

转炉少渣深脱磷技术工业实践

王多刚^{1,2}, 郭培民^{1*}, 程乃良², 夏云进³

(1. 钢铁研究总院先进钢铁流程及材料国家重点实验室, 北京 100081; 2. 上海梅山钢铁股份有限公司, 江苏 南京 210039; 3. 安徽工业大学冶金工程学院, 安徽 马鞍山 243000)

摘 要:在梅钢 250 t 转炉上进行了脱磷期少渣深脱磷工业实践, 研究了冶炼温度、炉渣成分、吹炼制度等参数对脱磷的影响规律。实践表明, 转炉冶炼脱磷期结束时适宜的熔池温度为 1 370 ~ 1 420 °C、炉渣碱度为 1.3 ~ 1.8、渣中 FeO 含量为 18% ~ 28%; 合适的吹氧量为总氧流量的 24% ~ 28%、废钢比为 12% ~ 16%、底吹孔数在 8 个以上; 改进后, 梅钢转炉冶炼脱磷期的平均脱磷率由不足 50% 提高至 63.2%, 实现了少渣工艺的 stable 运行, 2012 年至 2019 年, 少渣冶炼比例由 0 提高至 83.7%, 吨钢石灰消耗由 53.3 kg 降低至 23.2 kg, 降低了 56.5%。

关键词:转炉; 少渣冶炼; 脱磷

中图分类号: TF713 文献标志码: A 文章编号: 1004-7638(2021)05-0186-06

DOI: 10.7513/j.issn.1004-7638.2021.05.029

开放科学 (资源服务) 标识码 (OSID):



听语音
与作者互动
聊科研

Industrial practice of deep dephosphorization technology with less slag in converter

Wang Duogang^{1,2}, Guo Peimin^{1*}, Cheng Nailiang², Xia Yunjin³

(1. The State Key Laboratory for Advanced Iron and Steel Process and Materials, Central Iron and Steel Research Institute, Beijing 100081, China; 2. Shanghai Meishan Iron and Steel Co., Ltd., Nanjing 210039, Jiangsu, China; 3. School of Metallurgical Engineering, Anhui University of Technology, Ma'anshan 243000, Anhui, China)

Abstract: In this paper, the industrial practice of deep dephosphorization with less slag in dephosphorization period was carried out on 250 ton converter of Meigang. The effects of smelting temperature, slag composition and blowing system on phosphorus content in molten steel were studied. The practice shows that at the end of the dephosphorization period of converter smelting, the appropriate bath temperature is 1 370 ~ 1 420 °C, the basicity of slag is 1.3 ~ 1.8, and the FeO content in slag is 18% ~ 28%; The suitable oxygen blowing amount in the dephosphorization period of converter smelting is 24% ~ 28% of the total oxygen flow, the scrap ratio is controlled at 12% ~ 16%, and the number of bottom blowing holes is more than 8. Through above parameters optimization, average dephosphorization rate in converter smelting dephosphorization period of Meigang was increased from less than 50% to 63.2%, and finally achieved stable operation of the less slag process. During period from year 2012 to 2019, the less slag smelting proportion was increased from 0 to 83.7%, and the lime consumption per ton of steel was reduced from 53.3 kg to 23.2 kg, decrease by 56.5%.

Key words: converter, less slag smelting, dephosphorization

收稿日期: 2021-09-24

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(52074001); 钢铁联合研究基金资助项目(U15601109)。

作者简介: 王多刚(1984—), 男, 博士研究生, 高级工程师, 主要从事炼钢技术研究, E-mail: wangduogang760832@

baosteel.com; *通讯作者: 郭培民(1975—), 男, 博士, 教授级高级工程师, 主要从事钢铁冶炼新工艺研究, Email: guopm@pku.org.cn。

0 引言

2020年国内粗钢产量为10.648亿t,占全球粗钢产量的57.1%。国内以高炉-转炉工艺流程为主体,贡献的粗钢产量为9.561亿t,占比约为90%^[1]。该工艺流程主要利用转炉进行脱磷,脱磷消耗的石灰超过5000万t,直接排放CO₂约4000万t,排放的炉渣约为1亿t^[2]。且由于炉渣中存在着大量未反应的自由CaO,炉渣难以综合再利用,造成了极大的资源浪费和环境污染。为了减少碳排放和炉渣排放,转炉双联工艺或“双渣+留渣”工艺得到广泛应用^[3-10],然而脱磷造成的石灰消耗大、渣量大等问

