DOI：10.13228/j.boyuan.issn0449-749x.20180105

焦粉还原转炉熔渣气化脱磷试验

李晨晓[1,2]， 王书桓[1,2]， 薛月凯[1,2]， 赵定国[1,2]， 张明博[3]， 韩 宇[3]
（1. 华北理工大学冶金与能源学院，河北 唐山 063210； 2. 唐山市特种冶金及材料制备重点实验室，河北 唐山 063210； 3. 河钢股份有限公司承德分公司，河北 承德 067002）

摘 要：为实现转炉溅渣护炉阶段的气化脱磷工艺，避免炉渣磷富集，便于脱磷熔渣留至后续炉次循环利用，在实验室进行了焦粉还原转炉渣的热态试验，研究结果表明，随着试验温度的升高，焦粉的气化脱磷率逐渐升高，1 900 K下的气化脱磷率可达82.35%；焦粉的气化脱磷率随着炉渣碱度的升高呈现降低趋势；当焦粉加入量足够时，适当增加炉渣中FeO质量分数有利于气化脱磷反应的进行；当焦粉粒度为0.5～2.5 mm时，气化脱磷率变化不大，约为58%，但当焦粉粒度为2.5～3.5 mm时，气化脱磷率降至52%。富磷相微区碳质量分数与磷质量分数成反比，这印证了焦炭确实参与了气化脱磷反应。研究结果为工艺开发提供了一定的理论指导。

关键词：转炉炼钢；造渣；气化脱磷；循环利用；溅渣护炉
文献标志码：A **文章编号：**0449-749X（2018）09-0020-05

Experiment on gasification dephosphorization with coke powder reducing converter molten slag

LI Chen-xiao[1,2]， WANG Shu-huan[1,2]， XUE Yue-kai[1,2]， ZHAO Ding-guo[1,2]，
ZHANG Ming-bo[3]， HAN Yu[3]
（1. Metallurgy and Energy College，North China University of Science and Technology，Tangshan 063210，Hebei，China； 2. Tangshan Key Laboratory of Special Metallurgy and Material Manufacture，Tangshan 063210，Hebei，China； 3. Chengde Branch，HBIS Company Limited，Chengde 067002，Hebei，China）

Abstract：In order to realize the gasification dephosphorization process in converter slag splashing stage which is beneficial to avoid the P enrichment and achieve the recycling of the dephosphorized slag in subsequent furnaces，the experiment of reduction of converter slag by coke powder in the laboratory was carried out. The results showed that with the increasing of the experimental temperature，the gasification dephosphorization rate of coke powder gradually increaseed，and the gasification dephosphorization rate at 1 900 K could reach up to 82.35%. The gasification dephosphorization rate decreased with the increasing of the slag basicity. When the amount of the added coke powder is sufficient，increasing mass percent of FeO of slag properly was favorable for the gasification dephosphorization reaction. When the coke particle size was between 0.5-2.5 mm，the gasification dephosphorization rate changed little，about 58%，but when the coke particle size between 2.5-3.5 mm，the gasification dephosphorization rate dropped to 52%. In the P-rich micro-region，mass percent of C was inversely proportional to mass percent of P，confirming that the coke does participate in the gasification dephosphorization reaction. The results provided some theoretical guidance for industrial development.

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

近年来，伴随着钢铁工业的快速发展，转炉渣量也在逐年增加，但其资源化利用率不到40%[1-3]。闲置的钢渣会给水体、土壤及大气等造成污染[4-6]。而钢渣资源化利用方式中较为快速便捷的就是作为烧结原料、高炉熔剂、转炉的返回渣料进行内部循环，但钢渣中的磷在循环利用过程中会产生富集[7-11]，从而大大降低其利用率。钢渣中的磷元素主要以$3CaO\cdot P_2O_5$的形式固溶在$2CaO\cdot SiO_2$中，可通过加入还原剂将其还原出来，如此可减少磷的富集程度，提高钢渣的循环利用率。国内外学者对钢渣气化脱磷问题进行了研究。王忆慈等[12]将钢渣与焦粉混合，进行了钢渣的气化脱磷试验，证实了气化脱磷反应的可能性，并探明了反应的热力学条件。艾立群等[13]模拟转炉炼钢，在其出钢后，将焦炭、CaF_2投入转炉内部与渣反应，炉渣中60%的磷入铁形成Fe_3P，40%的磷挥发气化脱除。王书桓等[14]将转炉渣用硅作还原剂进行还原，气化脱磷率最高为81.23%，脱磷效果较好。李光强等[15]进行了高温碳

