

铁水预处理脱磷渣低氟化研究

彭 军¹ 王世俊² 刘丽霞² 董元麓²

(1 北京科技大学冶金与生态工程学院,北京 100083; 2 安徽工业大学冶金与资源学院,马鞍山 243002)

摘 要 为了降低预处理脱磷渣(40CaO, 52Fe₂O₃, 6~8CaF₂)中CaF₂含量,分别用2%~8% Al₂O₃、B₂O₃、Li₂O和白云石替代预处理脱磷渣中CaF₂,研究替代后脱磷效果。在1450℃的实验结果表明,Al₂O₃、B₂O₃、Li₂O和白云石都能替代CaF₂,形成低氟或无氟预处理渣。Al₂O₃和Li₂O替代CaF₂后预处理脱磷率提高,而B₂O₃和白云石替代前后预处理效果相当。

关键词 低氟渣 铁水预处理 脱磷

A Study on Dephosphorization of Hot Metal Pretreatment by Low Fluoride Slag

Peng Jun¹, Wang Shijun², Liu Lixia² and Dong Yuanchi²

(1 School of Metallurgical and Ecological Engineering, University of Science and Technology, Beijing 100083; 2 School of Metallurgy & Resource, Anhui University of Technology, Maanshan 243002)

Abstract In order to decrease the CaF₂ content in dephosphorization slag (40CaO, 52Fe₂O₃, 6~8CaF₂) for hot metal pretreatment, the CaF₂ in pretreatment dephosphorization slag was replaced respectively by 2%~8% Al₂O₃, B₂O₃, Li₂O and dolomite to study dephosphorization effect after replace. Test results at 1450℃ showed that Al₂O₃, B₂O₃, Li₂O and dolomite might be used instead of CaF₂ to form low fluoride or free fluoride slag for hot metal pretreatment. With replacing CaF₂ by Al₂O₃ or Li₂O, the dephosphorization effect of pretreatment of slag improved and with replacing CaF₂ by B₂O₃ or dolomite the dephosphorization effect of slag was about equal to that of fluoride slag.

Material Index Low Fluoride Slag, Hot Metal Pretreatment, Dephosphorization

预处理脱磷是一个强氧化过程,脱磷渣主要由氧化剂、固定剂和助熔剂组成。工业生产中氧化剂一般为氧气和铁氧化物,固定剂为钝化石灰粉,助熔剂为CaF₂^[1]。例如太原钢铁公司其铁水预处理脱磷设计容量为70t,预处理脱磷剂为:石灰13.4kg/t、转炉红泥球10kg/t、萤石2.6kg/t、氧气10m³/t,可见其中CaF₂含量为10%。宝钢预处理脱磷剂为:40%CaO、52%烧结矿粉、8%CaF₂。CaF₂在冶炼时可以和SiO₂或H₂O反应生成SiF₄或HF气体挥发^[2],而且渣中的氟可以部分溶于水中,造成高氟水和高氟土壤^[3]而污染环境。本研究目的为不显著降低预处理效果的前提下,降低渣中CaF₂含量。

1 实验

1.1 实验方案

前期与宝钢合作课题已经完成用Fe₂O₃、CaO、白云石、B₂O₃、Al₂O₃替代CaF₂到4%,初始磷含量为0.074%的预处理脱磷实验。总结前面实验得出用Fe₂O₃和CaO替代CaF₂到4%脱磷率已经开始下降,而用白云石、B₂O₃、Al₂O₃替代脱磷率一直处

于上升阶段,所以后面实验不继续用Fe₂O₃和CaO替代,而考虑用白云石、B₂O₃、Al₂O₃替代CaF₂。现在Li₂O在冶金中的研究和应用越来越多,本次实验考虑用Li₂O替代CaF₂。前期实验替代CaF₂到4%,本次实验扩大替代范围,最终做无氟脱磷渣。综上所述,预处理脱磷渣的基本成分为(%):40Ca、52Fe₂O₃、0~8CaF₂,替代组分为(%):0~8白云石、2~8Al₂O₃、2~8B₂O₃、2~8Li₂O。

