

## 60 t 转炉石灰石替代石灰造渣脱磷的试验研究

郝赳赳<sup>1</sup> 李宏<sup>2</sup> 胡龙飞<sup>2</sup> 李晨晓<sup>2</sup>

(1 山西工程职业技术学院冶金工程系,太原 030009;2 北京科技大学冶金与生态工程学院,北京 100083)

**摘要** 试验研究了 60 t 转炉采用石灰石替代石灰造渣对 0.03% ~ 0.27% C, 0.012% ~ 0.024% P, 0.023% ~ 0.036% S 钢水在 1 580 ~ 1 680 °C 的脱磷效果,对比了石灰石和石灰造渣时渣-钢磷分配比,得出石灰石造渣时渣中 TFe,终渣碱度和终点钢水温度对渣-钢磷分配比  $L_p$  的影响。结果表明,石灰石替代石灰造渣时,熔池中铁和磷的氧化方式和脱磷反应不变,但钢水的脱磷效果较好;石灰造渣平均  $L_p$  为 80,石灰石造渣平均  $L_p$  为 101。石灰石替代石灰造渣炼钢时,渣中 TFe 含量 14% ~ 17%,终渣碱度 3.1 ~ 3.4,钢水终点温度 1 600 ~ 1 630 °C 时,脱磷效果最好。

**关键词** 转炉 石灰石 造渣材料 脱磷 磷分配比

## Dephosphorization Study on 60 t Converter Slagging by Limestone Replacing Lime as Slagging Material

Hao Jiujiu<sup>1</sup>, Li Hong<sup>2</sup>, Hu Longfei<sup>2</sup> and Li Chenxiao<sup>2</sup>

(1 Metallurgical Engineering Department, Shanxi Engineering Vocational College, Taiyuan 030009;  
2 Metallurgical and Ecological Engineering School, University of Science and Technology, Beijing 100083)

**Abstract** The dephosphorizing effect of 60 t converter on 0.03% ~ 0.27% C, 0.012% ~ 0.024% P, 0.023% ~ 0.036% S liquid at 1 580 ~ 1 680 °C by limestone replacing lime as slag material is tested and studied to compare the slag-steel phosphor partition ratio by limestone as slagging material with that by lime as slagging material, and to get the effect of TFe in slag, end slag basicity and liquid end temperature by limestone as slag material on slag-steel phosphor partition ratio- $L_p$ . The results show that by limestone replacing lime as slagging material the mode of oxidizing of iron and phosphor in liquid and the dephosphorizing reaction way are same, but the dephosphorizing effect of liquid is better, that is by lime as slagging material the average  $L_p$  is 80, while by limestone as slagging material the average  $L_p$  is 101. By limestone replacing lime as slagging material the effect of dephosphorizing is best with TFe in slag 14% ~ 17%, end slag basicity 3.1 ~ 3.4 and liquid end temperature 1 600 ~ 1 630 °C.

**Material Index** Converter, Limestone, Slagging Material, Dephosphorizing, Phosphor Partition Ratio

“氧气转炉用石灰石代替石灰造渣炼钢”方法<sup>[1]</sup>具有减少石灰窑煅烧石灰工序,降低钢铁生产过程的 CO<sub>2</sub> 排放等特点,该方法在我国数十家钢厂的转炉应用推广,并取得了一系列的研究和实际效果。生产实践表明<sup>[2-7]</sup>,转炉炼钢用石灰石代替部分石灰造渣可满足炼钢的工艺要求,达到冶炼的预期目标,能降低吨钢成本消耗,具有推广应用价值。

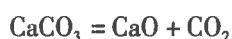
### 1 石灰石造渣炼钢试验

本文对 60 t 转炉用石灰石替代石灰造渣炼钢进行了 6 次工业生产试验,试验炉数共计 44 炉,本文去掉由于热量不足采用了焦粉的炉次数据。入炉铁水的条件如表 1 所示,终点钢液的成分和温度如表 2 所示,试验钢种为 SG45VCM 钢,其成分如表 3 所示。

### 2 石灰石造渣脱磷的反应与效果

#### 2.1 石灰石造渣脱磷反应

由文献[8]的数据计算得出石灰石分解反应如下:



$$\Delta G^\theta = 169\,120 - 144.6 T \quad (1)$$

由式(1)计算可知,标准状态下,石灰石分解的温度约为 897 °C。实际上在转炉冶炼的前期,由于熔池中的铁水成分、温度以及 CO<sub>2</sub> 分压等的影响,石灰石分解的温度更低<sup>[9]</sup>。

