0	16.5	8.3	3.0	1286.32
16	35	18.0	19.5	5.3	9.0	1661.43
17	35	19.5	21.0	6.9	3.0	1607.69
18	35	21.0	15.0	8.3	4.5	1606.78
19	35	22.5	16.5	9.8	6.0	1458.42
20	35	24.0	18.0	3.8	7.5	1474.50
21	38	18.0	21.0	8.3	6.0	1620.31
22	38	19.5	15.0	9.8	7.5	1571.05
23	38	21.0	16.5	3.8	9.0	1669.09
24	38	22.5	18.0	5.3	3.0	1269.30
25	38	24.0	19.5	6.8	4.5	1603.41
均值 1	1434.564	1571.724	1494.908	1555.282	1529.770	1506.844
均值 2	1506.646	1515.216	1460.168	1429.224	1540.900	1579.863
均值 3	1435.092	1596.812	1413.616	1485.418	1466.836	1477.213
均值 4	1561.782	1385.112	1612.344	1452.398	1453.794	1496.630
均值 5	1551.598	1420.818	1508.646	1567.360	1498.282	1449.662
极差	127.218	211.700	198.728	138.136	87.006	130.201

综上,我们所选取的成分对熔化温度都有明显的影响,但对开始熔化温度与完全熔化温度的影响有差异。我们通过极差分析得,CaO 和 SiO₂ 含量对开始熔化温度影响较为明显,但对完全熔化温度影响较大的是 SiO₂ 和 FeO 含量。加入 CaO,熔化温度都会上升,而加入 P₂O₅ 熔化温度都会下降,其中 SiO₂ 对熔化温度影响最为明显。
3.1.6 方差分析 方差分析是用来分析数据的重要方法之一。本文首先通过研究不同主要成分的

变化对熔化温度变化的贡献大小,确定了主要成分因素对研究结果影响力的大小;然后,通过因素临界偏差的定义平方和平均自由度偏差 F ,比较了 F 的临界偏差值明显性;最后,通过正交实验得到方差,结果如表 5 和表 6 所示.

表 5 开始熔化温度方差分析表

Tab. 5 Variance analysis of initial melting temperatures

成分	偏差平方和	自由度	F 比	F 临界值
CaO	307 601.486	4	1.354	2.780
SiO ₂	241 414.899	4	1.063	2.780
FeO	178 711.991	4	0.787	2.780
P ₂ O ₅	184 355.794	4	0.811	2.780
MgO	233 179.719	4	1.026	2.780
误差	51 618.47	24		

表 6 完全熔化温度方差分析表

Tab. 6 Variance analysis of complete melting temperatures

成分	偏差平方和	自由度	F 比	F 临界值
CaO	74 985.824	4	0.899	2.780
SiO ₂	170 908.858	4	2.050	2.780
FeO	108 746.738	4	1.034	2.780
P ₂ O ₅	75 300.021	4	0.903	2.780
MgO	28 831.682	4	0.346	2.780
误差	500 326.69	24		

实验结果表明,我们选取的这五个成分(CaO、P₂O₅、SiO₂、MgO 和 FeO)自由度均大于 2,对开始熔化温度都有明显的影响,其中影响最明显的两个成分是 CaO 和 SiO₂,影响相对较小的是 FeO. 同理,各个主要成分对完全熔化温度有直接且明显的影响,其中影响最明显的是 SiO₂ 和 FeO,影响最小的是 MgO.

3.1.7 效应曲线图分析 主效应曲线图能够更直观地展现出各个主要成分对熔化温度的影响,并利于对比各主要成分对温度的影响. 根据正交实验得到的表 3 和表 4 的数据,我们通过 Origin 软件绘制了效应曲线,如图 5 和图 6 所示. 由图 5 可知,CaO、SiO₂、FeO、P₂O₅ 和 MgO 含量对开始熔化性温度都有明显的影响. (1) 当 CaO 含量在 26%~29%之间时,开始熔化温度与 CaO 含量呈反比关系;当 CaO 含量在 29%~32%之间时,开始熔化温度随着 CaO 含量的增加而快速上升. (2) SiO₂ 含量的增大使开始熔化温度降低,在 18%~22.5%时,温度下降速度缓慢;在 22.5%~24%时,温度下降速度最快. (3) FeO 含量在 15%~16.5%时,熔化温度快速升高;超过 16.5%后,温

