温度对氧化铁皮基脱磷剂脱磷行为研究

周朝刚,陈庆功,艾立群,王书桓*,陈琪雅,李金岳

华北理工大学冶金与能源学院, 唐山 063210

Effect of temperature on dephosphorization behavior of iron oxide-based

dephosphorization agent

Zhou Chaogang, Chen Qinggong, Ai Liqun, Wang Shuhuan^{*}, Chen Qiya, Li Jinyue College of Metallurgy and Energy, North China University of Science and Technology, TangShan, 063210, China

1. 前言

热力学分析表明,铁水脱磷反应为放热反应,低温有利于脱磷。CaO 类渣系需要一定的温度才能在 5-6min 内熔化形成流动性较好的脱磷渣^[1]。众多研究表明,控制合适的温度范围有利于脱磷反应的进行。 NaoKi 等^[2]通过 150Kg 规模的铁水脱磷实验发现,当温度为 1623K(1350℃),碱度在 0.5~1.0 时,铁水脱磷 率较高。Sun 等^[3]建立了铁水脱磷和回磷模型,并在约 1400℃下的高温实验室实验验证了其普适性。Yang 等^[4]通过工业实验探究了 1300-1450℃范围内对双渣法铁水脱磷的影响,结果表明铁水中磷含量随温度升 高呈现先降低后升高的趋势,且在温度为 1375℃时脱磷率最高。王雨墨^[5]等对比了 1200~1400℃下不同铁 水的脱磷率,实验中利用了固氧和气氧相结合,结果表明铁水脱磷量和脱磷率在温度为 1300℃时达到最高。 Liu 等^[6]基于返渣双渣炼钢工艺开展了 80t 转炉工业实验,实验表明碱度为 1.2~2.0,出渣温度在 1349~1449℃ 时可获得较大的脱磷率。综上可知,不同的脱磷条件下对脱磷温度的控制均在约 1300~1450℃之间。

上述研究仅对探究了温度对铁水脱磷率的影响,但关于中高磷铁水预处理脱磷温度的控制的研究尚且缺乏。因此,本实验利用氧化铁皮作为氧源,探究温度为1340~1420℃时对铁水预脱磷的影响。并通过 SEM-EDS,红外和拉曼对脱磷后炉渣进行了形貌和结构分析,以建立铁水脱磷率、磷的富集聚合形式和熔体结构之间的关系。通过本研究可以为钢铁企业解决铁水磷含量过高,控制合理的预脱磷温度提供理论指导和借鉴。

2. 实验材料和步骤

2.1. 实验材料

原始铁样来自某钢厂高炉铁水铸成的铁块,成分如表1所示。由表1可知,铁水中的C、Si、P含量分别为4.32%、0.43%和0.142%,铁水含磷量相对较。

Table 1 Chemical composition of original molten iron (mass fraction, %)							
成分	С	Si	Mn	Р	S		
含量%	4.32	0.43	0.25	0.142	0.027		

表1 原始铁水化学成分(质量分数,%)

石灰和氧化铁皮也来自该钢厂,其中氧化铁皮的化学成分如表 2 所示。为了去除造渣料中的水分,实验前将所有造渣剂置于恒温干燥箱中以 120°C干燥 4h。由表 2 可知,氧化铁皮主要成分为铁的氧化物,具备一定的氧化性,可用于配置脱磷剂。

Table 2 Chemical composition of iron oxide scale (mass fraction, %)									
	名称	TFe	FeO	CaO	SiO ₂	P2O5	Al ₂ O ₃	MgO	MnO
氧	化铁皮	69.98	51.42	1.17	2.44	0.087	0.55	0.58	0.81

表 2 氧化铁皮化学成分(质量分数,%)

2.2. 实验步骤

实验加热设备为 HLLG1217 型高温立式电阻炉,图 1 为该装置的示意图,实验装置主要由自动控温器、氩气瓶以及用于加热的两极硅钼棒组成。石墨坩埚放置在炉底的支撑体上,温度控制器与电阻炉上的热电偶相连接,用于测量和控制温度。氩气通过支撑体上的小孔进入,从而在炉内形成氩气气氛,实验全程维持高纯(99.99%)氩气气氛。



