

DOI:10.13228/j.boyuan.issn0449-749x.20230145

转炉熔渣气化脱磷循环炼钢技术开发及应用

李晨晓¹, 薛月凯¹, 王书桓¹, 赵定国¹, 张明博², 刘善喜³

(1. 华北理工大学冶金与能源学院, 河北 唐山 063210; 2. 河钢股份有限公司承德分公司, 河北 承德 067002;
3. 河钢股份有限公司唐山分公司, 河北 唐山 063000)

摘 要: 转炉熔渣脱磷潜能巨大,在溅渣护炉阶段进行气化脱磷后可用于下一炉次,实现钢液低温脱磷,既可以避免磷元素的富集,又保证熔渣高效便捷利用。为此在唐山钢铁集团有限责任公司、承德钢铁集团有限责任公司和首钢京唐钢铁联合有限责任公司(以下分别简称为唐钢、承钢和首钢京唐)开展了转炉熔渣气化脱磷循环炼钢试验研究,工业试验分别在单渣、半钢和双联转炉工艺上开展。结果表明,唐钢单渣冶炼转炉的终点熔渣气化脱磷率最高,约为 40.37%;承钢半钢冶炼炼钢转炉次之,为 35.07%;首钢京唐脱磷炉熔渣气化脱磷率最低,为 29.26%。反应温度对气化脱磷率的影响最大,熔渣传质速率往往限制气化脱除效果;气化脱磷渣循环炼钢炉次运行高效平稳,终点钢水磷质量分数相对比较稳定,平均为 0.024%、0.026%、0.028%,分别满足冶炼钢种终点成分要求;与常规冶炼炉次相比较,试验炉次的吨钢石灰和钢铁料消耗均有不同比例降低,唐钢、承钢、首钢京唐试验炉次吨钢石灰消耗均值分别减少 4.54、4.31、1.21 kg,吨钢钢铁料消耗均值分别减少 4.43、3.24、2.15 kg,可见,气化脱磷熔渣循环利用会降低转炉工序造渣剂和钢铁料消耗,产生经济效益和节能减排效果。可产生经济效益和节能减排效果;对比分析转炉终渣和反应后的气化脱磷渣物相可知,高温下熔渣中 P₂O₅ 被气化还原为 P₂ 气体,一部分 P₂ 与铁单质反应结合形成 Fe₃P 相,另一部分 P₂ 则以气体形式从炉渣中脱除。

关键词: 转炉炼钢; 炉渣; 溅渣; 气化脱磷; 循环利用

文献标志码: A **文章编号:** 0449-749X(2023)07-0064-08

Development and application of converter slag gasification
phosphorization cycle steelmaking technology

LI Chenxiao¹, XUE Yuekai¹, WANG Shuhuan¹, ZHAO Dingguo¹,
ZHANG Mingbo², LIU Shanxi³

(1. Metallurgy and Energy College, North China University of Science and Technology, Tangshan 063210, Hebei, China; 2. Chengde Branch, HBIS Company Limited, Chengde 067002, Hebei, China;
3. Tangshan Branch, HBIS Company Limited, Tangshan 063000, Hebei, China)

Abstract: The dephosphorization potential of converter slag is huge. After gasification dephosphorization in the slag splashing protection stage, it can be used for the next furnace to achieve low-temperature dephosphorization of molten steel, which can not only avoid the enrichment of P elements, but also ensure efficient and convenient utilization of the slag. The test research of converter slag gasification dephosphorization cycle steelmaking were carried out in Tangshan Iron and Steel, Chenggang and Shougang Jingtang. Industrial trials were conducted on single slag, semi steel, and duplex converter processes. The results show that the highest gasification dephosphorization rate of the end point slag of the single slag smelting converter at Tangshan Iron and Steel Group Co., Ltd. is about 40.37%, followed by the semi steel smelting converter at Chengde Iron and Steel Group Co., Ltd., which is 35.07%, and the lowest gasification dephosphorization rate of the slag of the Jingtang dephosphorization furnace at Shougang Iron and Steel Group Co., Ltd. is 29.26%. The reaction temperature has the greatest impact on the gasification dephosphorization rate, and the slag mass transfer rate often limits the gasification dephosphorization effect. The gasification dephosphorization slag cycle steelmaking furnace runs efficiently and stably, and the P mass percent in the end point molten steel is relatively stable, with an average of 0.024%, 0.026%, and 0.028%, which meet the end point composition requirements of smelting steel types. Compared with conventional smelting furnaces, the consumption of lime

and iron and steel materials per ton of steel in the test furnaces has been reduced in different proportions, The average consumption of lime per ton of steel in Tangshan Iron and Steel Co. ,Ltd. ,Chenggang Iron and Steel Co. ,Ltd. , and Shougang Jingtang Iron and Steel Co. ,Ltd. test furnaces decreased by 4. 54 kg,4. 31 kg, and 1. 21 kg, respectively, and the average consumption of iron and steel materials per ton of steel decreased by 4. 43 kg,3. 24 kg, and 2. 15 kg, which can produce economic benefits and energy saving and emission reduction effects. By comparing and analyzing the phase of final converter slag and gasification dephosphorization slag after reaction, it can be seen that P_2O_5 in the slag is gasified and reduced to P_2 gas under high temperature conditions, a part of P_2 reacts with Fe elemental substance to form Fe_xP phase, and the other part of P_2 is removed from the slag in the form of gas.