题并未得到明显改善,其主要原因之一是上述工艺中脱磷期脱磷能力未得到充分提高。因此笔者结合梅山钢铁转炉特点研究转炉冶炼脱磷期深脱磷技术,提高转炉脱磷期的脱磷能力和“双渣+留渣”工艺的冶炼效果,减少石灰消耗,还对降低碳排放和炉渣排放具有一定意义。

1 试验装备及条件

在上海梅山钢铁公司(以下简称“梅钢”)250 t转炉上进行工业试验,转炉冶炼参数见表1,铁水成分如表2所示,转炉主要渣料成分如表3所示。可见,梅钢转炉废钢比、铁水温度、铁水硅含量有一定波动,而转炉用的渣料条件较为稳定。

表1 梅钢250 t转炉冶炼参数
Table 1 Smelting parameters of 250 t converter in Meigang

氧枪马赫数	氧枪喷孔/个	氧枪供气强度/(m ³ ·t ⁻¹ ·min ⁻¹)	底吹孔数/个	底吹供气强度/(m ³ ·t ⁻¹ ·min ⁻¹)	废钢比/%
2.05~2.10	5	3.4~3.6	12	0.03~0.10	0~25

表2 铁水成分
Table 2 Hot metal compositions

w/%					温度/℃
C	Si	Mn	P	S	
4.3~4.7	0.1~0.8	0.14~0.20	0.1~0.14	0.013~0.065	1200~1450

表3 转炉主要渣料成分
Table 3 Compositions of main slag material for converter

名称	w/%				烧损/%
	CaO	SiO ₂	MgO	TFe	
石灰	88~95	2~5			3~8
轻烧白云石	55~60	2~5	34~40		4~10
矿石		3~5		62~65	2~9

2 高效脱磷关键参数研究

2.1 脱磷温度

转炉冶炼脱磷期,随着吹氧量的增加,熔池温度逐步升高。脱磷期结束时的温度选择需要满足快速脱磷和钢渣分离两个条件。温度低则化渣不好,不利于脱磷反应;温度高则碳氧反应激烈,钢渣分离情况不理想,不利于过程排渣。因此在碳氧反应剧烈进行之前结束脱磷期的冶炼,可以获得理想的脱磷和排渣所需的温度。转炉冶炼过程中碳-磷选择性

氧化方程式(1)^[11]:

$$2[\text{P}] + 4(\text{CaO}) + 5\{\text{CO}\} = (4\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5) + 5[\text{C}]$$

$$\Delta G_{\text{P-C}} = -1261030.3 + 742.1T$$

$$+ RT \ln \frac{a_{(\text{P}_2\text{O}_5)} \cdot a_{[\text{C}]}}{a_{[\text{P}]}^2 \cdot (P_{\text{CO}}/P_0)^5 \cdot a_{(\text{CaO})}^4} \quad (1)$$

当碳-磷选择性氧化反应的吉布斯自由能小于0时,熔池中磷的氧化反应优先于碳的氧化反应,脱磷可以顺利进行;而当碳-磷选择性氧化反应的吉布斯自由能大于0时,熔池中碳优先于磷发生氧化反应,发生回磷反应。转炉冶炼脱磷期结束得到半钢钢水,典型的半钢钢水成分如表4所示,典型的脱磷渣成分如表5所示。计算得到熔池中碳-磷选择性氧化反应的临界温度为1422℃,即必须要控制脱磷期结束的温度≤1422℃。

表4 典型半钢钢水成分
Table 4 Typical molten steel composition of semi steel %

C	Si	Mn	P	S
2.8	0.012	0.052	0.055	0.009

表 5 典型脱磷渣成分
Table 5 Typical dephosphorization slag composition %

CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	P ₂ O ₅
36.28	21.27	2.17	18.75	5.76	6.54	4.46

