低碳双渣法转炉炼钢工艺与理论

杨健*,张润灏,孙晗,杨文魁

上海大学材料科学与工程学院,上海 200444

Double Slag Converter Steelmaking Process and Theory with Low CO₂

Emission

Yang Jian^{*}, Zhang Runhao, Sun Han, Yang Wenkui

School of Materials Science and Engineering, Shanghai University, Shanghai, 200444, China

1. 前言

目前转炉炼钢工艺主要有单渣法、双联法和双渣法三种工艺,如图1所示。2001年日本新日铁开发了 以多功能精炼转炉(Multi-Refining Converter, MURC)工艺为代表的双渣法转炉炼钢工艺,该工艺流程如 图1右侧所示。首先在转炉脱磷期低温、低碱度条件下进行脱硅、脱磷,然后倒出脱磷渣,在同一转炉中 再进行脱碳期的脱碳吹炼,出钢后脱碳渣全部留在炉内循环,用于下一炉转炉脱磷期造渣与脱磷。上海大 学炼钢新技术团队通过结合渣碱度精确控制技术,动态辅料添加技术,多枪位控制技术和脱磷期快速造渣 技术等,成功开发了双渣法转炉炼钢工艺^[1],并开展了双渣法转炉脱磷的热力学^[2-5]与动力学研究^[6-8]。对比 单渣留渣法转炉炼钢工艺,双渣法转炉炼钢工艺可以大幅度降低石灰消耗量和渣量。由于石灰消耗量大幅 降低,煅烧石灰造成的 CO₂排放量相应减低,因此双渣法转炉炼钢工艺也是一种低碳、低成本的绿色转炉 炼钢工艺。尤其在当前"双碳"要求下,已经成为转炉炼钢工艺发展的重要方向之一。



图 1 各种转炉炼钢工艺对比与应用



2. 双渣法转炉炼钢脱磷热力学

针对双渣法转炉炼钢脱磷工艺开展了一系列脱磷热力学研究。基于离子-分子共存理论(IMCT)建立 了双渣法转炉炼钢工艺脱磷阶段和脱碳阶段的脱磷工艺参数变化条件下的 IMCT-N_i 热力学预测模型, IMCT-L_P磷分配比预测模型,IMCT-RC_i硅酸钙磷富集贡献率预测模型以及 IMCT-RC_i-P_i含磷固溶体磷富集 程度模型等一系列脱磷工艺参数变化条件下的炉渣磷富集能力的热力学预测模型。使用 IMCT 定量计算了 不同反应温度和炉渣碱度下脱磷渣中多种硅酸钙的富磷贡献率以及不同含磷固溶体的富磷程度,并建立了 炼钢温度下磷分配比和磷酸盐容量的预测模型。图 2 显示了关于不同脱磷温度下硅酸二钙的富磷贡献率, 硅酸二钙和磷酸三钙含磷固溶体的富磷程度的 IMCT 计算结果与实测结果吻合良好,表明采用 IMCT 可以 实现双渣法炼钢工艺脱磷和脱碳阶段炉渣富磷能力的合理预测。



图 2 不同脱磷温度下 IMCT 计算结果与实测结果的比较

Fig. 2 Comparison of IMCT calculated results and measured results under different dephosphorization temperatures.

3. 双渣法转炉炼钢脱磷动力学

基于耦合反应模型综合考虑了渣-金-气之间的多相反应,并结合热量平衡模型、石灰熔化模型、废钢 熔化模型、顶底吹搅拌模型,开发了双渣法转炉脱磷动力学模型,如图3所示。



图 3 双渣法转炉脱磷动力学模型

Fig. 3 Kinetic model of dephosphorization in double slag converter steelmaking process.

本模型较好地实现了铁水成分和脱磷渣成分的预测,关于不同脱磷渣碱度和铁水温度条件下的铁水脱 磷动力学,动力学模型计算结果和实验测量结果表明,碱度越高,脱磷速率越快,能实现更好的脱磷效果, 当碱度小于 1.3 时脱磷效果显著降低。而随着温度的上升,脱磷速率先增加后降低。图 4 是不同温度下磷 含量随时间变化的动力学计算结果以及终点磷含量计算结果与实验结果的对比,模型的计算结果和实验测 量结果吻合良好。随着温度的增加,铁水脱磷率先增加后减小,在 1660 K 左右时铁水脱磷率最高。同时结 合动力学模型以及工业试验结果发现,低温低碱度条件下铁水脱磷反应的速度限制性环节由铁水中 P 的传 质以及渣中 P₂O₅ 的传质混合控制。



图 4 不同温度下磷含量随时间变化的动力学计算结果以及终点磷含量计算结果与实验结果的对比

Fig. 4 Kinetic calculation results of change in phosphorus content with time at different temperatures and comparison of end point phosphorus content between the calculated and experimental results.