表 1 入炉铁水的成分和温度

Table 1 Chemical composition and temperature of charging hot metal

铁水成分 / %					温度 / °C
C	Si	Mn	P	S	
4.01 ~ 4.67	0.39 ~ 0.73	0.19 ~ 0.38	0.06 ~ 0.114	0.021 ~ 0.052	1 260 ~ 1 304

表 2 终点钢液的成分和温度

Table 2 Chemical composition and temperature of end liquid

终点钢液成分 / %			温度 / °C
C	P	S	
0.03 ~ 0.27	0.012 ~ 0.024	0.023 ~ 0.036	1 580 ~ 1 680

表3 试验钢种 SG45VCM 的成分 / %  
Table 3 Chemical composition of tested steel SG45VCM / %

C	Si	Mn	P	S	V
0.42 ~ 0.50	0.17 ~ 0.37	0.50 ~ 0.80	≤ 0.035	≤ 0.035	0.06 ~ 0.10

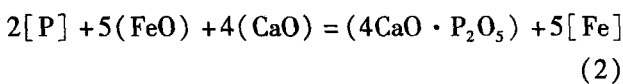
由于石灰石分解产生的 CO<sub>2</sub> 具有弱氧化性,因此石灰石投入转炉中,熔池中的磷和铁可发生的反应<sup>[10]</sup>标准自由能(ΔG<sup>0</sup>)与温度的关系如图1所示。

图1可以看出,标准状态下,熔池中的磷与[O]及CO<sub>2</sub>的反应由于ΔG<sup>0</sup>均大于0,所以磷与[O]及CO<sub>2</sub>的反应均不能自发进行;而熔池中的铁与CO<sub>2</sub>反应的ΔG<sup>0</sup>在整个温度范围内均小于0,且随着温度升高,ΔG<sup>0</sup>也逐渐减小。

郭木星等<sup>[11]</sup>曾对CO<sub>2</sub>在熔池中的反应模式进行了研究,发现到转炉吹炼末期,熔池温度高,含碳量低,CO<sub>2</sub>才开始与钢液中的铁发生反应,而在吹炼初期与中期,分别主要与[Si]、[Mn]和[C]发生反应。由于铁与[O]反应的ΔG<sup>0</sup>小于与CO<sub>2</sub>反应的ΔG<sup>0</sup>,且温度升高,ΔG<sup>0</sup>增大,因此,在转炉吹炼初期,铁的氧化主要是与[O]发生反应。

图1中还可以看出,在整个温度范围内,熔池中的磷与渣中FeO反应的ΔG<sup>0</sup>均小于0,说明该反应可自发进行。综上所述,热力学分析表明,在转炉吹炼初期,石灰石投入转炉内,分解产生的CO<sub>2</sub>存在不会改变熔池中磷和铁的氧化方式。

因此,石灰石造渣脱磷时,反应式与石灰造渣脱磷相同,可用式(2)来描述:



### 2.2 石灰石造渣与石灰造渣脱磷效果对比

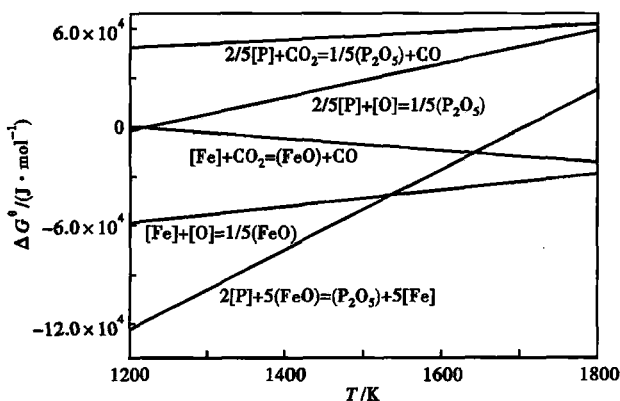


图1 磷和铁氧化的标准自由能与温度(ΔG<sup>0</sup>-T)的关系  
Fig. 1 Relation between standard free energy ΔG<sup>0</sup> and temperature T of oxidation reactions of phosphorus and iron