脱磷期结束时熔池温度与脱磷率的关系如图 1 所示。随着熔池温度的增加,脱磷率呈现先增加后下降的趋势。熔池温度低于 1 370 ℃ 时,脱磷率平均为 50.1%;熔池温度为 1 370 ~ 1 420 ℃ 时,脱磷率基本在 50% 以上,平均为 53.8%;当熔池温度进一步增加,高于 1 420 ℃ 时,脱磷率急剧下降,平均为 45.7%。熔池温度低时,炉渣的黏度偏大,不利于脱磷反应的进行。熔池温度高时,熔池发生脱碳回磷反应,造成脱磷率急剧下降。现场倒炉放渣时,熔池温度低时的炉渣黏稠,熔池温度高时碳氧反应剧烈,这两种情况的脱磷率均较低。

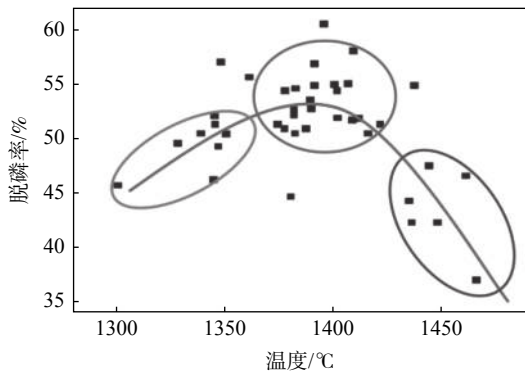
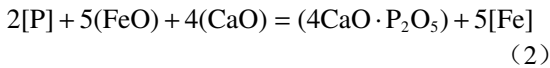


图 1 转炉脱磷期熔池温度对脱磷率的影响
Fig. 1 Effect of bath temperature on dephosphorization rate during dephosphorization of converter

2.2 炉渣成分

转炉冶炼脱磷期的脱磷反应为渣-金界面反应,反应方程式为:



脱磷反应平衡常数关系式为:

$$K_P = \frac{a_{4CaO \cdot P_2O_5}}{a_P^2 \cdot a_{FeO}^5 \cdot a_{CaO}^4} \quad (3)$$

式中, $a_{4CaO \cdot P_2O_5}$ 为渣中 $4CaO \cdot P_2O_5$ 的活度; a_{CaO} 为渣中 CaO 的活度; a_{FeO} 为渣中 FeO 的活度; a_P 为钢水中磷的活度。

根据式 (3), 增大炉渣中 CaO、FeO 或降低 $4CaO \cdot P_2O_5$ 的活度, 均可以使得钢水中的磷活度降低, 使得钢水磷含量下降。通过现场数据得到炉渣碱度和渣中 FeO 含量对磷的渣-金分配比 ($L_p = (\%P) / [\%P]$) 的影响, 如图 2 所示。

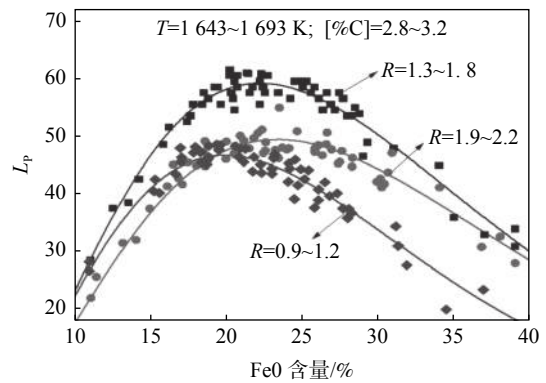


图 2 不同碱度下 FeO 含量对 L_p 的影响
Fig. 2 Effect of FeO content on L_p under different basicity

