

## 低碱度脱磷渣在转炉少渣冶炼中的作用

何肖飞<sup>1</sup>, 王新华<sup>1</sup>, 梁秀兰<sup>1</sup>, 李海波<sup>2</sup>

(1. 北京科技大学 冶金与生态工程学院, 北京 100083; 2. 首钢技术研究院, 北京 100043)

**摘 要:** 以 SGRS 工艺为基础, 研究了低碱度脱磷渣在转炉少渣冶炼中的作用. 根据少渣冶炼物料平衡原理, 脱磷阶段结束炉渣碱度控制越低, 相当于转炉回收利用的 CaO 量越多, 能够实现的钢液去 Si 量也越多. 同时实验结果表明, 随着脱磷渣碱度的降低, 炉渣的熔化性能逐渐改善, 带来脱磷阶段结束转炉倒渣量不断增加以及脱磷渣金属铁含量不断降低的有益效果. 当脱磷渣碱度在 1.2 ~ 1.8 范围时, 脱磷渣半球点温度基本控制在 1380 °C 以内, 脱磷渣中的游离 CaO 质量分数控制在 0.7% 左右的较低水平, 同时转炉脱磷阶段结束转炉倒渣量基本可控制在 8 t (210 t 转炉) 或 5 t (100 t 转炉) 以上.

**关 键 词:** 转炉; 少渣冶炼; 低碱度炉渣; 脱磷; 矿物相

中图分类号: TF 718

文献标志码: A

文章编号: 1005-3026(2015)07-0947-06

## Effect of Low Basicity Dephosphorization Slag in BOF Slagless Steelmaking

HE Xiao-fei<sup>1</sup>, WANG Xin-hua<sup>1</sup>, LIANG Xiu-lan<sup>1</sup>, LI Hai-bo<sup>2</sup>

(1. School of Metallurgical and Ecological Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China; 2. Technical Research Institute, Shougang Corporation Ltd., Beijing 100043, China. Corresponding author: HE Xiao-fei, E-mail: xiaofei6423@126.com)

**Abstract:** Based on SGRS technology, the effect of low basicity dephosphorization (De-P) slag in BOF slagless steelmaking was studied. According to the mass balance of slagless steelmaking, the lower the basicity of De-P slag is, the more CaO will be recycled and the more desilicication of liquid steel will be attained. At the same time, the experimental results show that, with the decrease of De-P slag basicity, the slag melting performance is gradually improved, leading to the beneficial outcomes of increasing the deslagging quantity and reducing the metallic iron content in De-P slag. When the basicity of De-P slag is 1.2 ~ 1.8, the hemisphere temperature of De-P slag could be controlled below 1380 °C, the free CaO content of De-P slag could be controlled at around 0.7%, and the amount of BOF deslagging in the end of De-P stage could be controlled more than 8 t (210 t BOF) or 5 t (100 t BOF).

**Key words:** converter furnace; slagless steelmaking; low basicity slag; dephosphorization (De-P); mineral phase

2001 年, Ogawa 等<sup>[1]</sup>发表了新日铁开发的 MURC 转炉炼钢新工艺的试验情况, 该工艺可以大量降低转炉炼钢石灰消耗, 并开启了转炉工艺的又一次革新. 近年来, 新日铁陆续报道了 MURC 工艺相关情况<sup>[2-3]</sup>, 但对其中许多关键技术并没有报道, 尤其是脱磷阶段炉渣控制情况.

针对这种“留渣 + 双渣”转炉少渣冶炼工艺, 我国钢铁企业也已开始了试验研究, 并且首钢在

其迁钢公司 5 座 210 t 复吹转炉和首秦公司 3 座 100 t 复吹转炉大规模采用了该工艺方法, 取得了炼钢石灰消耗减少 47% 以上, 轻烧白云石消耗减少 55% 以上, 渣量降低 30% 以上的效果<sup>[4]</sup>. 首钢公司开发的氧气转炉“留渣 + 双渣”炼钢工艺与日本 MURC 工艺有所区别, 该工艺将溅渣护炉和炉渣固化融入到“留渣 + 双渣”工艺中, 基于该工艺可以大幅度减少炼钢渣量的特点, 该工艺被命

收稿日期: 2013-12-13

基金项目: 国家重点基础研究发展计划项目(2010CB630806).

