

温度对转炉气化脱磷渣再利用脱磷的影响

佟帅^{1,2}, 李晨晓^{1,2*}, 王书桓^{1,2}, 薛月凯^{1,2}, 郭瑞华^{1,2}, 周朝刚^{1,2}, 孙华康^{1,2}

(1. 华北理工大学冶金与能源学院, 河北唐山 063009; 2. 唐山市特种冶金及材料制备重点实验室, 河北唐山 063009)

摘要:采用理论分析与试验验证相结合的方法,研究了转炉气化脱磷渣循环再利用时的脱磷能力。以焦粉还原转炉渣制备气化脱磷渣,理论分析不同还原温度对气化脱磷渣的磷容量和磷分配比的影响规律。由理论分析得知:随着还原温度的升高,经还原后的炉渣的磷容量和磷分配比均增加。在实验室中采用气化脱磷渣进行铁水脱磷热态试验,设温度为单变量,研究气化脱磷渣再利用时的脱磷效果,结果表明:转炉气化脱磷渣具有新的脱磷能力,反应前期脱磷效果显著。随着温度的增加,气化脱磷渣脱磷能力降低,脱磷速度变慢,符合热力学规律。

关键词:铁水;脱磷;气化脱磷渣;再利用;温度;磷容量;磷分配

中图分类号:TF713,X757 文献标志码:A 文章编号:1004-7638(2021)05-0109-06

DOI: 10.7513/j.issn.1004-7638.2021.05.017

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



听语音
与作者互动
聊科研

Influence of temperature on dephosphorization of recycling converter gasification dephosphorization slag

Tong Shuai^{1,2}, Li Chenxiao^{1,2*}, Wang Shuhuan^{1,2}, Xue Yuekai^{1,2},
Guo Ruihua^{1,2}, Zhou Chaogang^{1,2}, Sun Huakang^{1,2}

(1. College of Metallurgy and Energy, North China University of Science and Technology, Tangshan 063009, Hebei, China; 2. Tangshan Key Laboratory of Special Metallurgy and Material Manufacture, Tangshan 063009, Hebei, China)

Abstract: In this paper theoretical analysis and experimental verification are combined in order to study the dephosphorization ability of the converter gasification dephosphorization slag when it is recycled and reused. Gasification dephosphorization slag had been prepared by using coke powder to reduce converter slag. The influence of different reduction temperatures on the phosphorus capacity and phosphorus distribution ratio of gasification dephosphorization slag has been theoretically analyzed. According to theoretical analysis, with the increase of reduction temperature, the phosphorus capacity and phosphorus distribution ratio of the slag after reduction both increase. In the laboratory, gasification dephosphorization slag is used to conduct hot metal dephosphorization experiments, and a single temperature variable is set to study the dephosphorization effect of gasification dephosphorization slag when it is reused. The results show that converter gasification dephosphorization slag has new dephosphorization, significant dephosphorization effect during the early stage of the reaction. With the increase of temperature, the dephosphorization capacity of gasified dephosphorization slag decreases, and the dephosphorization speed becomes slower, which is in agreement with thermodynamics law.

收稿日期:2020-12-09

基金项目:国家自然科学基金资助项目(52004097);河北省自然科学基金资助项目(E2019209597);唐山市人才资助项目(A201905001)。

作者简介:佟帅(1996—),男,河北唐山人,硕士研究生,主要工作方向:主要从事炼钢新技术与钢渣综合利用, E-mail: 1162874225@qq.com; *通讯作者:李晨晓(1988—),男,博士,副教授, E-mail: lichenxiao34@163.com。

Key words: hot metal, dephosphorization, gasification dephosphorization slag, reused, temperature, phosphorus capacity, phosphorus distribution ratio