考虑当前各钢铁企业原料条件不断改善,铁水中初始磷含量有下降趋势,但有的企业自产矿中磷含量较高,铁水中磷依然较高,所以本次实验变化初始磷含量,结合前期实验初始磷含量为0.074%,初始磷含量选取0.090%、0.074%、0.060%三种。

由于脱磷为放热反应,低温有利于脱磷,选取较高的实验温度,而避免较低温度实验以减少实验次数,结合前期实验,实验温度选取为1450℃,温度用CHINO公司的KP-1000系列控温仪控制,精度为±3℃。

实验时生铁取自马鞍山钢铁公司,初始磷含量为0.073%,初始硅含量为0.61%,碳饱和,为了获

得 0.09% P 的生铁,脱硅后用磷铁(17% P)增磷,对于初始含量为 0.06% P 的生铁则用工业纯铁(99% Fe)增碳并用磷铁增磷。

生铁脱硅后成分(%)为: 3.74C、0.06Si、0.08Mn、0.073P、0.024S。

生铁增磷后成分(%)为: 3.84C、0.07Si、0.08Mn、0.091P、0.026S。

工业纯铁增碳增磷后最终成分(%)为: 3.65C、0.05Si、0.08Mn、0.063P、0.021S。

1.2 实验过程

具体实验步骤为:铁水先在感应炉脱硅,配制渣料,实验所用渣料采用分析纯的化学试剂配制。将 MoSi₂ 管式高温炉升温到 1450 ℃,把装有 150 g 脱硅生铁的刚玉坩埚放入管式高温炉内,待生铁熔化,加入 12 g(金属料的 8%)渣料脱磷处理 15 min,间隔 5 min 搅拌一次,脱磷结束后取出空冷,冷却后打粉,并测定磷含量。

2 低氟渣预处理脱磷实验结果分析

2.1 Al₂O₃ 替代 CaF₂ 对脱磷的影响

Al₂O₃ 替代 CaF₂ 预处理脱磷结果见表 1,可见全部终点磷含量在 0.009% ~ 0.014%,脱磷率(η_p)为 82.54% ~ 89.01%,所以用 Al₂O₃ 替代 CaF₂ 能够

表 1 Al₂O₃ 替代 CaF₂ 铁水预处理脱磷结果
Table 1 Dephosphorization results of hot metal pretreated using slag with replacing CaF₂ by Al₂O₃

Al ₂ O ₃ 含量/ %	[P] _{初始} /%					
	0.091		0.073		0.063	
	[P] _{终点}	η _p	[P] _{终点}	η _p	[P] _{终点}	η _p
0	0.014	84.62	0.012	83.56	0.011	82.54
2	0.013	85.71	0.012	83.56	0.010	84.13
4	0.011	87.91	0.011	84.93	0.010	84.13
6	0.012	86.81	0.010	86.30	0.009	85.71
8	0.010	89.01	0.009	87.67	0.009	85.71

满足预处理要求。

用 Al₂O₃ 含量对脱磷率作图 1(a)。考虑脱磷实验操作和温度、外界气氛、渣中 CaO、Fe₂O₃ 含量都相同,造成脱磷效率不同的因素就在与 CaF₂、Al₂O₃ 和初始磷含量三者不同。用 Al₂O₃ 在渣中的含量和铁水中初始磷含量对脱磷率做多元线性拟合,以寻找 Al₂O₃ 替代 CaF₂ 的脱磷现象。拟合方程见式(1):

$$\eta_p = 77.127 + 0.479(Al_2O_3) + 85.139[P] \quad (1)$$

式中:η_p-脱磷率;(Al₂O₃)、[P]-分别为渣中 Al₂O₃ 含量和初始磷含量。该直线相关系数 r=0.953,用脱磷率实验值对拟合值作图 1(d),可见该方程相关性较好,说明方程(1)能够正确反映 Al₂O₃ 替代 CaF₂

