

# 溶解时间对活性石灰在转炉熔渣中溶解速率及溶解行为的影响

张梦旭, 李建立\*, 朱航宇, 余岳

武汉科技大学材料与冶金学院, 武汉 430081

## Effect of Time on Dissolution Rate and Behavior of Quicklime in Converter Slag

Zhang Mengxu, Li Jianli\*, Zhu Hangyu, Yu Yue

Wuhan University of Science and Technology, Wuhan 430081, China

### 1. 前言

2022 年, 中国粗钢产量高达 10.18 亿吨。钢铁行业作为化石能源消耗大户、碳排放大户必然成为碳减排的主要目标, 同时, 钢铁行业实现碳减排既是积极应对气候变化的重要举措, 又是可持续发展的重要挑战<sup>[1]</sup>。由于中国粗钢产量占全球产量的 1/2 以上, 加上生产工艺主要以“高炉—转炉”为主, 从而导致中国钢铁行业碳排放量占全球钢铁碳排放总量的 60%以上, 占全国碳排放总量的 15%左右, 是 31 个制造业门类中碳排放量最大的行业。所以提高钢铁冶炼渣的综合利用率, 发展绿色低碳的炼钢技术对降低钢铁行业碳排放量、发展低碳钢铁新格局尤为重要<sup>[2]</sup>。在炼钢过程中, 石灰是最重要的造渣原料之一, 粒径一般为 10-50 mm, 加入量为 20-40 kg·t<sup>-1</sup> 铁水。钢渣作为炼钢的副产物, 大量的堆积会对环境造成危害。钢渣中 CaO 的质量含量一般为 40-50%, 并且存在一些白色或棕色的点状物质即 f-CaO。这部分 f-CaO 将会使钢渣消化而引起体积不稳定, 是钢渣综合利用的主要障碍之一。钢渣中的 f-CaO 大部分来源于未完全溶解的石灰<sup>[3]</sup>。

促进石灰在熔渣中快速溶解、渣化的十分重要且一直被广泛的研究。致密的 C2S 层会使石灰溶解的动力学条件变差, 导致石灰溶解受阻, 使转炉后期熔渣中未完全溶解的石灰颗粒增加。这是转炉熔渣中含有大量的未完全溶解石灰颗粒转炉渣重复利用率不高的一个限制因素。而石灰溶解又与石灰本身物理结构以及熔渣性质相关<sup>[3-7]</sup>。一般来说, 减小石灰颗粒粒径大小、增加石灰孔隙率以增加其比表面能提高石灰在熔渣中的溶解速率。在转炉钙质成渣路线中, 冶炼前期熔渣与活性石灰的反应界面可以很好的反应石灰溶解的程度。但是, 很少有研究深入研究活性石灰在熔渣中溶解时间长短对其溶解速率的影响。为了更好的了解石灰溶解过程, 本文将通过研究转炉冶炼前期钙质成渣路线中不同成分熔渣中, 石灰溶解不同时间的界面反应及溶解速率, 阐明活性石灰溶解在转炉熔渣中的反应界面演变及石灰溶解机理, 为转炉快速造渣提供理论基础。

### 2 实验

实验主要分为柱状石灰的制备、合成熔渣的制备、溶解实验以及样品的检测。第一步是  $\Phi=10\text{mm}$ ,  $h=15\text{mm}$  的圆柱形石灰颗粒的制备, 第二步是合成熔渣的制备, 按照表 1 中的成分, 使用化学纯试剂进行配比, 并过筛 3-4 次以充分混匀后预熔半小时。首先将预熔后的熔渣进行破碎, 并装入氧化镁坩埚内。随后将其放入通有流量为 10L/min 高纯氮气的碳管炉恒温区内, 以 10°C/min 的升温速率随炉升温至 1400°C。保温 5min 确定熔渣完全融化后, 将备用的石灰放入熔渣中, 分别溶解 90s、120s、150s、180s 后将石灰颗粒从熔渣中取出, 空冷淬火至室温。最后一步是石灰样品的检测。

表 1 熔渣的化学成分分配比(%，wt)

Table 1. The weight percentage of the chemical composition of the slag A1 to A4, mass%				
	CaO	SiO <sub>2</sub>	FetO	MgO
A1	17	40	35	8
A2	20	44	28	8
A3	26	38	28	8
A4	37	39	16	8

### 3 实验结果

石灰与不同成分分配比熔渣在 1400℃反应时，反应界面处生成的固溶体层的平均厚度随反应时间的变化规律如图 1 所示。由图 1 可知，在熔渣 A2 中，固溶体层厚度随反应时间的增加呈现逐渐增加最后减小的趋势。在熔渣 A1 和 A3 中，固溶体层的平均厚度变化规律相似，其平均厚度均先减少后增加，最后再减小。此外，固溶体层的平均厚度分别在反应时间为 120s 和 150s 时达到极小和极大值。而在 A4 中，固溶体层的平均厚度在 120s 增加至最大，随之逐渐减小。当反应进行到 180s 时，固溶体层的平均厚度为 A1>A2>A3>A4。