0 引言

中国是钢铁大国, 年产钢渣量持续增长, 累计堆存量超过 10 亿吨, 而目前中国转炉渣有效利用率极低^[1-2], 这就导致大量的钢渣长期堆放, 对环境造成严重污染。中国复吹转炉炼钢技术正向“低成本, 少渣冶炼生产技术”方向发展, 所以从源头把控转炉少渣冶炼是解决钢渣大量排放的有效手段。当前转炉渣的循环冶炼是钢铁冶金学者、环保工作者研究的前沿课题, 但磷富集直接阻碍转炉渣在炉内循环利用, 针对钢渣去磷国内外学者展开了相关研究。Jiang Maofa 等^[3] 向钢渣中加入 SiO₂, 并与碳饱和铁液反应, 发现通过改质的钢渣能够有效提取渣中磷。Jeong Y S 等^[4] 通过物理湿法磁选的方法, 渣中磷得以高效回收。Fujita 等^[5] 进行缓冷渣磁选脱磷研究, 发现渣中的磷可以转移到非磁相中, 并能够高效的去除渣中磷。赵成林等^[6] 将高磷转炉渣采用微波碳热方法进行脱磷处理, 结果表明: 钢渣在微波中具有可观的脱磷效果。以上方法能够有效去除渣中部分磷, 但是仅限于实验室热态试验。

基于节能减排理念, 华北理工大学王书桓等^[7] 提出转炉熔渣气化脱磷循环炼钢工艺。该工艺流程为: 出钢后把渣留在炉内, 利用溅渣护炉产生的良好的气-固-液反应热力学和动力学条件, 加入脱磷剂完成气化脱磷, 向炉内装入废钢、兑入铁水、加入造渣料准备降枪吹氧, 进行脱磷阶段吹炼; 终点拉碳倒出炉内部分炉渣, 再进行脱碳阶段吹炼, 结束后倒出高磷渣, 最后对钢水终点温度、成分进行调整, 到冶炼终点后出钢, 留渣继续下炉次新的转炉渣气化脱磷循环炼钢。此项工艺在首钢、唐钢、承钢等得以应用并取得很好的经济效益和节能减排效果。近些年, 针对转炉渣气化脱磷课题, 国内学者也展开研究。王艺慈等^[8] 运用微波碳热还原转炉渣, 明确了气化脱磷反应级数和限制性环节。周朝刚等^[9] 对气化脱磷机理进行研究, 结果表明: 当温度高于 668 °C 时, C 会优先还原渣中 P₂O₅, 随着反应分压的增大, 气化脱磷反应越彻底。郭瑞华等^[10] 研究了不同试验因素对气化脱磷率的影响, 不同因素对气化脱磷率的影响大不相同, 并明确了炉渣碱度、渣中 FeO 含量和反应温度。薛月凯等^[11] 基于唐钢 60 t 转炉采用

焦粉进行气化脱磷工业优化试验, 试验证明了焦粉还原转炉渣的可行性以及气化脱磷渣进行循环利用时不会影响后续炉次的脱磷效果。

气化脱磷是一种创新型有效转炉渣除磷技术, 相关冶金学者对溅渣护炉过程中前期转炉渣气化脱磷条件进行系统性研究, 但在后期转炉渣气化脱磷渣再利用脱磷方面研究尚未报道, 而温度又是影响钢铁生产的重要参数, 笔者重点研究了温度对气化脱磷渣再利用脱磷的影响以及不同温度下的气化脱磷渣的脱磷限度, 通过理论分析气化脱磷渣的磷分配比和磷容量, 以及试验验证得到不同温度下气化脱磷渣具备再脱磷的脱磷效果, 为工业试验和生产操作提供一定的理论指导。

1 试验研究方法

1.1 原料及设备

试验加热主体设备是额定电压为 380 V 的 HLLG1217 型立式高温电阻炉, 硅钼棒作为发热体, 最高加热温度为 1 700 °C, 设备如图 1 所示。反应过程一直在纯氮气气氛中进行, 采用转子流量计进行流量控制, 反应中炉内通入的氮气流量为 0.4 m³/h。取某厂转炉渣制备气化脱磷渣, 转炉渣成分见表 1, 焦炭成分见表 2。