图 1 高温管式炉示意图

Fig. 1 Schematic diagram of high temperature tubular furnace

实验用脱磷剂参照表 3 称量配置好(渣铁比 9%)并用纸包住备用。将 300g 铁块放入氧化镁坩埚中, 在氧化镁坩埚外部采用石墨坩埚作为保护坩埚。为符合工况,在每组实验中,铁块以 5℃/min 的升温速度 加热至 1380℃。当温度到达 1380℃后将包好的脱磷剂一次性投入到熔融的铁水中。为保证脱磷效果,在 投入造渣剂后采用石英棒将脱磷剂压入铁水中,使其与铁水充分接触,并持续搅拌,总反应时间为 15min。

表 3 温度对铁水预脱磷影响实验方案							
Table3 Experimental scheme of influence of temperature on pre-dephosphorization of hot metal							
实验炉号	铁块质量/g	铁水温度/℃	石灰加入量/wt%	氧化铁皮加入量/wt%			
F-1	300	1340	50	50			
F-2	300	1360	50	50			
F-3	300	1380	50	50			
F-4	300	1400	50	50			
F-5	300	1420	50	50			

3. 结果与分析:

3.1 铁水温度对铁水磷含量的影响

为探究脱磷前后铁水中元素的变化,采用 XRF 分析脱磷后铁块的元素组成,结果如表4 所示。由表4 可知,随温度升高,铁水中[C]和[Si]元素呈逐渐降低的趋势,表明高温下此类元素逐渐被氧化去除。但[P] 随温度升高呈现先降低后又逐渐升高的趋势,在温度为1380℃时铁水中磷元素最低。[Mn]元素在0.07~0.11% 范围内无明显变化。当温度大于 1380℃时, 铁水中的[Si]元素低于 0.1 wt%, Si 作为脱磷渣中重要的组成元 素,具有降低炉渣熔点,提高流动性的作用,对于石灰系脱磷渣来说,合适的初始硅含量应为0.1%~0.15%。

Table 4 Dephosphorization end hot metal composition (mass fraction, %)							
立心地早			铁水成分质量分	数/%			
头短炉亏	С	Si	Mn	Р	S		
F-1	3.28	0.15	0.09	0.079	0.017		
F-2	3.25	0.13	0.10	0.075	0.015		
F-3	3.20	0.12	0.09	0.069	0.014		
F-4	3.10	0.09	0.09	0.087	0.012		
F-5	3.05	0.07	0.07	0.099	0.009		

表4 脱磷终点铁水成分(质量分数,%)

实验所得脱磷率采用公式(1)进行计算,计算结果如图2所示。由图2可知,在1340℃~1380℃时 脱磷率逐渐升高,1380 ℃~1420 ℃时脱磷率逐渐下降。表明氧化铁皮和石灰的加入会给铁水造成一定的 温降,在温度为1380℃时,能够及时形成脱磷渣,提高脱磷效果。而当温度大于1380℃时,铁水中的碳 被大量氧化,磷的氧化被抑制。

$$\eta_p = \frac{\omega(P)_i - \omega(P)_f}{\omega(P)_i} \times 100\% \tag{1}$$

式中: η_p 为脱磷率, $\omega(P)_i$ 为脱磷前铁水初始磷质量分数, $\omega(P)_f$ 为脱磷后铁水磷质量分数。



Fig. 2 Effect of temperature on dephosphorization rate of hot metal

3.2 预脱磷终渣 XRD 分析

为探究预脱磷终渣矿相结构对脱磷的影响,对五组实验终渣进行了 XRD 检测,所得数据采用 SearchMatch 软件进行矿相组成分析,分析结果如图 3 所示。由图 3 可知,衍射峰主要集中在 30°~45°之间, Ca₂SiO₄ 和 Ca₃(PO₄)₂ 在同一衍射峰出现,存在由二者固溶形成的 C₂S-C₃P 固溶体,其中在 32.5°存在 20Ca₂SiO₄·Ca₃(PO₄)₂ 固溶体。迁移到炉渣中的硅主要以 Ca₂SiO₄ 和 Ca₃Mg(SiO₄)₂ 的形式存在。此外,随温 度升高,渣中 FeO 和 CaFe₇O₁₁ 物象的衍射峰逐渐消失,可以推测高温条件下炉渣的氧化性降低。



