



微信扫码与作者互动

转炉溅渣护炉冶炼因素对气化脱磷的影响

么洪勇

(河钢唐钢二钢轧厂,河北唐山 063016)

摘 要: 针对顶底复吹转炉炼钢生产,结合气化脱磷热力学理论分析,研究了供氮强度、焦粉加入增加比例和底吹气体流量分别对气化脱磷的影响。结果表明,在炼钢温度下用碳质脱磷剂还原炉渣中 P_2O_5 是可行的,选择以焦粉作为还原剂更加合理;为了保证气化脱磷率在 36% 以上,应将供氮强度、焦粉加入增加比例和底吹气体流量分别控制在 $3.5\sim 4.5\text{ m}^3/(\text{t}\cdot\text{min})$ 、 $8\%\sim 12\%$ 和 $280\sim 400\text{ m}^3/\text{h}$ 为好。

关键词: 转炉; 溅渣护炉; 气化脱磷; 气体流量

中图分类号: TF704.4, TF713.3 文献标志码: A 文章编号: 1004-7638(2017)06-0108-05

DOI: 10.7513/j.issn.1004-7638.2017.06.020

Effect of Slag Splashing on Gasification Dephosphorization in Converter

Yao Hongyong

(The Second Steel and Rolling Department of Tangshan Steel Company of Hebei Steel Group, Tangshan 063016 Hebei, China)

Abstract: The effect of nitrogen supplying intensity and ratio of coke powder and bottom blowing gas flow rate on gasification dephosphorization are studied in combination with thermodynamic analysis of gasification dephosphorization for top and bottom combined blowing converter in this paper. The result shows that it is feasible to use carbon-based dephosphorizer to reduce P_2O_5 in slag at steelmaking temperature, and it is more reasonable to choose coke powder as reducing agent. In order to achieve the gasification dephosphorization rate more than 36%, the nitrogen supplying intensity ratio of coke powder and bottom blowing gas flow rate should be controlled at $4.5\sim 6.5\text{ m}^3/(\text{t}\cdot\text{min})$, $8\%\sim 12\%$ and $280\sim 400\text{ m}^3/\text{h}$ respectively.

Key words: converter, slag splashing in converter, gasification dephosphorization, gas flow rate

0 引言

在转炉冶炼过程中,钢渣是炼钢过程的副产品之一,产率为粗钢产量的 10%~20%。按中国目前年粗钢产量计算,每年将产生大量钢渣^[1-3]。由于钢渣含有害元素磷,若返回企业内部循环利用,会造成磷在冶炼环节的循环累积,大幅增加冶炼环节负担,不仅造成环境的污染,严重影响生态环境,同时也增加企业冶炼成本^[4-6]。

目前国内外降低钢渣中的磷主要通过气化脱磷的方式将磷去除。例如 Jung 等^[7]通过对配制的转炉钢渣与焦炭的还原进行的研究表明,在还原反应 20 min 后,当 60% 的 FeO 被还原以后,炉渣中的 P_2O_5 还原才开始进行,并且提高碱度能促进 P_2O_5 的还原。Morita 等^[8]用微波碳热还原不同钢渣,结果表明通过气化反应可以去除钢渣中一部分磷。艾立群等^[9]采用微波碳热还原炉渣中的磷的试验研究发现:通过微波手段脱除钢渣中磷可以达到较好

收稿日期: 2017-07-29

作者简介: 么洪勇(1970—)男,汉族,河北唐山人,硕士,主要从事炼钢新技术与品种钢冶炼研究。E-mail: gyyzhao@163.com。

效果,并且钢渣中磷以气体形式脱除率可达 40%。李光强等^[10]也通过碳热还原转炉渣的试验研究发现,在 1 600 °C 温度下,炉渣中 32.8% 磷可以通过气化去除。

采用以上方式虽然可以有效地去除钢渣中的部分磷,但以上脱磷工艺基本处于实验室阶段,实用性较差,对于转炉内的钢渣无法实现热渣低成本、高效率的循环利用。基于溅渣护炉操作可以为气化脱磷反应提供的有利条件,笔者在唐钢炉底复吹转炉上,通过工业试验,研究溅渣护炉过程中加入焦粉进行气化脱磷,探究气化脱磷效果。