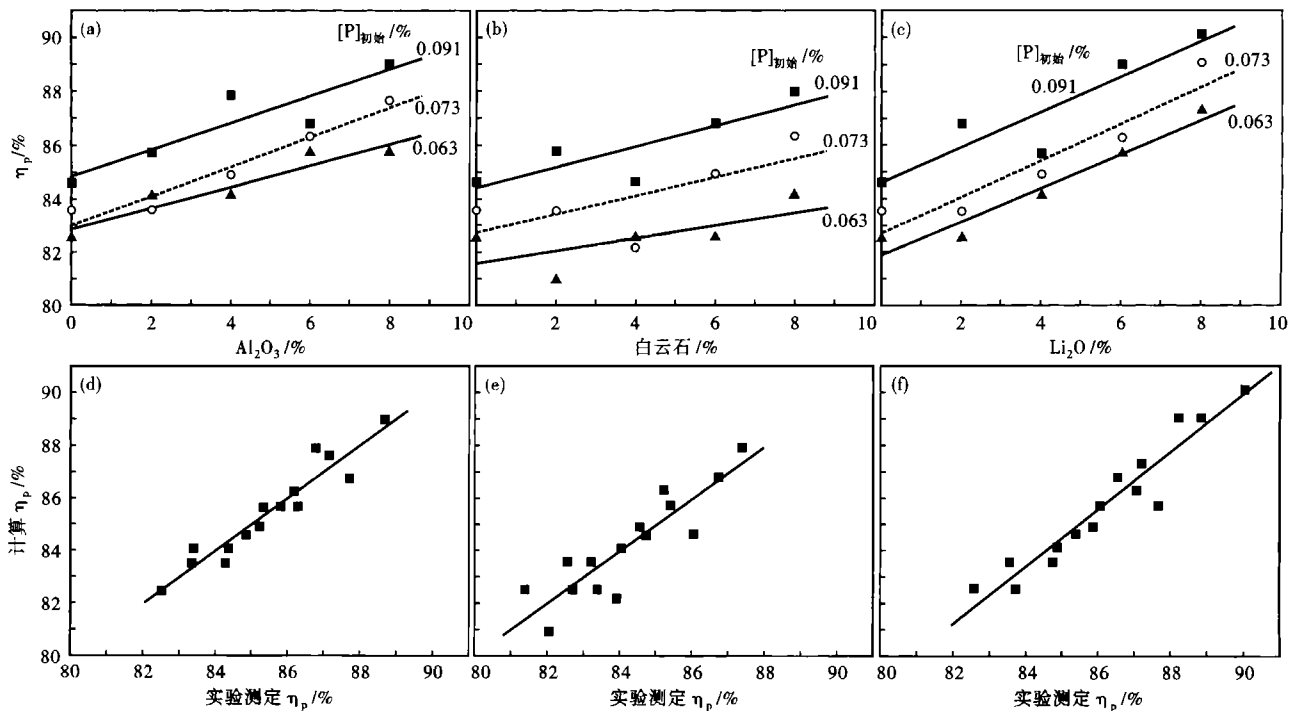


图 1 Al₂O₃(a),白云石(b)和 Li₂O(c)对脱磷率的影响;Al₂O₃(d),白云石(e)和 Li₂O(f)替代 CaF₂ 脱磷率实验值和计算值的对比

Fig. 1 Effect of Al₂O₃(a), dolomite (b) and Li₂O (c) on dephosphorization ratio; Comparison between calculated value and measured value of dephosphorization ratio using slag with replacing CaF₂ by Al₂O₃ (d), dolomite (e) and Li₂O (f)