I—MgO; 2—FeO; 3—Ca2SiO2; 4—Fe; 5—CaFe7O11; 6—Ca3(PO4)2; 7—SiO2 8—Ca3Mg(SiO4)2; 9—Ca2SiO4·0.05Ca3(PO4)2; 10—SiO2; 11—Ca2P2O7 图 3 预脱磷渣 XRD 分析

Fig. 3 XRD analysis of pre-dephosphorization slag

3.3 预脱磷终渣 SEM-EDS 结果分析

为进一步了解温度对脱磷后炉渣微观形貌和元素浓度的影响,采用 SEM-EDS 对五组实验炉渣进行了 分析。由于温度在 1360 ℃和 1380 ℃时炉渣微观形貌相似,故仅对温度分别为 1340,1380,1400 和 1420 ℃ 下的脱磷渣进行分析。其 SEM 原始形貌图如图 4 所示。由图 4 可知,脱磷渣由三种颜色组成,为便于分 析,将白色相标记为 A,灰色相标记为 B,黑色相标记为 C,每组炉渣分别用表 4 中的炉号表示。不同颜 色的相随温度增加呈现明显的变化趋势和物相演变,为了解不同相的元素组成,对其采用 EDS 点扫描分 析。分析结果如表 5 所示,表中 A、B 和 C 所示点的成分均为同种物相取 6 个点计算平均值所得。



图 4 脱磷炉渣 SEM 原始形貌图 Fig.4 SEM morphology of typical dephosphorization slag 26

由表 5 可知,位置 A 中 Fe 元素含量均大于 97%,为纯铁相。位置 B 中主要为 Mg、Ca、Mn 以及 Fe 元素,其中 Fe 元素的含量超过 50%,O 元素在 15%左右,可推断其是由 MgO、MnO 和 FeO 组成的 RO 相。结合 XRD 分析可知,其中检测到少量的 Ca 元素是和 CaO 和 FeO 反应形成的 CaFe₇O₁₁,且随温度升高,基体中 Ca 元素的质量分数逐渐从 7.31%降低到 0.17%,表明和 CaO 相结合的 FeO 逐渐减少。位置 C 中的一个明显特点是磷元素的含量较高,Ca、Si 和 O 元素的比值接近 2:1:4,即接近 2CaO·SiO₂的原子比。因此,可推断该相是 2CaO·SiO₂ 的主要富集区域,在章节 1.2.1 中可知, 2CaO·SiO₂ 结晶区域是主要的富磷 区域,即 C 相可推断为富磷相。

随温度增加,富磷相中 Ca 元素的含量呈现先增加后减小的趋势,从 SEM 形貌图中可以看出,在温度 1340 ℃和 1380 ℃时,富磷相为边界清晰的块状分布,但在 1400 ℃时块状逐渐连接,直至在 1420 ℃时呈 现出连续分布状。结合表 5 可知,在该过程中,渣中 Ca 元素呈现先增加后降低的趋势,可以推断该过程 富磷相中与 C₂S 相结合的 C₃P 逐渐降低,导致 C₂S-C₃P 固溶体减少,影响炉渣脱磷能力。

