微波碳热还原转炉钢渣脱磷研究

艾立群[1]，张彦龙[2]，朱祎姮[2]

(1. 华北理工大学冶金与能源学院，河北 唐山 63009；2. 邯郸钢铁公司，河北 邯郸 056016)

摘　要： 在氮气保护气氛下，利用微波加热对转炉钢渣进行碳热还原试验，研究了还原温度、碳当量、粒度、还原时间对磷在渣、铁、气相中分布的影响。结果表明：微波碳热还原钢渣可得到致密的 Fe-C-Mn-P 铁珠。随着还原温度、碳当量的提高和还原时间的延长，进入铁中和气相的磷增多，残渣的磷减少。随着钢渣粒度的减小，进入铁中的磷增多，残渣和气相的磷减少。还原后残渣的 XRD 和 SEM 分析显示无磷存在。为转炉钢渣的高效利用奠定了基础。

关键词： 转炉钢渣；脱磷；微波；碳热还原

中图分类号： X757，TM924.76　　**文献标志码：** A　　**文章编号：** 1004-7638(2015)06-0063-05

DOI： 10.7513/j.issn.1004-7638.2015.06.012

Research on Carbothermic Reduction for Dephosphorization from Converter Slag by Microwave Heating

Ai Liqun[1], Zhang Yanlong[2], Zhu Yiheng[2]

(1. School of Metallurgy and Energy, North China University of Science and Technology, Tangshan 063009, Hebei, China; 2. Handan Iron and Steel Company, Handan 056016, Hebei, China)

Abstract: The carbothermic reduction experiments of converter slag were carried out by microwave heating under nitrogen atmosphere. The effects of reduction temperature, carbon equivalent, granularity and reduction time on the phosphorus distribution in slag, iron and gas phase were studied. Results show that pyknotic Fe-C-Mn-P iron bead can be obtained by carbothermic reduction of converter slag by microwave heating. With the increase of reduction temperature, carbon equivalent and the extension of reduction time, the phosphorus into iron and gas phase increases, and the phosphorus in residue decreases. With the decrease in particle size of the steel slag, the phosphorus into iron increases, and the phosphorus in residue and gas phase is decreased. XRD and SEM/EDS analysis of the residue evidences that there is no phosphorus in the residue. This research can lay the basis for the efficient utilization of converter slag.

Key words: converter slag, dephosphorization, microwave, carbon thermal reduction

0　引言

随着我国钢产量的逐年增加，其副产品钢渣产量也在持续增加。据统计，2014 上半年我国粗钢产量达 4.1 亿 t，我国吨钢排出钢渣 100～130 kg，据此计算，仅 2014 上半年我国产生的钢渣将近 5000 万 t。转炉钢渣如何高效综合利用显得尤为重要。目前，转炉钢渣的综合利用方法主要是破碎磁选回收钢渣中金属铁，尾渣用于烧结、建材、道路工程、农业等方面[1-4]。但因钢渣中铁氧化物含量高、磷富集、

收稿日期：2015-04-21

基金项目：国家自然科学资助，编号 2012(51174072)。

作者简介：艾立群(1965—)，男，河北乐亭人，教授，博士，主要从事品种钢及其洁净化研究。张彦龙(1984—)，男，河北平山人，硕士研究生，主要从事品种钢及其洁净化研究。

f-CaO 导致钢渣体积不稳定等问题限制了钢渣的高效综合利用。配加 1.0% 钢渣(含 P 量 2.71%)后,烧结矿中 P 含量上升了 8.3%;当转炉钢渣配量增加到 2.0% 时,P 含量增加了 18.3% [5]。磷已经被许多国家列为 21 世纪战略资源而加大对各种磷回收的科学研究,从污水以及动物粪尿中发掘"第二磷矿"的设想正被国际社会所日益青睐[6]。

笔者以转炉钢渣和无烟煤为原料,研究了微波作用下转炉钢渣碳热还原过程中还原温度、碳当量、粒度、还原时间对磷在渣、铁、气相中分布的影响规律。微波作为一种辐射型加热能源,不依靠物料颗粒间传递热量,而是依靠物料自身在介电性质转换微波能产生热量,具有体积性、选择性、非接触性、即时性等特点[7-9],在冶金工业中应用很广泛。本研究对转炉钢渣的高效综合利用和磷资源的回收都具有重要的现实意义。