Key words: converter steelmaking; slag; slag splashing; gasification dephosphorization; recycle utilization

2022 年,中国粗钢产量达 10. 13 亿 t, 占全球 55. 3%; 转炉渣作为炼钢工艺的副产品,其排放量约为 1 亿 t。但因转炉渣含有较多自由氧化钙限制了其资源化利用效果^[1-4],且在中国炉外处理利用成本高、工序多,致使其利用率低于 30%,大部分炉渣只能闲置堆存,对其周边水体、土壤及大气等造成大量污染^[5-7]。基于以上原因,如何实现钢渣在企业内部循环利用成为重要的研究方向^[8-10]。

转炉冶炼终点形成的渣系脱磷潜能巨大,用于下一炉次可实现钢液低温脱磷^[11-13],且热熔渣中铁及其潜热得到再次利用,还可以有效降低冶金固废的排放^[14-16]。但钢渣中 P_2O_5 质量分数为 3%~6%,不经任何处理返回炉内循环利用会产生磷富集,直接对冶炼终点钢液质量产生影响。目前,国内外学者对钢渣除磷问题进行了不同方向的研究。王艺慈等^[17-18]将钢渣与焦粉混合,进行了钢渣的气化脱磷基础试验,探明了钢渣气化脱磷反应的热力学条件,为实现转炉渣在钢铁企业内部的循环利用提供了理论依据;张伟等^[19]基于微型烧结试验,分析了碱度、温度、配碳量等因素对高磷钢渣气化脱磷率的影响规律;艾立群等^[20-22]研究了微波加热对转炉钢渣的碳热还原行为,发现在低温条件下钢渣的还原脱磷率最高可达到 91. 5%。包燕平等^[23]利用选择性浸出工艺研究了高磷转炉渣中磷元素在不同酸中的浸出规律,李光强等^[24]在感应炉对转炉渣进行了碳热还原的试验研究,可去除炉渣 95. 5% 的磷,其中大部分磷进入铁碳合金,约 1/3 磷被气化脱除。目前人们对钢渣脱磷的还原过程及反应热力学条件等基础研究较多,但关于炉渣脱磷后在炉内循环利用的实际冶炼效果研究较少。

针对熔渣脱磷问题,作者及所在的王书桓团队创新性提出在转炉出钢后的高温炉体内,借助溅渣护炉形成的气-液-固间良好化学反应动力学条件,利用脱磷剂对熔渣气化脱磷,实现高温熔渣炉内循环利用^[25-26]。前期已在实验室开展大量试验研究,

证实了该技术的可行性和先进性,深入研究了高温热熔渣气化脱磷反应的热力学与动力学规律,针对不同转炉冶炼特点,确定了最佳的气化脱磷反应参数^[27-28]。在前期研究基础上,围绕转炉渣气化脱磷核心技术,本文在唐山钢铁集团有限责任公司、承德钢铁集团有限责任公司和首钢京唐钢铁联合有限责任公司(以下简称为唐钢、承钢和首钢京唐)开展了转炉熔渣气化脱磷循环炼钢工业试验研究,重点研究了不同工艺下的熔渣气化脱磷率、熔渣脱磷后的循环利用冶炼效果等,实现了转炉熔渣气化脱磷循环炼钢技术的开发及应用,为钢铁企业实现绿色低碳目标提供新的工艺途径。

1 研究方法和条件

1. 1 转炉熔渣气化脱磷循环炼钢技术思路

转炉熔渣气化脱磷循环炼钢技术以熔渣气化脱磷为核心,以熔渣循环高效资源化为目的,在转炉溅渣护炉阶段通过高位料仓加入碳质脱磷剂,随后利用氧枪高压 N_2 的吹溅搅动熔渣,提供良好的热力学和动力学条件实现气化脱磷,恢复熔渣脱磷能力,从而可以将气化脱磷后的熔渣留至后续炉次循环利用,脱磷后的熔渣在后续炉次前期冶炼阶段,可作为成熟渣料实现低温脱磷操作,减少石灰、白云石等熔剂的消耗。

一般 1 组工业试验循环 3~8 炉,根据现场冶炼情况、废钢加入量及炉渣流动性而定,1 组试验的最后 1 炉吹炼终点结束出钢后,将炉渣全部倒掉,不加焦粉不进行气化脱磷,至此 1 组试验即结束。计算气化脱磷率最直接的方法就是比较反应前后炉渣的磷质量分数,但取样检测发现,由于取样不均导致脱磷前后炉渣磷质量分数存在较大波动,即便求平均值也无法较好计算气化脱磷率。为此提出了多炉磷衡算法,其计算原理是基于磷质量守恒定律。已知 1 组试验包括 n 个炉次,最后 1 炉不进行气化脱磷试验,炉渣直接倒掉。统计每个炉次的入磷量(铁水

和物料)和出磷量(钢水和炉渣),入磷量减去出磷量即为气化脱磷量,试验炉次总的气化脱磷量除以($n-1$)即为该组试验的平均气化脱磷率。

1.2 工业试验条件及方法

转炉熔渣气化脱磷循环炼钢技术先后在唐钢、承钢及首钢京唐开展工业试验研究。唐钢转炉冶炼工艺为单渣法;承钢转炉冶炼工艺为半钢法,铁水先经过提钒处理后进入另一个转炉完成脱磷等操作;首钢京唐采用双联法炼钢,一个转炉脱磷,一个转炉脱碳。3 个钢铁公司转炉冶炼工艺存在较大差别且均具有代表性,因此试验过程通过不断优化氧枪氮气流量及枪位、脱磷剂用量及加入时机、底吹气体流量等参数,在溅渣护炉期间高效脱磷,实现熔渣气化

脱磷技术在工业中的应用。

1.2.1 唐钢

唐钢工业试验在 60 t 复吹转炉进行,试验期间冶炼钢种为 HRB400 带肋钢筋,入炉铁水、废钢及加入情况见表 1,冶炼过程加料情况见表 2,冶炼过程参数控制见表 3,冶炼终点钢水碳、磷、硫质量分数分别为 0.03%~0.12%、0.007%~0.034%、0.028%~0.041%。溅渣护炉期间加入焦粉作为气化脱磷剂,试验优化后焦粉加入量以 1.1 倍碳当量较佳,其中还原所留炉渣中全部(P_2O_5)和(FeO)所需焦粉量为 1 倍碳当量。前期通过大量工业试验对焦粉加入量、底吹氮气流量等参数进行了优化。