由图 2 可知, 不同碱度下, 随着渣中 FeO 含量的增加, L_p 呈现先上升后下降的趋势, L_p 上升过程中, 碱度为 1.3 ~ 1.8 时的上升速度快于碱度为 0.9 ~ 1.2 和 1.9 ~ 2.2 时的结果; L_p 下降过程中, 碱度为 0.9 ~ 1.2 时的下降速度显著快于碱度 1.3 ~ 1.8 和 1.9 ~ 2.2 时的情况。炉渣碱度为 0.9 ~ 1.2 时, FeO 含量为 16% ~ 24% 可以获得较高的 L_p , FeO 含量约为 20% 时 L_p 达到最大值, 约 48; 炉渣碱度为 1.3 ~ 1.8 时, FeO 含量为 18% ~ 28% 可以获得较高的 L_p , FeO 含量为约 22% 时, L_p 达到最大值, 约 61; 炉渣碱度为 1.9 ~ 2.2 时, FeO 含量为 20% ~ 28% 可以获得较高的 L_p , FeO 含量为约 24% 时 L_p 达到最大值, 约 50。当炉渣碱度一定时, 随着炉渣中 FeO 含量的增加, 炉渣的氧化性逐步增强, 炉渣的熔化温度逐步降低, 有利于渣-金界面脱磷反应的进行; 但随着炉渣中 FeO 含量的进一步增加, 超过一定数值时, 炉渣中 FeO 会稀释 CaO, 使得炉渣中 CaO 的活度降低, 不利于渣-金界面脱磷反应的进行。

2.3 吹炼时间

转炉冶炼脱磷期吹炼时间与脱磷率的关系如图 3 所示。由图 3 可知, 转炉冶炼前期的脱磷率随着吹炼时间的延长呈现先快速上升而后缓慢下降的趋势。最佳的脱磷时间为 4.0 ~ 4.5 min, 为总吹氧量或总吹氧时间的 24% ~ 28%。转炉下枪吹炼时, 熔池中的硅、锰比磷要优先氧化, 待硅、锰氧化结束时, 才开始进行磷的氧化。吹炼时间过短时, 磷的氧化发生时间短, 渣-金界面脱磷反应不够充分, 使得脱磷率比较低; 随着吹炼时间的延长, 渣-金界面脱磷反应持续进行, 脱磷率逐步增加, 增加至一定值时开始逐步降低。这是由于随着吹氧量的增加, 熔池温度逐步升高, 为了控制熔池温度, 需要加入矿石进行控温, 吹氧时间越长, 需要的矿石量往往越大, 矿

石的大量加入, 造成渣中 FeO 含量增加, 使炉渣中的 CaO 与 P₂O₅ 的反应受到影响, 反而不利于脱磷反应的进行。

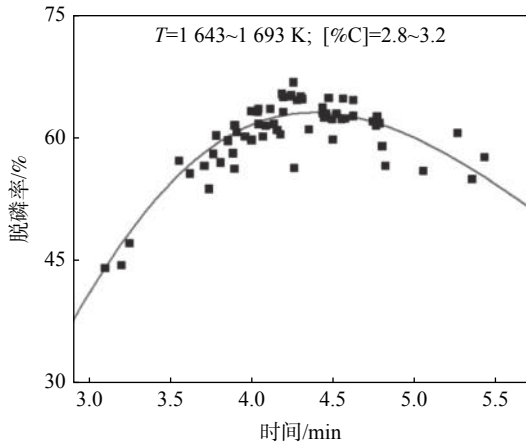


图 3 吹炼时间对脱磷率的影响

Fig. 3 Effect of blowing time and dephosphorization rate

2.4 废钢比

废钢比对转炉冶炼脱磷期脱磷的影响主要为两个方面, 一是废钢比影响前期的矿石用量, 当铁水热值一定时, 废钢比与矿石用量成反比, 废钢比越高, 则矿石用量越少; 二是废钢比影响熔池混匀时间, 影响铁水中磷元素的传质, 以及渣-金界面脱磷产物向渣中传质。废钢比对矿石用量和脱磷率的影响, 如图 4 所示。

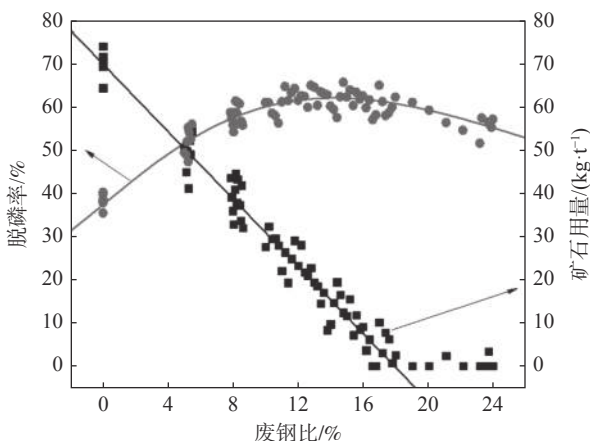


图 4 废钢比对矿石用量和脱磷率的影响

Fig. 4 Effect of scrap ratio on ore dosage and dephosphorization rate

由图 4 可知, 随着废钢比的增加, 矿石用量直线下降, 当废钢比超过 18% 时, 矿石用量基本为 0; 脱磷率为先增加后降低的趋势, 并在废钢比为 12% ~ 16% 时获得最大值, 对应的吨钢矿石用量