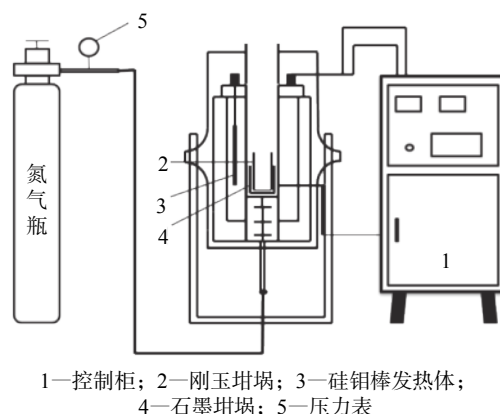


图 1 高温电阻炉示意

Fig. 1 Schematic diagram of high temperature resistance furnace

1.2 试验参数的选取

研究温度对气化脱磷渣再利用对铁水脱磷效果的影响, 设反应温度为单因素试验, 用气化脱磷渣进

行铁水脱磷试验。工业生产时造渣料在中前期投入, 此造渣阶段炉内温度较低, 为了模拟工业冶炼温度, 试验设定 4 个水平温度分别为 1 350、1 400、1 450、

1 500 °C; 并且每炉次试验保温 30 min。试验采用的刚玉坩埚尺寸是 $\phi 60 \text{ mm} \times h 100 \text{ mm}$, 石墨坩埚尺寸是 $\phi 80 \text{ mm} \times h 85 \text{ mm}$ 。

表 1 转炉渣成分
Table 1 Compositions of converter slag

FeO	CaO	SiO ₂	MgO	MnO	P ₂ O ₅	S	其他
15.62	46.46	18.38	11.29	3.06	2.53	0.12	2.54

表 2 焦炭成分
Table 2 Compositions of coke

固定碳	CaO	SiO ₂	MgO	MnO	S	其他
86.7	1.37	6.77	0.24	3.06	0.71	4.21

1.3 试验流程

1.3.1 原料准备

取某钢厂转炉渣与焦炭用 DF-3 型电磁制样粉碎机破碎至 200 μm 以下, 干燥后称取 100 g 转炉渣与 1.5 倍碳当量混合均匀。1 倍碳当量定义为将渣中铁、锰、磷的氧化物还原成相应单质时所需要的碳的总质量。经计算知所用转炉渣对应 1 倍碳当量为 4.2 g (100 g 渣计), 即本试验还原 100 g 转炉渣需要 7.3 g 焦粉(焦炭的固定碳为 86.7%)。

1.3.2 制备气化脱磷渣

将混合均匀的原料放入外套石墨坩埚的刚玉坩埚中, 设置高温电阻炉加热程序, 还原温度分别为

1 573、1 613、1 653、1 693、1 733 K, 升温至目标温度后进行保温, 用石英棒轻微搅拌促进反应发生, 待完全熔化后将终渣自然冷却, 取一炉次渣样进行成分检测分析, 见表 3。根据表 1 和表 3 对比分析, 气化脱磷渣中 P₂O₅ 含量明显减少, 计算出焦炭还原转炉渣的气化脱磷率为 45.1%, 气化脱磷率计算公式见式(1):

$$\eta_{\text{气化脱磷率}} = \frac{w_1(\text{P}_2\text{O}_5) - w_2(\text{P}_2\text{O}_5)}{w_1(\text{P}_2\text{O}_5)} \times 100\% \quad (1)$$

式中, $w_1(\text{P}_2\text{O}_5)$ 为试验前转炉渣中 P₂O₅ 的质量分数; $w_2(\text{P}_2\text{O}_5)$ 为试验后转炉渣中 P₂O₅ 的质量分数。