表 1 铁水及废钢参数
Table 1 Hot metal and scrap parameters

铁水成分(质量分数)/%					铁水温度/℃	加入量/t	废钢量/t
C	Si	Mn	P	S			
4.08~4.62	0.34~0.78	0.15~0.37	0.11~0.13	0.023~0.040	1 250~1 385	61~68	7~18

表 2 造渣料消耗参数
Table 2 Consumption parameters of slagging materials

石灰/t	轻烧白云石/t	铁皮球/t	除尘球/t
2.2~3.2	1.05~2.20	0~1.5	0~2.5

表 3 冶炼过程参数
Table 3 Smelting process parameters

冶炼枪位/m	氧耗/ m^3	冶炼周期/h	吹氧耗时/min	溅渣耗时/min
1.5~2.1	3 300~3 800	0.5~0.6	14~16	1.5~3.0

1.2.2 承钢

承钢炼钢车间采用半钢冶炼工艺,有 3 座转炉,其中 1 座转炉提钒,另外 2 座转炉炼钢。承钢熔渣气化脱磷循环炼钢工业试验在长材部 3 号 100 t 炼钢转炉上进行,经提钒转炉处理后的半钢成分见表 4,加料情况见表 5,冶炼过程参数控制见表 6,冶炼终点钢水碳、磷、硫质量分数分别为 0.04%~0.11%、

0.017%~0.032%、0.022%~0.045%。以承钢自产焦末为还原剂,出钢后倒出部分炉渣,将还原剂由高位料仓在溅渣护炉操作之前一次性全部加入,然后降枪吹氮进行溅渣护炉操作。针对其渣系成分单一、FeO 质量分数高及磷元素质量分数高的特性,通过采用 200 kg/炉次的脱磷剂加入量、10 000 m^3 /h 脱磷氮气流量及调整脱磷剂加入时机等工艺。

表 4 半钢成分(质量分数)
Table 4 Mass percent of semi-steel

C	Si	Mn	P	S	V	Ti
3.51~4.01	—	—	0.17~0.20	0.025~0.06	<0.04	—

表 5 半钢转炉加料量
Table 5 Average addition amount of semi-steel converter t

半钢	废钢	石灰	白云石	镁灰
102.96	8.79	2.63	1.38	1.41

表 6 半钢转炉冶炼过程参数

Table 6 Smelting process parameters of semi-steel converter

是否留渣	冶炼枪位/m	冶炼周期/h	吹氧耗时/min	溅渣耗时/min	氧压/MPa
是	0.9~2.4	0.5~0.6	11~13	2~4	0.7~0.9

1.2.3 首钢京唐

首钢京唐炼钢作业区有 2 个 300 t 的脱磷转炉和 2 个 300 t 的脱碳转炉,转炉冶炼采用双联工艺,脱碳炉终渣可以返回到脱磷炉再次利用,但脱磷转炉终渣 P₂O₅ 质量分数偏高,无法循环利用,目前只能进行磁选,然后再用来铺路、制水泥等,导致脱磷渣利用率偏低。为此熔渣气化脱磷循环利用试验

在脱磷转炉进行,脱磷转炉冶炼温度相对较低,不同于常规转炉;且渣中 FeO 质量分数高,前期通过优化试验,对溅渣脱磷氮气流量调整,确定脱磷剂加入量约为 800 kg/炉,溅渣时间控制在 3~4 min。入炉铁水加入情况见表 7。加料情况见表 8,冶炼过程参数控制见表 9,脱磷炉冶炼铁水成分见表 10。

表 7 脱磷炉铁水加入情况

Table 7 Molten iron addition of dephosphorization furnace

铁水成分(质量分数)/%					铁水温度/℃	加入量/t
C	Si	Mn	P	S		
4.23~4.80	0.18~0.59	0.10~0.13	0.056~0.068	0.000 1~0.001 9	1 322~1 416	275~295

表 8 脱磷炉加料情况

Table 8 Addition amount of dephosphorization furnace

石灰/t	轻烧白云石/t	冷固球团/t	炉渣改质剂/t	升温硅铁/t
3.46~4.39	0.71~1.23	2.00~5.48	0.19~0.32	0.32~1.46

表 9 脱磷炉冶炼过程参数

Table 9 Smelting process parameters of dephosphorization furnace

是否留渣	溅渣时间/min	冶炼周期/min	吹氧耗时/min	顶吹氮气/m ³	氧气/m ³
是	2~4	26.13~34.32	8.43~13.72	800~1 522	3 833~4 366

表 10 脱磷转炉终点钢水成分(质量分数)

Table 10 End point molten steel mass percent of dephosphorization converter

C	Si	Mn	P	S	%
2.91~3.48	0.019~0.027	0.006~0.027	0.018~0.047	0.005~0.009	

2 试验结果分析

2.1 不同冶炼工艺对熔渣气化脱磷率影响

基于前期基础试验和优化工业试验可知,熔渣的气化脱磷率与温度、脱磷剂加入量、底吹流量、熔渣物化特性等因素相关^[29-31]。唐钢、承钢和首钢京唐的冶炼工艺存在较大差别但均有很强的代表性。为保证较好的气化脱磷效果,经过前期大量优化工业试验后,3 家企业的试验均在较佳的工艺参数下进行,但因现场工况会略有调整。图 1 所示为不同冶炼工艺下的熔渣气化脱磷率。

从图 1 中可以看出,唐钢转炉熔渣的气化脱磷

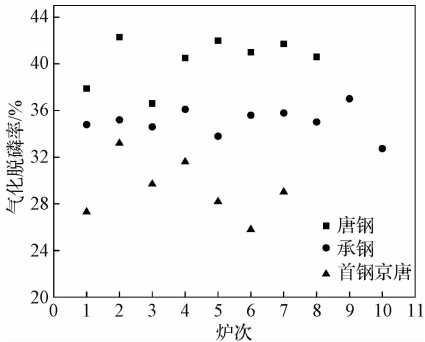


图 1 不同冶炼工艺的熔渣气化脱磷率

Fig. 1 Gasification dephosphorization rate of slag in different smelting processes