基金项目：河北省重点研发计划自筹资助项目（17214012）；华北理工大学博士启动基金资助项目（28411099）；唐山市特种冶金及材料制备基础创新团队资助项目（17130202D）；河北省高等学校科学技术研究资助项目（QN201867）
作者简介：李晨晓（1988—），男，博士，讲师； **E-mail：**lichenxiao34@163.com； **收稿日期：**2018-03-15

还原钢渣的脱磷研究，1 800 ℃下的转炉钢渣与碳发生还原反应后，渣内62.7%的磷进入铁水中，而32.8%的磷被气化。

基于以上论述，本文在实验室进行了焦粉还原炉渣磷的基础研究，研究了焦粉还原炉渣的气化脱磷效果，通过改变炉渣碱度、渣中FeO质量分数、试验温度、焦粉粒度来分析最佳的气化脱磷条件，以期为工业生产提供指导，为溅渣护炉阶段的气化脱磷提供理论支撑，实现熔渣气化脱磷后循环利用，进一步降低转炉吨钢渣量，实现转炉工序的节能减排。

1　试验条件及方法

试验在流动氮气氛的高温炉中进行，设备示意图如图1所示。试验原料包括转炉炉渣、化学试剂（CaO、SiO_2、Fe_2O_3、P_2O_5）、焦粉、氮气。试验过程如下：将转炉渣破碎研磨至0.163 mm以下，除去夹杂铁粒后与焦粉混合均匀，部分试验炉次还需加入化学试剂调整成分，三者共计50 g。将所配熔剂放入刚玉坩埚内，随后立即将坩埚放入炉中，打开高温炉进行通电加热，升温开始前通入氮气，达到试验温度后恒温40 min。反应过程中炉内一直保持氮气气氛，达到结束时间后停止加热，炉子通过水冷降至常温后取出反应后渣样，渣样送去检测。试验所用转炉炉渣成分见表1，焦粉成分见表2。

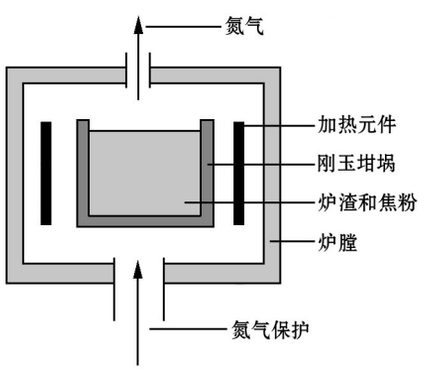

图1　反应设备示意图

Fig. 1　Schematic diagram of reaction equipment

表1　转炉渣成分（质量分数）

Table 1　Composition of converter slag　%

FeO	CaO	SiO_2	MgO	MnO	P_2O_5	S
15.67	46.55	18.43	11.27	3.08	2.52	0.11

表2　焦粉主要成分（质量分数）

Table 2　Main composition of coke　%

固定碳	CaO	SiO_2	MgO	Al_2O_3	P_2O_5	S	H_2O
85.67	0.65	7.81	1.12	2.08	0.32	0.81	0.11

用碳把转炉渣中的铁、锰、磷的氧化物全部还原所需碳的总质量为1倍碳当量。试验所用钢渣对应的1倍碳当量为4.19 g（碳）/100 g（钢渣），而试验所用焦粉中碳质量分数为85.67%，所以还原100 g钢渣需要4.89 g焦粉，考虑还原过程中的焦粉损失，为保证还原效果，本文采用约2.5倍碳当量，即12.25 g（焦粉）/100 g（钢渣）。炉渣的气化脱磷率通过比较反应前后炉渣中P_2O_5质量分数确定，具体公式见式（1）。

$$\eta_P=\frac{w((P_2O_5)_0)-w((P_2O_5)_t)}{w((P_2O_5)_0)}\times 100\% \qquad (1)$$

式中：η_P为炉渣气化脱磷率；$w((P_2O_5)_0)$为炉渣的初始磷质量分数；$w((P_2O_5)_t)$为炉渣反应后的磷质量分数。

2　试验结果分析

2.1　温度对焦粉气化脱磷率的影响

本试验设定的气化脱磷温度分别为1 600、1 700、1 800、1 900 K。坩埚所加熔剂为钢渣和焦粉合计50 g，2.5倍碳当量，焦粉粒度为1.0～1.5 mm，保温时间为40 min。试验结束后分别测定炉渣中P_2O_5质量分数，根据式（1）计算试样的气化脱磷率，其随温度的变化如图2所示。