表 3 气化脱磷渣成分
Table 3 The compositions of gasification dephosphorization slag

FeO	CaO	SiO ₂	MgO	MnO	P ₂ O ₅	S
12.33	48.78	19.47	10.52	2.01	1.39	0.12

1.3.3 熔化生铁块

称取 400 g 生铁块装入外套石墨坩埚的刚玉坩埚中, 设高温电阻炉加热到熔化温度, 且保温后用石英棒短时间搅拌, 达到均匀铁水成分和温度的目的。

1.3.4 取铁水样

待铁水完全熔清后将内径为 5 mm 的石英管插入刚玉坩埚底部, 用橡皮管将石英管与注射器连接好(保持良好的密封性), 用注射器吸取少量铁水试样进行检测, 铁水成分见表 4。

1.3.5 分批加渣料

向铁水中加入表 3 成分的气化脱磷渣, 脱磷渣

分 2 批次加入, 第 1 批待铁水完全熔化后一次性加入, 用石英棒轻微搅拌。间隔 10 min 后将第 2 批一次性加入, 用石英棒轻微搅拌。

表 4 试验用铁水主要化学成分
Table 4 Main composition of molten iron

C	Si	Mn	P	S
4.32	0.40	0.22	0.12	0.029

1.3.6 取样检测

待气化脱磷渣分批全部加入完毕后, 在铁水脱磷试验过程中分别取不同时刻铁水样 5 g 左右, 检测不同反应时间铁水中磷含量变化, 如表 5 所示。

表5 不同反应时间铁水中P含量
Table 5 P content in hot metal with different reaction time

温度/℃	$w_p/\%$				
	5 min	10 min	15 min	20 min	25 min
1 350	0.079	0.055	0.053	0.051	0.050
1 400	0.081	0.062	0.059	0.057	0.056
1 450	0.081	0.063	0.060	0.058	0.056
1 500	0.082	0.072	0.065	0.063	0.064

2 分析与讨论

2.1 气化脱磷渣磷容量和脱磷的分配比

炉渣的磷容量是用来衡量炉渣吸收铁水中磷的能力。在炼钢氧化过程中炉渣中的磷通常以磷酸根形式存在,其炉渣的磷容量计算公式见式(2):

$$C_P = w(PO_4^{3-}) \times \frac{K_{[P]}^\ominus \times K_{[O]}^{5/2}}{f_p \times w[P] \times a_{[O]}^{5/2}} \quad (2)$$

式中, $w(PO_4^{3-})$ 、 $w[P]$ 分别为炉渣中磷酸根质量分数和钢液中磷质量分数; $K_{[P]}$ 、 $K_{[O]}$ 分别为磷平衡常数和氧平衡常数; f_p 为磷活度系数。

为了方便研究,采用学者 Suito 模型^[12]来对炉渣的磷容量进行计算,计算公式见式(3):

$$\lg C_P = 0.0938[w(\text{CaO}) + 0.5w(\text{MgO}) + 0.3w(\text{FeO}) + 0.35w(\text{P}_2\text{O}_5) + 0.46w(\text{MnO})] + 54180/T - 15.87 \quad (3)$$

式中, $w(X)$ 为终点炉渣中氧化物 X 的质量分数, X 分别表示 CaO, MgO, FeO, P_2O_5 , MnO; T 为试验设定还原温度。

为了探索温度对气化脱磷渣磷容量的影响,对不同还原温度下焦炭还原后的气化脱磷渣进行成分含量检测,并根据公式(3)进行理论计算得到 $\lg C_{PO_4^{3-}}$ 值,采用 Origin 软件做出不同还原温度与炉渣磷容量的关系,如图2所示。

由图3可知,随着还原温度的升高,经还原以后炉渣的磷容量有了一定的升高,这是因为随着还原温度的增加炉渣中的磷含量在不断减少,因此随着还原温度的增加炉渣磷容量呈增加的趋势。随着温度的升高,炉渣的磷容量不断减小,这是由于在转炉脱磷时,其较优的热力学条件是低温,即低温脱磷在较高的温度条件下有可能会造成炉渣的回磷现象,因此随温度增加炉渣的磷容量下降,脱磷率降低。

