

试验研究

转炉炼钢过程镍氧化物直接合金化的热力学分析

邱国兴,王学恩,郭新超

(莱芜钢铁股份有限公司,山东 莱芜 271104)

摘 要:基于钢厂现场条件,对转炉炼钢过程氧化镍直接合金化冶炼耐候钢的可行性进行了热力学分析,结果表明:铁水中固有的C、Si、Mn、Fe等均可作为还原NiO的还原剂元素,在铁水阶段和转炉阶段进行直接合金化是完全可行的。在转炉终点温度 $T=1\ 960\ \text{K}$ 、 $w_{\Sigma\text{FeO}}=26.4\%$ 条件下,终点碳含量若控制在0.031%以上,可保证碳优先于铁还原NiO;若在转炉终点温度 $T=1\ 960\ \text{K}$ 、 $w_{\text{C}}=0.04\%$ 条件下控制 $w_{\Sigma\text{FeO}}<22.5\%$,也可保证碳优先于铁还原NiO。

关键词:转炉炼钢;直接合金化;氧化镍;热力学分析

中图分类号:TF704.2

文献标识码:A

文章编号:1004-4620(2010)03-0042-03

氧化物矿直接合金化是指在炼钢过程中,直接将氧化物矿加入到钢液中发生还原反应,生成的合金元素进入钢液中而达到合金化的目的^[1]。目前,氧化物矿直接还原合金化技术在炼钢生产中已经逐步得到应用^[2-6]。本研究将从热力学的角度来探讨利用氧化镍在基于转炉工艺条件下直接合金化的可行性以及对传统工艺的影响,并对在现场应用情况进行介绍。

1 氧化镍还原的热力学分析

1.1 标准状态下氧化镍还原热力学计算

利用基础热力学数据^[7],可推导出铁水或钢水中固有元素还原氧化镍反应的标准吉布斯自由能(见表1)。在标准状态下,固-液反应与液-液反应 ΔG° 相同,因此,仅列出了液-液反应的数据。

表1 标准吉布斯自由能

序号	镍氧化物还原反应	$\Delta G^\circ/(\text{J}\cdot\text{mol}^{-1})$
1	$[\text{C}]+(\text{NiO})=\text{CO}(\text{g})+[\text{Ni}]$	$87\ 660-166.78T$
2	$0.5[\text{Si}]+(\text{NiO})=0.5(\text{SiO}_2)+[\text{Ni}]$	$182\ 775-15.645T$
3	$[\text{Mn}]+(\text{NiO})=(\text{MnO})+[\text{Ni}]$	$-164\ 790-11.36T$
4	$2/5[\text{P}]+(\text{NiO})=1/5\text{P}_2\text{O}_5(\text{g})+[\text{Ni}]$	$-9\ 106.4+1.812T$
5	$0.5[\text{S}]+(\text{NiO})=0.5\text{SO}_2(\text{g})+[\text{Ni}]$	$111\ 350-98.645T$
6	$[\text{Fe}]+(\text{NiO})=(\text{FeO})+[\text{Ni}]$	$-31\ 410-69.59T$

图1为反应的热力学状态图,可以看出,铁水或钢水中固有的C、Si、Mn、P、S、Fe等元素与NiO发生反应的 ΔG° 均 <0 。即C、Si、Mn、P、S、Fe均能将NiO还原成Ni而进入铁水。在铁水温度下,与NiO发生还原反应的能力由强到弱的顺序是Si、Mn、C、Fe。同时也可发现,铁水中残余的P和S也具有还原NiO的能力。在炼钢温度下,还原能力由强到弱的顺序是C、Si、Mn、Fe。

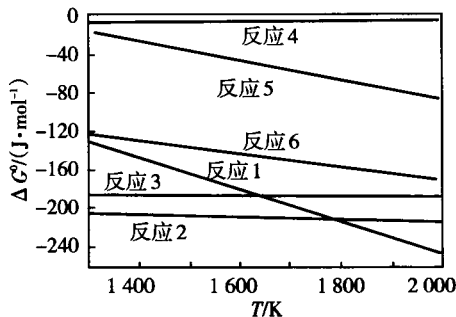


图1 热力学状态图

1.2 实际吉布斯自由能及热力学分析

1.2.1 现场工艺参数

选取耐候钢 $[w_{(\text{Ni})}=0.25\%\sim 0.30\%]$ 作为研究对象。现场冶炼的工艺路线为:铁水 $\rightarrow$ BOF $\rightarrow$ LF $\rightarrow$ 连铸。其中铁水温度 $T=1\ 573\ \text{K}$,铁水包容量120 t,铁水成分如表2所示,出钢温度 $\geq 1\ 685\ ^\circ\text{C}$,镍合金化后钢水中 $w_{(\text{Ni})}=0.3\%$, $w_{(\text{Mn})}=0.06\%$, $w_{(\text{C})}=0.04\%$ 。转炉容量100 t,渣量11 t,终渣成分如表3所示。