度略微下降;此后,温度再次上升,但变化不明显. (4) 开始熔化温度随着 P₂O₅ 含量先下降后上升,在 3.8%~5.3%范围快速下降. (5) 熔化温度受 MgO 浓度影响波动较大,浓度处于 4.5%~6%时两者呈反比关系,后当浓度等于 6%时达到了最低熔化温度,浓度处于 6%~7.5%之间时两者呈正比关系,浓度处于 7.5%~9.0%时开始融化温度又有小幅度下降的趋势.

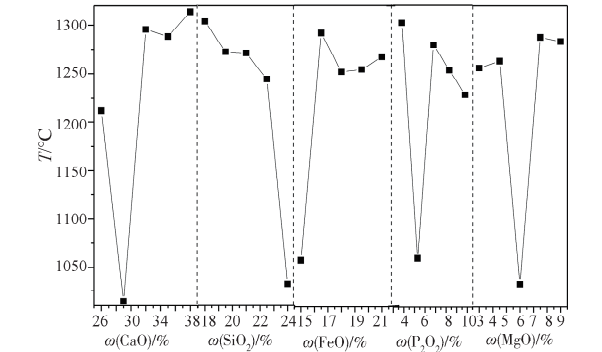


图 5 开始熔化温度主效应图
Fig. 5 Main effect diagram of starting melting temperatures

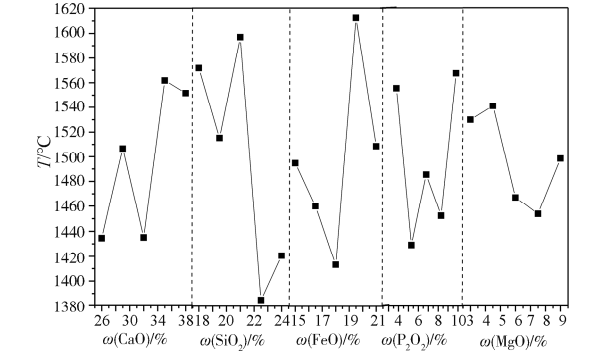


图 6 完全熔化温度主效应图
Fig. 6 Main effect diagram of complete melting temperatures

由图 6 可知各成分对完全熔化温度的影响如下. (1) 完全熔化性温度随 CaO 含量的变化,波动较大. CaO 含量在 26%~29%和 32%~35%的区间内,温度随 CaO 含量的增加而升高,且在 32%~35%时温度上升速度较快,超过 35%之后又小幅度降低;在 29%~32%区间内温度随 CaO 含量的增加而下降. (2) SiO₂ 含量的增大使完全熔化温度降低,大于 21%后温度快速下降,继续增大 SiO₂ 含量至 22.5%以后又小幅增大. (3) 完全熔化温度随着 FeO 含量的增加先下降再上升后又下降,在 18%~19.5%时温度上升速度最快. (4) 完全熔化温度在 P₂O₅ 含量 3.8%~5.3%时快速下降,P₂O₅ 含量在 5.3%~6.8%时融化温度小幅上升,P₂O₅ 含量在 6.8%~8.3%融化温度又小幅度下降,

P₂O₅ 含量超过 8.3% 后, 完全融化温度又迅速上升。(5) 完全熔化温度在 MgO 含量 4.5%~6% 时下降速度最快。

3.2 渣系组成对液相区的影响

三元相图指独立组分数为 3 的体系, 该体系最多可能有四个自由度。三元相图能更直观地得到各个成分对熔化温度的影响, 因此本章采用 FactSage 软件分别计算并绘制 CaO 含量对 FeO-SiO₂-P₂O₅ 液相区影响图、FeO 含量对 CaO-FeO-P₂O₅ 液

相区影响图、SiO₂ 含量对 CaO-FeO-P₂O₅ 液相区影响图。

3.2.1 CaO 含量对 FeO-SiO₂-P₂O₅ 液相区影响

本文在分析 CaO 含量对于炉渣熔点的影响时, 设置 CaO 含量为一个固定值, 利用 FactSage 绘制出 FeO-SiO₂-P₂O₅ 伪三元相图的液体相区。本文选取的 CaO 含量分别为 26%、29%、32%、35% 和 38%, 绘制的不同 CaO 含量的伪三元相图如图 7 所示。