作者简介: 何肖飞(1986-), 男, 河南安阳人, 北京科技大学博士研究生.

名为 SGRS (slag generation reduced steelmaking) 工艺.

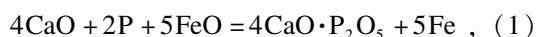
普通转炉冶炼为提高脱磷效果,通常会将炉渣控制在较高碱度范围,而在 SGRS 少渣冶炼工艺中,高碱度炉渣控制相当于原料消耗的增加,同时会导致炉渣化渣和倒渣比较困难,另外,高碱度炉渣还导致了其带铁量的增加,严重影响了金属收得率,为解决此类问题,北京科技大学、首钢进行了低碱度转炉脱磷渣的控制研究.

## 1 转炉少渣冶炼原理

针对 SGRS 工艺来说,转炉少渣冶炼是转炉出钢后进行留渣,之后进行溅渣护炉,并将炉渣进行固化,随后采用双渣法吹炼工艺进行下一炉冶炼.转炉少渣冶炼必须在保证脱磷效果的同时尽量减少转炉渣量,转炉少渣冶炼原理可以从转炉双渣法脱磷和物料平衡两方面进行阐述.

### 1.1 转炉脱磷分析

“双渣法”转炉脱磷<sup>[5]</sup>是将传统的转炉吹炼分两个阶段完成,前一阶段主要任务是脱磷,后一阶段主要任务是脱碳,同时可以进一步脱磷,两个阶段转炉内的气氛不一样,需要两次造渣.转炉脱磷<sup>[6-7]</sup>采用的是氧化脱磷方式,脱磷反应在钢-渣界面进行,按炉渣分子理论观点<sup>[8]</sup>,脱磷反应及其平衡常数如式(1),式(2)所示<sup>[9]</sup>.



$$\lg K_p = \frac{40\,067}{T} - 15.06. \quad (2)$$

式中: $K_p$ 为脱磷反应的化学平衡常数; $T$ 为熔池温度, K.

根据式(2)可以得到脱磷反应平衡常数随温度的变化情况,如图 1 所示.

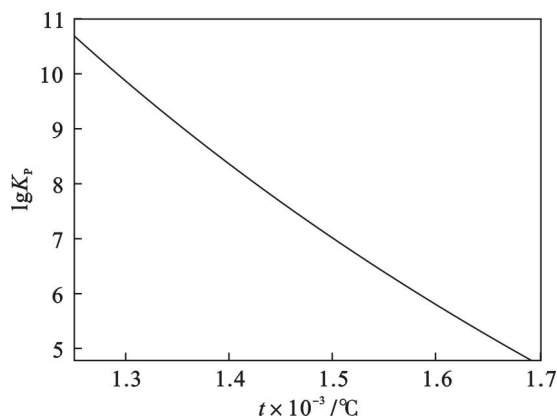


图 1 脱磷反应平衡常数随温度变化

Fig. 1 Relationship between dephosphorization equilibrium constant and temperature

根据 SGRS 工艺生产特点,一般转炉终点温度在 1 650 °C 左右,而转炉脱磷阶段结束钢液温度在 1 350 °C 左右.从图 1 可以看出,温度从 1 650 °C 降低到 1 350 °C 时,可以使脱磷反应(1)的平衡常数增加 5 个数量级左右,也就是说把转炉终点不再具有脱磷能力的炉渣冷却到半钢温度时,其又将具有很强的脱磷能力,根据该原理可以实现转炉终点高碱度炉渣的重新利用,从而减少转炉总渣量,达到转炉少渣冶炼的目的.