表2 铁水初始成分(质量分数) %

C	Si	Mn	P	S	Cu
4.075	0.484	0.356	0.123	0.024	0.045

表3 转炉终渣成分(质量分数) %

CaO	MgO	SiO ₂	TFe	FeO	P ₂ O ₅	MnO
46.01	8.35	10.36	20.48	17.11	2.30	4.12

1.2.2 实际热力学状态图

图2为在实际条件下氧化镍还原的热力学状态图。由图2可知,在铁水条件下, $T=1\ 573\ \text{K}$ 时,Si和C的还原能力相对较强,而Mn的还原能力比C和Si要弱。从热力学的角度来讲,铁水中固有的C、Si、Mn均能够还原NiO生成Ni而进入铁水。由图3可知,钢水条件下,碳和铁还原氧化镍的 $\Delta G<0$ 。说明在铁水阶段还原进入铁水的镍在转炉中不会被氧化成NiO。从图中还可以看出,当温度 $T>1\ 900\ \text{K}$ 时,C优先Fe还原NiO。当温度 $T<1\ 900\ \text{K}$ 时,Fe优先C还原NiO。由于假设镍的回收率为99%,计

收稿日期:2010-01-15

作者简介:邱国兴,男,1985年生,2008年毕业于东北大学冶金工程专业。现为莱钢型钢炼铁厂助理工程师,从事炼铁工艺技术工作。

算的结果表明:镍的回收率为99%时,从热力学的角度讲反应还是可以继续进行的。

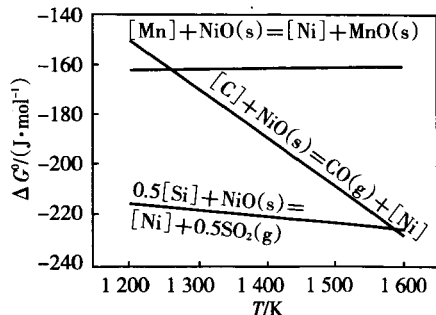


图2 铁水条件NiO还原热力学状态图

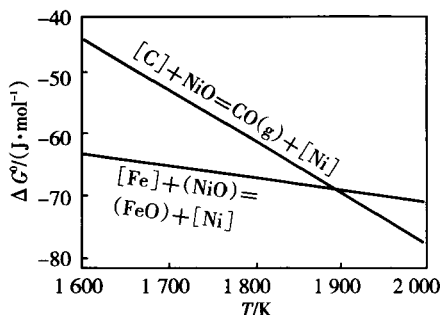


图3 钢水条件下NiO还原热力学状态图

2 氧化镍还原反应的分配常数

2.1 碳—氧化镍反应的分配常数及影响因素

对于反应 $[C] + (NiO) = CO(g) + [Ni]$,

$$K^\ominus = \frac{a_{[Ni]} \times p_{CO}}{a_{[C]} \times a_{(NiO)}} = \frac{f_{Ni} w_{[Ni]} p_{CO}}{f_{NiO} w_{(NiO)} f_C w_{[C]}}$$

其中 f_i 为组分 i 遵守Henry定律标准态活度系数。由此可得出Ni在金属熔体和熔渣间的分配常数 L_{Ni} :

$$L_{Ni} = \frac{w_{[Ni]}}{w_{(NiO)}} = K^\ominus \frac{f_{NiO} f_C w_{[C]}}{f_{Ni} p_{CO}}$$

由 L_{Ni} 可以得出影响分配常数的因数:

1) 温度, 反应是强吸热反应, 提高温度有利于反应向正方向进行, 有利于氧化镍的直接合金化。

2) f_{NiO} 与熔渣组成有关, 增加 f_{NiO} 有利于提高 L_{Ni} 。 f_{Ni} 与钢水中的元素有关, 有些元素可以降低 f_{Ni} , 如P、S。这些元素的存在均会提高 L_{Ni} 。

3) C的活度, 提高 $a_{[C]}$, 可以提高 L_{Ni} 。铁水中的硅可以提高 f_C , 而锰可以降低 f_C 。

4) p_{CO} 的降低能提高 L_{Ni} 。

2.2 铁—氧化镍反应的分配常数及影响因素

对于反应 $[Fe] + (NiO) = (FeO) + [Ni]$,

$$L_{Ni} = \frac{w_{[Ni]}}{w_{(NiO)}} = K^\ominus \frac{f_{NiO}}{f_{Ni} a_{(FeO)}}$$