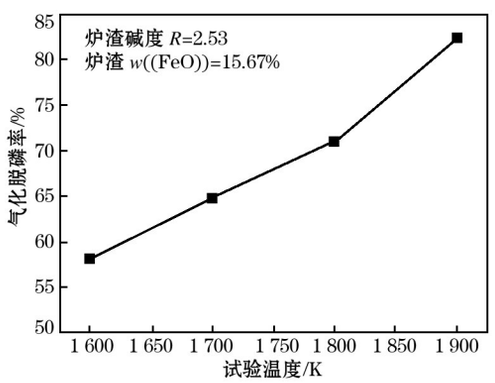

图2　不同试验温度下的气化脱磷率

Fig. 2　Gasification dephosphorization rate in different temperatures

从图2可以看出：随着试验温度的升高，焦粉的气化脱磷率逐渐升高，1 900 K下的气化脱磷率可达到82.35%，这是因为焦粉还原炉渣中P_2O_5的反应为吸热反应，温度升高有利于反应的进行；同时温度升高可降低炉渣黏度，增加传质过程，加快反应进行。

2.2　炉渣碱度对焦粉气化脱磷率的影响

本试验设定的炉渣碱度分别为2.0、2.5、3.0、3.5。坩埚所加熔剂为钢渣，焦粉，化学试剂CaO、SiO_2和Fe_2O_3，合计50 g，2.5倍碳当量，焦粉粒度为1.0～

1.5 mm，保温时间为40 min。试验结束后分别测定炉渣中P_2O_5质量分数，根据式(1)计算试样的气化脱磷率，试样气化脱磷率随碱度的变化如图3所示。

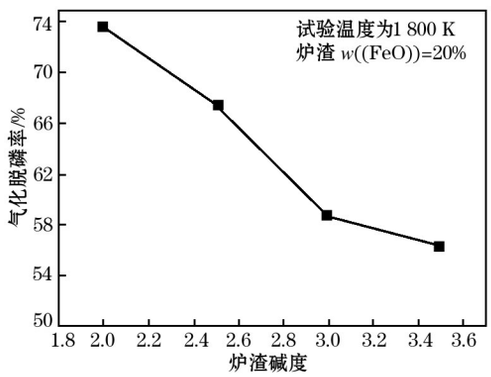

图3 不同炉渣碱度下的气化脱磷率

Fig. 3 Gasification dephosphorization rate in different slag basicities

从图3可以看出：随着炉渣碱度的升高，焦粉的气化脱磷率呈现降低趋势，炉渣碱度为2.0时气化脱磷率最高为73.58%。炉渣碱度变大意味着SiO_2质量分数变小，钢渣中磷主要以$3CaO·P_2O_5$的形式存在，而SiO_2的存在有利于气化脱磷反应的发生，SiO_2可降低气化脱磷率反应的开始温度[15]，因此，炉渣碱度越小，气化脱磷率越高。同时，炉渣碱度增大使得CaO质量分数增加，从而炉渣变黏，不利于传质，不利于气化脱磷反应的发生。

2.3 炉渣FeO质量分数对焦粉气化脱磷率的影响

本试验设定的炉渣FeO质量分数分别为10%、15%、20%、30%。坩埚所加熔剂为钢渣，焦粉，化学试剂Fe_2O_3，三者合计50 g，2.5倍碳当量，焦粉粒度为1.0～1.5 mm，保温时间为40 min。试验结束后分别测定炉渣中P_2O_5质量分数，根据式(1)计算试样的气化脱磷率，试样气化脱磷率随炉渣FeO质量分数的变化如图4所示。