采用磷在渣钢中的分配比(L<sub>p</sub>)来衡量脱磷效果,其计算式如式(3)所示。

$$L_p = \frac{(P)}{[P]} \quad (3)$$

式中:(P)-渣中磷含量/%;[P]-钢液中磷含量/%。

从表4可以看出,石灰石造渣时,磷在渣钢间的分配比最高为137,最低为66,平均分配比为101;而采用石灰造渣时,L<sub>p</sub>最高为127,最低为50,平均为80,均低于石灰石造渣,这说明石灰石造渣脱磷的效果优于石灰造渣。这可能是由石灰石造渣的特性所决定的<sup>[2,3,7]</sup>,转炉冶炼前期石灰石的加入导致炉内升温速率减慢,使得前期有效脱磷时间延长;石灰石分解逸出CO<sub>2</sub>与其表层的石灰化渣同时进行,因此成渣迅速;石灰石分解产生的CO<sub>2</sub>在炉内膨胀,搅拌了熔池,改善了脱磷反应的动力学条件。

从表4的数据可以看出,石灰石造渣脱磷的效果不稳定,这可能还与操作水平以及原料条件有关。

### 3 石灰石造渣脱磷影响因素分析

#### 3.1 渣中TFe的影响

图2(a)可以看出,渣中TFe量在12.5%~17%时,渣中TFe与L<sub>p</sub>存在正比例关系,且渣中TFe在14%~17%,可获得较高的L<sub>p</sub>。

渣中的TFe可按全铁法换算成FeO<sup>[12]</sup>,渣中的FeO是脱磷的首要条件,且对脱磷有双重作用,它是钢中磷的氧化剂,其含量一定程度上反映了渣的氧化能力,因此渣中FeO含量的增加将利于钢中磷的氧化,从而有利于提高L<sub>p</sub>;同时FeO也是碱性氧化

表4 石灰石和石灰造渣时渣-钢磷分配比L<sub>p</sub>对比  
Table 4 Comparison between slag-steel phosphor partition ratio L<sub>p</sub> by lime as slagging material and by limestone as slagging material

序号	石灰造渣	石灰石造渣
1	94	103
2	92	102
3	50	66
4	67	87
5	56	82
6	59	82
7	88	90
8	90	94
9	92	113
10	94	119
11	117	128
12	127	137
13	68	101
14	56	103
15	53	104
平均L <sub>p</sub>	80	101

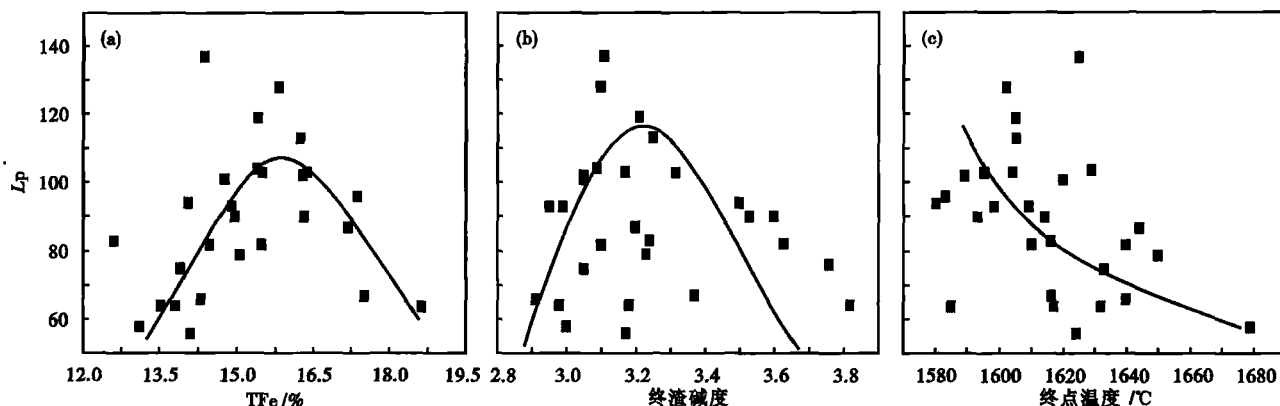


图 2 渣中 TFe(a)、终渣碱度(b)和钢水终点温度(c)对渣-钢磷分配比  $L_p$  的影响

Fig. 2 Effect of TFe in slag (a), end slag basicity (b) and end liquid temperature (c) on slag-steel phosphorus partition ratio  $L_p$

物,它对碱度的贡献为 CaO 的 1/2,碱度一定的条件下,渣中 FeO 越多则 CaO 就越少,将不利于渣中  $P_2O_5$  的稳定,使得  $L_p$  降低,如图 2(a)中当 TFe 超过 17%时, $L_p$  将降低。