率为 36%~42%，均值为 40.37%；承钢炼钢转炉的熔渣气化脱磷率为 32%~37%，均值为 35.07%；首钢京唐脱磷炉终点熔渣的气化脱磷率为 25%~33%，均值为 29.26%。三者对比可明显发现唐钢单渣冶炼工艺的终点熔渣气化脱磷率最高，承钢半钢冶炼炼钢转炉次之，首钢京唐脱磷炉熔渣气化脱磷率最低。这是因为唐钢为传统单渣冶炼，出钢后炉内所留熔渣温度较高，熔渣流动性较好。基于理论分析和基础研究结论可知，热力学条件中反应温度对气化脱磷率的影响最大，气化脱磷反应为吸热反应，高温利于反应的发生；且熔渣传质速率往往限制气化脱除效果。唐钢转炉熔渣温度较高且流动性好、利于传质，致使熔渣其气化脱磷效果较好。而承钢为半钢炼钢，半钢在冶炼中具有硅、锰等元素氧化物少、成渣困难、吹炼过程热量少的特点，终渣熔点相对较高，需加入调渣剂，影响气化脱磷过程中的传质效果，使得磷气化脱除反应速率和效果有所降低。首钢京唐为转炉双联工艺，试验所在的脱磷炉冶炼终点炉渣存在温度低、磷高等特性，这些反应条件均不利于气化脱磷反应的发生，导致脱磷炉的熔渣气化脱磷率相对较低。

另外，前期开展了钢渣气化脱磷的基础试验^[27-28]，研究了反应温度、炉渣成分等参数对气化脱磷率的影响，试验条件下气化脱磷率可达 65%以上。基础试验中熔渣气化脱磷率均高于以上工业试验炉次，这是因为基础试验提前将熔渣和碳质还原剂混合均匀且反应时间较长。而在工业试验过程中，焦炭等还原剂只能从顶部加入依靠氮气流搅拌，熔渣和焦炭混匀接触不充分，且反应时间只有溅渣的 3~4 min，因此熔渣的气化脱磷率不太高。如果进一步延长溅渣护炉时间，熔渣脱磷效率可进一步提升，但单纯依靠延长溅渣护炉时间无法达到实验室内的脱磷水平，且溅渣护炉时间的延长意味着冶炼周期增加，不利于生产调度组织工作。因此，后期将继续研究如何在溅渣护炉有限的时间内最大限度提高熔渣气化脱磷效率（底吹、脱磷剂优化等）。

2.2 气化脱磷渣循环利用对后续炉次钢水磷质量分数影响

在溅渣护炉阶段加入脱磷剂，利用喷吹高压氮气形成的良好的热力学和动力学条件，熔渣中的 P_2O_5 可以被碳质熔剂还原为 P_2 蒸气去除，此时熔渣磷容量增加，重新具备脱磷能力。还原反应后的熔渣即为气化脱磷渣，将气化脱磷渣留在炉内循环利用到下一炉次，可直接参与后续炉次的前期低温

脱磷过程。但气化脱磷熔渣毕竟为含磷炉渣，可能会涉及到回磷和脱磷效果等问题。因此，为保证循环利用的脱磷效果，需对试验循环炉次钢水磷质量分数进行比较分析，研究气化脱磷渣循环利用对后续炉次钢水磷质量分数影响，唐钢、承钢、首钢京唐的转炉气化脱磷渣循环炼钢炉次终点钢水成分变化如图 2 所示。

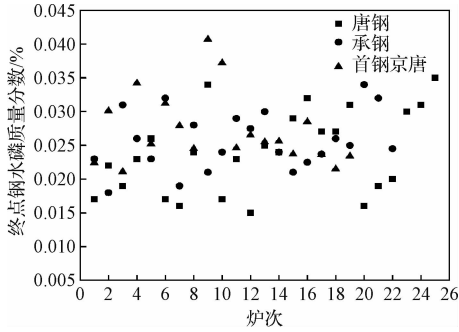


图 2 气化脱磷渣循环利用对钢水磷质量分数影响
Fig. 2 Effect of gasification dephosphorization slag recycling on phosphorus content in molten steel

由图 2 可知，唐钢、承钢、首钢京唐试验炉次终点钢水中磷质量分数相对比较稳定，主要分布在 0.015%~0.035%、0.018%~0.034%、0.021%~0.041%之间，平均为 0.024%、0.026%、0.028%，分别满足试验炉次冶炼钢种对终点钢水成分的要求。由此可见，气化脱磷渣循环利用在唐钢单渣冶炼转炉、承钢半钢转炉、首钢京唐脱磷炉均可以高效平稳实施。熔渣气化脱磷后其磷容量增加，脱磷能力得到恢复，留在炉内可直接参与下一炉次前期脱磷，并且气化脱磷熔渣属于“热渣”和“熟渣”，熔渣富含物理热温度较高，且已形成适合磷赋存的微区物相，无需经历熔化和渣化反应等过程，因此气化脱磷渣前期的脱磷效果好于新加入的石灰、白云石等造渣剂，可充分利用前期低温条件快速脱磷。但气化脱磷渣毕竟为含磷渣，循环利用时其脱磷能力有限，因此必须在后续利用时配加石灰、白云石等熔剂才能达到良好的脱磷效果。

2.3 气化脱磷熔渣循环利用对吨钢石灰消耗的影响

转炉熔渣主要成分为 CaO 、 SiO_2 、 FeO 、 MgO 等组元，其中 CaO 作为固磷相质量分数一般高于 30%，若可以重复利用则必然会减少后续炉次造渣料消耗，但炉渣中富集的 P_2O_5 限制其循环利用。在溅渣护炉阶段加入碳质脱磷剂可将熔渣中部分 P_2O_5 气化脱除，反应后的气化脱磷熔渣可留在炉内