4. 双渣法转炉炼钢脱磷工业实验

为了开发低碳、低成本、高效双渣法脱磷转炉炼钢工艺,在国内某些钢铁公司开展了 220 吨和 150 吨 转炉工业试验研究,开发形成了一系列双渣法炼钢关键技术。包括转炉脱碳渣固化技术,石灰高效熔化技 术,辅料添加技术,高流动性泡沫渣控制技术,脱磷期高效脱磷技术,由此形成了一整套双渣法脱磷转炉 炼钢工艺控制技术。实现转炉脱磷期平均脱磷率高于 50%,脱碳终点平均脱磷率达到 92%,中间脱磷渣排 渣顺畅比例为 100%。对比单渣留渣法,石灰消耗量降低 30%,渣量降低 25%,铁损降低 5 kg/吨铁,同时 烧结矿、菱镁矿等其他辅料消耗也大幅降低。



图 5 不同碱度脱磷渣中富磷相形貌与面扫描结果

Fig. 5 Morphology and map scanning results of phosphorus rich phase in dephosphorization slag with different basicities

另外研究了不同碱度对工业脱磷渣形貌和富磷相面积占比的影响,如图 5 所示。碱度从 1.26 到 2.20 的 脱磷渣中均生成了含磷固溶体 C₂S-C₃P (2CaO·SiO₂- 3CaO·P₂O₅),碱度的增加可以促进 C₂S-C₃P 的析出。在 脱磷渣中主要存在颜色不同的三个相,其中深灰色的为 C₂S-C₃P 相,该相中的磷含量最高,是脱磷渣中的 富磷相。浅灰色的为基质相,白色的为富铁相。可以看出随着碱度的上升,富磷相面积分数上升。

5. 结论

针对双渣法转炉炼钢工艺,开发了转炉脱碳渣固化技术,石灰高效熔化技术,辅料添加技术,高流动 性泡沫渣控制技术,脱磷期高效脱磷技术,形成了双渣法转炉炼钢关键术,实现了脱磷期平均脱磷率高于 50%,脱碳终点平均脱磷率达到 92%,中间脱磷渣排渣顺畅比例为 100%。对比单渣留渣法,石灰消耗量降 低 30%,渣量降低 25%,铁损降低 5 kg/吨铁,烧结矿、菱镁矿等其他辅料消耗也大幅降低。由于石灰消耗 量大幅降低,煅烧石灰造成的 CO₂ 排放量也相应减低,因此双渣法转炉炼钢工艺是一种低碳、低成本的绿 色转炉炼钢工艺。

基于离子-分子共存理论(IMCT)建立了双渣法转炉炼钢工艺脱磷阶段和脱碳阶段热力学模型,IMCT 模型计算结果与实测结果吻合良好,采用 IMCT 模型可以实现双渣法炼钢工艺脱磷和脱碳阶段炉渣富磷能 力的合理预测。基于耦合反应模型,综合考虑了渣-金-气之间的多相反应,并结合热量平衡模型、石灰熔 化模型、废钢熔化模型、顶底吹搅拌模型,开发了双渣法转炉脱磷动力学模型,该模型能较好地实现铁水 成分和脱磷渣成分随时间变化的预测,模型的计算结果和实验测量结果吻合良好。随着温度的增加,铁水 脱磷率先增加后减小,在1660 K 左右时铁水脱磷率最高。

参考文献

[1] Gefan Ye, Jian Yang, Runhao Zhang, Wenkui Yang and Han Sun: Behavior of Phosphorus Enrichment in Dephosphorization Slag at Low Temperature and Low Basicity, International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials, 2021, 28(1): 66-75.

[2] Han Sun, Jian Yang, Wen-kui Yang and Run-hao Zhang: Comprehensive Evaluation of Phosphorus Enrichment Capacity for Decarburization Slag at Different Temperatures Based on Industrial Experiments, IMCT and Mineral Phase Analysis, Metallurgical and Materials Transactions B, 2022, 53B(12): DOI: 10.1007/s11663-022-02674-4.

[3] Han Sun, Jian Yang , Wenkui Yang and Runhao Zhang: Evaluation of Phosphorus Enrichment Capacity of CaO-SiO2-FeO-MgO-MnO-P₂O₅-Al₂O₃ Dephosphorization Slag Based on IMCT, Steel Research International, 2022, 93(11): DOI: 10.1002/srin.202200662.

[4] Han Sun, Jian Yang, Runhao Zhang and Wen-kui Yang: Influence of Temperature on Dephosphorization at Lower basicity and Lower Temperature Based on Industrial Experiments and IMCT, ISIJ International, 2022, 62(6): 1078–1090.

[5] Han Sun, Jian Yang, Runhao Zhang, Wenkui Yang: Effect of Slag Basicity on Dephosphorization at Lower Basicity and Lower Temperature Based on Industrial Experiments and Ion-Molecular Coexistence Theory, Metallurgical and Materials Transactions B, 2021, 52B(5): 3403-3422.

[6] Runhao Zhang, Jian Yang, Wenkui Yang, Han Sun: Kinetics of Dephosphorization in double slag converter steelmaking process at different temperatures with industrial experiments and laboratorial experiments, Metallurgical and Materials Transactions B, 2022, 53B(5): 3013-3024.

[7] Runhao Zhang, Jian Yang, Han Sun, Wenkui Yang: Kinetics of Dephosphorization at Different Slag Basicities in the Double Slag Converter Steelmaking Process, Steel Research International, 2021, 92(11): DOI: 10.1002/srin.202100256.

[8] Runhao Zhang, Jian Yang, Wenkui Yang, Han Sun: Kinetic Model of Dephosphorization in the New Double Slag Converter Steelmaking Process, Ironmaking & Steelmaking, 2021, 48(10): 1277-1290.