1 试验工艺及条件

转炉操作整个冶炼过程工艺如图 1 所示,由图 1 可知,其溅渣过程工艺主要为:

①转炉出钢时钢水应全部出净,钢水留在炉内对溅渣不利;②出钢时,炉前操作人员用肉眼观察炉渣状况并决定是否加入调渣剂以及加入数量;③出钢后立即向前摇炉使转炉直立;④根据留渣量大小及炉渣成分加入焦粉,同时下枪吹氮溅渣;⑤吹氮所用压力和流量与冶炼过程吹氧炼钢时所用压力与流量近似或稍低,一般吹氮压力可以比吹氧压力低 15%~20%,氮气流量与氧气相比可低 10%~15%;⑥吹氮溅渣操作完成后,停止吹氮并提枪,保留炉内所有的熔渣,然后等待下一炉次兑入废钢和铁水;⑦为了便于计算气化脱磷结果,采用连续进行多炉次不倒渣为一个循环,在循环最后一炉倒渣进行气化脱磷分析。

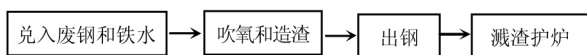


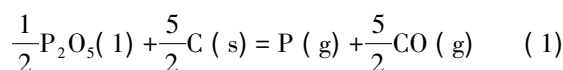
图 1 冶炼过程工艺

Fig.1 Schematic of smelting process

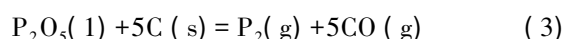
2 气化脱磷热力学条件分析

2.1 反应吉布斯能与温度的关系

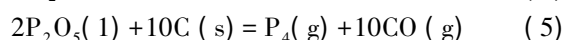
欲使炉渣中以磷酸盐形式存在的磷气化脱除,可向渣中加入适量的还原剂,最常用的就是碳质还原剂。纯 P_2O_5 被还原生成气态磷有以下几种形式^[11-12]:



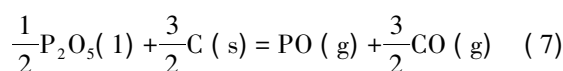
$$\Delta G_1^0 = 1\,099\,262 - 767.09T \quad (2)$$



$$\Delta G_2^0 = 603\,609 - 648.94T \quad (4)$$



$$\Delta G_3^0 = 965\,073 - 1\,141.52T \quad (6)$$



$$\Delta G_4^0 = 613\,650 - 461.50T \quad (8)$$

式中 ΔG^0 为反应的标准吉布斯自由能 $J \cdot mol^{-1}$; T 为体系的温度 K 。

通过式 (1)、(3)、(5) 和 (7) 可知, P_2O_5 与 C 反应可以生成 P、 P_2 、 P_4 、PO。式 (1)、(3)、(5) 和 (7) 的反应标准吉布斯能为 ΔG_1 、 ΔG_2 、 ΔG_3 和 ΔG_4 , 根据计算得到温度与反应标准吉布斯自由能关系如图 2 所示。当反应 $\Delta G^0 = 0$ 时, 得到 ΔG_1 、 ΔG_2 、 ΔG_3 和 ΔG_4 为 0 时所对应的温度分别为 1 433、930、845、1 330 K。由反应发生的趋势可知, 温度要高于 1 433 K (1 160 °C) 以上时, P_2O_5 就能被 C 还原, 而转炉炼钢温度一般都在 1 300 °C 以上, 因此在炼钢温度下用 C 还原出炉渣 P_2O_5 中的 P 是可行的。