参与后续炉次脱磷,这样下一炉次便可适当减少石灰的加入量,但为保证最终脱磷效果,不同冶炼工艺均需进行工业试验确定合适的石灰加入量。气化脱磷熔渣循环利用对吨钢石灰消耗的影响如图 3 所示。

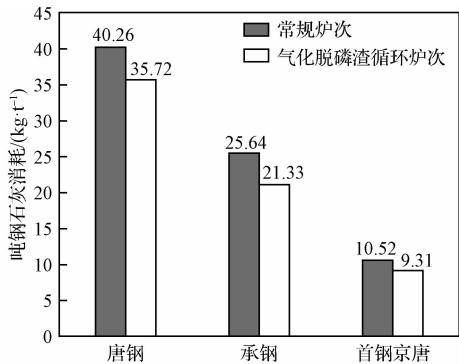


图 3 气化脱磷渣循环利用对石灰消耗影响
Fig. 3 Effect of gasification dephosphorization slag recycling on lime consumption

由图 3 可知,与常规冶炼炉次相比较,唐钢、承钢、首钢京唐试验炉次的吨钢石灰消耗均值分别减少 4.54、4.31、1.21 kg,可见对于不同转炉冶炼工艺,气化脱磷熔渣循环利用均可减少后续炉次的石灰用量,吨钢石灰消耗量的减少必然会进而减少炉渣排放量,在产生利润的同时降低转炉工序能耗。

2.4 气化脱磷熔渣循环利用对吨钢钢铁料消耗的影响

钢铁料消耗是炼钢厂重要的经济技术指标,一般占生产成本的 80% 左右,是影响炼钢成本的重要因素,同样也是衡量炼钢水平的关键指标之一。转炉工序影响钢铁料消耗的因素有很多,其中熔渣中铁的损失和倒渣带钢均会不同程度增加钢铁料消耗。熔渣中含有大量的金属铁和铁氧化物,溅渣护炉阶段加入碳质还原剂,在高温条件下可将熔渣中部分 FeO 还原为单质铁,留在炉内循环会减少不必要的铁损。3 种转炉冶炼工艺下,气化脱磷熔渣循环利用对吨钢钢铁料消耗的影响如图 4 所示。

由图 4 可知,与常规冶炼炉次相比较,唐钢、承钢、首钢京唐气化脱磷渣循环炉次的吨钢钢铁料消耗均值分别减少 4.43、3.24、2.15 kg,3 种冶炼工艺气化脱磷渣循环造成的钢铁料消耗数值有所不同,主要与熔渣中 FeO 质量分数和还原温度有关,反应温度越高,渣中被还原的铁越多,炉渣部分带来的铁损减少。由此可见气化脱磷熔渣循环利用可不同程

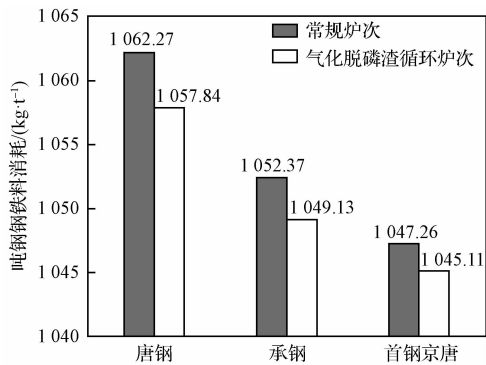


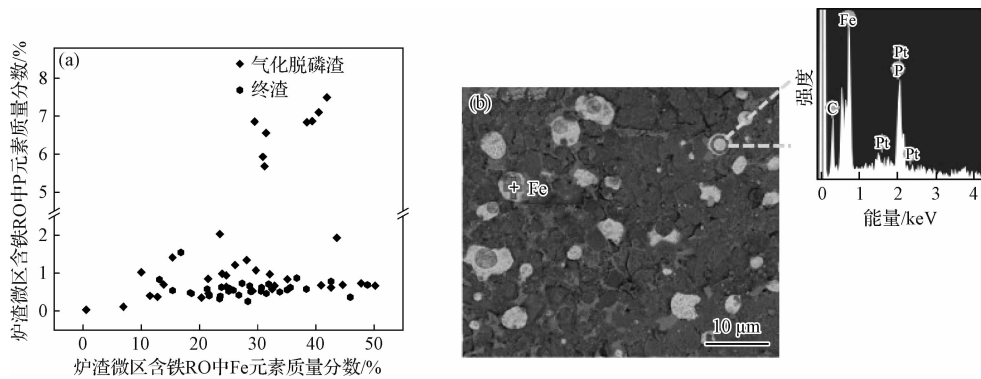
图 4 气化脱磷渣循环利用对钢铁料消耗影响
Fig. 4 Effect of gasification dephosphorization slag recycling on steel consumption

度地降低吨钢钢铁料消耗,提升了炼钢水平;另外钢铁料消耗的降低直接会降低吨钢成本,产生较大的经济效益。

2.5 熔渣气化脱磷过程磷迁移行为规律研究

基于理论分析和基础试验可知,在高温条件下炉渣中的 P_2O_5 和 FeO 均可以被碳还原,FeO 被还原生成单质铁, P_2O_5 被还原为 P_2 ,但高温下无法观察和监测气化脱磷过程,熔渣气化脱磷过程磷迁移行为规律尚不明确。为此,对转炉终渣和反应后的气化脱磷渣物相进行了对比分析。对唐钢和承钢的气化脱磷渣进行了电镜扫描和物相分析,发现炉渣微区含铁相较多的 RO 物相中均存在大量磷元素,且能谱打点分析磷质量分数较高;而在终渣微区含铁的铁的 RO 相中同样存在磷元素但质量分数不高。为进一步明确炉渣气化脱磷过程中磷元素的迁移行为,对比分析了终渣和对应气化脱磷渣 RO 物相中的铁、磷元素质量分数,如图 5 所示。