磷分配比是熔渣中磷含量与钢液中磷含量的比值,比值越大,说明熔渣脱磷能力强,其磷分配比计算公式见(4):

$$L_p = \frac{w(P_2O_5)}{w[P]} \quad (4)$$

式中, $w(P_2O_5)$ 为终点炉渣中五氧化二磷的质量分数; $w[P]$ 为终点钢液中磷的质量分数。

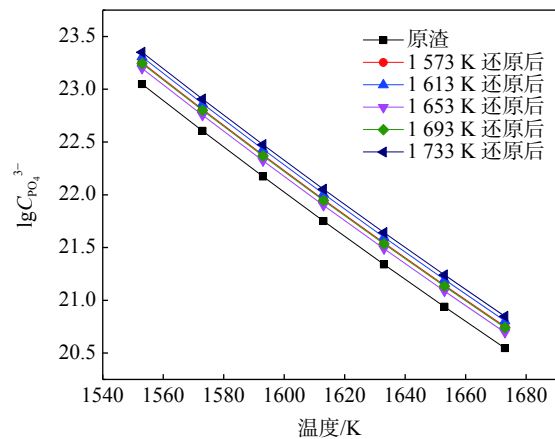


图2 不同温度还原后炉渣磷容量变化
Fig. 2 Changes of slag phosphorus capacity after reduction at different temperatures

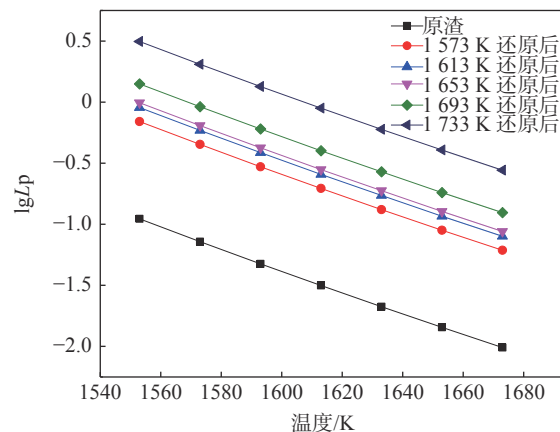


图3 不同温度还原后炉渣磷分配比变化
Fig. 3 Changes of phosphorus distribution ratio after reduction at different temperatures

为了方便研究,采用学者 Suito 模型来对炉渣的磷分配比进行计算,其计算公式见(5):

$$\lg L_p = [0.145w(\text{CaO}) + 0.3w(\text{MgO}) - 0.5w(\text{P}_2\text{O}_5) + 0.6w(\text{MnO})] + 22\ 810/T - 20.506 \quad (5)$$

式中, $w(X)$ 为终点炉渣中氧化物 X 的质量分数, X 分别为 CaO , MgO , P_2O_5 , MnO ; T 为试验设定还原温度。

为了探索温度对气化脱磷渣磷分配比的影响, 对不同还原温度下焦炭还原后的气化脱磷渣进行成分含量检测, 并根据公式(5)进行理论计算得到 $\lg L_p$ 值, 采用 Origin 软件做出不同还原温度与炉渣磷容量的关系, 如图 3 所示。

由图 3 可知, 在渣成分一定条件下, 随着温度的增加, 磷分配比呈下降趋势。且随着还原温度的升高, 炉渣磷分配比有了一定程度的增大, 由于经过还原以后炉渣内磷含量减少, 重新具有了脱磷的能力, 故使得本身的磷分配比增加。