1 试验原料与方法

1.1 试验原料

试验所用的钢渣来自国内某钢铁公司,其主要成分如表 1 所示;试验所用无烟煤主要成分如表 2 所示。

表 1 转炉钢渣的主要化学成分

Table 1 Chemical compositions of converter slag %

CaO	FeO	P_2O_5	SiO_2	Al_2O_3	MnO	MgO	TFe
36.64	16.04	7.54	16.7	1.62	4.32	7.84	14.64

表 2 无烟煤的主要化学成分

Table 2 Chemical compositions of anthracite %

FC_d	A_d	V_d	$S_{t,d}$
73.47	20.86	5.67	0.23

注:FC_d 表示固定碳,A_d 表示灰分,V_d 表示挥发分,$S_{t,d}$ 表示硫。

1.2 试验设备

试验所用 HAMiLab-V6000 型微波高温试验炉如图 1 所示。

1.3 试验方法

将钢渣和无烟煤磨细至 0.074 ~ 0.335 mm,称取钢渣 50 g,加入试验所需碳当量(此处碳当量表示碳把转炉钢渣中铁、磷、锰的氧化物全部还原为单质所需要的碳总质量[10])的无烟煤;混合均匀装入刚玉质坩埚,放入微波高温气氛试验炉,进行微波加热还原;试验在氮气保护气氛下进行,反应产物用原子吸收分光光度计进行成分测定。

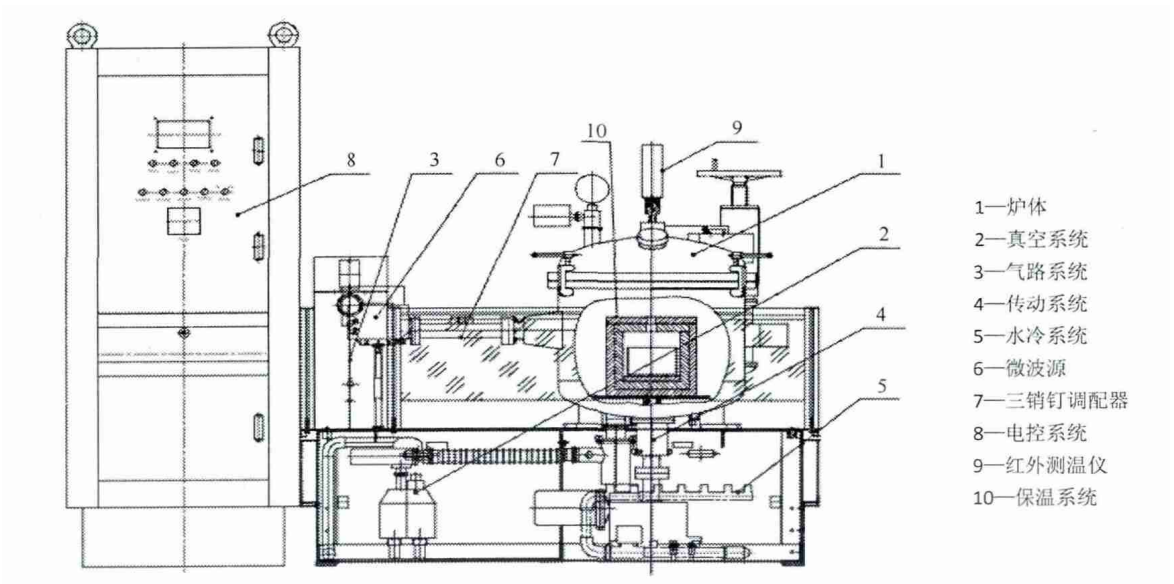

图 1 HAMiLab-V6000 微波高温试验炉

Fig. 1 Diagram of HAMiLab-V6000 microwave high-temperature furnace

1.4 磷还原的热力学分析

磷的还原反应:

$$Ca_3(PO_4)_2(s)+SiO_2(s)+5C(s)=P_2+3CaO\cdot SiO_2(s)+5CO(g) \quad (1)$$

$$\Delta G^{\theta}=1\ 623\ 000-991.7T \quad J/mol$$

$$2Ca_3(PO_4)_2(s)+3SiO_2(s)+10C(s)=2P_2+3(2CaO\cdot SiO_2(s))+10CO(g) \quad (2)$$

$$\Delta G^{\theta}=3\ 127\ 200-2\ 004.6T \quad J/mol$$

铁的还原反应:

$$FeO(s)+CO=Fe(s)+CO_2$$

$$CO_2+C=2CO$$

$$FeO(s)+C(s)=Fe(s)+CO(g) \quad (3)$$

$$\Delta G^{\theta}=149\ 600-150.36T \quad J/mol$$

还原的磷一部分被铁吸收: $P_2+6Fe=2Fe_3P$,一部分逸出体系。令式(1) ~(3) 中的 $\Delta G^{\theta}=0$,可计算出反应(1) ~(3) 发生的温度分别为 1 636、1 560、955 K。