后的脱磷规律。

由此可见,脱磷率随 Al₂O₃ 含量的增加呈上升趋势,而且脱磷率与初始磷含量有关,初始磷含量越高,脱磷率越高。由前期实验可知,对于 40% CaO-52% Fe₂O₃-8% CaF₂ 预处理脱磷渣,其磷化物容量达 1.74 × 10²⁵,而且用 Al₂O₃ 替代 CaF₂, Al₂O₃ 含量为 3% 时,磷化物容量上升到 2.51 × 10²⁵,可见该渣系脱磷能力较强。本次实验脱磷时间为 15 min,在脱磷后期,由于铁水中磷含量较低,铁水中磷的扩散成为限制环节,所以所有脱磷后铁水终点磷含量接近,最终脱磷效率随磷初始含量升高而升高。

2.2 白云石替代 CaF₂ 对脱磷的影响

白云石替代 CaF₂ 预处理脱磷结果见表 2,可见全部终点磷含量在 0.010% ~ 0.015%,脱磷率在 80.95% ~ 87.91%,终点磷都在 0.015% 以下,所以用白云石替代 CaF₂ 能够满足预处理要求。

表 2 白云石替代 CaF₂ 预处理脱磷结果

Table 2 Dephosphorization results of hot metal pretreated using slag with replacing CaF₂ by dolomite

白云石含量/%	[P] _{初始} /%					
	0.091		0.073		0.063	
	[P] _{终点}	η _p	[P] _{终点}	η _p	[P] _{终点}	η _p
0	0.014	84.62	0.012	83.56	0.011	82.54
2	0.013	85.71	0.012	83.56	0.012	80.95
4	0.014	84.62	0.013	82.19	0.011	82.54
6	0.012	86.81	0.011	84.93	0.011	82.54
8	0.011	87.91	0.010	86.30	0.010	84.13

用白云石含量对脱磷率作图 1(b)。考虑脱磷实验操作和温度、外界气氛、渣中 CaO、Fe₂O₃ 含量都相同,造成脱磷效率不同的因素就在与 CaF₂、白云石和初始磷含量三者不同。用白云石在渣中的含量和铁水中初始磷含量对脱磷率做多元线性拟合,以寻找白云石替代 CaF₂ 的脱磷规律。拟合方程见式(2):

$$\eta_p = 73.912 + 0.332(\text{MgCO}_3 \cdot \text{CaCO}_3) + 118.80[\text{P}] \quad (2)$$

该直线相关系数 r = 0.888,用脱磷率实验值对拟合值作图 1(e),可见该方程相关性较好,说明方程(2)能够正确反映白云石替代 CaF₂ 后的脱磷规律。

可见,初始磷含量越高脱磷率越高,随白云石含量的升高脱磷率上升,但变化幅度不大,最大脱磷率与最小脱磷率相差仅为 7%。白云石在脱磷温度下会分解为 3 种产物:CaO、MgO、CO₂,其中 CaO 和 MgO 为碱性氧化物,有利于脱磷,CO₂ 为弱氧化性气

体,有利于增加渣氧化性,所以加入白云石渣磷容量和脱磷率会增加。

2.3 Li₂O 替代 CaF₂ 对脱磷的影响

Li₂O 替代 CaF₂ 预处理脱磷结果见表 3,可见全部终点磷含量在 0.008% ~ 0.014%,脱磷率高达 82.54% ~ 90.11%,终点磷都在 0.014% 以下,所以用 Li₂O 替代 CaF₂ 能够满足预处理要求。

表 3 Li₂O 替代 CaF₂ 预处理脱磷结果

Table 3 Dephosphorization results of hot metal pretreatment using slag with replacing CaF₂ by Li₂O

Li ₂ O 含量/%	[P] _{初始} /%					
	0.091		0.073		0.063	
	[P] _{终点}	η _p	[P] _{终点}	η _p	[P] _{终点}	η _p
0	0.014	84.62	0.012	83.56	0.011	82.54
2	0.012	86.81	0.012	83.56	0.011	82.54
4	0.013	85.71	0.011	84.93	0.010	84.13
6	0.010	89.01	0.010	86.30	0.009	85.71
8	0.009	90.11	0.008	89.04	0.008	87.30