为 10 ~ 25 kg。废钢比低于 12% 时, 随着废钢比的增加, 脱磷率上升速度较快。其原因为吨钢矿石用量超过 25 kg 时, 矿石用量减少, 其对渣中 CaO 的稀释作用减弱, 有利于渣-金界面脱磷反应的进行。而当废钢比超过 16% 时, 随着废钢比的增加, 脱磷率开始下降, 但下降速度较为缓慢, 其原因是当废钢比超过 16% 时, 随着废钢比的增加, 吨钢矿石用量小于 10 kg, 矿石用量减少, 炉渣的氧势开始降低, 但由于顶吹供氧的关系, 炉渣氧势下降速度低于矿石用量减少带来的影响, 使得渣-金界面脱磷反应受到抑制。

2.5 熔池搅拌强度

转炉熔池受底吹气体和顶吹氧气的共同影响。底吹惰性气体对熔池的搅拌能主要来源于气体上升过程中对熔池所做的功, 搅拌能 (ϵ_B , kW/t) 公式为^[12]:

$$\epsilon_B = 0.028 5 Q_B T / W \cdot \lg(1 + Z/H) \quad (4)$$

式中, Q_B 为底吹惰性气体流量, m³/min; T 为熔池温度, K; W 为熔池钢水重量, t; Z 为熔池钢水液面高度, cm; H 为熔池底部压力为 1 个大气压 (0.1 MPa) 时的钢水液面高度, 为 148 cm。

梅钢转炉底吹气体强度为 0.03 ~ 1.0 m³/(t·min), 熔池液面高度为 165 cm, 由式(4)可知, 当熔池温度为 1 400 °C 时, 底吹气体可以为熔池提供的搅拌能为 0.47 ~ 1.55 kW/t。现场实际生产过程中不可避免地出现底吹孔堵塞的问题。当底吹供气强度为 0.05 m³/(t·min) 时, 底吹孔数对脱磷率的影响如图 5 所示。当底吹气体流量一定时, 随着底吹孔数的增加, 平均脱磷率逐步增加, 当底吹孔数超过 8 个时, 平均脱磷率基本相当。当底吹孔数较少时, 铁水中磷元素向渣-金界面的传质成为脱磷反应的限制性环节, 随着底吹孔数的增加, 熔池的混匀时间和“低速区”体积均能得到有效地降低, 使得铁水中磷向渣-金界面传质速度增加, 有利于渣-金界面脱磷反应的进行; 当铁水中磷元素的传质不是脱磷反应的限制性环节时, 底吹孔数的增加不能促进脱磷反应的进一步进行。

3 工业应用效果

通过脱磷期深脱磷技术的研究和应用, 梅钢转炉冶炼脱磷期的脱磷率取得较大提升, 实现了“留渣+双渣”工艺冶炼低磷钢的突破, 使得转炉脱磷率

达到了94%以上,实现了少渣工艺的稳定运行,应用比例逐步提高,造渣辅料消耗逐步降低。

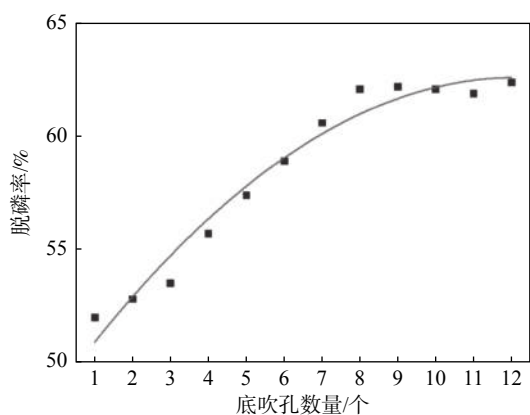


图5 底吹孔数与脱磷率的关系

Fig. 5 Relationship between the number of bottom blowing holes and dephosphorization rate