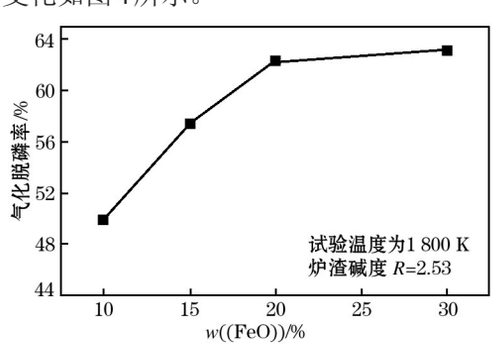

图4 不同炉渣 *w*((FeO)) 下的气化脱磷率

Fig. 4 Gasification dephosphorization rate in different *w*((FeO)) of slag

由图4可知：随着炉渣中FeO质量分数的升高，焦粉的气化脱磷率逐渐变大。 *w*((FeO)) 由10%增加到20%时，气化脱磷率升高较快；当 *w*((FeO)) 由20% 增加到30%时，气化脱磷率升高变缓。加入焦粉后，除了还原炉渣中的磷，1 800 K下焦粉还可与炉渣中的FeO、MnO反应，涉及反应方程见式(2)和式(3)。

$$C+(FeO)=Fe+CO(g)$$
$$\Delta G^{\theta}=121\,082-133.06T \quad (2)$$
$$C+(MnO)=Mn+CO(g)$$
$$\Delta G^{\theta}=273\,189-160.56T \quad (3)$$

式中：T 为温度；ΔG^{θ} 为反应的标准吉布斯自由能。

从图4可知，当焦粉加入量足够时，适当增加炉渣中FeO质量分数有利于气化脱磷反应的进行，这是因为渣中FeO质量分数增加意味着CaO质量分数降低，致使炉渣中赋存在$2CaO·SiO_2$的P_2O_5活度提高，促进气化脱磷反应的进行；渣中FeO质量分数增加可提高炉渣流动性，改善动力学条件，同样有利于气化脱磷反应。但当渣中FeO质量分数高于20%以后，基于式(2)可知，碳还原FeO反应为吸热反应，会降低熔渣局部温度，反而不利于气化脱磷反应，因此综合作用表现为气化脱磷率无明显变化，合理推测可知，若再提高渣中FeO质量分数即高于30%，气化脱磷率很可能会降低。

2.4 焦粉粒度对气化脱磷率的影响

本试验设定的焦粉粒度分别为0.5～1.0、1.0～1.5、1.5～2.5、2.5～3.5 mm。坩埚所加熔剂为钢渣，焦粉，两者合计50 g，2.5倍碳当量，试验温度为1 800 K，保温时间为40 min。试验结束后分别测定炉渣中P_2O_5质量分数，根据式(1)计算试样的气化脱磷率，试样气化脱磷率随焦粉粒度的变化见表3。

表3 焦粉粒度对气化脱磷率的影响

Table 3 Effect of coke powder granularity on gasification dephosphorization rate

焦粉粒度/mm	气化脱磷率/%	碳当量
0.5～1.0	58.13	2.5
1.0～1.5	59.56	2.5
1.5～2.5	57.48	2.5
2.5～3.5	52.09	2.5

由表3分析可知：当焦粉粒度在0.5～2.5 mm之间变化时，气化脱磷率变化不大，约为58%。但当焦粉粒度为2.5～3.5 mm时，其气化脱磷率为52%。这是因为当焦粉粒度小于2.5 mm以下时，反应时间和

炉渣条件均可保证此粒度下的焦粉充分参与反应；而当粒度大至2.5 mm以上时，会有部分焦粉与炉渣充分接触，反应表面积减小，气化脱磷率有所降低。但在实际工业生产时，焦粉在溅渣过程中加入，若焦粉粒度过小，易被氧枪喷吹的氮气流带出，从而降低脱磷剂利用率，因此实际工业生产时需要综合考虑。

2.5　炉渣气化脱磷后渣相分析

为对比分析炉渣反应前后的成分变化，将仅添加焦粉的炉渣试样分别在反应前后进行XRF分析，成分对比见表4。由表4可知，炉渣添加焦粉进行高温试验后，炉渣内FeO及P_2O_5质量分数均有所降低，可见焦炭确实参与了还原反应。

表4　转炉终渣和气化脱磷渣成分（质量分数）

Table 4　Composition of final slag and gasification dephosphorization slag　　%

项目	TFe	CaO	SiO_2	MgO	MnO	P_2O_5	S
终渣	17.41	44.72	17.28	8.9	2.34	2.95	0.13
气化脱磷渣	12.31	48.9	19.46	10.52	1.92	1.38	0.12