Table 5 EDS analysis results of the points shown in Figure 4									
物相位置		0	Mg	Al	Si	Р	Ca	Mn	Fe
F–1–A	wt%	0.95	0.08	0.00	0.03	0.35	0.41	0.17	98.00
	at%	3.22	0.17	0.00	0.07	0.62	0.56	0.17	95.20
E 1 B	wt%	18.48	6.68	0.00	0.00	0.46	7.31	8.02	59.04
1-1-В	at%	40.82	9.70	0.00	0.01	0.52	6.44	5.16	37.35
F_1_C	wt%	32.99	0.15	0.07	15.28	2.31	46.86	0.01	2.34
1-1-C	at%	52.86	0.16	0.06	13.95	1.91	29.98	0.00	1.07
Ε_3_Λ	wt%	0.95	0.08	0.00	0.11	0.71	0.56	0.15	97.45
1-3-A	at%	3.21	0.18	0.00	0.22	1.23	0.75	0.14	94.27
F_3_B	wt%	14.66	4.74	0.00	0.04	0.94	1.24	5.44	72.94
1-3-В	at%	35.53	7.57	0.00	0.05	1.17	1.20	3.84	50.64
F_3_C	wt%	29.83	0.33	0.00	17.35	1.56	47.61	0.49	2.82
1-5-0	at%	49.15	0.36	0.00	16.28	1.33	31.31	0.24	1.33
F_4_A	wt%	0.93	0.01	0.00	0.08	0.71	0.51	0.27	97.49
1- 1 -A	at%	3.14	0.01	0.00	0.15	1.25	0.69	0.27	94.49
F_4_B	wt%	17.59	15.46	0.02	0.04	0.73	1.17	18.45	46.54
1- 4 -D	at%	0.18	0.15	0.07	0.06	0.09	0.07	0.23	0.29
F_4_C	wt%	32.09	0.40	0.28	16.43	1.24	45.74	1.35	2.47
1-+-C	at%	51.86	0.42	0.27	15.12	1.04	29.51	0.63	1.15
F_5_A	wt%	0.82	0.03	0.00	0.01	1.09	0.13	0.22	97.71
1- <i>3</i> -A	at%	2.78	0.07	0.00	0.01	1.90	0.17	0.22	94.84
E 5 B	wt%	13.74	6.99	0.00	0.00	1.26	0.21	5.64	72.16
Г-3-В	at%	33.21	11.11	0.00	0.00	1.57	0.20	3.97	49.94
E 5 C	wt%	26.06	6.03	0.00	17.80	1.75	25.84	3.64	18.88
F-5-C	at%	45.04	6.86	0.00	17.53	1.56	17.83	1.83	9.35

表 5 图 4 所示点的 EDS 分析结果

3.4 预脱磷终渣红外光谱分析

为研究烧结返矿占比对预脱磷终渣结构的变化,在 XRD 和 SEM-EDS 分析的基础上,通过红外和拉曼光谱对所有样品进行表征。研究表明,采用红外和拉曼光谱对预脱磷渣进行分析能起到互补作用^[7,8]。为阐明炉渣结构变化,首先对五组实验的预脱磷终渣进行 FTIR 分析,分析结果如图 5 所示。由图 5 可知,随温度增加,在 400~1200 cm⁻¹ 范围内波段整体的振动峰强度呈现先增强后减弱的趋势,具体表现为1340℃~1380℃~逐渐增强,1380℃~1420℃逐渐减弱。

400~600cm⁻¹范围内对应 SiO₄四面体中 Si-O 键的伸缩震动,随温度升高,该波段的震动峰逐渐变宽, 表明渣中硅氧键增多,更多的硅进入到渣中。由于 Si-O 键的结合能力较强(799.6KJ/mol),在 1340~1420℃ 范围内的温度变化能够增加炉渣的流动性,利于硅的去除。约 560cm⁻¹和约 600cm⁻¹处的峰值变化归因于 Q¹(P)基团中 O=P-O 键的对称伸缩振动和[PO4]⁻基团中 P-O 键的对称伸缩振动^[9-10],该位置随渣中磷含量 的增加呈现增加的状态,在 1380℃时最大。约 670cm⁻¹处为[FeO4]⁵⁻四面体的伸缩振动^[11],在温度为 1380℃ 时,该四面体的肩峰最为明显,表明该结构有利于磷的迁移。从 748cm⁻¹处 Q¹(P)和 Q²(P)中 P-O-P 键的对 称伸缩振动可以看出,在 1380℃时该位置的振动峰最为明显,表明随脱磷率增加,渣中存在部分磷以较高 的聚合度存在。