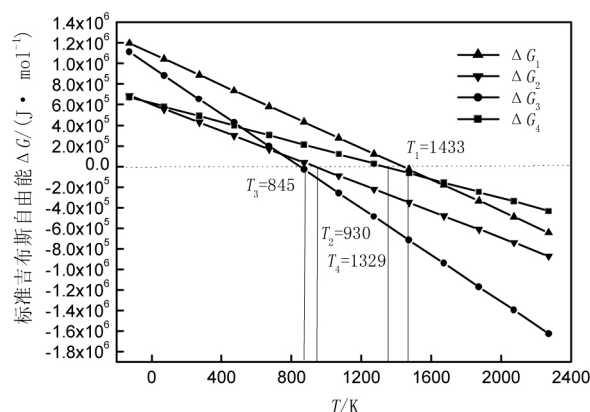


图 2 温度与反应标准吉布斯自由能的关系

Fig.2 The relation between temperature and standard Gibbs energy of reaction

为更好的研究转炉渣中磷的平衡分压与气化脱磷反应温度的关系,可以用式 (9) 来代替式 (3)。其在 1 800 K 时各反应物和产物的 ΔH 和 ΔG 见表 1, 根据表 1 可得该温度下式 (9) 气化反应的 ΔH 和 ΔG 分别为 $-2\,834.24 kJ \cdot mol^{-1}$ 和 $-4\,014.40 kJ \cdot mol^{-1}$ 。表明在该温度下用碳还原 $P_4O_{10(g)}$ 是很容易实现的。

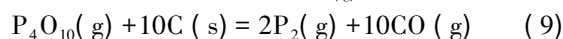


表1 1800 K 时不同反应物和产物的 ΔH 和 ΔG
Table 1 ΔH and ΔG of different reactants and products at 1800 K $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

ΔH_{P_2}	ΔG_{P_2}	ΔH_{CO}	ΔG_{CO}	$\Delta H_{P_4O_{10}}$	$\Delta G_{P_4O_{10}}$
198.29	-309.62	-61.54	-519.71	-2 834.24	-4 014.40

在溅渣护炉过程中加入固体碳还原转炉渣,能发生还原反应的组分有 FeO 、 MnO 和 P_2O_5 。而炉渣中 MgO 、 Al_2O_3 、 CaO 等被碳还原的开始温度接近或超过 2 273 K,反应的平衡常数值很小,这些氧化物基本上认为不能被还原。由于渣中 MnO 的含量很低,可以忽略不计,而 P_2O_5 的碳热还原反应以(3)式反应计算。

2.2 气化脱磷率的确定

根据冶炼过程中磷的总收入等于总支出。为了保证气化脱磷的准确性,利用收支平衡对多炉次一个循环进行磷平衡法进行气化脱磷效果的计算,其气化脱磷率的计算方法如式(10)表示:

$$\eta_p = \frac{W_{P_2O_5}^0 - W_{P_2O_5}^t}{W_{P_2O_5}^0} \times 100 \quad (10)$$

式中 η_p 为气化脱磷率,%; $W_{P_2O_5}^0$ 为气化脱磷前炉渣总磷量,kg; $W_{P_2O_5}^t$ 为气化脱磷后炉渣总磷量,kg。

3 工业试验结果分析与讨论

3.1 供氮强度对气化脱磷的影响

供氮强度与气化脱磷效果之间的关系如图3所示,由图3可以看出,气化脱磷效果随着供氮强度的增加先升高后降低。当供氮强度低于 $3.94 \text{ m}^3 / (\text{t} \cdot \text{min})$ 时,气化脱磷率呈升高趋势,供氮强度由 $1.83 \text{ m}^3 / (\text{t} \cdot \text{min})$ 升高到 $3.94 \text{ m}^3 / (\text{t} \cdot \text{min})$ 时,气化脱磷率则从 33.6% 升高到 37.9%。而当供氮强度超过 $3.94 \text{ m}^3 / (\text{t} \cdot \text{min})$ 时,气化脱磷率则随着供氮强度的升高而降低,例如当供氮强度升高到 $4.98 \text{ m}^3 / (\text{t} \cdot \text{min})$ 时,气化脱磷率反而降低到 33.1%。这是因为供氮强度高于 $3.94 \text{ m}^3 / (\text{t} \cdot \text{min})$ 时, P_2 分压在 10^{-2} 数量级,远小于气化脱磷反应的 P_2 气体平衡分压,增加供氮强度使得气体大量穿透炉渣,有效利用率下降,对气化反应不利,导致气化脱磷效果降低。因此,为了实现气化脱磷率在 36% 以上,应将溅渣护炉时的供氮强度控制在 $3.5 \sim 4.5 \text{ m}^3 / (\text{t} \cdot \text{min})$ 。