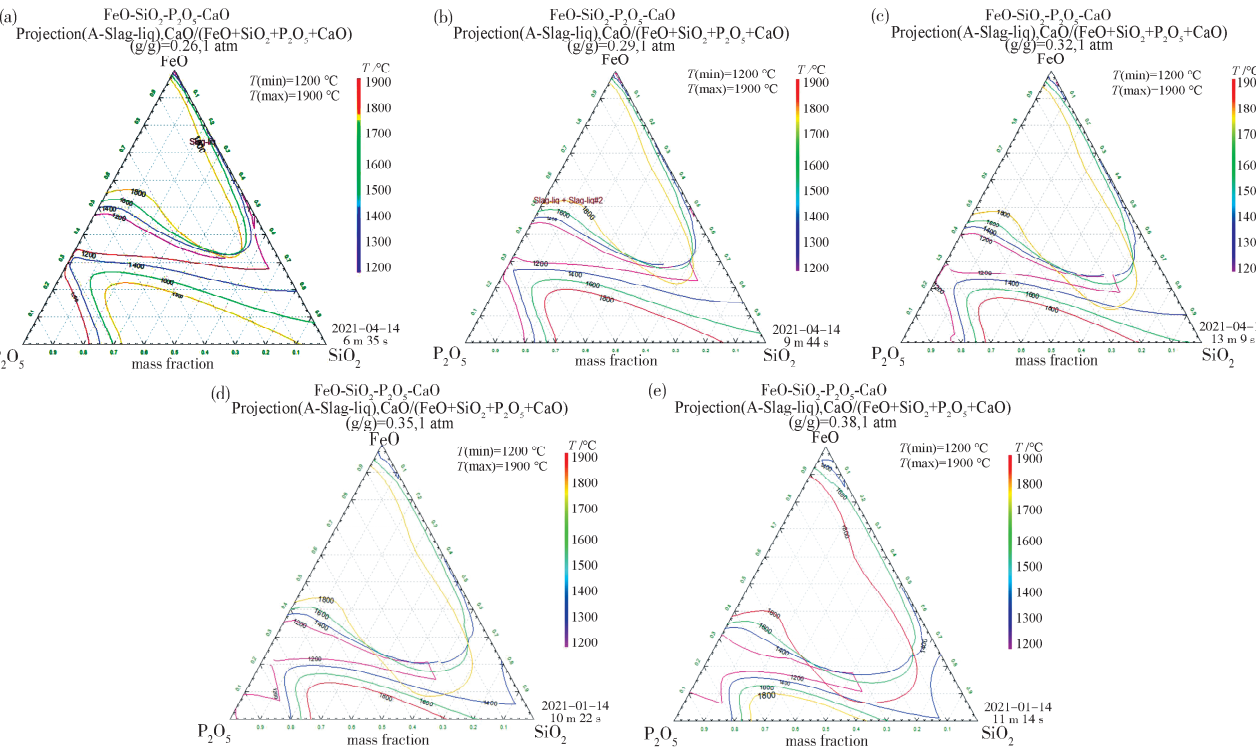


图 7 CaO 含量对 FeO-SiO₂-P₂O₅ 液相区的影响
(a) 26% CaO; (b) 29% CaO; (c) 32% CaO; (d) 35% CaO; (e) 38% CaO
Fig. 7 Effect of CaO contents on FeO-SiO₂-P₂O₅ liquid phase region
(a) 26% CaO; (b) 29% CaO; (c) 32% CaO; (d) 35% CaO; (e) 38% CaO

由图 7 可知, 随着 CaO 含量的增加, 1800 °C 液相线在不断扩大; CaO 含量确定时, 液相区随 FeO 含量增加而增大, 1200 °C 液相线往 1800 °C 液相区移动; 熔化温度随着 SiO₂ 含量的增加没有明显变化, 一直在 1400~1500 °C 液相区之间波动; 随着 P₂O₅ 的含量升高, 液相区温度在升高, 在脱磷的角度而言, 高温不利于脱磷; 在 FeO 一侧中产生的温度比较高, 并且随着 FeO 含量的增加液相区温度提高。从图 7b 和图 7c 我们可以清楚地看出, 当 CaO 含量增加 3% 时, 液相区形状没有明显的变化; 图 7d 和 7e 中 CaO 的含量分别为 32% 和 35%, 其液相区在其形状与位置上发生了比较明显的改变; 随着 CaO 含量的增加, P₂O₅ 一侧高温区扩

