

转炉喷吹石灰石粉化渣脱磷机理研究

李晨晓*, 张昀, 孙华康, 张凯璇, 薛月凯, 倪国龙, 王书桓

华北理工大学冶金与能源学院, 唐山 063210

Research on the Mechanism of Phosphorus Removal from Converter

Blown Limestone Powdering Slag

Li Chenxiao*, Zhang Yun, Sun Huakang, Zhang Kaixuan, Xue Yuekai, Ni Guolong, Wang Shuhuan

Metallurgy and Energy College, North China University of Science and Technology, Tangshan, 063210, China

1. 前言

国家“碳达峰、碳中和”背景下^[1,2], 钢铁行业面临重大减排压力, 国家对钢铁企业的节能减排问题日益重视, 致力于改善能源结构和发展低碳减排技术, 优化现有冶炼工艺, 创新冶炼技术, 进而减少理物料消耗和 CO₂ 排放。北京科技大学李宏提出“转炉石灰石替代石灰造渣炼钢”的方法, 在传统石灰造渣炼钢工艺的基础上进行的优化和创新, 缩短冶炼流程^[3]。石灰石造渣炼钢工艺已在国内多个钢铁企业应用, 工艺技术已逐渐趋于成熟, 在保证冶炼效果的同时, 减少了原料消耗和渣量的产出, 降低了成本, 增加了煤气回收, 减少了 CO₂ 的排放。近年来, 朱荣团队^[4-7]对于转炉喷吹石灰粉造渣炼钢工艺进行了较为深入的研究, 发现喷粉冶金工艺对于转炉冶炼的优化十分显著。故而将石灰石造渣炼钢工艺与喷粉冶金技术相结合提出转炉喷吹石灰石粉造渣炼钢的方法。CaCO₃ 在高温分解生成 CaO 和 CO₂, 因此小颗粒石灰石经喷射进入转炉钢液, 既可以改善熔池动力学条件, 又可以实现快速化渣脱磷以及二氧化碳的资源化利用。但是对于转炉喷吹石灰石粉造渣炼钢工艺能否达到转炉喷吹石灰粉造渣炼钢工艺的化渣脱磷效果鲜有报道。

为此, 本文在实验室采用小颗粒石灰石和石灰作脱磷剂进行模拟实验, 分析小颗粒石灰石和石灰化渣脱磷效果, 以期为转炉喷吹石灰石粉造渣炼钢工艺开发提供理论参考。

2. 实验材料和步骤

2.1. 实验材料

取某钢铁公司铁块, 经线切割机切割, 得到质量 300 g 的铁块, 其主要成分如表 1 所示。试验选用优质石灰石, 其化学成分含量如表 2 所示, 石灰石经颚式破碎机破碎, 然后在进行筛分, 选取粒径在 0.44 mm 的石灰石颗粒, 颗粒经超声波清洗后, 在 120 °C 下干燥至恒重, 然后存放于干燥箱内备用。然后再将粒径在 0.44 mm 的石灰石颗粒经电子天平悬挂在 1200 °C 高温管式炉内煅烧, 当电子天平示数稳定不再变化时取出, 待冷却到室温后进行筛分, 得到平均粒径为 0.44 mm 的高活性石灰颗粒, 置于真空袋中备用。实验配置脱磷剂除石灰与石灰石外, 均采用分析纯化学试剂, 配制脱磷剂碱度在 3~3.5, 配制脱磷剂 FeO 占比 20%, 实验前将各试剂混合均匀后平均分为 5 份。实验渣铁比为 15%, 实验温度 1400 °C, 实验选用 CaO-FeO-SiO₂ 三元渣系, 其中 FeO 由 C₂FeO₄·2H₂O 分解得到的, 配制脱磷剂的具体成分含量, 见表 3。

表 1 铁水主要成分 (wt%)

Table 1 Main components of molten iron (wt%)

成分	C	Si	Mn	P	S
含量均值	4.32	0.39	0.22	0.12	0.029

表 2 石灰石化学成分 (wt%)

Table 2 Limestone chemical composition (wt%)

成分	CaO	MgO	SiO ₂	S	其他
含量	54.38	0.96	0.17	0.011	44.479

表 3 脱磷剂成分 (wt%)