2　结果与分析

2.1　还原温度对脱磷的影响

为了研究还原温度对脱磷的影响,在配入 2 倍碳当量(此钢渣对应 1 个碳当量为每 50 g 混合物中含有 3.1 gC)、粒度 0.15 mm、还原时间 30 min 条件下分1 100、1 200、1 300、1 400 ℃四个温度进行试验。不同还原温度对脱磷的影响如图 2 所示。

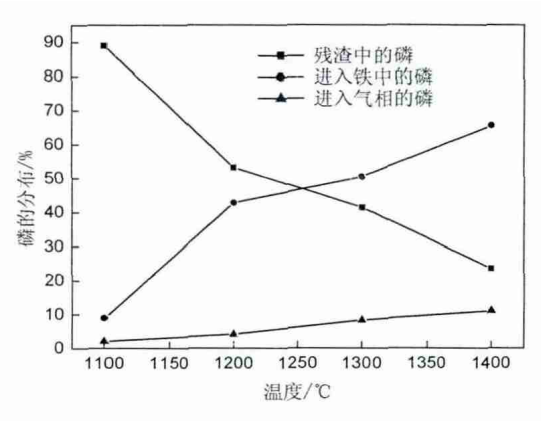

图 2　还原温度对脱磷的影响

Fig. 2　Effect of reduction temperature on dephosphorization

钢渣中 P_2O_5 还原反应为吸热反应,随着温度的升高,P_2O_5 还原的也越多,1 100 ~ 1 400 ℃,渣中的磷含量由 89.0% 降低到 23.4%。温度低时还原的铁较少,温度升高,钢渣中铁被还原产生了大量的 CO,CO 携带 P_2 逸出,进入气相的磷由 2.0% 升高到 11.0%。随着温度的升高,还原出的铁发生了渗碳反应,降低了铁的熔点,也使还原的磷进入铁中的动力学条件得到改善,因此进入铁中的磷也逐渐增多,1 400 ℃时,进入铁中的磷可达 65.5%。

2.2　碳当量对脱磷的影响

为研究碳当量对脱磷影响,在 1 400 ℃、粒度 0.15 mm、还原 30 min 条件下,按 1、1.5、2、3 倍四个碳当量进行试验。不同碳当量对脱磷的影响如图 3 所示。

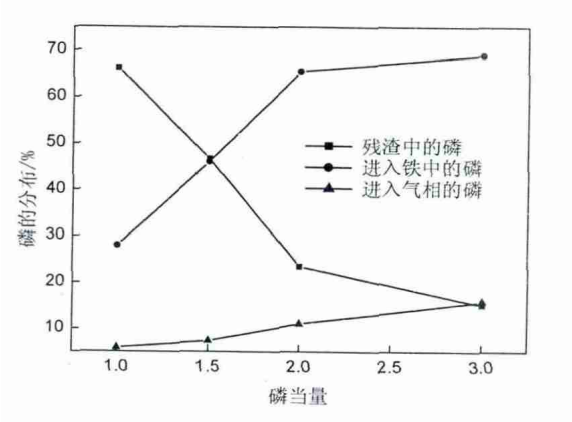

图 3　碳当量对脱磷的影响

Fig. 3　Effect of carbon equivalent on dephosphorization

碳当量越大,P_2O_5 和无烟煤粉的接触面积就越大,煤粉吸收的微波能越多,为还原反应提供的热量也就越多,因此磷的还原好。渣中的磷含量由 1 倍碳当量时的 66.2% 降低到 3 倍碳当量时的 15.2%。随着碳当量的增加,进入铁中的磷也增加,3 倍碳当量时进入铁中的磷为 69.0%,同时铁还原产生的 CO 气体也逐渐增多,CO 在逸出过程中也将更多的 P_2 带出,进入气相的磷由 5.8% 增加到 15.9%。由图 3 还可以看到,1 ~ 2 倍碳当量时进入铁中的磷升幅较大,因铁先于磷还原,还原的铁因渗碳造成之后磷还原时无烟煤不足。2 ~ 3 倍碳当量时进入铁中的磷升高幅度变缓,这是由于物料中存在过量的未反应无烟煤粉,在一定程度上阻碍了 P_2 进入铁中。