由此也可以得出影响分配常数的因数:

1) 温度, 反应为放热反应, 低温有利于反应向正方向进行。

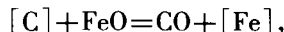
2) f_{NiO} 与熔渣组成有关, 增加 f_{NiO} 有利于提高 L_{Ni} 。 f_{Ni} 与钢水中的元素有关, 有些元素可以降低 f_{Ni} , 如P、S。这些元素的存在都会提高 L_{Ni} 。

3) FeO的活度, 降低氧化亚铁的活度可以提高 L_{Ni} 。因此可以通过控制炉渣中FeO的含量来提高 L_{Ni} , 从而促进氧化镍的直接合金化。

由以上分析可知, 高温有利于碳还原氧化镍, 低温有利于铁还原氧化镍。为了提高铁的收得率, 可以通过适当地提高温度来控制铁还原氧化镍反应的进行。

2.3 碳和铁竞争还原氧化镍

2.3.1 临界碳含量



$$\Delta G = \Delta G^\ominus + 19.147T \log \frac{a_{Fe} \times p_{CO}}{a_{[C]} \times a_{(FeO)}},$$

其中 $\alpha_{Fe}=1$, $p_{(CO)}=1$, $\alpha_{(FeO)}=0.4$ 。令

$$\Delta G = \Delta G^\ominus + 19.147T \log \frac{1}{0.4 a_{[C]}} = 0,$$

由此可以求得不同温度所对应的临界碳含量 $w_{[C]_k}$, 如图4所示。

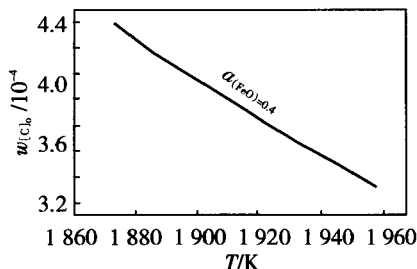
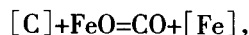


图4 临界碳含量 $w_{[C]_k}$ 与温度之间的关系

由图4可以知道, 临界碳含量 $w_{[C]_k}$ 随温度的升高而下降, 几乎是成直线关系。当钢水中的碳含量 $w_{[C]} > w_{[C]_k}$ 时, 碳便会优先铁还原氧化镍, 从而控制铁的氧化, 提高铁的收得率。因此在转炉操作过程中, 在冶炼操作允许的范围内可通过控制终点碳的含量在临界碳含量之上, 以达到用钢水中碳还原氧化镍的目的。在 $T=1960\text{ K}$ 时, 终点碳质量分数若控制在0.031%以上, 可保证碳优先于铁还原NiO。

2.3.2 临界 $w_{\Sigma FeO}$



$$\Delta G = \Delta G^\ominus + 19.147T \log \frac{a_{Fe} \times p_{CO}}{a_{[C]} \times a_{(FeO)}},$$

其中 $\alpha_{Fe}=1$, $p_{(CO)}=1$, 取 $\alpha_{[C]}=0.04$ 。令

$$\Delta G = \Delta G^\ominus + 19.147T \log \frac{1}{0.4 a_{[C]}} = 0,$$

可以求得不同温度下的 $a_{(FeO)_0}$ 。再根据正规溶液模型, 可求得不同温度所对应的临界 $w_{\Sigma FeO}$, 如图5所示。当炉渣的 $w_{\Sigma FeO} < w_{\Sigma FeO_0}$ 时, 碳会优先于铁还原

氧化镍。因此,在转炉终点碳含量固定的条件下,也可通过控制炉渣的氧化性来控制铁还原氧化镍。

从图5也可以看出,随着温度的提高, $w_{\Sigma\text{FeO}}$ 下降,当温度 $T=1\ 960\text{ K}$ 时, $w_{\Sigma\text{FeO}}=22.5\%$ 。此时若控制氧化亚铁的含量 $w_{\Sigma\text{FeO}} < 22.5\%$,氧化镍就不会被铁还原。

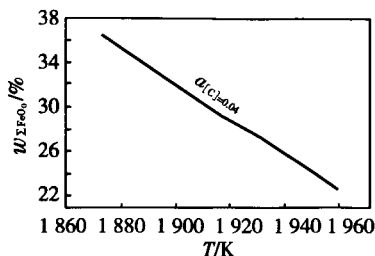


图5 临界 $w_{\Sigma\text{FeO}}$ 与温度的关系

3 结论

3.1 热力学计算表明:铁水中固有的C、Si、Mn、Fe等都可作还原NiO的还原剂元素。在铁水条件下, $T=1\ 573\text{ K}$ 时还原能力最强的是Si,其次是C和Mn。在铁水阶段还原出来的镍进入铁水后在转炉中也不会被氧化,所以在铁水阶段进行氧化镍的直接合金化是完全可行的。