### 3.2 终渣碱度的影响

图 2(b)可以看出,碱度为 2.9~3.2 时,随着终渣碱度增大, $L_p$  也越大。这是由于对碱度影响较大的碱性氧化物 CaO 会与  $P_2O_5$  结合并以  $4CaO \cdot P_2O_5$  的形式稳定在渣中,从而完成钢液脱磷,在一定范围内增加渣中的 CaO,会提高渣中被固定的  $P_2O_5$  量,从而提高  $L_p$ 。但 CaO 过高时,终渣变粘,流动性变差,使得扩散受阻,甚至形成回磷,导致图 2(b)中当碱度大于 3.2 时,碱度越大, $L_p$  越小。

从图 2(b)中还可以看出,石灰石造渣脱磷时,最佳碱度范围约 3.1~3.4。

### 3.3 钢水终点温度的影响

钢水终点温度与  $L_p$  的关系如图 2(c)所示。

由图 2(c)可以看出,钢水终点温度越高, $L_p$  越

低。动力学研究表明,钢水温度高时,炉渣的流动性变好,利于钢渣中磷的扩散传质,使得脱磷反应速率提高,但从热力学角度分析,脱磷反应为强放热反应,钢水温度高时,将发生回磷反应,使  $L_p$  降低。

从图 2(c)可以看出,钢水终点温度控制在 1600~1630 °C 能获得较好的脱磷效果。

## 4 结论

(1) 石灰石替代石灰造渣炼钢时,熔池中铁和磷的氧化方式不变,造渣脱磷的反应没有发生变化。

(2) 由于石灰石的分解吸热、 $CO_2$  的搅拌以及较快的化渣速度等原因,石灰石造渣脱磷效果较石灰好:石灰造渣时平均渣-钢磷分配比  $L_p$  为 80,石灰石造渣时平均渣-钢磷分配比  $L_p$  为 101。

(3) 60 t 转炉生产实践表明,终渣碱度为 3.1~3.4,渣中 TFe 含量在 14%~17%,钢水终点温度为 1600~1630 °C 时,炉渣的脱磷能力较强。

国家科技支撑项目资助(2012BAC27B02)

## 参考文献

- [1] 李宏,曲英.一种在氧气顶吹转炉中用石灰石替代石灰造渣炼钢的方法:中国,CN101525678[P],2009-09-09.
- [2] 董大西,冯佳,年武,等.石钢 60 t 转炉采用石灰石替代石灰造渣炼钢试验[J].中国冶金,2013,23(11):58-61.
- [3] 张飞.石灰石在莱钢 120 t 转炉炼钢中应用实践[J].中国冶金,2015,25(3):37-40.
- [4] 秦登平,杨建平,危尚好,等.100 t 顶吹氧气转炉石灰石造渣炼钢技术的分析和工艺实践[J].特殊钢,2014,35(5):34-36.
- [5] 王鹏飞,张怀军.石灰石替代石灰炼钢造渣效果研究[J].包钢科技,2012,38(4):30-32.
- [6] 石磊,钱高伟,朱志鹏,等.转炉采用石灰石替代部分石灰的工业试验[J].武钢技术,2013,51(4):23-35.
- [7] 朱道良,王青.舞钢转炉炼钢石灰石代替部分石灰的工艺实践[J].宽厚板,2015,21(3):29-31.
- [8] 伊赫桑,巴伦.纯物质热化学数据手册[M].北京:科学出版社,2003:4,446.
- [9] 李宏,冯佳,李永卿,等.转炉炼钢前期石灰石分解及  $CO_2$  氧化作用的热力学分析[J].北京科技大学学报,2011,33(s1):83-87.
- [10] 汪大洲.钢铁生产中的脱磷[M].北京:冶金工业出版社,1986:75-85.
- [11] 郭木星,陈襄武,肖清安,等.顶底复吹转炉底吹  $CO_2-N_2$  的研究特性[J].北京科技大学学报,1991,13(5):410-416.
- [12] 吴伟,马嵩,邹宗树,等.1600 °C 高碱性渣与钢液间磷分配比的实验研究[J].材料与冶金学报,2003,2(2):83-87.

郝赳赳(1982-),女,博士(2015年太原理工大学),讲师,2004年河北理工大学(本科)毕业,钢铁冶金研究。

E-mail:ustb0471@126.com

收稿日期:2015-12-15