为了进一步分析炉渣气化脱磷后的渣相构成，对反应后渣样进行了扫描电镜背散射电子成像（EBSD）分析，并对不同颜色区域进行能谱分析，结果如图5和表5所示。

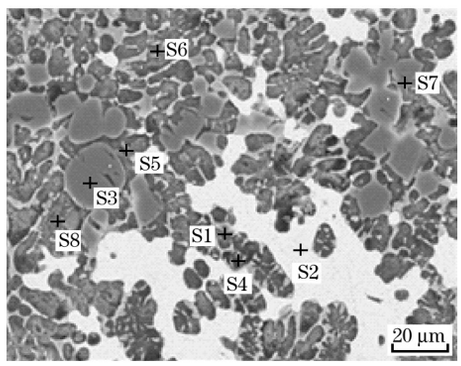

图5　气化脱磷渣电子背散射衍射结果

Fig. 5　EBSD result of gasification dephosphorization slag

由图5和表5的物相分析结果可知：渣中S1相和S4相的主要组成是$2CaO·SiO_2$＋FeO＋C，该相中磷质量分数较低；渣中S2、S3和S7相的主要组成是RO相及碳，该相中磷质量分数也较低；渣中S5、S6和S8相的主要组成是$2CaO·SiO_2$＋C，其中$2CaO·SiO_2$相质量分数较高，且$2CaO·SiO_2$相为富磷相，故该相中磷质量分数较高。另外，对反应后的炉渣试样进行物相分析可知，炉渣微区内均含有不定量的碳，这是因为加入的焦炭为2.5倍碳当量，且反应过程一直氮气保护，因此会有部分碳未参与反应留至渣中。

表5　气化脱磷渣试样各相元素组成（质量分数）

Table 5　Element mass percent of sample gasification dephosphorization slag　　%

点位	C	O	Mg	Al	Si	P	Ca	Fe	主要物相组成
S1	33.83	9.17	0.26	0.35	6.25	—	22.78	26.13	$2CaO·SiO_2$＋FeO＋C
S2	10.06	1.41	0.23	0.14	0.45	0.37	0.59	85.67	FeO＋C
S3	9.96	25.15	45.88	—	0.14	0.30	1.27	12.76	MgO＋FeO＋C
S4	49.24	8.00	2.14	0.84	3.53	0.84	8.66	24.59	$2CaO·SiO_2$＋FeO＋C
S5	32.13	13.87	0.49	0.35	11.64	1.92	36.50	1.83	$2CaO·SiO_2$＋C
S6	16.73	15.43	0.45	0.75	12.8	2.30	46.19	3.31	$2CaO·SiO_2$＋C
S7	7.07	18.93	14.55	0.46	0.16	0.07	5.55	43.69	MgO＋FeO＋C
S8	17.67	17.13	1.8	0.62	12.97	2.36	41.76	3.56	$2CaO·SiO_2$＋C

将渣中S5、S6、S8相的元素质量分数进行对比分析发现：炉渣微区3个位相的组成均是$2CaO·SiO_2$＋C，此区域为富磷相，但当加入焦炭进行气化还原磷反应时，该区同样为P_2O_5还原气化反应发生的主要区域。对比三相之间的各元素质量分数发现，氧、镁、铝、铁元素质量分数大致相当，且作为富磷相的$2CaO·SiO_2$质量分数也大致相当，但磷质量分数有区别，对比相中磷元素和碳元素质量分数发现，碳质量分数高的区域磷质量分数就低，这说明加入进去的焦炭确实参与了还原反应，将富磷区的P_2O_5还原为磷气体逸出。

3　结语

为实现转炉溅渣护炉阶段的气化脱磷，在实验室进行了焦粉还原转炉渣的热态试验，随着试验温度的升高，焦粉的气化脱磷率逐渐升高，1 900 K下的气化脱磷率可达82.35%；焦粉的气化脱磷率随着炉渣碱度的升高呈现降低趋势；当焦粉加入量足够

时，适当增加炉渣中FeO质量分数有利于气化脱磷反应的进行；当焦粉粒度在0.5～2.5 mm之间变化时，气化脱磷率变化不大，约为58%。但当焦粉粒度为2.5～3.5 mm时，气化脱磷率为52%。气化脱磷炉渣微区物相分析表明，富磷相微区碳质量分数与磷质量分数呈反比，这印证了焦炭确实参与了气化脱磷反应。