3.1 低磷钢冶炼

梅钢转炉冶炼抗酸管线钢时,往往采用大渣量、高碱度、高氧化性和低温出钢的方式进行冶炼,转炉终点磷为0.006%~0.012%。而对于电磁铁钢(磷要求低于0.008%)则难以实现稳定供货。低磷钢冶炼工艺改进前,转炉终点磷为0.0063%~0.0108%,平均为0.0079%;改进后,转炉终点磷为0.0045%~0.0068%,平均为0.0056%。改进前后,脱磷期的脱磷率由46.6%提高到63.2%,使得转炉终点磷平均含量降低了0.0023%,下降了29.1%。同时,转炉终点磷含量的波动减小,标准差由0.00085%降低至0.00052%。可见,经深脱磷期深脱磷技术的实践,可以将转炉终点磷稳定控制在0.008%以内。

3.2 少渣冶炼指标

梅钢于2012年底开始转炉少渣冶炼工艺的研究与应用,少渣比例逐步提高,吨钢石灰消耗逐步降低。由图6可知,2012年至2019年,少渣冶炼比例

由0提高至83.7%;吨钢石灰消耗由53.3 kg降低至23.2 kg,降低幅度达到56.5%。

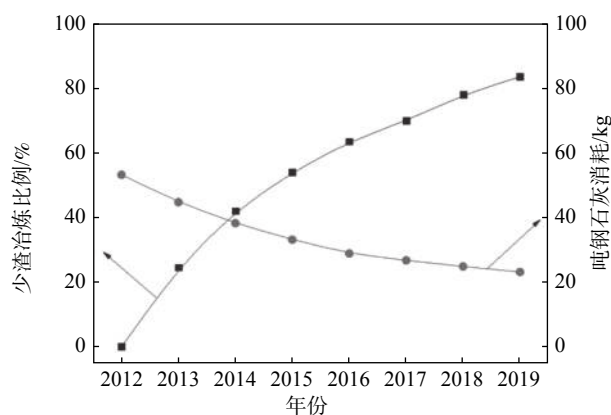


图6 2012~2019年梅钢转炉少渣冶炼比例及吨钢石灰消耗变化

Fig. 6 The relationship between ratio of less slag smelting and consumption of lime per ton steel in Meigang from year 2012~2019

4 结论

通过梅钢250 t转炉少渣深脱磷工业实践,得出以下主要结论:

1)热力学方面,转炉冶炼脱磷期结束时适宜的熔池温度为1370~1420℃、炉渣碱度为1.3~1.8、渣中FeO含量为18%~28%。

2)动力学方面,转炉冶炼脱磷期适宜的吹氧量为总氧气流量的24%~28%、废钢比为12%~16%、底吹孔数在8个以上。

3)转炉冶炼脱磷期的平均脱磷率由不足50%提高至63.2%,2012年至2019年,少渣冶炼比例由0提高至83.7%,吨钢石灰消耗由53.3 kg降低至23.2 kg,降低了56.5%。

参考文献

- [1] The Editorial Board of China Steel Yearbook. China steel yearbook 2020[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2020 (中国钢铁工业年鉴编委会. 中国钢铁工业年鉴2020[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2020.)
- [2] Xia Yunjin, Guo Xin, Ma Weijie, *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): 434-440. (夏云进, 郭鑫, 马伟杰, 等. 炉渣物相变化对“双渣+留渣”冶炼脱磷的影响研究[J]. 钢铁研究学报, 2018, 30(6): 434-440.)
- [3] Inoue R, Suito H. Phosphorous partition between 2CaO·SiO₂ particles and CaO-SiO₂-Fe₂O₃ slags[J]. ISIJ International, 2006, 46(2): 174-179.
- [4] Suito H, Inoue R. Behavior of phosphorous transfer from CaO-Fe₂O₃-P₂O₅(-SiO₂) slag to CaO particles[J]. ISIJ International,