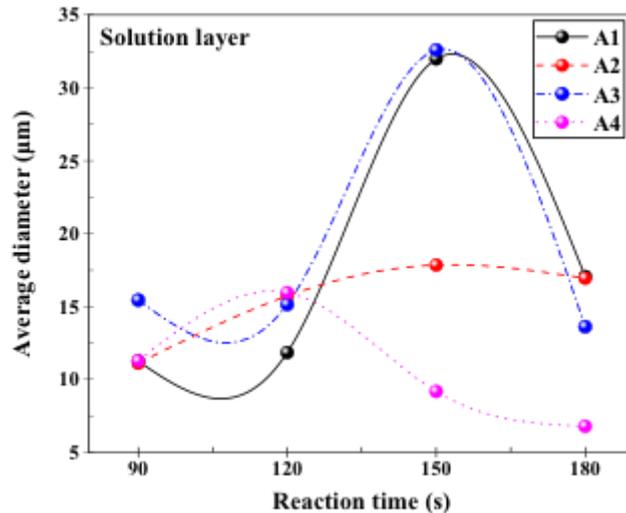


图 1 1400℃时不同溶解时间下石灰-熔渣反应界面固溶体层平均厚度变化

Figure 1. Evolution of the average thickness of solid solution layer at the reaction interface between lime and slag A1 to A4 at 1400°C under different dissolution times

石灰与不同熔渣在 1400℃反应时，石灰-熔渣反应界面处生成的(Ca,Mg,Fe)橄榄石层的平均厚度随反应时间的改变规律如图 2 所示。由图 2 可知，在四种不同成分分配比的熔渣中，(Ca,Mg,Fe)橄榄石层的平均厚度随反应时间的增加均呈现先增加后减小的趋势。熔渣 A1, A2 和 A3 中，(Ca,Mg,Fe)橄榄石层平均厚度的变化规律相似，在熔渣 A1 和 A2 中，(Ca,Mg,Fe)橄榄石层平均厚度在溶解时间为 120s 时为极大值，分别为 38.32μm 和 41.94μm。但在熔渣 A3 中时，直到溶解时间为 150s 时，才出现极大值为 22.01μm。此外，熔渣 A4 中(Ca,Mg,Fe)橄榄石层的平均厚度的变化规律稍有不同，呈现先迅速增大至极值后逐渐减小，这与熔渣 A4 中固溶体层的变化规律相似。当溶解时间为 180s 时，(Ca,Mg,Fe)橄榄石层的平均厚度为 A2>A1>A3>A4，此时熔渣 A4 中的(Ca,Mg,Fe)橄榄石层的平均厚度最小，为 8.65μm。

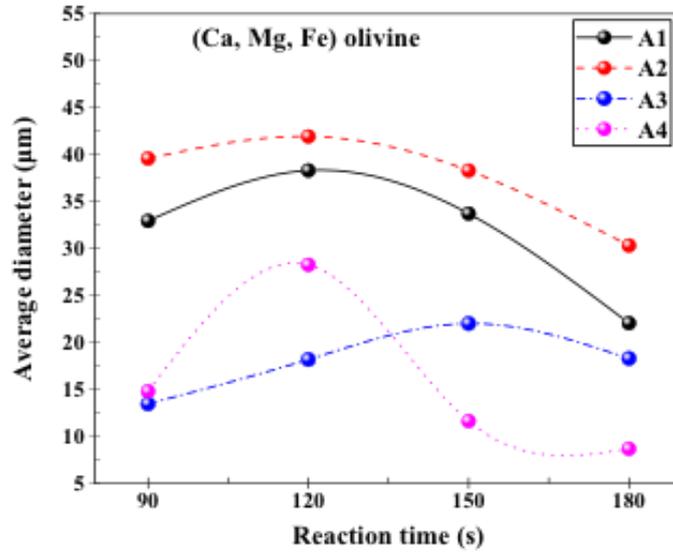


图 2. 1400°C时不同溶解时间下石灰-熔渣反应界面(Ca,Mg,Fe)橄榄石层平均厚度变化

Figure 2. Evolution of the average thickness of (Ca, Mg, Fe) olivine layer at the reaction interface between lime and slag A1 to A4 at 1400°C under different dissolution times