从图 5 对比分析结果可以看出,对比终渣微区含铁 RO 相中磷质量分数元素,气化脱磷渣中含铁 RO 相磷质量分数变高,其中磷元素质量分数均值是终渣中磷元素质量分数的 5 倍,且部分区域磷元素质量分数在 7% 左右。一方面说明加入进去的焦炭确实参与了 P_2O_5 的气化还原反应,将富磷区的 P_2O_5 还原为 P_2 气体逸出;另一方面说明有 P_2 进入到含铁 RO 中了。这意味着在熔渣气化脱磷的过程中,渣中 P_2O_5 的还原产物 P_2 一部分与铁单质反应结合形成 Fe_3P 、 FeP 等磷化铁化合物,赋存在含铁的物相中;另一部分还原产物 P_2 则通过气体形式从炉渣中脱除。由此可知,在熔渣气化脱磷过程中磷的迁移行为如图 6 所示。



(a) 炉渣微区含铁 RO 相中铁和磷元素分布关系；(b) 气化脱磷炉渣微区含铁 RO 相成分

图 5 炉渣微区含铁 RO 相中铁和磷质量分数对比

Fig. 5 Comparison of Fe and P mass percents in iron containing RO in slag microzone

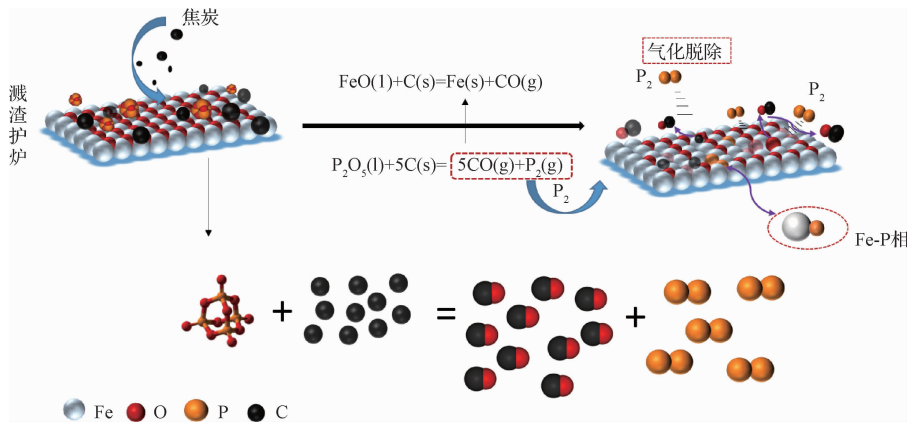


图 6 熔渣气化脱磷过程磷迁移行为

Fig. 6 Phosphorus migration in slag gasification dephosphorization process

3 结论

1)唐钢单渣冶炼转炉的终点熔渣气化脱磷率最高,均值为 40.37%;承钢半钢冶炼炼钢转炉次之,熔渣平均气化脱磷率为 35.07%;首钢京唐脱磷炉熔渣气化脱磷率最低,均值为 29.26%。熔渣温度和动力学条件对熔渣的气化脱磷效果影响较大。

2)唐钢、承钢、首钢京唐试验炉次运行高效平稳,终点钢水中磷质量分数相对比较稳定,平均为 0.024%、0.026%、0.028%,分别满足冶炼钢种终点成分要求。熔渣气化脱磷后其磷容量增加,留在炉内可直接参与下一炉次冶炼前期低温快速脱磷过程。

3)与常规冶炼炉次相比较,唐钢、承钢、首钢京唐试验炉次的吨钢石灰消耗均值分别减少 4.54、4.31、1.21 kg,吨钢钢铁料消耗均值分别减少 4.43、3.24、2.15 kg,可见气化脱磷熔渣循环利用会

降低转炉工序造渣剂和钢铁料消耗,产生提高经济效益和节能减排的效果。

4)对比终渣和气化脱磷渣微区含铁 RO 相中铁、磷质量分数可知,熔渣中 P₂O₅ 在高温下被气化还原反应为 P₂ 气体,一部分 P₂ 与铁单质反应结合形成 Fe_xP 相,另一部分 P₂ 则以气体形式从炉渣中脱除。

参考文献:

[1] 刘亚琴,林路,何赛,等. 含磷钢渣碳热还原脱磷及资源化利用的研究现状[J]. 钢铁研究学报,2022,34(10):1034. (LIU Y Q, LIN L, HE S, et al. Research status of dephosphorization and resource utilization of phosphorous steel slag by carbon thermal reduction gasification[J]. Journal of Iron and Steel Research,2022,34(10):1034.)

[2] 梁强,曾加庆,齐渊洪. 含磷炉渣处理技术的回顾与展望[J]. 钢铁,2015,50(1):69. (LIANG Q, ZENG J Q, QI Y H. Retrospect and prospect of the technology of phosphatic slag

treatment[J]. Iron and Steel,2015,50(1):69.)

[3] 周朝刚,杨会泽,艾立群,等. 转炉含磷钢渣循环利用技术的研究现状及展望[J]. 钢铁,2021,56(2):22. (ZHOU C G, YANG H Z, AI L Q, et al. Research status and prospect of recycling technology of converter slag containing phosphorus [J]. Iron and Steel,2021,56(2):22.)

[4] 杜传明,于耀辉,袁磊,等. 钢渣中磷分离及回收的研究现状和发展趋势[J]. 钢铁,2020,55(12):1. (DU C M, YU Y H, YUAN L, et al. Research status and development trend of phosphorus separation and recovery from steelmaking slag [J]. Iron and Steel,2020,55(12):1.)