Table 3 Dephosphorization agent composition (wt%)

成分	CaO	SiO ₂	C ₂ FeO ₄ ·2H ₂ O
含量	47.8	13.7	38.5

2.2. 实验步骤

实验在高温电阻炉上进行，如图 1 所示，实验过程中一直保持氮气气氛，实验前期通入大流量氮气，流量为 0.8 m³/h，保证炉管内充满氮气环境，随后将氮气流量减半，流量为 0.4 m³/h。然后再将 300 g 钢块放入 Al₂O₃ 坩埚（外径 60 mm，内径 50 mm，高 120 mm）中，将 Al₂O₃ 坩埚放入石墨保护套坩埚（外径 70 mm，内径 80 mm，高 160 mm）中。之后，将装有坩埚的石墨套管缓慢放入反应炉管中。待高温电阻炉达到实验设定温度后，保温十分钟，待铁水成分均匀稳定，将造渣脱磷剂分 5 批加入铁水中，每次加料时机为上一批次渣料全部熔化，渣料全部熔化之后持续搅拌。待渣料加入后，反应过程中每隔 5 min 左右用取样器吸取一次铁水试样，每个试样约 6 g 左右，取样之后迅速放入水中冷却，冷却干燥后装入试样袋中贴标签保存，之后送样检测铁水试样中磷含量。实验完成后迅速将坩埚提出实验炉，冷却后观察化渣效果同时对炉渣取样保存，之后通过 XRD 和扫描电镜进行检测。

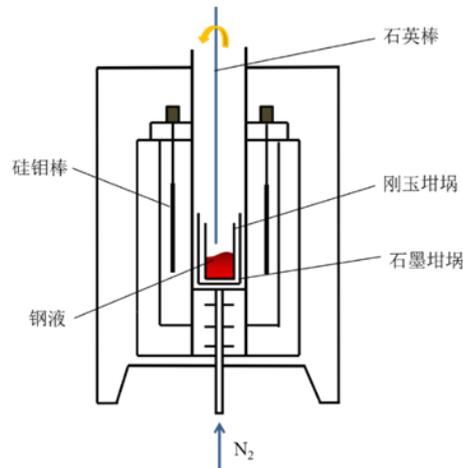


图 1 高温电阻炉示意图

Fig.1 High temperature resistance furnace

3. 结果与分析

3.1. 小颗粒石灰石化渣脱磷机理分析

由图 2 可知，小颗粒石灰石进入钢液，对钢液进行搅拌，并且在钢液的高温下迅速分解，生成新生的高活性石灰，直接参与化渣脱磷反应，实现在钢液内部进行第一步渣-金脱磷反应。石灰石上浮过程中，新生高活性石灰快速脱磷，未分解的石灰石以及未溶解的新生石灰继续上浮到顶层形成熔渣层后，还将进行持续脱磷反应。石灰石的分解过程中伴随着大量的 CO₂ 产生，CO₂ 作为内生气源可以替代部分氧气供氧，改善熔池动力学条件，CO₂ 参与反应还可以起到脱碳的作用，生成的 CO 上浮过程中可以去除钢液中的夹杂物，既可以洁净钢液又增加了煤气回收量。