### 1.2 物料平衡分析

转炉少渣冶炼效果最终体现在所消耗物质量上,因此需要根据物质平衡进一步分析 SGRS 工艺少渣冶炼基本特点.依据转炉双渣法生产特点和渣钢反应脱磷情况,将两种转炉脱磷渣和一种转炉终渣的主要成分列于表 1 中,成分主要为 CaO, SiO<sub>2</sub>, TFe, MgO 和 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 等,占据炉渣总量的 95% 以上.碱度用  $w_{\text{CaO}}/w_{\text{SiO}_2}$  表示.

表 1 转炉脱磷渣和终渣成分  
Table 1 Composition of BOF slags

渣型	w( TFe )	w( MgO )	w( P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )	w <sub>CaO</sub> /w <sub>SiO<sub>2</sub></sub>
终渣	19.6	12	1.5	3.6
脱磷渣 1	15.1	8	3.0	2.0
脱磷渣 2	15.1	8	3.0	1.5

以 210 t 转炉为例,假设转炉终点炉渣量以 60 kg/t 钢计算,则转炉终点总炉渣量为 12 600 kg,在 SGRS 炼钢工艺下,将终渣留在炉内供脱磷阶段使用,如按脱磷渣所示的碱度计算,相当于实现在不影响第一阶段脱磷的情况下多添加纯 CaO 量约 2 500 kg(按脱磷渣 1 碱度计算)或 3 300 kg(按脱磷渣 2 碱度计算)、纯 MgO 量约 500 kg,并回收纯金属铁约 570 kg,同时还具有吸收 83 kg 磷的能力.

从物料平衡来看,SGRS 工艺可以将高碱度终渣转变为低碱度脱磷渣来利用,从而实现终渣的重新利用.碱度是该工艺控制的一个重要条件,根据表 1 所示成分可以得到图 2 所示不同碱度脱磷渣控制条件下终渣回收利用的 CaO 质量变化情况和钢液去 Si 量的变化情况.

从图 2a 可以看出,在转炉终点渣量一定的情况下,随着脱磷阶段结束炉渣碱度控制的降低,留在炉内的转炉终点炉渣对应的当量 CaO 量不断增加,即相当于在脱磷阶段加入的纯 CaO 含量不断增加,相应地可以减少石灰的添加量.图 2 b 表示在脱磷阶段结束不同碱度控制条件下,留在炉内的转炉终点炉渣在脱磷阶段可以实现钢液的去

Si 量,因为转炉终点高碱度炉渣在转变为脱磷阶段低碱度炉渣时可以采用氧化钢液中的 Si 从而增加炉渣  $\text{SiO}_2$  含量的方法,即转炉终点炉渣仍具有脱 Si 能力,其脱 Si 能力随着脱磷阶段结束炉渣碱度的降低不断升高.同时从图 2 还可以看出,转炉终点渣量也会影响炉渣当量 CaO 量及去 Si 能力,渣量越大其能够利用的 CaO 量越大,脱 Si

能力也越强,但为了实现转炉少渣冶炼,转炉终点渣量必须控制在一定范围内.另外,从表 1 可以看出高碱度终渣转变为低碱度脱磷渣时,同样带来炉渣钢铁料消耗的降低以及 MgO 含量的降低,同时提高了 1.5% 的脱磷能力.单就物料平衡看,脱磷阶段结束炉渣碱度越低越好.