3.2 焦粉加入比例对气化脱磷的影响

试验以理论算法加入焦粉量作为对比,其增加比例为 0,在此基础上不断提高焦粉加入比例,设定

增加比例分为 0%、5%、10%、15%、20% 时,得到相对应的气化脱磷效果。焦粉加入增加比例所对应的气化脱磷率如图4所示,由图4可见,气化脱磷率随着焦粉加入增加比例的增加先升高后降低。当焦粉增加比例达到 10% 时,所对应的气化脱磷率最高可达到 42.3%,而当气化脱磷进一步增加到 20% 时,其气化脱磷率反而降低到 36.6%。这是因为当焦粉加入比例较低时,随着焦粉加入比例的增加,焦粉与炉渣接触较好,炉渣流动性也较好,在溅渣护炉时能有效的促进碳粉与炉渣中的 P_2O_5 反应,同时焦粉随气体带出量也相对较少,焦粉利用率也相对较高,因此气化脱磷率随着焦粉加入比例的增加而升高;而当焦粉加入比例较高时,炉渣黏度随着焦粉加入比例的增加而升高,阻碍了碳粉与炉渣中 P_2O_5 的反应,同时过多的焦粉会随气体带出炉外,因此反而不利于气化脱磷反应的进行。因此,为了气化脱磷率在 40% 以上,将焦粉加入比例控制在 8%~12%。

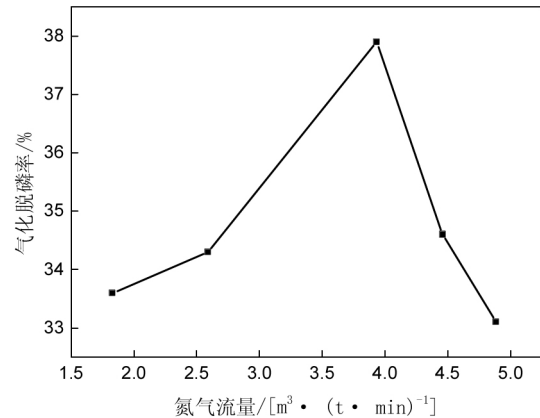


图3 供氮强度对气化脱磷的影响

Fig.3 Effect of nitrogen flow rate on gasification dephosphorization rate

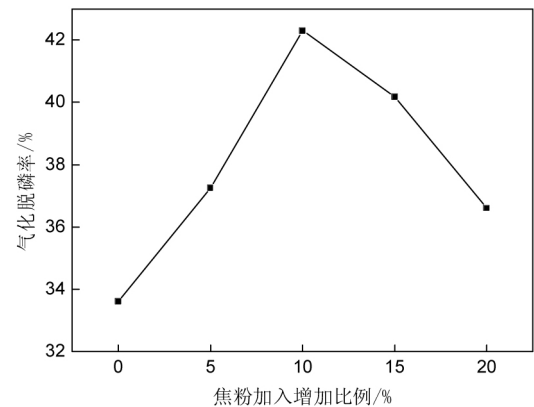


图4 焦粉加入增加比例与气化脱磷率的关系

Fig.4 Relationship between coke powder adding ratio and gasification dephosphorization rate

3.3 底吹气体流量对气化脱磷率的影响

试验炉次共进行五组, 各组底吹气体流量分别控制在 120、250、350、450、550 m³/h, 共进行 30 炉。通过改变底吹气体流量得到所对应的气化脱磷率如图 5 所示。

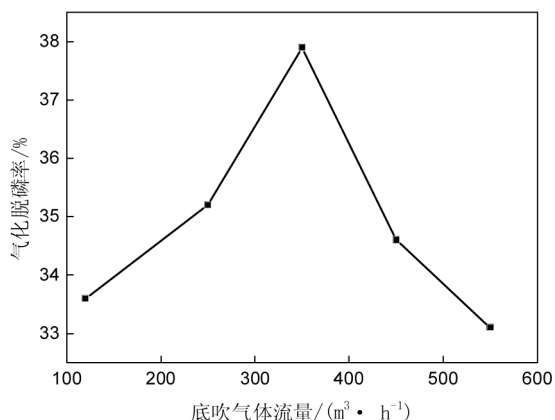


图 5 底吹气体流量与气化脱磷率的关系

Fig.5 Relationship between bottom blowing gas flow rate and gasification dephosphorization rate