用 Li₂O 含量对脱磷率作图 1(c)。可见随初始磷含量和 Li₂O 含量的增加脱磷率明显增加。

用 Li₂O 在渣中的含量和铁水中初始磷含量对脱磷率做多元线性拟合,以寻找 Li₂O 替代 CaF₂ 的脱磷规律。拟合方程见式(3):

$$\eta_p = 76.304 + 0.577(\text{Li}_2\text{O}) + 100.081[\text{P}] \quad (3)$$

该直线相关系数 r = 0.955,用脱磷率实验值对拟合值作图 1(f),可见该方程相关性较好,说明方程(3)能够正确反映 Li₂O 替代 CaF₂ 后的脱磷规律。

由 3 组实验结果可见,在实验条件下, Li₂O 替换量在 8% 以内,终点磷含量相差不大,最大与最小值之差仅为 0.006%,说明该渣系的脱磷能力很强,最后脱磷过程限制环节为 [P] 在铁液中的扩散,所以初始磷含量越高脱磷率就越高。

由方程(3)和图 1(c)可以看出, Li₂O 对脱磷率影响较大。渣中 Li₂O 用 Li₂CO₃ 配制, Li₂CO₃ 从 600 °C 开始分解为 Li₂O 和 CO₂, Li₂O 的碱性较 CaO 强,且熔点较低, Li₂O 也能降低渣的粘度^[4],而 CO₂ 气体可以提高熔体氧化性,所以随 Li₂O 含量的增加脱磷率会有所增加。

2.4 B₂O₃ 替代 CaF₂ 对脱磷的影响

B₂O₃ 替代 CaF₂ 预处理脱磷结果见表 4,可见全部终点磷含量在 0.010% ~ 0.015%,脱磷率在 80.95% ~ 87.91%,终点磷都在 0.015% 以下,所以 B₂O₃ 替代 CaF₂ 能够满足预处理要求。

由表 4 可见,初始磷含量越高脱磷率越高,

表4 B₂O₃ 替代 CaF₂ 预处理脱磷结果

Table 4 Dephosphorization results of hot metal pretreatment using slag with replacing CaF₂ by B₂O₃

B ₂ O ₃ 含量/ %	[P] _{初始} /%					
	0.091		0.073		0.063	
	[P] _{终点}	η _p	[P] _{终点}	η _p	[P] _{终点}	η _p
0	0.014	84.62	0.012	83.56	0.011	82.54
2	0.011	87.91	0.013	82.19	0.010	84.13
4	0.015	83.52	0.011	84.93	0.012	80.95
6	0.013	85.71	0.012	83.56	0.010	84.13
8	0.012	86.81	0.011	84.93	0.011	82.54

B₂O₃ 对预处理渣脱磷能力的影响甚微,随着 B₂O₃ 的加入预处理渣的脱磷率稳定在 84% 左右,无明显

变化,Tasuku HAMANO 和 Fumitaka TSUKIHASHI 研究了 FeO_x-CaO-MgO_{sat}-SiO₂-B₂O₃ 渣对钢液脱磷的影响,得出了类似的结论⁵。B₂O₃ 是酸性氧化物,本身无脱磷能力,但其替代 CaF₂ 后可以减轻 CaF₂ 对炉衬的腐蚀以及含氟气体对环境的污染,为无氟精炼渣的研究提供了一个参考方向。

2.5 不同替代物对脱磷率影响的比较

图 2 显示了在初始磷含量相同时,不同替代物对脱磷率的影响。图 2 表明在 3 种初始磷含量下,替代物含量对脱磷的影响规律基本一致,用 Li₂O 替代 CaF₂ 时脱磷效果最好,Al₂O₃ 次之,其后为白云