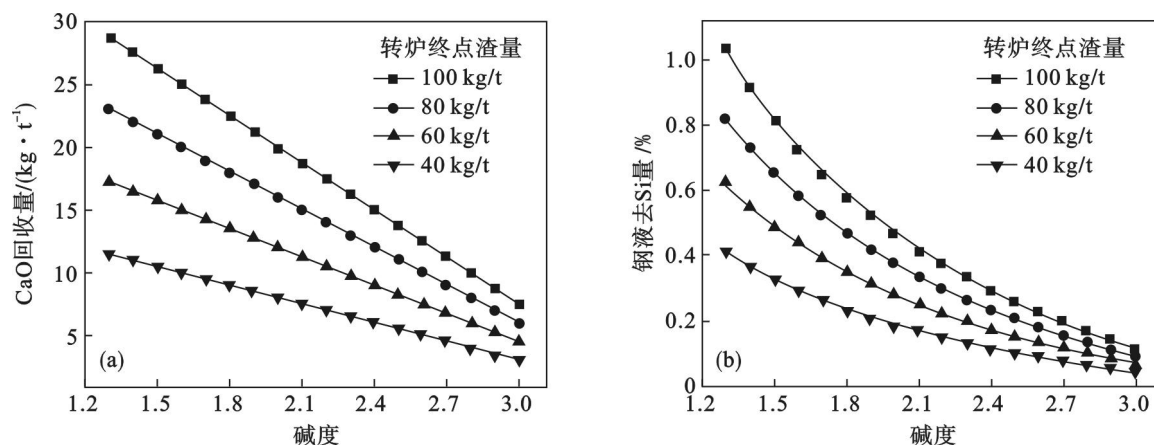


图2 碱度变化对 CaO 回收量和钢液去 Si 量的影响  
Fig. 2 Effect of slag basicity on CaO recovery and liquid steel De-Si  
(a)—CaO 回收量; (b)—钢液去 Si 量.

## 2 低碱度脱磷渣性质

### 2.1 低碱度脱磷渣熔化性能

炉渣的熔化性能主要表现在炉渣的熔化温度以及炉渣对新加入石灰等的溶解性能上,以下从炉渣碱度的变化因素考虑分别对其进行研究.

#### 2.1.1 脱磷渣半球点温度

炉渣的熔化温度与炉渣成分有密切关系,而炉渣碱度是其中的一个重要指标,图 3 所示为不同 TFe 含量、不同 MgO 含量条件下脱磷渣碱度变化对脱磷渣半球点温度的影响,其中,脱磷渣主要取自于转炉冶炼脱磷期结束的倒渣阶段.

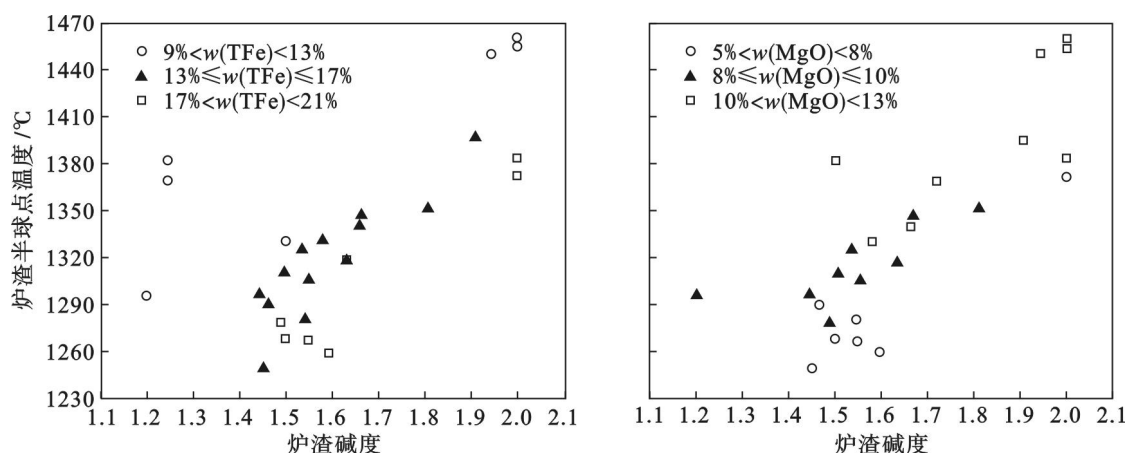


图3 脱磷渣碱度对炉渣半球点温度的影响  
Fig. 3 Effect of basicity on hemisphere point temperature of De-P slag

从图 3 可以看出,在脱磷渣 TFe 或 MgO 质量分数基本一致的条件下,随着脱磷渣碱度的降低,脱磷渣半球点温度不断降低,在脱磷渣碱度为 1.2~1.8 范围时,脱磷渣半球点温度基本可以控制

在 1380℃ 以下(与冶炼温度基本一致),较低的炉渣半球点温度使得炉渣黏度进一步降低,提高了炉渣的流动性能,从而改善了炉渣脱磷的动力学条件,并为脱磷阶段结束的倒渣环节提供了前提条件.