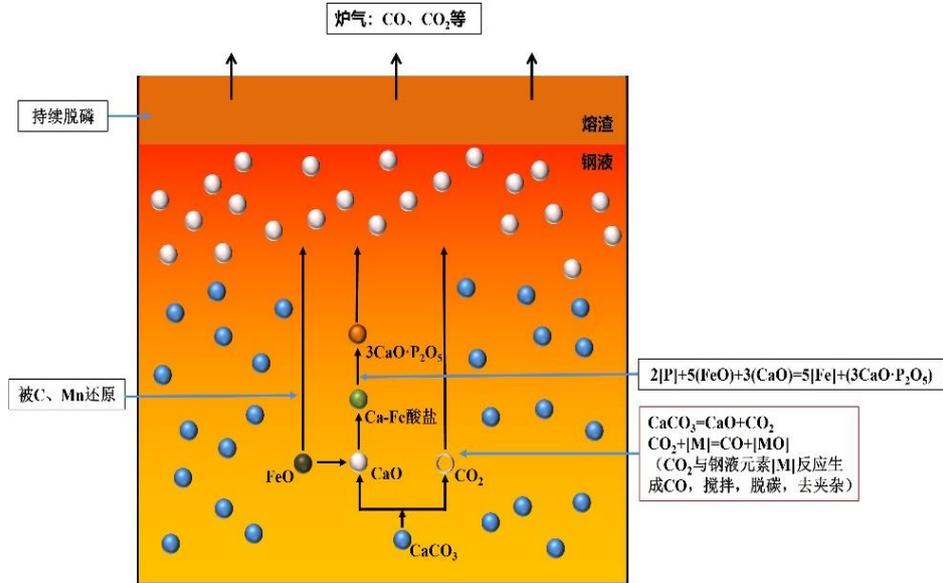


图 2 小颗粒石灰石造渣脱磷机理示意图

Fig.2 Dephosphorization mechanism of small particle limestone slagging

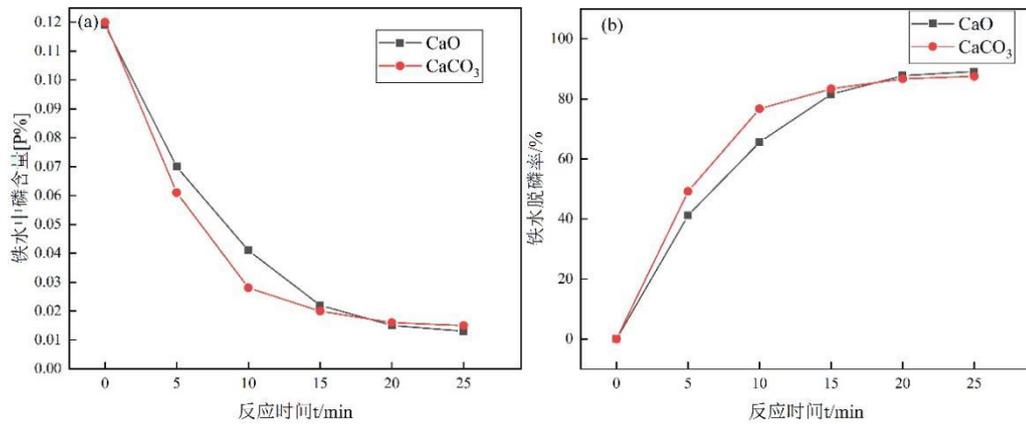
3.2. 小颗粒石灰石与石灰脱磷效果对比

采用小颗粒石灰石与石灰进行化渣脱磷实验，实验中铁水中磷含量和脱磷率随反应时间的变化见表 4。实验中铁水中磷含量和脱磷率随反应时间的变化趋势对比如图 3 所示。

表 4 平均粒径 0.44 mm 的石灰石和石灰造渣脱磷实验结果

Table 4 Experimental results of phosphorus removal from limestone and lime slagging with an average particle size of 0.44 mm

反应时间/min		0	5	10	15	20	25
石灰石	铁水磷含量/%	0.120	0.061	0.028	0.020	0.016	0.015
	脱磷率 η/%	0	49.17	76.67	83.33	86.67	87.50
石灰	铁水磷含量/%	0.119	0.070	0.041	0.022	0.015	0.013
	脱磷率 η/%	0	41.18	65.55	81.51	87.40	89.08



(a)铁水磷含量变化；(b)铁水脱磷率变化

图3 铁水磷含量及脱磷率随时间变化图

Fig.3 Variation of phosphorus content and dephosphorization rate of iron water with time