参考文献：

[1] OUYANG Feng-rui. Study on Management System of Urban Solid Waste Recycling in China[D]. Harbin：Harbin Institute of Technology，2007.（欧阳丰瑞. 我国城市固体废弃物资源化管理体系研究[D]. 哈尔滨：哈尔滨工业大学，2007.）

[2] 曹建红. 湘钢转炉渣理化性质及改善应用分析[J]. 金属材料与冶金工程，2017，45（1）：50.（CAO Jian-hong. Analysis of converter slag property improvement and its application in Xiangtan Steel[J]. Metal Materials and Metallurgical Engineering，2017，45（1）：50.）

[3] 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 Hua-qiang，WANG Shu-huan，ZHANG Chao-fa，et al. Dephosphorization and recycle utilization practice of molten slag in converter[J]. China Metallurgy，2018，28（6）：56.）

[4] 迪佩尼尔. 钢和钢渣的利用及循环利用[J]. 炼钢与炼铁，2005，32（1）：35.（Dippenear R. The use and re-use of iron and steelmaking slags[J]. Ironmaking and Steelmaking，2005，32（1）：35.）

[5] 郭辉. 钢渣重构及其组成、性能的基础研究[D]. 广州：华南理工大学，2010.（GUO Hui. Study on the Reconstruction of Steel Slag and Its Composition and Performance[D]. Guangzhou：South China University of Technology，2010.）

[6] 蒋元海，邹苏萍. 钢渣活化新技术及其在水泥生产中的应用[J]. 钢铁钒钛，1994，15（2）：40.（JIANG Yuan-hai，ZHOU Su-ping. New technology of steel slag activation and its application in cement production[J]. Iron Steel Vanadium Titanium，1994，15（2）：40.）

[7] 张玉柱，雷云波. 冷却方式对钢渣中f-CaO显微形貌及含量的影响[J]. 钢铁钒钛，2011，32（2）：20.（ZHANG Yu-zhu，LEI Yun-bo. Influence of cooling intension on microstructure and content of f-CaO in steel slag[J]. Iron Steel Vanadium Titanium，2011，32（2）：20.）

[8] 李晨晓，李宏，周宝，等. 100 t转炉石灰石代替石灰造渣炼钢试验研究[J]. 中国冶金，2015，25（12）：22.（LI Chen-xiao，LI Hong，ZHOU Bao，et al. Experimental study on steelmaking using limestone instead of lime as the slagging material in 100 t converter[J]. China Metallurgy，2015，25（12）：22.）

[9] 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 Yan-chun，WANG Xin-hua，QIN Deng-ping，et al. High efficiency dephosphorization under low basicity slag in converter steelmaking[J]. Iron and Steel，2018，53（6）：31.）

[10] 叶玉奎，王向红，秦福同，等. 复吹转炉双渣脱磷工艺实践[J]. 中国冶金，2018，28（1）：40.（YE Yu-kui，WANG Xiang-hong，QIN Fu-tong，et al. Practice of double-slag dephosphorization technology for combined blown converter[J]. China Metallurgy，2018，28（1）：40.）

[11] 赵成林，张宁，康磊，等. 碳热还原转炉渣脱磷的试验[J]. 钢铁，2016，51（5）：41.（ZHAO Cheng-lin，ZHANG Ning，KANG Lei，et al. Experiments on dephosphorization of BOF slag by carbothermal reduction[J]. Iron and Steel，2016，51（5）：41.）

[12] 王艺慈，李海洋. 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 Yi-ci，LI Hai-yang. Thermodynamic analysis and experiment on gasification dephosphorization reaction of converter slag[J]. Journal of Iron and Steel Research，2016，28（6）：31.）

[13] 艾立群. 微波碳热还原转炉钢渣脱磷研究[J]. 钢铁钒钛，2015，36（6）：63.（AI Li-qun. Research on carbothermic reduction for dephosphorization from converter slag by microwave heating[J]. Iron Steel Vanadium Titanium，2015，36（6）：63.）

[14] 王书桓. 硅还原转炉熔渣气化脱磷热力学分析[J]. 炼钢，2008，24（1）：31.（WANG Shu-huan. Thermodynamic analysis of gasification and dephosphorization of slag in silicon reduction converter[J]. Steelmaking，2008，24（1）：31.）

[15] 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 Guang-qiang，ZHANG Feng，ZHANG Li，et al. Study on the reconversion of converter slag by high temperature carburizing[J]. Journal of Materials and Metallurgy，2003，2（3）：167.）