### 2.1.2 脱磷渣化渣性能

由于石灰溶解后形成的  $\text{CaO}$  会与炉渣中的其他成分结合,形成结合态的  $\text{CaO}$ ,而未溶解的石灰中的  $\text{CaO}$  以单独游离状态存在于炉渣中,因此炉渣中游离  $\text{CaO}$  的多少(用  $w(\text{CaO})$  表示)可以反映未溶解石灰量,图 4 所示为脱磷渣中游离  $\text{CaO}$  含量随炉渣碱度的变化情况,其中脱磷渣主要是工业渣,少部分是实验配制而成的。

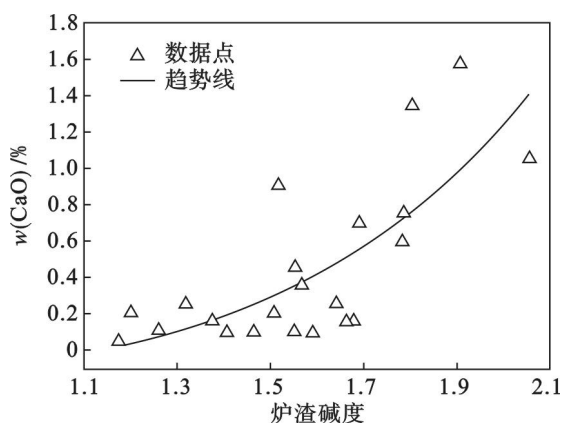


图 4 脱磷渣碱度对炉渣游离  $\text{CaO}$  的影响  
Fig. 4 Effect of basicity on  $w(\text{CaO})$  content of De-P slag

从图 4 可以看出,随着炉渣碱度的降低,炉渣中游离  $\text{CaO}$  质量分数不断降低,当炉渣碱度控制在 1.8 以内时,炉渣中的游离  $\text{CaO}$  质量分数基本可以控制在 0.7% 的较低水平,由于炉渣碱度的降低,炉渣熔化温度会进一步降低,在脱磷阶段冶炼温度条件下,炉渣流动性仍然可以保持在较好水平,保证了石灰的溶解速率,从而降低了脱磷渣中游离  $\text{CaO}$  的质量分数,因此,为了提高石灰利用效率,进一步降低转炉渣量,应适当降低脱磷阶段炉渣碱度。

### 2.2 低碱度脱磷渣矿物相分析

为考察低碱度条件下炉渣的主要矿物相,在实验室条件下采用纯化学试剂  $\text{CaO}$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Fe}$  等按转炉脱磷渣主要成分配制低碱度炉渣,渣样经机械混合后在马弗炉中用氧化镁坩埚对渣样进行预熔,预熔最高温度为  $1600^\circ\text{C}$ ,并在最高温度下恒温 30 min 后随炉降温冷却,冷却速率约为  $7 \sim 10^\circ\text{C}/\text{min}$ ,冷却至一定温度后取出渣样进行空冷。图 5 所示为用 SEM 对碱度 1.2 ~ 1.8 范围的预熔炉渣试样表面观察的矿物相显微形貌。