由于石灰在不同熔渣中溶解时间小于 150s 时，都未形成有厚度的  $C_2S$  层，仅在 SEM-EDS 打点中显示有  $C_2S$  生成。因此只考虑溶解时间为 180s 时各熔渣中  $C_2S$  层平均厚度的变化。通过 ImageJ 软件可计算出  $C_2S$  层的平均厚度，如图 3 所示。由图 3 可知，当熔渣成分由 A1 改变至 A4 时， $C_2S$  层的厚度先不断增加，然后减小。在熔渣 A3 中溶解 180s 时  $C_2S$  层的平均厚度达到最大，为 18.06 $\mu\text{m}$ 。在熔渣 A1 中溶解 180s 时  $C_2S$  层厚度最小，为 6.65 $\mu\text{m}$ 。

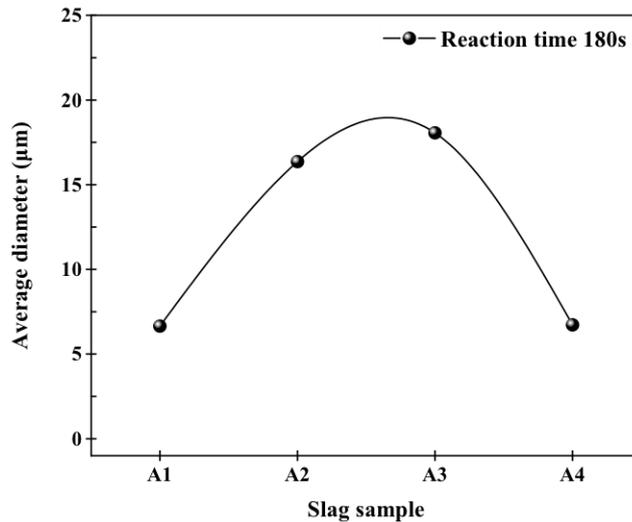


图 3. 1400°C时石灰-熔渣反应界面  $C_2S$  层厚度随反应时间的变化

Figure 9. Evolution of the average thickness of the  $C_2S$  layer at the lime and slag reaction interface with reaction time at 1400°C.

## 4 结论

(1) 活性石灰与熔渣反应时, 会形成 CaO-FeO 固溶体, (Ca,Mg,Fe)橄榄石以及 MgO 的低熔点钙镁硅石矿相。当 FeO 含量降低时, CaO 会与钙镁硅矿石相发生反应形成高熔点且致密的 C<sub>2</sub>S 层。

(2) 1400°C时石灰在熔渣 A1 中溶解 180s 时 C<sub>2</sub>S 层平均厚度最小, 为 6.65μm。在熔渣 A3 中溶解 180s 时生成的 C<sub>2</sub>S 层平均厚度最大, 为 18.06μm。

## 致谢

感谢国家自然科学基金项目（项目号：51974210, 52074197）和湖北省自然科学基金（项目号：2019CFB697）的支持。

## 参考文献

- [1] L. Ran, Z. Zhifeng, L. Xiaojie, et al. Development trend and prospect of low-carbon green ironmaking technology[J]. Iron and Steel, 2022, 57(5): 1-10. DOI:10.13228/j.boyuan.issn0449-749x.20210736
- [2] S. G. Fangqin, L. Zhengdong, YIN Ruiyu. Study on implementation path of "carbon peak" and "carbon neutrality" in steel industry in China[J]. China Metallurgy, 2021, 31(9):15-20. DOI:10.13228/j.boyuan.issn1006-9356.20210393
- [3] H. Matsuura, XIAO Yang, LI Guangqiang, et al. Recycling of ironmaking and steelmaking slags in Japan and China[J]. International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials, 2022, 29(4):739-749. DOI: doi.org/10.1007/s12613021-2400-5
- [4] M. Matsushima, S. Yadoomaru, Y. Kawai, et al. A Fundamental Study on the Dissolution Rate of Solid Lime into Liquid Slag[J]. Transactions of the Iron and Steel Institute of Japan, 1977, 17(8): 442-449. DOI:10.2355/isijinternational1966.17.442.
- [5] T. Deng, J. Gran, D. Sichen. Dissolution of Lime in Synthetic 'FeO'-SiO<sub>2</sub> and CaO-'FeO'-SiO<sub>2</sub> Slags[J]. Steel Research International, 2010, 81(5): 347-355. DOI:10.1002/srin.201000017.
- [6] X. Yunjin, L. Xiaopan, L. Jie, et al. Dissolution Behavior of Lime Particles in CaO-FeO-SiO<sub>2</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>[J]. The Chinese Journal of Process Engineering, 2017, 17(5):1041-1046. DOI: 10.12034/j.issn.1009-606X.217121
- [7] L. M. Vieira, H. C. C. Oliveira, V. B. Telles, et al. Influence of lime particle and slag properties on lime dissolution in BOF converter[J]. Journal of Materials Research and Technology, 2020, 9(6): 14878-14886. DOI:10.1016/j.jmrt.2020.10.058.