大, 并且随着温度的升高, P₂O₅ 含量不断减小。

从以上分析, 我们可以清楚地知道, 炉渣碱度和组成成分的含量决定了渣系的熔化温度。随着 CaO 含量的增加, 液相区温度不断升高。FeO 含量升高使 FeO-SiO₂-P₂O₅ 体系中液相区温度升高, 但 SiO₂ 含量对其影响不明显。

3.2.2 FeO 含量对 CaO-SiO₂-P₂O₅ 液相区影响

我们在分析 FeO 对炉渣熔点的影响时, 设置 FeO 含量为一个固定值, 利用 FactSage 绘制出 CaO-SiO₂-P₂O₅ 伪三元相图的液体相区。本文选取 FeO 含量分别为 15%、16.5%、18%、19.5% 和 21%, 绘制的不同 FeO 含量的伪三元相图如图 8 所示。

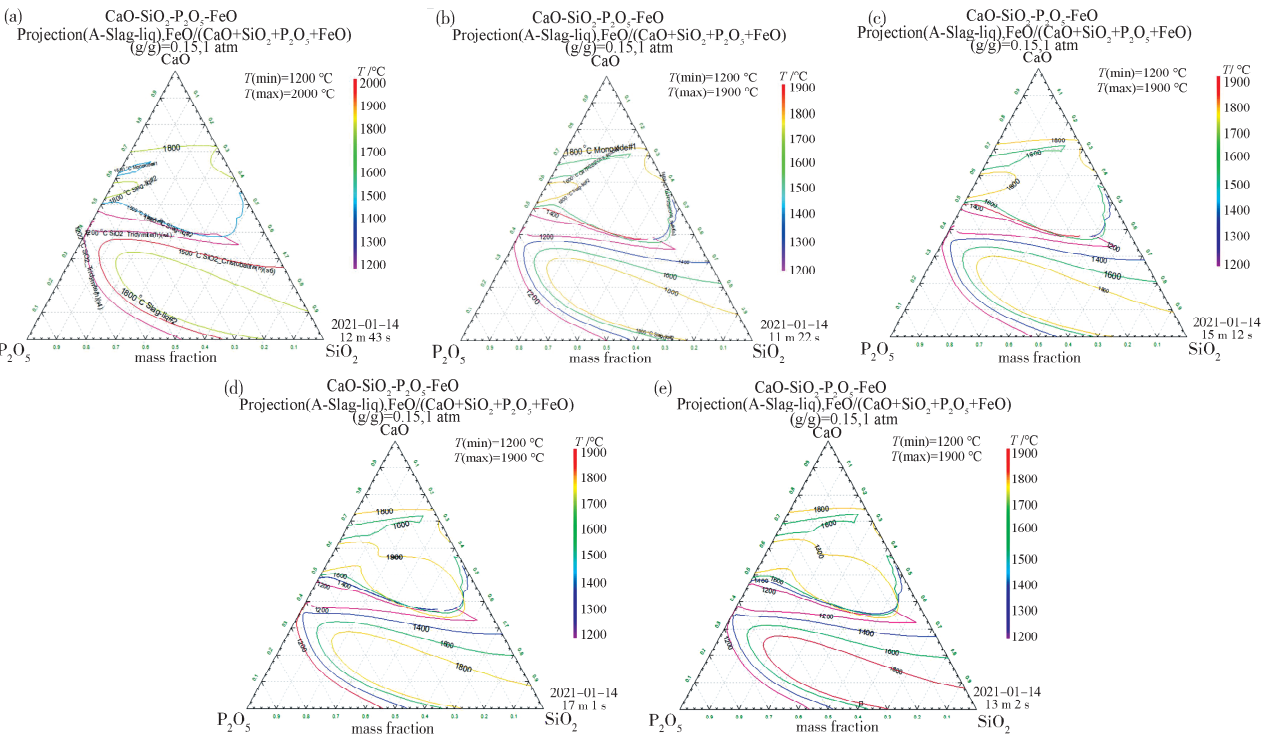


图 8 FeO 含量对 $\text{CaO-SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$ 液相区影响
(a) 15% FeO; (b) 16.5% FeO; (c) 18% FeO; (d) 19.5% FeO; (e) 21% FeO