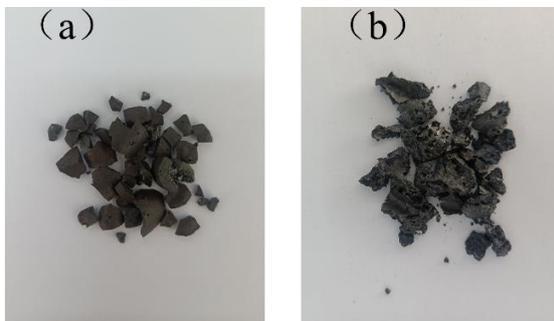
由图(a)可知，铁水的初始磷含量均在 0.12%左右，采用石灰石和石灰造渣的炉次，反应进行 5 min 左右时磷含量分别降至 0.061%和 0.070%，铁水磷含量即可降低至一半；反应进行到 20~25 min 之间，磷含量达到较低值 0.02%以下。由此可以看出，铁水脱磷时间约为 20 min 左右。石灰造渣炉次与石灰石造渣炉次反应终点铁水磷含量二者相当。对比小颗粒石灰石和石灰的脱磷时间，可以发现二者都达到近 20 min，脱磷周期较长，考虑到实验室实验在坩埚微小熔池内无法达到工业转炉的动力学条件，进而导致脱磷周期增加。

由图（b）可知，对比石灰石造渣炉次与石灰造渣炉次的脱磷速率可知，在前期同样的反应时间内，石灰石造渣炉次的脱磷率高于石灰炉次，反应进行 5 min 时脱磷率分别为 49.2%和 41.2%，反应进行 10 min 脱磷率分别为 76.7%和 65.6%，这说明前期石灰石造渣脱磷速度快。究其原因，一是因为在保证化渣效果的同时， CaCO_3 分解消耗热量可降低熔池温度，同比 CaO 化渣炉次降温明显，根据热力学分析，低温非常有利于脱磷反应的进行；另外 CaCO_3 可快速分解生成高活性 CaO 参与化渣，成渣速度快，且 CaCO_3 产生的 CO_2 致使炉渣泡沫化程度增加，增大铁水与炉渣接触面积，在一定程度上改善了动力学条件，从而加速了磷的传质过程。

3.3. 小颗粒石灰石与石灰化渣效果对比

3.3.1. 小颗粒石灰石与石灰熔渣宏观对比

石灰脱磷渣和石灰石脱磷渣如图 4 所示，渣层高度对比如图 5 所示。



(a) —石灰石造渣； (b) —石灰造渣

图4 石灰和石灰石脱磷渣对比图

Fig.4 Comparison of lime and limestone dephosphorization slag



图5 渣层高度对比图

Fig.5 Comparison of slag layer height

观察图 4，石灰脱磷渣与石灰石脱磷渣宏观形貌，直观对比得到石灰脱磷渣表面气孔明显少于石灰石脱磷渣，石灰石脱磷渣状态较为松散；观察图 5，对比石灰和石灰石脱磷渣渣层高度，石灰石脱磷渣渣层比石灰脱磷渣高三分之一左右，说明石灰石化渣脱磷过程中形成的泡沫渣效果较好，可以增大与铁水的接触面积。石灰石与石灰造渣示意图，如图 6 所示。