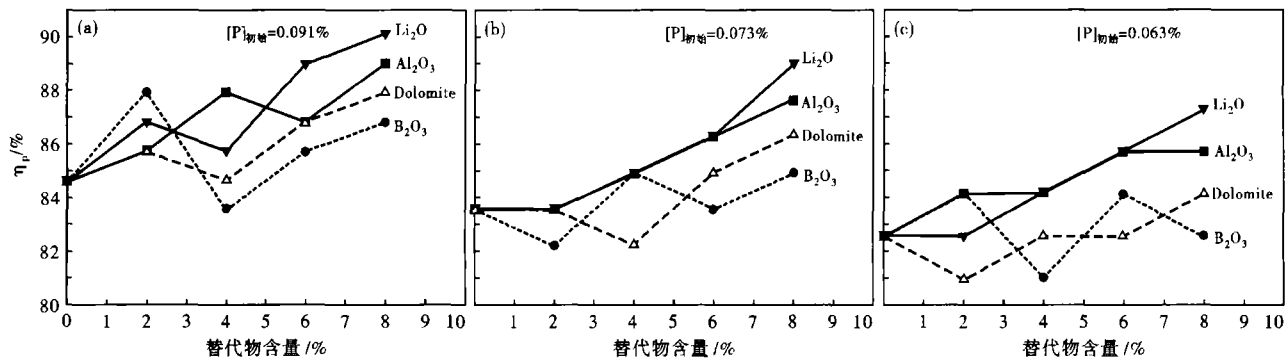


图 2 给定初始 [P]₀ 0.091% (a), 0.073% (b), 0.063% (c) 时不同替代物对脱磷率的影响

Fig. 2 Effect of different replaced agent on dephosphorization ratio at given initial [P]₀ 0.091% (a), 0.073% (b) and 0.063% (c)

石和 B₂O₃。

3 结论

(1) 白云石、B₂O₃、Al₂O₃ 和 Li₂O 都可以替代预处理脱磷渣中 CaF₂, 形成低氟或无氟预处理脱磷渣

(2) 用白云石、Al₂O₃ 和 Li₂O 替代 CaF₂ 时, 随替代量的增加, 脱磷率升高。

(3) B₂O₃ 替代 CaF₂ 对脱磷率影响较小。

(4) 4 种替代物替换 CaF₂ 后对脱磷率的影响从大到小的顺序为: Li₂O、Al₂O₃、白云石、B₂O₃。

国家自然科学基金和上海宝钢集团公司联合资助项目(50674001)

参考文献

- 1 王庆祥. 铁水炉外脱磷剂配方的研究. 武汉冶金科技大学学报, 1999, 22(1): 24
- 2 张金文. 铁水预处理加入萤石量与排氟量的关系分析. 包钢科技, 1996(2): 61
- 3 Hideo MIZUKAMI, Minoru ISHIKAWA, Takeyuki HIRATA, et al. Dissolution Mechanism of Fluorine in Aqueous Solution From Fluorine Containing Synthetic Slag. ISIJ International, 2004, 44(3): 623
- 4 Wang Hongming, Li Guirong, Dai Qixun, et al. Effect of Additives on Viscosity of LATS Refining Ladle Slag. ISIJ International, 2006, 46(5): 637
- 5 Tasuku HAMANO, Fumitaka TSUKIHASHI. The Effect of B₂O₃ on Dephosphorization of Molten Steel by FeO_x-CaO-MgO_{sat}-SiO₂ Slags at 1 873 K. ISIJ International, 2005, 45(2): 159

彭 军(1975-), 男, 在读博士研究生, 铁水预处理与二次精炼。

收稿日期: 2008-07-11

欢迎订阅 2009 年《特殊钢》杂志

(邮发代号: 38-183) 定价: 16.00 元/期, 全年 96.00 元

全国各地邮局均可订阅