Fig. 8 Effect of FeO contents on $\text{CaO-SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$ liquid phase region
(a) 15% FeO; (b) 16.5% FeO; (c) 18% FeO; (d) 19.5% FeO; (e) 21% FeO

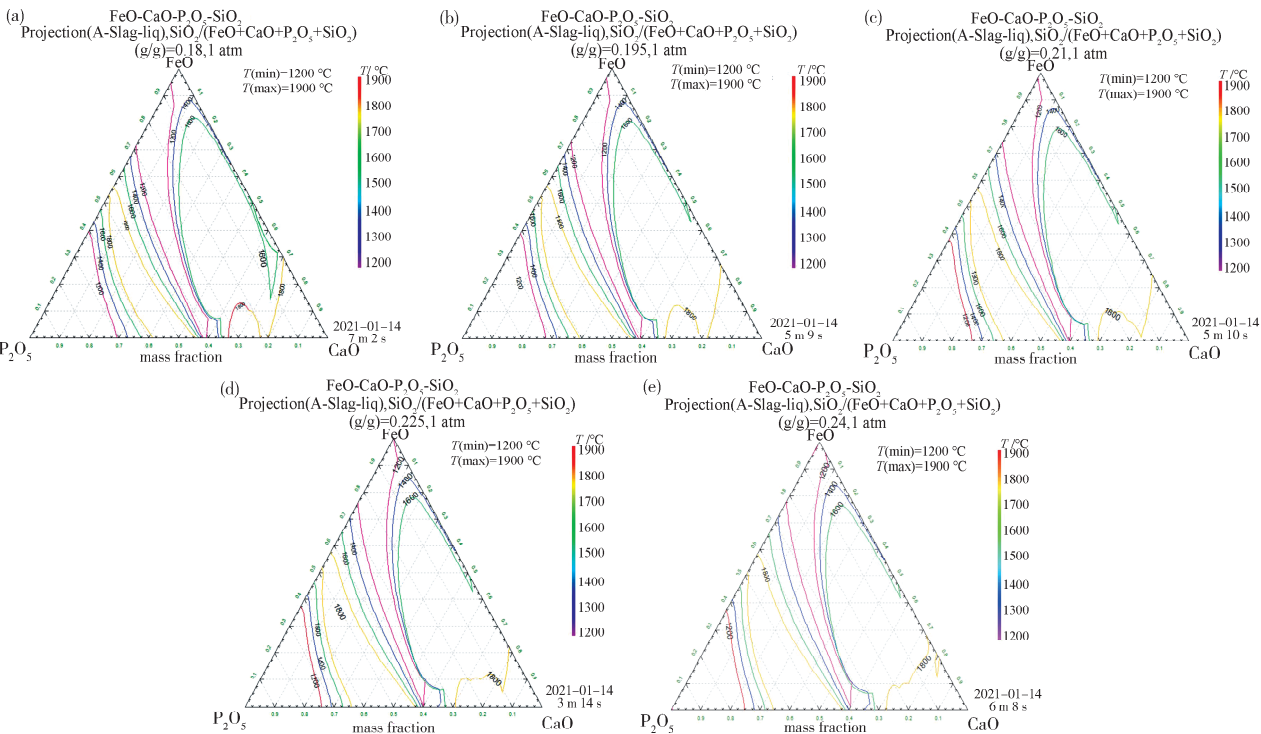


图 9 SiO_2 含量对 $\text{CaO-FeO-P}_2\text{O}_5$ 液相区影响
(a) 18% SiO_2 ; (b) 19.5% SiO_2 ; (c) 21% SiO_2 ; (d) 22.5% SiO_2 ; (e) 24% SiO_2
Fig. 9 Effect of SiO_2 contents on $\text{CaO-FeO-P}_2\text{O}_5$ liquid phase region
(a) 18% SiO_2 ; (b) 19.5% SiO_2 ; (c) 21% SiO_2 ; (d) 22.5% SiO_2 ; (e) 24% SiO_2