[5] 郭家林,赵俊学,黄敏. 钢渣综合利用技术综述及建议[J]. 中国冶金,2009,19(2):35. (GUO J L, ZHAO J X, HUANG M. Research status and development trend of phosphorus separation and recovery from steelmaking slag[J]. China Metallurgy,2009,19(2):35.)

[6] 张俊,严定鑑,齐渊洪,等. 钢铁冶炼渣的处理利用难点分析[J]. 钢铁,2020,55(1):1. (ZHANG J, YAN D L, QI Y H, et al. Difficulty analysis on treatment and utilization of iron and steel smelting slag[J]. Iron and Steel,2020,55(1):1.)

[7] 刘胜涛,王凯,朱利. 首秦资源类固废综合利用回收实践[J]. 中国冶金,2018,28(11):73. (LIU S T, WANG K, ZHU L. Practice on comprehensive recycling of solid waste resources in shou-qin company[J]. China Metallurgy,2018,28(11):73.)

[8] 何赛,林路,刘亚琴,等. 熔融改质含磷钢渣碳热还原回收有价元素试验[J]. 钢铁,2022,57(6):167. (HE S, LIN L, LIU Y Q, et al. Recovery of valuable elements from molten modified phosphorous steel slag by carbothermic reduction[J]. Iron and Steel,2022,57(6):167.)

[9] 王德永,李勇,刘建,等. 钢渣中同时回收铁和磷的资源化利用新思路[J]. 中国冶金,2011,21(8):50. (WANG D Y, LI Y, LIU J, et al. A new design of Fe and P simultaneous recovery from steel slag[J]. China Metallurgy,2011,21(8):50.)

[10] 崔虹旭,陈庆武,申莹莹,等. 转炉钢渣磷富集与应用的技术研究[J]. 中国冶金,2010,20(3):35. (CUI H X, CHEN Q W, SHEN Y Y, et al. Technology research on phosphorus enrichment and application of converter steel slag[J]. China Metallurgy,2010,20(3):35.)

[11] 王新华,朱国森,李海波,等. 氧气转炉“留渣+双渣”炼钢工艺技术研究[J]. 中国冶金,2013,23(4):40. (WANG X H, ZHU G S, LI H B, et al. Investigation on "slag-remaining+double slag" BOF steelmaking technology[J]. China Metallurgy,2013,23(4):40.)

[12] 吕延春,王新华,秦登平,等. 转炉炼钢低碱度钢渣的高效脱磷与固磷[J]. 钢铁,2018,53(6):31. (LÜ Y C, WANG X H, QIN D P, et al. High efficiency dephosphorization under low basicity slag in converter steelmaking[J]. Iron and Steel,2018,53(6):31.)

[13] 郝华强,王书桓,张朝发,等. 转炉热态熔渣脱磷及循环利用生产实践[J]. 中国冶金,2018,28(6):56. (HAO H Q, WANG S H, ZHANG C F, et al. Dephosphorization and recycle utilization practice of molten slag in converter[J]. China Metallurgy,2018,28(6):56.)

[14] 丁宁,孟义春,李宁,等. 顶吹转炉中高磷铁水脱磷工艺研究[J]. 炼钢,2021,37(5):6. (DING N, MENG Y C, LI N, et al. Study on dephosphorization process with middle and high phosphorus hot metal in top-blowing converter[J]. Steelmaking,2021,37(5):6.)

[15] 刘延强,罗磊,马强,等. 脱碳渣热态返回脱磷炉再利用的研究[J]. 炼钢,2016,32(6):68. (LIU Y Q, LUO L, MA Q, et al. Research on dephosphorization converter utilizing hot returned steel slag of decarburization converter[J]. Steelmaking,2016,32(6):68.)

[16] 夏云进,郭鑫,马伟杰,等. 炉渣物相变化对“双渣+留渣”冶炼工艺脱磷的影响[J]. 钢铁研究学报,2018,30(6):434. (XIA Y J, GUO X, MA W J, et al. Effect of change of slag phase on dephosphorization of "Double Slag+Slag-remaining" steelmaking technology [J]. Journal of Iron and Steel Research,2018,30(6):434.)

[17] 王艺慈,李海洋,李双威,等. 转炉钢渣气化脱磷反应的热力学分析及试验[J]. 钢铁研究学报,2016,28(6):31. (WANG Y C, LI H Y, LI S W. Thermodynamic analysis and experiment on gasification dephosphorization reaction of converter slag [J]. Journal of Iron and Steel Research,2016,28(6):31.)

[18] 吕岩,张猛,艾立群,等. 微波处理碳热还原转炉钢渣的脱磷实验研究[J]. 炼钢,2010,26(4):70. (LÜ Y, ZHANG M, AI L Q, et al. Experimental research on dephosphorization of converter slag by microwave heating and carbon thermal reduction[J]. Steelmaking,2010,26(4):70.)

[19] 张伟,刘卫星,李杰,等. 高磷钢渣气化脱磷影响因素的实验[J]. 钢铁,2015,50(1):11. (ZHANG W, LIU W X, LI J, et al. Main factors of gasification dephosphorization of high phosphorus steel slag[J]. Iron and Steel,2015,50(1):11.)

[20] 艾立群,张彦龙,朱玮姮. 微波碳热还原转炉钢渣脱磷研究[J]. 钢铁钒钛,2015,36(6):63. (AI L Q, ZHANG Y L, ZHU W H. Research on carbothermic reduction for dephosphorization from converter slag by microwave heating[J]. Iron Steel Vanadium Titanium,2015,36(6):63.)

[21] 张彦龙,艾立群,张小妹,等. 微波处理转炉钢渣回收铁的试验研究[J]. 矿冶工程,2015,35(4):80. (ZHANG Y L, AI L Q, ZHANG X M, et al. Recovering iron from converter steel slag by microwave processing[J]. Mining and Metallurgical Engineering,2015,35(4):80.)