当底吹气体流量低于 350 m³/h 时, 气化脱磷率随着底吹气体流量的升高而增加, 例如当底吹气体流量从 120 m³/h 升高到 350 m³/h 时, 所对应的气化脱磷率由 33.6% 增加到 37.9%; 而当底吹气体流量高于 350 m³/h 时, 气化脱磷率随着底吹气体流量的升高而降低, 例如当底吹气体流量增加到 550 m³/h 时, 所对应的气化脱磷率降低到 33.1%。这是由于当底吹气体流量较低时, 增加底吹气体流量可加大炉内炉渣搅拌力度, 使焦炭与炉渣之间能更充分接触, 而当底吹气体流量过高时, 则底吹搅拌力过

大, 穿透炉气带动焦粉上浮。合适的底吹气体流量既能带动炉渣涌动, 使之与焦粉充分混合而又不至于穿透炉渣。因此, 为保证气体脱磷率在 36% 以上, 底吹气体量应控制在 280~400 m³/h。

4 现场使用效果

通过大量的工业试验, 气化脱磷炉渣循环利用应用效果明显, 满足了转炉少渣冶炼要求, 保证了脱磷效果, 倾倒入炉渣导致的铁损、热损显著减少, 对转炉运行炉况(如煤气回收等)基本无影响。

目前现场转炉气化脱磷率达到 38% 水平, 石灰用量降低 4 kg/t, 留渣率大于 70%, 经济效益方面折合成本吨钢可节省 2~3 元。

5 结论

1) 在炼钢温度下用 C 还原渣中 P₂O₅ 的 P 是可行的, 焦粉加入比例随着终渣 P₂O₅ 含量的增加而升高, 在渣成分相同的情况下, 焦粉加入比例随着留渣量的增大而升高。

2) 气化脱磷效果随供氮强度的增加而先升高后降低。当供氮强度 3.94 m³/(t · min) 时, 气化脱磷率可达 37.9%, 为了实现气化脱磷率在 36% 以上, 应将溅渣护炉时供氮强度控制在 3.5~4.5 m³/(t · min)。

3) 气化脱磷率随焦粉加入增加比例和底吹气体流量的增加都先升高后降低, 为了控制气化脱磷率在 40% 以上, 将焦粉加入比例控制在 8%~12%; 而为了保证气体脱磷率在 36% 以上, 底吹气体量控制在 280~400 m³/h 为好。

参考文献

- [1] Peng Ben. Modification and its physicochemical property of molten steel slag [D]. Beijing: University of Science and Technology Beijing, 2016.
(彭霖. 热态钢渣改性及改性渣物理化学性质研究 [D]. 北京: 北京科技大学, 2016.)
- [2] Cui Yuyuan. Fundamental research on recovery of valuable components and resource utilization of steel slag [D]. Shenyang: Northeastern University, 2013.
(崔玉元. 钢渣中有价组元回收及资源化利用的基础研究 [D]. 沈阳: 东北大学, 2013.)
- [3] Hao 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.)
- [4] Wang Xinhua, Li Jinzhu, Liu Fenggang. Technological progress of BOF steelmaking in period of development mode transition [J]. Steelmaking, 2017, 33(1): 1-11.
(王新华, 李金柱, 刘凤刚. 转型发展形势下的转炉炼钢科技进步 [J]. 炼钢, 2017, 33(1): 1-11.)
- [5] Zhao Changliang, Sun Yanhui, Yuan Tianxiang et al. Dephosphorization pretreatment in LD converter and less-slag steelmaking