由图 8 可知,随着 FeO 含量的增加液相区温度先升高后降低. 当 FeO 含量从 15% 增加到

18%,1600℃液相区间扩大,且1200℃到1800℃之间增加了1400℃与1600℃进行过渡;当FeO含量增加到21%后,1800℃液相区间不断扩大;当FeO含量确定时,温度随SiO₂的含量变化明显,且温度先从高温区降低到最低熔化温度再向高温区移动;温度升高P₂O₅含量不断减少;随着CaO浓度的增加,温度不断升高。

FeO在脱磷过程中既是碱性氧化物也是氧化剂。FeO含量增加对液相区温度影响波动较明显,尤其在15%~18%的FeO含量范围,1600℃熔化温度区间不断扩大,并且增加了1400℃与1600℃温度区间。在CaO-SiO₂-P₂O₅体系中,SiO₂含量对液相区温度影响明显,P₂O₅含量的增加使液相区温度下降。

3.2.3 SiO₂含量对CaO-FeO-P₂O₅液相区影响

我们在分析SiO₂对炉渣熔点的影响时,设定SiO₂为定值,利用FactSage绘CaO-FeO-P₂O₅伪三元相图的液相区。本文选取SiO₂含量分别为18%、19.5%、21%、22.5%和24%,绘制的不同SiO₂含量的伪三元相图如图9所示。

由图9可知,随着SiO₂含量的变化,CaO-FeO-P₂O₅液相区温度没有发生明显的变化。当SiO₂含量从18%增加到21%时,1600℃液相区缩小;当SiO₂含量大于21%后,1800℃液相区间缩小。CaO含量的增加使液相区温度从1200℃升高到1800℃。随着FeO含量的增加,液相区温度由1200℃向1800℃进发,达到最高温度后又向1200℃降低。P₂O₅含量增加,液相区温度下降。

4 结 论

本文采用FactSage软件模拟计算了单因素(CaO、SiO₂、P₂O₅和MgO)对熔化温度的影响;使用正交试验助手与FactSage计算熔化温度;再利用方差法等方法分析出各主要成分的最佳含量;最后利用FactSage软件计算绘制出伪三元相图,分析各成分对液相区的影响。实验结果表明:

(1) 熔化温度随着SiO₂含量的增加而降低,低温不利于脱磷。CaO含量的增加熔化温度随之增高,CaO含量对完全熔化温度的影响最明显。CaO含量的增加使碱度升高,在所选含量范围内,碱度过高利于脱磷。MgO是碱性氧化物,但是熔点过高。MgO含量在3%~7.5%之间时,完全熔化温度下降,后缓慢升高,开始熔化温度缓慢升高。P₂O₅含量的升高使熔化温度降低,且对开始熔化

温度影响不明显。P₂O₅含量在3.8%时最合适。

(2) 我们通过对开始熔化温度影响的极差分析得到: $R(\text{CaO}) > R(\text{SiO}_2) > R(\text{MgO}) > R(\text{P}_2\text{O}_5) > R(\text{FeO})$,对开始熔化温度影响最大的成分是CaO。我们通过对完全熔化温度影响的极差分析得到: $R(\text{SiO}_2) > R(\text{FeO}) > R(\text{P}_2\text{O}_5) > R(\text{CaO}) > R(\text{MgO})$,各个成分对完全熔化温与开始熔化温度的影响大不相同,对完全熔化温度影响较大的主要成分是SiO₂和FeO。SiO₂对熔化温度影响都较为明显。

(3) 方差法分析得到:各成分对熔化温度都有显著的影响。

(4) 开始熔化温度最低,各因子的最低值为:CaO=26%,SiO₂=24%,FeO=21%,P₂O₅=9.8%,MgO=9%;开始熔化温度最高,各因子的最低值为:CaO=38%,SiO₂=21%,FeO=16.5%,P₂O₅=3.8%,MgO=9%。

(5) 完全熔化温度最低,各因子的最低值为:CaO=38%,SiO₂=22.5%,FeO=18%,P₂O₅=5.3%,MgO=3%;完全熔化温度最高,各因子的最低值为:CaO=29%,SiO₂=21%,FeO=19.5%,P₂O₅=9.8%,MgO=3%。