- 2006, 46(2): 180–187.
- [5] Inoue R, Suito H. Mechanism of dephosphorization with CaO-SiO₂-Fe₂O₃ slags containing mesoscopic scale 2CaO·SiO₂ particles[J]. *ISIJ International*, 2006, 46(2): 188–194.
- [6] Kashiwaya Y, Son P K. Growing process of crystal precipitated in the dephosphorization slag and phosphorous partition between crystal and liquid[J]. *Tetsu-to-Hagané*, 2009, 95(3): 251–257.
- [7] Fukagai S, Hamano T, Tsukihashi F. Formation reaction of phosphate compound in multi phase flux at 1573 K[J]. *ISIJ Int*. 2007, 47(1): 187-189.
- [8] Saito R, Matsuura H, Nakask K, *et al.* Microscopic formation mechanisms of P₂O₅-containing phase at the interface between solid CaO and molten slag[J]. *Tetsu-to-Hagané*, 2009, 95(3): 258–267.
- [9] Xia Y J, Li J, Fan D D, *et al.* Effects of interfacial oxygen potential and slag phase changing during slag formation process on dephosphorization behavior[J]. *ISIJ Int.*, 2019, 59(9): 1519–1526.
- [10] Xia Y J, Li J, Fan D D, *et al.* Effect of adding mode of iron oxide on dephosphorization behavior with the recycling of decarburization slag[J]. *Steel Research Int.*, 2018, 89(2): 1800104.
- [11] Wang Xinhua, Zhu Guosen, Li Haibo, *et al.* Investigation on “slag-remaining+double-slag” BOF steelmaking technology[J]. *China Metallurgy*, 2013, 23(4): 40–46.
(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): 40–46.)
- [12] Chen Jiayang. *Ferrous metallurgy*[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2005: 82.
(陈家祥. *钢铁冶金学*[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2005: 82.)

编辑 杨冬梅

攀钢熔盐氯化渣资源综合利用示范线成效显著

到 10 月 21 日, 攀钢自主设计建造的 1.5 万 t 熔盐氯化渣资源综合利用示范线已满负荷连续稳定运行 40 余天, 各项经济技术指标达到设计要求。此举标志着攀钢打通了熔盐氯化工艺中废渣处理及资源化利用的技术瓶颈。

目前, 世界各地用于生产海绵钛、氯化钛白等钛产品的四氯化钛, 多采用沸腾氯化法、熔盐氯化法两种工艺。攀西钒钛磁铁矿具有原料品位低、钙镁杂质含量高等特点, 在生产钛渣过程中达不到沸腾氯化原料质量要求, 攀钢选用了熔盐氯化工艺技术生产四氯化钛。熔盐氯化法较沸腾氯化法具有显著的成本优势, 但不可避免会大量产生成分复杂, 综合利用难度大的熔盐氯化渣, 成为制约此项技术发展的瓶颈问题。

能否找到一条高品质四氯化钛绿色生产的道路呢? 在攀钢统一部署下, 攀钢研究院牵头组织有关单位组成项目组, 进行了大量基础性研究、实验室研究、关键技术试验, 建立了包含“熔盐氯化渣协同处理”“资源分步回收”“NaCl 盐水深度精制”等工艺技术的资源综合利用工艺体系。

2019 年 6 月, 为持续解决熔盐氯化渣资源化利用难题, 攀钢在攀枝花钒钛高新技术产业开发区, 自主设计建造了首条 1.5 万 t/年熔盐氯化渣资源综合利用示范线。经过两年多联合攻关, 该示范线实现了全流程连续稳定运行, 产品质量及工艺技术指标达到设计要求, 并实现了废水、废渣循环利用。

据悉, 目前, 攀钢熔盐氯化渣综合处理技术已完成专利群规划, 已获得 3 项国内发明专利、3 项国际发明专利, 以及 2 项攀钢专有技术认定。下一步, 攀钢将加快推动该项技术在海绵钛扩能项目中的有效应用, 为持续提升熔盐氯化渣固废资源合理利用水平提供技术支撑。

摘自 http://www.pzhsteel.com.cn/index.php?s=/Home/Article/pg_jianjie/art_bm_id/101/fl/two/msg_id/4046