- process [J]. Iron and Steel 2016 51(5): 28-36.
(赵长亮, 孙彦辉, 袁天祥, 等. 转炉预脱磷与“全三脱”铁水少渣冶炼技术 [J]. 钢铁 2016 51(5): 28-36.)
- [6] Lü Yanchun, Wang Xinhua, Zhu Guosen *et al.* Continuous circulating smelting process based on multi-refining converter melting technology [J]. Chinese Journal of Engineering 2016 38(3): 335-341.
(吕延春, 王新华, 朱国森, 等. 基于多功能转炉炼钢法的连续循环冶炼过程 [J]. 工程科学学报 2016 38(3): 335-341.)
- [7] Jung S, Do Y, Choi J. Reduction behaviour of BOF type slags by solid carbon [J]. Steel Research International 2006 77.
- [8] Morita K, Guo M, Oka N *et al.* Resurrection of the iron and phosphorus resource in steel-making slag [J]. Journal of Material Cycles & Waste Management 2002 4(2): 93-101.
- [9] Ai Liqun, Zhang Yanlong, Zhu Yiheng. Research on carbothermic reduction for dephosphorization from converter slag by microwave heating [J]. Iron Steel Vanadium Titanium 2015 36(6): 63-67.
(艾立群, 张彦龙, 朱祎姮. 微波碳热还原转炉钢渣脱磷研究 [J]. 钢铁钒钛 2015 36(6): 63-67.)
- [10] Li Guangqiang, Zhang Feng, Zhang Li *et al.* Recycle of converter slag by high temperature carbon thermal reduction [J]. Journal of Materials and Metallurgy 2003(2): 167-172.
(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): 167-172.)
- [11] Wei Shoukun. Metallurgical process thermodynamics [M]. Beijing: Beijing Science Press 2010.
(魏寿昆. 冶金过程热力学 [M]. 北京: 科学出版社 2010.)
- [12] Huang Xihu. Principles of iron and steel metallurgy (3rd edition) [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press 2004.
(黄希祐. 钢铁冶金原理(第3版) [M]. 北京: 冶金工业出版社 2004.)

编辑 杨冬梅

钒钛军民融合及新技术交流会在攀成功召开

11月16日下午,由钒钛资源综合利用国家重点实验室与四川钒钛产业研究院联合承办的2017攀枝花钒钛资源综合利用院士行暨钒钛(国际)论坛—钒钛军民融合及新技术交流会在攀枝花金海名都大酒店隆重召开并取得圆满成功,会议由副院长程兴德与钒钛国家重点实验室主任胡鸿飞共同主持。17位来自军工单位、高等院校、科研院所及企业的专家、教授、科技工作者在会上作了精彩的学术报告。

报告人围绕军民融合、钒钛新材料高效绿色制造及钒钛资源高效高值绿色开发利用,分别报告了在各自研究领域最新研究成果与进展。核动力研究院杨静研究员介绍了钛合金在核工业的应用,主要包括钛合金在反应堆中的应用、在乏燃料后处理中的应用以及面临的挑战;哈尔滨工业大学陈玉勇教授从成分设计、精密铸造、热变形等方面介绍了近年来哈尔滨工业大学在钛合金及TiAl合金精密热成形方面的研究成果,并对其工程化应用进行展望;成都飞机工业(集团)有限公司朱凯高级工程师报告了航空结构用钛合金的应用现状及航空结构用钛合金的应用设想;四川航天系统工程研究所郭峰研究员畅谈了钛合金材料军民融合的机遇与挑战;东北大学张德良教授、中南大学吴宏副教授、西安建筑科技大学杨鑫副教授针对钛合金不同应用领域报告了钛合金低成本增材制造技术开发及发展现状与展望;华东理工大学李冰教授与北方奥钛纳米技术公司雷磊副院长分别阐述了熔盐法制备锂离子电池负极材料钛酸锂研究与钛酸锂电池研发与应用状况;乌克兰国立技术大学鲍格莫尔·尤里副教授介绍了乌克兰钛金属新技术;东北大学储满生教授报告了钒钛磁铁矿含碳复合炉料制备及应用技术;国家海洋局天津海水淡化与综合利用研究所张旖处长介绍了调控结晶资源化处理高盐、高有机物废水中无机盐技术;重庆大学吕学伟教授报告了攀枝花钛精矿高效钛渣冶炼新工艺及研究进展;东北大学张力副教授介绍了含钛混合熔渣清洁高效利用技术;重庆大学温良英教授讲述了细粒级富钛料加碳氯化工艺的研究成果;上海大学钟庆东教授报告了利用攀枝花尾矿有价元素制备搪瓷涂层技术;攀钢研究院陈勇高工汇报了高能量密度钒电池电解液研究成果。

此次会议积极响应十九大报告中提出的“更加注重军民融合”的战略部署,致力于充分利用攀西钒钛资源开发钒钛新材料服务国防事业,促进经济发展。会议的召开对攀西钒钛资源高效、高值、绿色开发利用及钒钛产业高端发展提供了重要参考。来自40余家单位的200余名代表参加了会议。

(弓丽霞 供稿)