[22] 贾俊荣,艾立群. 微波加热场中钢渣的还原脱磷行为[J]. 钢铁,2012,47(8):70. (JIA J R, AI L Q. Reduction dephosphorization behavior of steelmaking slag in microwave heating field[J]. Iron and Steel,2012,47(8):70.)

[23] 王仲亮,包燕平,王达志,等. 高磷转炉渣中磷元素在不同酸中的浸出规律[J]. 钢铁,2021,56(4):103. (WANG Z L, BAO Y P, WANG D Z, et al. Leaching rule of phosphorus element in high phosphorus converter slag with different acids [J]. Iron and Steel,2021,56(4):103.) (下转第 143 页)

gy,2022,32(10):1.)

[24] 侯雨阳,成国光. Nb 对双稳定铁素体不锈钢晶粒的钉扎作用[J]. 连铸,2018,43(3):55. (HOU Y Y,CHENG G G. Pinning effect of Nb on grain of bistable ferritic stainless steel[J]. Continuous Casting,2018,43(3):55.)

[25] LOU H N,WANG C,WANG B X,et al. Evolution of inclusions and associated microstructure in Ti-Mg oxide metallurgy steel[J]. ISIJ International,2018,59(2):312.

[26] ZHANG J,FENG P H,PAN Y C,et al. Effects of heat treatment on the microstructure and mechanical properties of low-carbon steel with magnesium-based inclusions[J]. Metallurgical and Materials Transactions A,2016,42(8):2207.

[27] SONG M M,SONG B,HU C L,et al. Formation of acicular ferrite in Mg treated Ti-bearing C-Mn steel[J]. Transactions of the Iron and Steel Institute of Japan,2015,55(7):1468.

[28] WEN B,SONG B. In situ observation of the evolution of intragranular acicular ferrite at Mg-containing inclusions in 16Mn steel[J]. Steel Research International,2012,83(5):61.

[29] KAI Z,YANG Z. Effect of magnesium on the austenite grain growth of the heat-affected zone in low-carbon high-strength steels[J]. Metallurgical and Materials Transactions A,2011,42(8):2207.

[30] FENG X U. Effect of magnesium on inclusion formation in Ti-killed steels and microstructural evolution in welding induced coarse-grained heat affected zone[J]. Journal of Iron and Steel Research International,2009,16(1):69.

[31] DAVID T,BERNARD V. Nucleation catalysis[J]. Industrial and Engineering Chemistry,1952,44(6):1292.

[32] PAUL A B,JOSEPH C K,DEMERE L. Grain growth in high purity aluminum[J]. Physical Review,1947,71(8):555.

[33] ZENER C,SMITH C. Grains, phases and interfaces: Interpretation of microstructures[J]. Transaction metallurgy Society of AIME,1948,175:15.

[34] GLADMAN T. On the theory of the effect of precipitate particles on grain growth in metals[J]. Proceedings of the Royal Society A:Mathematical,1966,294(1438):298.

[35] BURKE J E,TURNBULL D. Recrystallization and grain growth[J]. Progress in Metal Physics,1952(3):220.

(上接第 71 页)

[24] 李光强,张峰,张力,等. 高温碳热还原进行转炉渣资源化的研究[J]. 材料与冶金学报,2003,2(3):167. (LI G Q,ZHANG F,ZHANG L,et al. Recycle of converter slag by high temperature carbon thermal reduction[J]. Journal of Materials and Metallurgy,2003,2(3):167.)

[25] 王艺慈,李海洋,罗果萍,等. 微波碳热还原转炉渣气化脱磷反应的宏观动力学[J]. 钢铁研究学报,2017,29(2):93. (WANG Y C,LI H Y,LUO G P,et al. Microkinetic of gasification dephosphorization of converter slag by microwave carbon thermal reduction[J]. Journal of Iron and Steel Research,2017,29(2):93.)

[26] 王书桓,吴艳青,徐志荣,等. 硅还原转炉熔渣气化脱磷热力学分析[J]. 炼钢,2008,24(1):31. (WANG S H,WU Y Q,XU Z R,et al. Thermodynamic analysis and experiment on gasification dephosphorization of converter slag by silicon reduction[J]. Steelmaking,2008,24(1):31.)

[27] 王书桓,吴艳青,刘新生,等. 硅还原转炉熔渣气化脱磷实验研究[J]. 钢铁,2008,43(2):31. (WANG S H,WU Y Q,LIU X S,et al. Experimental study on gasification dephosphorization of converter slag with reduction by silicon[J]. Iron and Steel,2008,43(2):31.)

[28] 郭瑞华,王书桓,李晨晓,等. 焦炭还原脱磷转炉熔渣的气化脱磷试验[J]. 钢铁,2020,55(9):118. (GUO R H,WANG S H,LI C X,et al. Experimental on coke reduction dephosphorization converter slag gasification dephosphorization[J]. Iron and Steel,2020,55(9):118.)

[29] 薛月凯,王书桓,李晨晓,等. 60 t 转炉炉渣气化脱磷后循环利用试验研究[J]. 炼钢,2018,34(1):20. (XUE Y K,WANG S H,LI C X,et al. Experimental study on recycle utilization of slag after gasification dephosphorization in 60 t converter[J]. Steelmaking,2018,34(1):20.)

[30] 李晨晓,王书桓,薛月凯,等. 焦粉还原转炉熔渣气化脱磷试验[J]. 钢铁,2018,53(9):20. (LI C X,WANG S H,XUE Y K,et al. Experiment on gasification dephosphorization with coke powder reducing converter molten slag[J]. Iron and Steel,2018,53(9):20.)

[31] 周朝刚,陈庆功,艾立群,等. 转炉熔渣低温气化脱磷行为[J]. 钢铁,2022,57(11):64. (ZHOU C G,CHEN Q G,AI L Q,et al. Dephosphorization behavior by low temperature gasification of converter slag[J]. Iron and Steel,2022,57(11):64.)