3.2 热力学计算表明:在转炉中进行氧化镍的直接合金化是完全可行的,在转炉出钢温度 $T=1\ 960\text{ K}$, $w_{[\text{C}]}=0.04\%$ 条件下,C的还原能力比Fe强,镍的回收率可达到99.9%。

3.3 转炉出钢温度 $T=1\ 960\text{ K}$, $w_{\Sigma\text{FeO}}=26.4\%$ 条件下,在冶炼操作允许的范围内,终点碳含量若控制在0.031%以上,可保证碳优先于铁还原NiO;若在转炉终点温度 $T=1\ 960\text{ K}$, $w_{[\text{C}]}=0.04\%$ 条件下控制 $w_{\Sigma\text{FeO}} < 22.5\%$,也可保证碳优先于铁还原NiO。

参考文献:

- [1] 曲英.炼钢学原理[M].北京:冶金工业出版社,1994:200.
- [2] 莫叔迟,廖泽明,刘英杰,等.铬矿粉团块(粉)用于炼钢合金化[J].钢铁,1990,25(5):18-27.
- [3] 候树庭,徐匡迪,张怀,等.15 t铁浴熔融还原试验[J].钢铁,1995,30(8):16-21.
- [4] 武文华,陈伟庆,周荣章,等.喷吹镍精矿直接合金化工业性试验[J].钢铁钒钛,1991,12(1):7-10.
- [5] 诸国雄.用钒渣直接合金化炼出新钢种06Vt[J].钢铁,1990,25(40):28-31.
- [6] 李正邦,郭培民,林功文,等.资源开发工程-氧化物矿冶炼合金钢技术[J].中国钨业,2001,16(5-6):45-51.
- [7] 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,1993:442-506.

Thermodynamics Analysis on Direct Alloying of Nickel Oxide in Converter Steelmaking Process

QIU Guo-xing, WANG Xue-en, GUO Xin-chao

(Laiwu Iron and Steel Co., Ltd., Laiwu 271104, China)

Abstract: Based on the condition of one local steelmaking plant, this article conducted thermodynamics analysis for the possibility of making weathering steels by direct alloying with nickel oxide in the converter. The results showed that[C], [Si], [Mn] and [Fe] can reduce NiO and making weathering steels by direct alloying with nickel oxide both in the hot metal and the converter are possible. At the end point of the converter($T=1\ 960\text{ K}$, $w_{\Sigma\text{FeO}}=26.4\%$), if the content of [C] is controlled above 0.031%, [C] can reduce NiO prior to [Fe]; On the condition of $T=1\ 960\text{ K}$, $w_{[\text{C}]}=0.04\%$ and the content of the FeO in the slag was controlled below 22.5%, [C] can reduce NiO prior to [Fe] too.

Key words: converter steelmaking; direct alloying; nickel oxide; thermodynamics analysis

(上接第41页)

- [5] 钟晓丹,王楠,邹宗树,等.LF双孔底吹优化布置的水模型研究[J].材料与冶金学报,2006,5(2):101-104.
- [6] Patankar S V, Spalding D B. A calculation procedure for heat, mass and momentum transfer in three-dimensional parabolic

flows[J]. International Journal of Heat and Mass Transfer, 1972, 15(10):1 787-1 806.

- [7] Kishan P A, Dash S K. Mixing time in RH ladle with upleg size and immersion depth: A new correlation[J]. ISIJ International, 2007, 47(10):1 549-1 551.

Two-phase Numerical Simulation on Flow Field and Mixing Process in Ladle with Bottom Blowing Method

WANG Qing

(The No.3 Steelmaking Plant of Jinan Iron and Steel Co., Ltd., Jinan 250101, China)

Abstract: On the base of the Eulerian-Eulerian model, a mathematical model about the fluid flow and mixing in ladle was developed to investigate the effect of gas flow rate on the flow field and mixing time on the condition of central and eccentric bottom blowing. The numerical results show that flow around the bottom of ladle is very slow. With the increasing gas flow rate, the mixing time decreases, the velocity of molten steel at the free surface increases and the slag entrapment happens. In order to decrease mixing time and increase the production efficiency, the eccentric bottom blowing is more effective.

Key words: ladle; numerical simulation; mixing time; gas flow rate; flow field