2.3　粒度对脱磷的影响

为了研究粒度对脱磷的影响,在 1 400 ℃、2 倍碳当量、还原 30 min 条件下,按 0.335、0.015、0.1、0.074 mm 四个粒度进行试验。不同粒度对脱磷的影响如图 4 所示。

钢渣中 P_2O_5 的还原为直接还原,粒度越小,无烟煤粉和 P_2O_5 相对接触面积就越大,还原的磷越多,渣中的磷含量由 0.335 mm 时的 33.1% 降低到 0.074 mm 时的 13.9%。渣中 FeO 的还原主要是一氧化碳的间接还原,粒度越大,无烟煤粉与 FeO 之间空隙就越大,因此铁的还原越好,由 CO 携带出体系的 P_2 也就越多,随着粒度的减小,物料透气性变差,气体逸出困难,进入气相的磷减少,进入铁中的磷逐渐增多,粒度 0.074 mm 时进入铁中磷高达 75.9%。

2.4　还原时间对脱磷的影响

为了研究还原时间对脱磷的影响,在 1400 ℃、2

倍碳当量、粒度 0.15mm 条件下，按 0、15、30、45 min 四个还原时间进行试验。不同还原时间对脱磷的影响如图 5 所示。

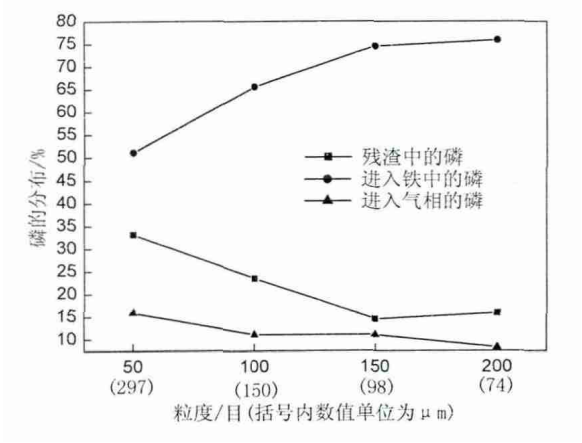

图 4 粒度对脱磷的影响

Fig. 4 Effect of granularity on dephosphorization

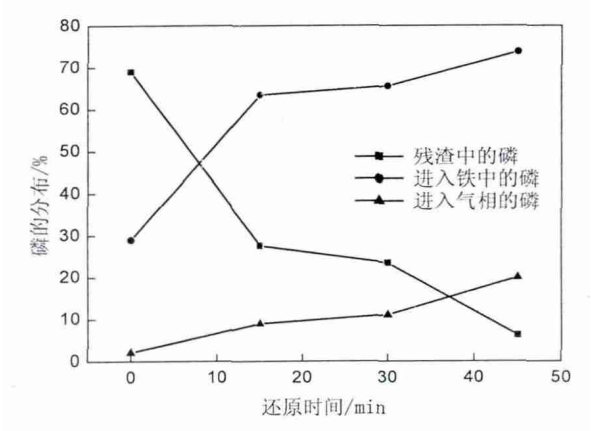

图 5 还原时间对脱磷的影响

Fig. 5 Effect of reduction time on dephosphorization

随着还原时间的延长，P_2O_5 的还原反应进行彻底，渣中的磷含量越来越低，还原时间 45 min 时，渣中的磷含量仅为 6.2%。还原时间的延长，也使还原产生的 P_2 有足够的时间进入铁中，进入铁中的磷由 29.0% 提高到 73.8%，同时 FeO 的还原进行充分，产生的 CO 也使更多 P_2 进入气相，进入气相的磷由 0 min 时的 2.1% 提高到 45 min 时的 20.0%。