800~1200cm⁻¹主要对应于 SiO₄和 PO₄四面体的伸缩振动^[12-13],约 870 cm⁻¹和 940 cm⁻¹处分别为 Q⁰(Si) 和 Q¹(Si)的伸缩振动,这两处振动峰具有较大的峰值深度,表明硅酸盐在渣中主要以单聚体和短链结构等 简单结构存在。在约 960 cm⁻¹和 1090 cm⁻¹处的振动峰对应 Q²(Si)和 Q³(Si)的伸缩振动,该处相对较弱的振 动峰表明渣中聚合度较高的硅酸盐较少。而在约 1020 cm⁻¹处 Q¹(P)和与 Q⁰(P)主导相关的 P-O 键的变化表 明渣中存在由多个 PO₄四面体聚合而成的桥氧键,且在磷的迁移聚合过程中可能存在炉渣聚合度增加的现 象。这将通过后续的拉曼光谱进一步分析。此外,仅通过红外光谱无法对不同结构单元进行定量的分析,且在相同波段存在振动峰重合的现象,例如在 600 cm⁻¹ 附近存在 P-O-P 键和[FeO₆]⁹⁻八面体重合,在 748 cm⁻¹ 附近存在 P-O-P 键和 AlO₄ 的伸缩振动。因此,进一步的拉曼分析是有必要的。



Fig. 5 Infrared spectrum analysis of dephosphorization slag at different temperatures

3.5 预脱磷终渣拉曼光谱分析

为进一步探究加入烧结返矿后磷在铁水和渣之间的迁移行为,将五组温度对应的预脱磷终渣采用激光 共聚焦拉曼光谱仪进行渣样结构表征。拉曼分析结果如图6所示,由图可知这些曲线表现出明显的变化趋 势。为便于分析,将整个光谱曲线分为弱强度 400~600 cm⁻¹,中强度 600~800 cm⁻¹以及强强度 800~1200 cm⁻¹ 三个区域。

随温度的增加,在400~600 cm⁻¹ 波段内对应于 Si-O 键的伸缩振动逐渐加强,表明温度增加后以 Si-O 键的形式进入到渣中的硅增多。600~800 cm⁻¹ 波段对应铁氧键的伸缩振动,温度在 1340 ℃~1380 ℃时, FeO4 四面体的振动深度逐渐降低,在1380 ℃~1420 ℃时 FeO4 四面体的振动深度逐渐增加。FeO6 八面体 与 FeO4 四面体呈相反的变化趋势。此外,在约 750~800 cm⁻¹ 处的振动峰为 P-O-P 键的伸缩振动^[14],在 1380 ℃时 P-O-P 键的振动幅度较小,表明渣中以高聚合度形式存在的磷较少。在高频波段 800~1200 cm⁻¹ 主要为硅酸盐和磷酸盐的伸缩振动,由 Qⁿ(Si) (n=0, 1, 2, 3)和 Qⁿ(P) (n=0, 1)组成,Qⁿ(Si)表示桥氧 数为 0, 1, 2, 3 的 SiO4 四面体中 Si-O 键的非对称伸缩振动,Qⁿ(P)表示桥氧数为 0, 1, 2 的 PO4 四面体 中 P-O 键的非对称伸缩振动。不同温度下炉渣中硅酸盐主要以 Q⁰(Si),Q¹(Si)和 Q²(Si)组成,Q³(Si)的振动 峰深度较小。随温度升高,与 Q⁰(Si)有关的振动峰强度呈现先增加后降低的趋势且整体波段存在向低波段 偏移的趋势,但在 1400 ℃和 1420 ℃时,由于进入到渣中的硅逐渐增加,有关 Q²(Si)和 Q³(Si)的对称振动 深度变大,与红外光谱分析结果一致。可以推断在高温条件下熔渣中游离的氧离子由于硅元素的氧化被逐 渐消耗,主要生成 Si-O-Si 结构。可以推测在该条件下,由于硅酸盐聚合度增加,铁水中的磷较难进入到硅 酸盐网络结构中,抑制了富磷相 2CaO·SiO₂-3CaO·P_{2O5}的形成,铁水脱磷率降低。



Fig. 6 Raman analysis results of dephosphorization slag at different temperatures

4. 结论

为实现氧化铁皮的有效利用,满足后续转炉脱磷铁水磷含量需求,通过脱磷热力学理论分析和实验研究,并结合 XRD、SEM-EDS、红外光谱以及拉曼光谱等检测手段,探究铁水温度对铁水脱磷的影响,得到的结论如下:

(1)实验结果表明,当温度为1380℃时铁水脱磷率最高,为51.41%,过高或过低温度都不利于脱磷 反应进行。温度升高,铁水中硅含量逐渐降低,在1420℃时,铁水硅含量最低,为0.07 wt%。

(2) 脱磷后炉渣 XRD 和 SEM-EDS 分析结果表明,温度较低和温度较高时,渣中 FeO, MgO 和 MnO 等金属氧化物形成的固溶体占比增加,抑制 nCa₂SiO₄·Ca₃(PO₄)₂ 固溶体的形成。在 1380°C时渣中富磷相占 比最大且磷含量最高,磷主要富集在 2CaO·SiO₂ 结晶区。

(3) 红外和拉曼光谱分析表明,铁水温度为1340℃~1420℃条件下对 Si-O-Si 键的影响较小,高温时渣中以 Q¹(Si)和 Q²(Si)结构形式存在的硅增多,炉渣聚合程度随硅的富集逐渐增加,[FeO₄]⁵⁻四面体结构 有利于铁水脱磷。

致谢

感谢国家自然科学基金项目(项目号: 52074128)的支持。

参考文献

- [1] Kitamura S. Dissolution behavior of lime into steelmaking slag[J]. ISIJ International, 2017, 57(10): 1670–1676.
- [2] Kikuchi N, Matsui A, Uchida Y. Effect of lime dissolution rate in slag on hot metal dephosphorization[J]. ISIJ International, 2020, 60(5): 922-929
- [3] Sun G, Xiang X. Establishment and test of 'dynamic relative area'models for hot-metal dephosphorization and rephosphorization[J]. Ironmaking & Steelmaking, 2022, 49(2): 160-166.
- [4] Yang W, Yang J, Shi Y, et al. Effect of Temperature on Dephosphorization of Hot Metal in Double-Slag Converter Steelmaking Process by High-Temperature Laboratorial Experiments[J]. steel research international, 2021, 92(3): 2000438.
- [5] 王雨墨, 陶林, 郭皓宇, 等.转炉铁水预处理脱磷的影响因素[J].钢铁,2020,55(09): 29-37.
- [6] Liu F, Wang G, Zhao Y, et al. Hot metal dephosphorisation by low basicity slag in the early stage of converting process[J]. Ironmaking & Steelmaking, 2019, 46(4): 392-403.
- [7] He X, Liu X, Nie B, et al. FTIR and Raman spectroscopy characterization of functional groups in various rank coals[J]. Fuel, 2017, 206: 555-563.
- [8] Iordanova R, Dimitrov V, Dimitriev Y, et al. Glass formation and structure of glasses in the V₂O₅-MoO₃-Bi₂O₃ system[J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 1994, 180(1):58-65.
- [9] Pascuta P, Borodi G, Jumate N, et al. The structural role of manganese ions in some zinc phosphate glasses and glass ceramics[J]. Journal of alloys and compounds, 2010, 504(2): 479-483.
- [10] Wang F, Liao Q, Chen K, et al. Glass formation and FTIR spectra of CeO₂-doped 36Fe₂O₃-10B₂O₃-54P₂O₅ glasses[J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2015, 409: 76-82.
- [11] Wang Z J, Shu Q F, Sridhar S, et al. Effect of P₂O₅ and FetO on the viscosity and slag structure in steelmaking slags[J]. Metallurgical and Materials Transactions B, 2015, 46(2): 758-765.
- [12] Yang W, Yang J, Zhang R, et al. Microstructure and viscosity of dephosphorization slag in new double slag converter steelmaking process[J]. ISIJ International, 2021, 61(10): 2490-2500.
- [13] Liu W, Qin J, Xing X, et al. Viscosity and structure evolution of CaO–SiO₂–MgO–Al₂O₃–BaO slag with the CaO/SiO₂ mass ratio of 0.9[J]. Ceramics International, 2021, 47(23): 33483-33489.
- [14] Stoch P, Goj P, Ciecińska M, et al. Influence of aluminum on structural properties of iron-polyphosphate glasses[J]. Ceramics International, 2020, 46(11): 19146-19157.