2.2 气化脱磷渣脱磷的脱磷效果

基于实验室热态试验, 在设置温度为单变量试验时, 不同温度下的铁水磷含量随反应时间的变化如图 4 所示, 不同温度下试验铁水的脱磷率变化如图 5 所示。

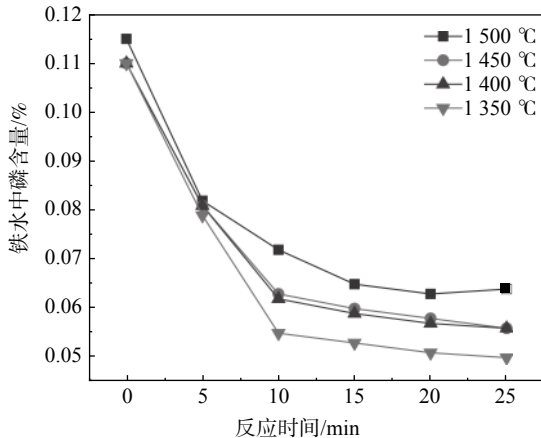


图 4 不同温度下铁水中磷含量随反应时间的变化

Fig. 4 Change of phosphorus content with reaction time at different temperatures

由图 4 和图 5 分析可知: 所有炉次的铁水脱磷反应在进行 15 min 时已基本结束, 不同温度下气化脱磷渣再脱磷效果是不同的, 并且每炉次的气化脱磷均具备脱磷能力。经气化脱磷渣脱磷的铁水中磷含量有明显的减少, 在低温 1350 °C 时气化脱磷渣对铁水脱磷效果最佳, 铁水脱磷率最高。从 1350 °C 到 1500 °C, 随着试验温度的升高, 铁水中磷含量明显增大, 意味着随反应温度升高, 铁水脱磷率在降低, 气化脱磷渣的脱磷效果在减弱。所有炉次反应进

行 15 min 以后, 铁水磷含量变化趋于平稳, 说明气化脱磷渣的磷容量达到饱和, 脱磷能力较小; 在 1400 °C 和 1450 °C 下, 铁水中磷含量的变化趋势基本一致。在 1350 °C 下进行 15 min 反应时, 终点铁水磷质量分数为 0.054%, 试验中所用铁水磷质量分数为 0.120%, 最大脱磷率可达 55%, 前期铁水中磷含量减少的速度最快, 这是因为铁水脱磷反应属于放热反应, 低温有利于反应的进行; 在 1500 °C 下, 反应 20 min 左右, 铁水中磷含量是下降的, 但在 20 min 以后, 终点铁水磷含量有略微增加的趋势, 这是因为低温脱磷在较高温度条件下有可能会造成炉渣的回磷现象, 因此随温度的增加, 炉渣的磷容量有下降趋势, 终点脱磷率降低, 符合热力学规律。

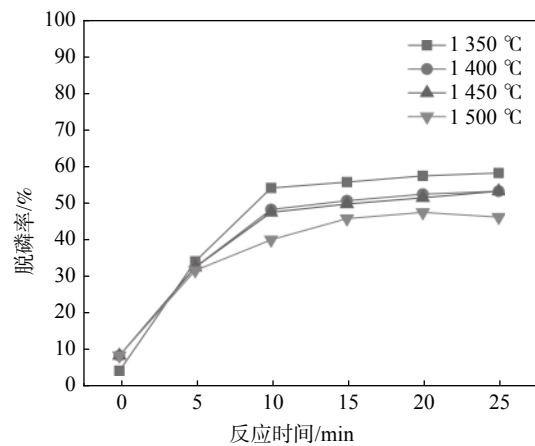


图 5 不同温度下试验铁水的脱磷率

Fig. 5 Dephosphorization rate of molten iron at different temperatures

通过气化脱磷渣进行铁水脱磷试验可知, 不同反应时间气化脱磷渣均具备再脱磷能力, 反应前期脱磷效果显著。但由于气化脱磷渣属于“熟渣”, 本身含有一定量 P_2O_5 , 因此其磷容量不太高, 导致其终点脱磷效率不高。图 4 表明气化脱磷渣在前期脱磷效果最佳, 脱磷速度较快。因此, 冶炼初期用气化脱磷渣脱磷是有效的, 但在初期气化脱磷渣脱磷后需将渣排出炉内再进行传统脱磷熔剂二次造渣, 这样不仅会起到强化脱磷的作用, 还可以省去一次渣的加入, 能够有效减少新渣量的产生, 达到高效脱磷和节能减排的双重目的。