2.5 还原产物分析

温度 1 400 ℃、2 倍碳当量、粒度 0.15 mm、还原时间 45 min 条件下还原后渣块的 XRD 分析如图 6 所示。

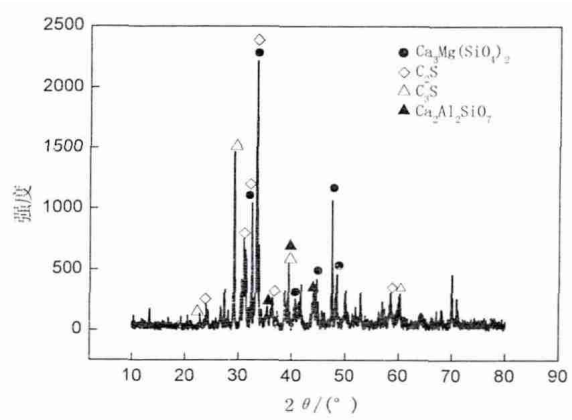

图 6 渣块的 XRD 分析

Fig. 6 XRD analysis of the slag

由图 6 可知，残渣的主要物相为 $Ca_3Mg(SiO_4)_2$、C_2S、C_3S、$Ca_2Al_2SiO_7$，未能检测到 Fe、P 及其化合物的衍射峰。

还原后铁珠和渣块的 SEM 照片和 EDS 能谱分别如图 7、8 所示。

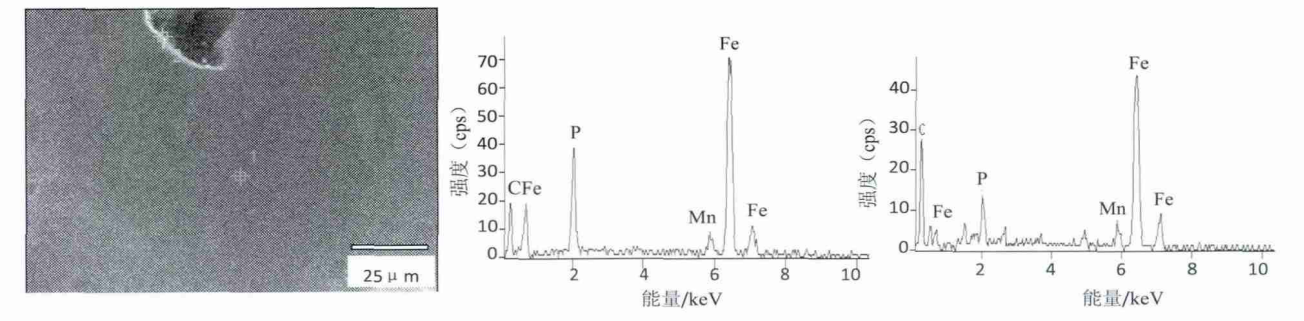

图 7 铁珠的 SEM 图及 EDS 分析

Fig. 7 SEM and EDS analysis of iron bead

由图 7 可知，还原出的铁珠元素为 Fe、P、Mn、C。且还原出的铁在过量碳存在条件下发生了渗碳反应，锰的氧化物也可以被还原出来。由图 8 可知，还原后渣块呈板结状，结构致密。EDS 扫描显示其元素有 Ca、Si、Mg、O、Al、Mn、C，未发现 P。此条件下 P_2O_5 的还原很好，残渣的磷含量已经很低。