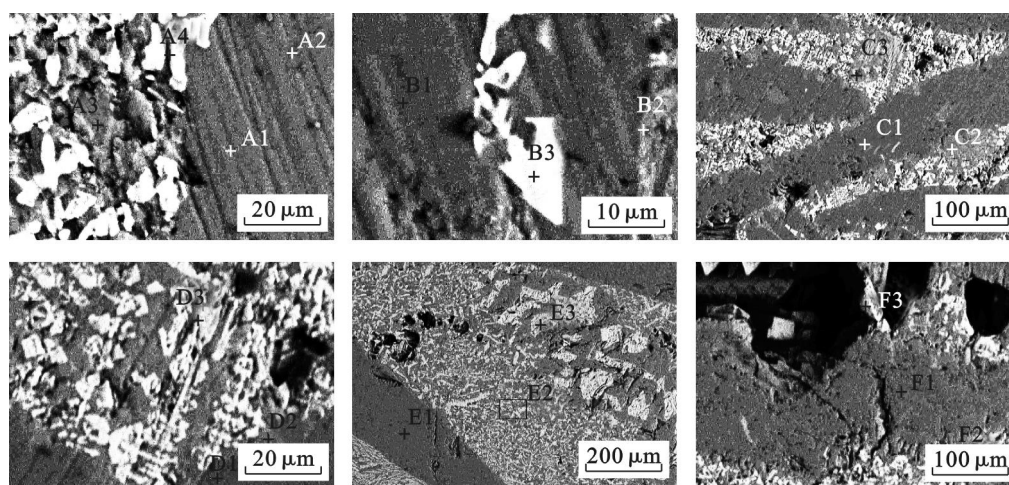


图 5 半钢渣中代表性矿物的扫描电镜微观图像 (BEI)

Fig. 5 Scanning electron microscope-backscattered electron images (SEM-BEI) of representative minerals in De-P slags

从图 5 中可以看出,半钢渣的矿物形貌大多呈不规整状,依据因背散射原子衬度不同带来的图像明暗差异,可将主要矿物的形貌大致分为 3 类:灰色相、灰白色相和白色相。

图 5 中 A1, A2, B1, C1, D1, E1, F1 为灰色相,灰色相分布面积广,是低碱度脱磷渣的基体相,如表 2 所示,其主要元素成分为硅、钙、镁,主要矿物是钙镁蔷薇辉石 ( $\text{C}_3\text{MS}_2$ ),并存在少量的钙镁橄榄石相 (CMS)。图 5 中 A4, B3, C3, D3, E3, F3 为白色相,白色相呈无定形状杂乱分布于

灰色相中,化学成分主要为铁氧化物,其次为  $\text{MgO}$ ,并含有少量的  $\text{CaO}$ ,该矿物即为镁铁相 (RO),根据结晶化学理论,RO 相的形成原因是由于钢渣中的  $\text{FeO}$  与  $\text{MgO}$  不断发生固溶反应而渗透形成的。图 5 中 A3, B2, C2, D2, E2, F2 为灰白色相,灰白色相是介于灰色相和白色相之间的中间相,元素成分比较复杂,点 D2, E2 中  $x(\text{C}):x(\text{F} + \text{M}):x(\text{S})$  (原子个数比)  $\approx 3:1:2$ ,是镁铁蔷薇辉石 ( $\text{C}_3(\text{F}, \text{M})\text{S}_2$ )。转炉渣中 TFe 的含量较高时,在晶体析出的过程中,镁蔷薇辉石中的  $\text{Mg}^{2+}$

被  $\text{Fe}^{2+}$  所取代, 从而形成  $3\text{CaO} \cdot (\text{FeO}, \text{MgO}) \cdot 2\text{SiO}_2$  或者  $3\text{CaO} \cdot \text{FeO} \cdot 2\text{SiO}_2$ , 其分子式应写成  $3\text{CaO} \cdot \text{RO} \cdot \text{SiO}_2 (\text{C}_3\text{RS}_2)$ . 另外, 灰白色相点 A3, B2, F2 的 C 与 S 原子个数比约为 1, F 与 M 原子

个数比不定, 主要为硅酸钙和镁铁相形成的复合相, 点 C2 的 C 与 S 原子个数比约为 2, 为硅酸二钙和镁铁相形成的复合相.

表 2 半钢渣样典型物相的 EDS 分析结果  
Table 2 EDS analysis results of the selected zones corresponding to Fig. 5