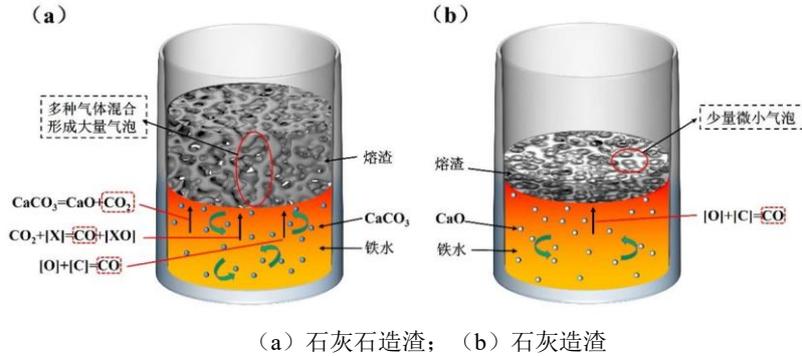


图 6 小粒径石灰石和石灰化渣示意图

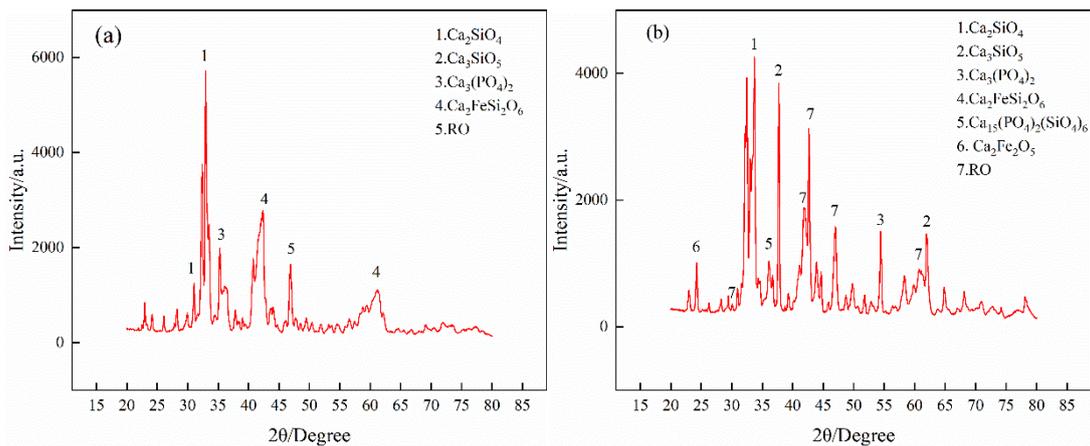
Fig.6 Diagram of the small particle size limestone and liming slag

在转炉冶炼过程中，泡沫渣是由氧气射流、一氧化碳气泡与金属液、炉渣相互撞击并激烈混合，高度弥散的金属小液滴和大量小气泡分布在渣液中，形成高度弥散的乳浊液体系^[8]。观察图(a)，采用石灰石进行化渣脱磷时，石灰石分解会产生 CO₂ 气体，其中一部分 CO₂ 直接进入液态渣中；还有一部分 CO₂ 气体参与了氧化反应，生成 CO 进入熔渣；脱碳环节所生成的 CO 同样进入熔渣，多种气体的产生促进铁液、炉渣相互撞击并激烈混合，进而促进了泡沫渣的形成。

3.3.2. 石灰脱磷渣与石灰石脱磷渣中磷元素分布

为研究炉渣的物相及微观区域内 Ca、Si、和 P 等元素分布情况，将炉渣进行破碎筛分得到粒度 200 目以下的粉末炉渣，通过 X 射线衍射进行试样分析；将不破碎的炉渣直接进行热镶嵌，打磨抛光后，放置在干燥器内备用，通过扫描电镜观察炉渣物相以及元素分布情况。