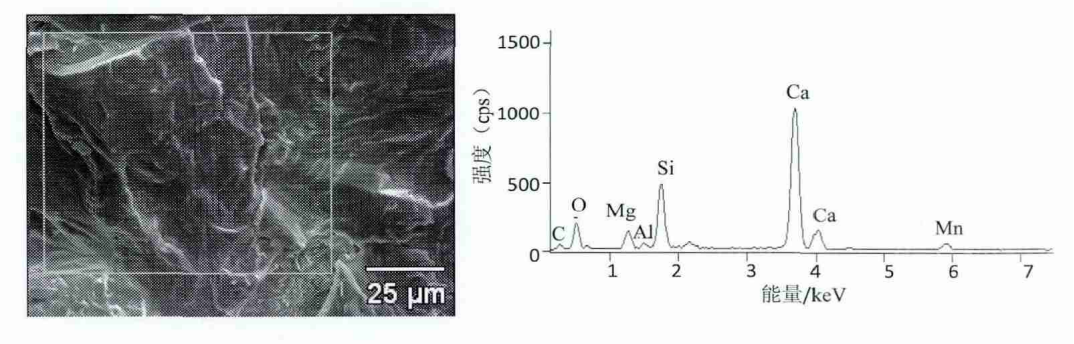

图 8　渣块的 SEM 图及 EDS 分析

Fig. 8　SEM and EDS analysis of slag

3　结论

1) 微波碳热还原转炉钢渣还原产生的磷主要溶解于铁珠中,以气化脱除的磷较少。锰的氧化物也可以被还原出来。

2) 还原温度越高、碳当量越高、粒度越小、还原时间越长,进入铁中的磷越多,残渣的磷越少。1 400 ℃、2 倍碳当量、粒度 0.074 mm、还原时间 30 min 时,75.9%的磷进入铁中。1 400 ℃、2 倍碳当量、粒度 0.15 mm、还原时间 45 min 时,残渣的磷仅为 6.2%。

3) 还原温度越高、碳当量越高、粒度越大、还原时间越长,进入气相的磷越多,1 400 ℃、2 倍碳当量、粒度 0.15 mm、还原时间 45 min 时,20.0%的磷进入气相。

4) 温度 1 400 ℃、2 倍碳当量、粒度 0.15 mm、还原时间 45 min 条件下,还原铁珠 SEM/EDS 显示铁珠由 Fe-C-Mn-P 组成; 残渣的 XRD 分析显示残渣的主要物相为 $Ca_3Mg(SiO_4)_2$、C_2S、C_3S、$Ca_2Al_2SiO_7$,SEM/EDS 分析未能检测到 Fe、P 元素。

参考文献

[1] Xu Bin, Zhuang Jianming, Bai Guohua, *et al*. Sintering experiments with proportioning of BOS slag [J]. Sintering and Pelletizing, 2000(5): 20-23.
(许斌, 庄剑鸣, 白国华, 等. 烧结配加转炉钢渣的研究 [J]. 烧结球团, 2000(5): 20-23.)

[2] Huang Yonggang, Di Huanfen, Zhu Chunshui. Approaches to comprehensive utilizing of steel slag [J]. Industrial Safety and Environmental Protection, 2005, 31(1): 44-46.
(黄勇刚, 狄焕芬, 祝春水. 钢渣综合利用的途径 [J]. 工业安全与环保, 2005, 31(1): 44-46.)

[3] Peng Chunyuan, Peng Zhong, Deng Futian. Initial research for the influence of steel slag micropowder on concrete performance [J]. Concrete, 2005(9): 42-45.
(彭春元, 彭忠, 邓福添. 钢渣微粉对混凝土性能的影响初探 [J]. 混凝土, 2005(9): 42-45.)

[4] Yang Guoqing, Liu Kangbei. Solid waste treatment project [M]. Beijing: Science Press, 2001.
(杨国清, 刘康杯. 固体废弃物处理工程 [M]. 北京: 科学出版社, 2001.)

[5] Han Fengguang, Qiu Haiyu, Nie Huiyuan, *et al*. Experiment of proportioning BOS in sintering production in Meishan i &s co. [J]. Sintering and Pelletizing, 2006 (5): 15-18.
(韩凤光, 邱海雨, 聂慧远, 等. 梅山烧结配加转炉钢渣的试验研究 [J]. 烧结球团, 2006 (5): 15-18.)

[6] He Xiaodi, Yi Lankai. Situation and prospects of phosphorus recovery techniques [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2010(5): 897-907.
(郝晓地, 衣兰凯. 磷回收技术的研发现状及发展趋势 [J]. 环境科学学报, 2010(5): 897-907.)

[7] Mingos dmp, Baghurst dr. Application of microwave dielectric heating effect to synthetic in chemistry [J]. Chemical Society Reviews, 1991, 20(1): 1-47.

[8] Saskia A, Galema. Microwave Chemistry [J]. Chemical Society Reviews, 1997, 26(3): 233.

[9] Ed Kubel. Advancements in Microwave Heating Technology [J]. Industrial Heating, 2005(1): 43-53.

[10] Zhang Haifeng, Xue Zhengliang, Zhou Jicheng. Producing iron nuggets with direct reduction from coal mixed pellets [J]. Journal of Wuhan University of Science and Technology(Natural Science Edition), 2007(2): 125-128.
(张海峰, 薛正良, 周继程. 内配煤团块直接还原法制备铁粒技术研究 [J]. 武汉科技大学学报(自然科学版), 2007(2): 125-128.)

编辑　余文华