图 5 相区位置点		原子分数/%					矿物组成
		O	Mg	Si	Ca	Fe	
灰色相	A1	48.69	8.01	16.32	26.98	—	$\text{C}_3\text{MS}_2$
	A2	55.67	14.12	14.92	15.29	—	CMS
	B1	51.06	6.24	16.15	26.55	—	$\text{C}_3\text{MS}_2$
	C1	46.62	4.32	17.17	31.89	—	$\text{C}_3\text{MS}_2$
	D1	49.75	7.4	16.67	26.18	—	$\text{C}_3\text{MS}_2$
	E1	50.08	6.33	16.82	26.76	—	$\text{C}_3\text{MS}_2$
	F1	38.33	7.7	20.22	33.75	—	$\text{C}_3\text{MS}_2$
灰白色相	A3	50.89	3.96	17.89	19.45	7.81	CS + RO
	B2	54.44	—	19.86	20.39	5.31	CS + RO
	C2	51.41	5.87	4.50	8.84	29.38	$\text{C}_2\text{S}$ + RO
	D2	52.80	—	16.48	21.79	8.93	$\text{C}_3\text{FS}_2$
	E2	46.37	2.32	15.62	22.81	12.89	$\text{C}_3(\text{F}, \text{M})\text{S}_2$ + RO
	F2	47.32	4.83	13	14.64	20.22	CS + RO
白色相	A4	49.17	11.39	—	—	39.44	RO
	B3	44.69	11.54	—	—	43.77	RO
	C3	51.00	8.40	—	1.35	39.25	RO
	D3	40.06	7.50	—	—	52.43	RO
	E3	36.06	13.77	—	1.82	48.35	RO
	F3	33.61	10.13	—	—	56.26	RO

通过矿相显微分析, 低碱度脱磷渣的矿物组成主要为镁铁相、钙镁蔷薇辉石 ( $\text{C}_3\text{MS}_2$ )、钙镁橄榄石 (CMS) 及少量的硅酸二钙 ( $\text{C}_2\text{S}$ )、硅酸钙 (CS). 根据钢渣矿物组分及其碱度, 按照 Mason<sup>[10]</sup> 的分类标准, 该类低碱度脱磷渣属于钙镁蔷薇辉石和钙镁橄榄石渣, 具有脱磷能力.

3 低碱度脱磷渣工艺效果

低碱度脱磷渣不仅对炉渣各种自身性质有影响, 同时还影响着 SGRS 工艺, 如转炉剩渣.

图 6 所示为 210 t 和 100 t 转炉采用 SGRS 工艺生产时, 脱磷阶段结束倒渣量与脱磷渣碱度的关系.

从图 6 中可以看出, 随着脱磷渣碱度的降低, 脱磷阶段结束的倒渣量不断增加, 当炉渣碱度控制在 1.7 以内时, 对于 210 t 转炉倒渣量基本可以控制在 8 t 以上, 对于 100 t 转炉倒渣量基本可以控制在 5 t 以上, 随着倒渣量的增加, 留在炉内的高  $\text{P}_2\text{O}_5$  含量的脱磷炉渣量会降低, 则整个转炉系统内的磷含量会降低, 为脱碳阶段进一步脱磷提供了有利条件, 同时倒渣量的增加防止了 SGRS

工艺循环过程中炉渣的蓄积, 降低了吹炼过程中溢渣的发生率.

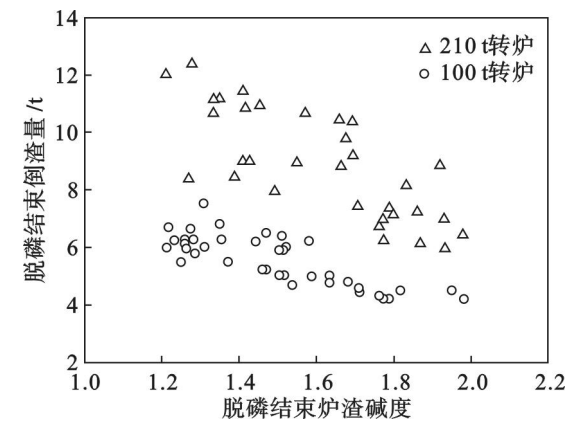


图 6 脱磷阶段炉渣碱度对倒渣量的影响  
Fig. 6 Effect of slag basicity on deslagging amount after the dephosphorization stage

4 结 论

1) 在 SGRS 炼钢工艺中, 将转炉终渣留在炉内供脱磷阶段使用, 可以大幅度降低石灰等原料 (下转第 965 页)