图 7 为石灰脱磷渣与石灰石脱磷 X 射线衍射图谱，图 8 为扫描电镜图。

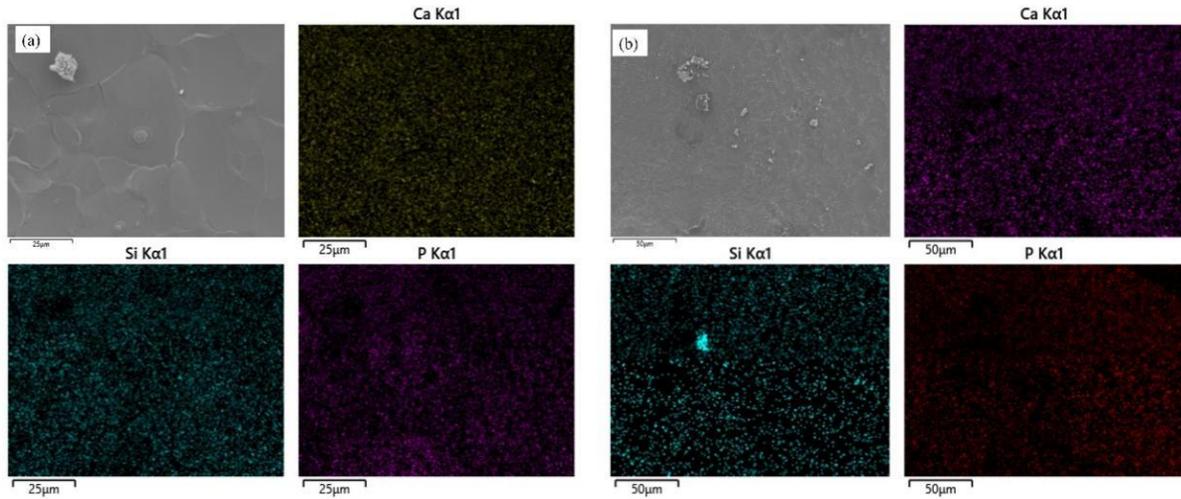


(a)石灰脱磷渣；(b)石灰石脱磷渣

图 7 石灰与石灰石脱磷渣 X 射线衍射图谱

Fig.7 X-ray diffraction pattern of lime and limestone dephosphorization slag

通过 X 射线衍射对炉渣进行检测分析，由图 7 可知，石灰脱磷渣主要由 Ca₂SiO₄、Ca₃SiO₅、Ca₃(PO₄)₂、CaFeSi₂O₆ 和 RO 相构成；石灰石脱磷渣主要以 Ca₂SiO₄、Ca₃SiO₅、Ca₃(PO₄)₂、CaFeSi₂O₆、Ca₁₅(PO₄)₂(SiO₄)₆、Ca₂Fe₂O₅ 和 RO 相构成，磷元素主要富集在 Ca₃(PO₄)₂ 固溶体相中。



(a)石灰脱磷渣；(b)石灰石脱磷渣

图 8 石灰与石灰石脱磷渣面扫图

Fig.8 Lime and limestone dephosphorization slag scanning

利用 EDS 面扫描对炉渣渣样进行检测，通过熔渣面扫可以发现采用小颗粒石灰石和小颗粒石灰进行化渣脱磷实验，化渣状态良好，元素分布均匀，渣中磷元素均匀分在熔渣各处。

4. 结论

(1)在温度、碱度、FeO 含量相同的情况下，小颗粒石灰与石灰石脱磷效果二者相当，终点铁水脱磷率均可以达到 85%以上。但是石灰石前期脱磷速率更快。

(2)小颗粒石灰与石灰石均可以实现均匀化渣，石灰石化渣渣层较高，泡沫渣更为明显，渣中元素分布均匀，磷元素主要富集在 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 固溶体相中。

(3)转炉铁水脱磷反应为典型的渣钢界面反应，化渣速度对脱磷速率有较大影响，[P]及 PO_4^{3-} 的传质为限制性环节，小颗粒石灰石在熔池内分解形成高活性石灰，实现在熔池内部及界面同时进行脱磷反应，同时分解生成的 CO_2 进一步促进熔池和熔渣的搅拌，反应界面面积及动力学条件大为改善，有效提高脱磷效率。

致谢

感谢国家自然科学基金项目（项目号：52274334）、（项目号：52004097）和河北省高等学校科学技术研究项目（项目号：BJK2022059）及华北理工大学省属高校基本科研业务费项目（项目号：JQN2021003）的支持。

参考文献

- [1] 王灿, 孙若水, 张九天. 中国实现碳中和的支撑技术与路径[J]. *China Economist*, 2021,16(05):32-70.
- [2] 李勇, 高岚. 中国“碳中和”目标的实现路径与模式选择[J]. *华南农业大学学报(社会科学版)*, 2021, 20(05):77-93.
- [3] 李宏, 曲英. 一种在氧气顶吹转炉中用石灰石代替石灰造渣炼钢的方法[P]. 中国:CN101525678, 2009-09-09.
- [4] Hu S, Zhu R, Wang D, et al. Research on the Gas-Solid Jet Flow and Erosion Wear Characteristics in Bottom Injecting Lance Used for Oxygen-Lime Powder Bottom Blowing Converter[J]. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 2021, 52:3875-3887.
- [5] Zhou Y, Zhu R, Hu S, et al. Study on Metallurgical Characteristics of the Bottom-Blown O₂-CaO Converter[J]. *Ironmaking & Steelmaking*, 2021, 48(2):142-148.
- [6] Li W F, Zhu R, Feng C, et al. Influence of Bottom Blowing Oxygen on Dust Emission in Converter Steelmaking[J]. *Journal of Iron and Steel Research International*, 2021, 28:1105-1113.
- [7] Li W F, Zhu R, Dong K, et al. Physical Simulation and Industrial Testing of Bottom-Blown O₂-CaO Converter for Steelmaking Process[J]. *Metallurgical and Materials Transactions*, 2020, 51:1060-1069.
- [8] 萧忠敏编. 武钢炼钢生产技术进步概况[M]. 北京:冶金工业出版社, 2003.