(6) 随着CaO含量的增加,FeO-SiO₂-P₂O₅系液相图形状没有改变,且温度不断升高,1800℃液相区扩大。FeO含量增加对CaO-SiO₂-P₂O₅系液相区影响波动较明显,尤其在15%~18%的FeO含量范围,1600℃液相区不断扩大,并且增加了1400℃与1600℃温度区间过渡。SiO₂含量对CaO-FeO-P₂O₅系液相区间影响最小,除了1600℃区间略微变化,其余大致没有发生改变。

(7) 就FeO-SiO₂-P₂O₅、CaO-FeO-P₂O₅和CaO-SiO₂-P₂O₅体系而言,CaO含量增加都会使熔化温度升高,大部分体系中P₂O₅含量增加会降低熔化温度,FeO含量增加熔化温度会先升高再下降。

参考文献:

- [1] 智建国,吴伟,高琦,等.大型转炉优化造渣工艺提高脱磷的效果[J].钢铁,2020,55:72.
- [2] 彭继华.应用炉气分析动态控制转炉模型的研究[D].包头:内蒙古科技大学,2007.
- [3] 张信昭.喷粉冶金基本原理[M].北京:冶金工业出版社,1988.
- [4] Ogawa Y, Yano M, Kitamura S, *et al.* Development of the continuous dephosphorization and decar-

burization process using BOF [J]. Steel Res Int, 2009, 74: 21.

[5] 郭瑞华. 脱磷转炉熔渣气化脱磷热力学研究[D]. 唐山: 华北理工大学, 2020.

[6] Kubo H, Matsubae-Yokoyama K, Nagasaka T. Magnetic separation of phosphorus enriched phase from multiphase dephosphorization slag [J]. ISIJ Int, 2010, 50: 59.

[7] Dai Y, Li J, Yan W, *et al.* Effect of slag-remaining operation on dephosphorization based on single-slag converter steelmaking technology [J]. Metall Res Technol, 2019, 116: 504.

[8] 唐萍, 李敬想, 周海, 等. 钢包铸余渣作为转炉脱磷助熔剂理论及实践[J]. 钢铁, 2016, 51: 84.

[9] Tian Z H, Li B H, Zhang X M, *et al.* Double slag operation dephosphorization in BOF for producing low phosphorus steel [J]. J Iron Steel Res Int, 2009, 16: 6.

[10] Bale C W, Bélisle E, Chartrand P, *et al.* FactSage thermochemical software and databases, 2010-2016 [J]. Calphad, 2016, 54: 35.

[11] 李杰, 梁鹏, 王志, 等. CaO-SiO₂-Fe₂O₃-Al₂O₃ 渣系对高磷铁水脱磷行为的影响[J]. 安徽工业大学学报: 自然科学版, 2019, 36: 206.

[12] Kitamura S Y, Miyamoto K I, Shibata H, *et al.* Analysis of dephosphorization reaction using a simulation model of hot metal dephosphorization by multiphase slag [J]. ISIJ Int, 2009, 49: 1333.

[13] 郝旭东, 李建新, 张临峰, 等. 转炉脱磷工艺的发展[J]. 钢铁研究, 2008, 36: 52.

[14] 刘承军, 姜茂发. CaO-SiO₂-Na₂O-CaF₂-Al₂O₃-MgO 渣系的粘度和结晶温度[J]. 东北大学学报, 2002, 23: 656.

[15] 于海峰. 双联法转炉脱磷工艺研究[D]. 鞍山: 辽宁科技大学, 2012.

[16] 张春辉. 120t 转炉双联法冶炼高硅铁水的工艺研究与生产实践[D]. 沈阳: 东北大学, 2015.

引用本文格式:

中 文: 朱山, 张琳, 李松. 基于 FactSage 计算优化转炉脱磷工艺的基础研究[J]. 四川大学学报: 自然科学版, 2022, 59: 055001.

英 文: Zhu S, Zhang L, Li S. Optimization of converter dephosphorization process by simulation calculation based on FactSage [J]. J Sichuan Univ: Nat Sci Ed, 2022, 59: 055001.