3 结论

1) 转炉渣经过不同温度的还原以后, 炉渣的磷容量有了一定的升高, 且随着还原温度的增加磷容量呈上升趋势。

2)根据炉渣磷分配比理论模型,理论计算可知:在渣成分一定的条件下,随着温度的增加磷分配比呈下降趋势。且随着还原温度的增加,还原后的气化脱磷渣其磷分配比也在不断增加,原因是经过还原以后炉渣的磷容量增加。

3)利用气化脱磷渣对铁水进行脱磷试验,结果表明:在不同反应温度下,气化脱磷渣均具备再脱磷能力,反应初期脱磷效果明显,且随着反应温度的升高,炉渣的磷容量减小,脱磷速度变慢,符合热力学规律。

参考文献

- [1] 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.
- [2] Dippenaar, R. Industrial uses of slag the-use and re-use of iron and steelmaking slags[J]. *Ironmaking & Steelmaking*, 2005, 32(1): 35-46.
- [3] Jiang Maofa, Cui Yuyuan, Wang Deyong, *et al.* Effect of modification treatment for reduction of dephosphorization slag in hot metal bath[J]. *Journal of Iron and Steel Research, International*, 2013, 20(1): 1.
- [4] Jeong Y S, Matsubae-Yokoyama K, Nagasaka T. Recovery of Mn and P from steelmaking slag with wet magnetic separation[J]. *Materials and Processes(材料与プロセス)*, 2009, 22(2): 993.
- [5] Fujita T, Iwasaki I. Phosphorus removal from steelmaking slag slow-cooled in a non-oxidizing atmosphere by magnetic separation/flotation[J]. *I & S M*, 1989, 16(1): 47.
- [6] Zhao Chenglin, Zhang Ning, Kang Lei, *et al.* Experiments on dephosphorization of BOF slag by carbothermal reduction[J]. *Iron & Steel*, 2016, 51(5): 41-44.
(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): 41-44.)
- [7] Wang Shuhuan, Hao Huaqiang, Ai Liqun, *et al.* Circulating dephosphorization steelmaking method for converter gasification dephosphorization slag: China, 201710588339[P]. 2019-07-16.
(王书桓, 郝华强, 艾立群, 等. 转炉气化脱磷渣循环脱磷炼钢的方法: 中国, 201710588339[P]. 2019-07-16.)
- [8] Wang Yici, Li Haiyang, Li Shuangwei, *et al.* Thermodynamic analysis and experiment of gasification dephosphorization reaction of converter steel slag[J]. *Journal of Iron and Steel Research*, 2016, 28(6): 31-34.
(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): 31-34.)
- [9] Zhou Chaogang, Ai Liqun, Wang Shuhuan, *et al.* Study on the mechanism of gasification dephosphorization and its influence on the next smelting process[J]. *Iron Steel Vanadium Titanium*, 2018, 39(6): 129-136.
(周朝刚, 艾立群, 王书桓, 等. 气化脱磷机理及对下炉次冶炼过程的影响研究[J]. *钢铁钒钛*, 2018, 39(6): 129-136.)
- [10] Guo Ruihua, Wang Shuhuan, Li Chenxiao, *et al.* Experimental on coke reduction dephosphorization converter slag gasification dephosphorization[J]. *Iron & Steel*, 2020, 55(9): 118-124.
(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): 118-124.)
- [11] Xue Yuekai, Wang Shuhuan, Li Chenxiao, *et al.* Experimental study on recycling of 60 t converter slag after gasification and dephosphorization[J]. *Steelmaking*, 2018, 34(1): 20-24, 43.
(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): 20-24, 43.)
- [12] Suito H, Inoue R. Phosphorus distribution between Mgo-saturated CaO-Fe₂O₃-SiO₂-P₂O₅-MnO slages and liquid iron[J]. *Tetsu-to-Hagane*, 1984, 24(1): 40.