

石灰活性和微观结构对铁水脱磷的影响

薄 荷¹ 董建君¹ 任倩倩² 张玉柱^{2,3} 郝素菊³ 蒋武锋² 郝华强²

(1 唐山科技职业技术学院冶金工程系,唐山 063000;2 东北大学冶金学院,沈阳 110004;

3 华北理工大学冶金与能源学院,唐山 063009)

摘 要 通过管式电阻炉,用工业铁块、磷铁和硫化亚铁配制 0.40% P 试验用铁水,造渣剂石灰:萤石 = 9 : 1,造渣剂与铁水的比例为 1 : 50,熔融温度 1 600 °C。采用场发射扫描电镜和全自动压汞仪研究了石灰的微观结构-比表面积(1.05 ~ 4.75 m²/g)、平均孔径(605 ~ 1 404 nm)、孔容积(0.23 ~ 0.78 mL/g)、体积密度(0.80 ~ 3.10 g/cm³)和活性度(298 ~ 350 mL)对铁水脱磷的影响。结果表明,随着石灰活性度的增加,铁水脱磷率逐渐增加;随着比表面积、平均孔径、孔容积和体积密度的增加铁水的脱磷率均先增加后降低,当石灰比表面积 2.5 m²/g,平均孔径 750 ~ 850 nm,孔容积 0.45 ~ 0.55 mL/g,体积密度 2.0 g/cm³ 时铁水的脱磷率达到最好,其铁水脱磷率达到 63.0%。

关键词 石灰 活性度 微观结构 脱磷率

Effect of Activity and Microstructure of Lime on Dephosphorization of Hot Metal

Bo He¹, Dong Jianjun¹, Ren Qianqian², Zhang Yuzhu^{2,3}, Hao Suju³, Jiang Wufeng³ and Hao Huaqiang²

(1 Department of Metallurgical Engineering, Tangshan Vocational College of Science and Technology, Tangshan 063000;

2 School of Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110004;

3 College of Metallurgy and Energy, North China University of Science and Technology, Tangshan 063009)

Abstract The tested hot metal containing 0.40% P is made from commercial iron, phosphoric iron and ferrous sulfide with slagging forming material lime : fluorite = 9 : 1 and slagging forming material : metal = 1 : 50, and melted at 1 600 °C by a tube-type electric resistance furnace. The effect of the microstructure of lime-specific surface area (1.05 ~ 4.75 m²/g), average pore diameter (605 ~ 1 404 nm), pore volume (0.23 ~ 0.78 mL/g) and bulk density (0.80 ~ 3.10 g/cm³), and the activity of lime (298 ~ 350 mL) on dephosphorization of hot metal has been studied by field emission SEM and automatic pressure mercury device. Results show that with increasing the activity of lime the dephosphorization ratio increases gradually; with increasing the specific surface area, average pore diameter, pore volume and bulk density, the dephosphorization ratio of metal increases first and then decreases; with lime specific surface area 2.5 m²/g, average pore diameter 750 ~ 850 nm, pore volume 0.45 ~ 0.55 mL/g and bulk density 2.0 g/cm³, the dephosphorization ratio of metal is highest, it is up to 63.0%.

Material Index Lime, Activity, Microscopic Structure, Dephosphorization Rate

在钢铁工业中,烧结与球团、高炉炼铁、铁水预处理、转炉炼钢、二次精炼等环节伴随铁水中 P 和 S 的进入和脱除,其最终在钢中的含量对钢的质量有着重大的影响。

P 对于大多数钢种是有害的元素,它能使钢的冷脆性增强,恶化钢的冲击值。活性石灰是钢铁冶炼流程中,必须加入的造渣材料,它能够低成本高效地吸附铁水中的有害元素,并将之固定在钢渣中。活性石灰的晶粒较小且一致,呈现颗粒或圆粒形状^[1-3]。在炼钢冶炼中石灰是不可缺少的造渣剂,每吨钢的石灰消耗量是表征炼钢操作能耗多少的重要参数^[4],其性能强弱直接对炼钢造渣反应产生重要的影响,除去或降低石灰中的有害元素,有利于减少石灰的使用量,提高钢的质量,最终保证炼钢顺利

进行^[5]。

本文研究了活性石灰的微观结构,其中包含了比表面积、孔容积和体积密度等,之后进行了一系列的炼钢造渣实验,对得到的钢样和钢渣进行分析,确定造渣过程中石灰微观结构对脱磷率的影响。建立石灰微观结构、活性度与其造渣性能三者间的关系。这项研究不仅为钢铁工业选择活性石灰提供实验依据与指导,还有利于钢的质量提高,降低生产成本。

1 实验原料

实验用原料包括铁块、磷铁、活性石灰、萤石、硫化亚铁粉末等。其中铁块的化学成分如表 1 所示。磷铁的化学成分见表 2。活性石灰和萤石是实验主要的造渣剂。萤石的化学成分见表 3。硫化亚铁为

表1 铁块成分 / %

Table 1 Chemical of commercial pig iron / %

Fe	C	S	P	Si
94.6	4.79	0.014	0.130	0.47

表2 磷铁成分 / %

Table 2 Ingredient of phosphoric iron / %

TFe	MnO	S	P	SiO ₂
66.28	0.94	0.013	8.86	6.40

表3 萤石成分 / %

Table 3 Ingredient of fluorite / %

CaF ₂	SiO ₂	P	S	CaO
92.04	2.41	0.031	0.028	5.49

化学纯试剂。

2 实验过程

实验在管式电阻炉中进行。方法为:利用工业铁块、磷铁和硫化亚铁配制实验用铁水样,统一配制初始磷含量为0.4%,硫含量为0.2%。将7种不同的石灰料、萤石分别磨制成小于0.15 mm的粉末,然后将石灰和萤石混合作为造渣剂,确定比例为石灰:萤石=9:1。按造渣剂与铁水1:50的比例配制样品。样品的质量分别为129.12, 128.69, 125.16, 125.56, 124.67, 124.29, 124.16 g。将造渣剂均匀铺平在坩埚底部,然后把铁块放于造渣剂之上,再把坩埚放置到电阻炉内,调节电源控制器,设定温度为1600℃,保温时间30 min,加热升温,进行铁块熔融造渣操作。

采用场发射扫描电镜和自动压汞仪研究了石灰的比表面积、平均孔径、孔容积和体积密度。石灰的活性度及微观结构见表4。

3 实验结果与讨论

3.1 钢样分析

检测钢样成分及含量,如表5所示。

由表5可知,7个试样的磷含量在0.148% ~

表4 石灰的活性度及微观结构

Table 4 Activity and microstructure of lime

石灰料	活性度/ mL	比表面积/ (m ² ·g ⁻¹)	孔容积/ (mL·g ⁻¹)	平均孔径/ nm	体积密度/ (g·cm ⁻³)
1	331	1.83	0.27	894	1.68
2	317	3.56	0.25	636	1.56
3	309	1.61	0.78	974	0.80
4	298	1.21	0.23	605	3.10
5	350	1.05	0.51	1404	2.15
6	325	2.40	0.29	791	2.72
7	315	4.75	0.64	622	1.04

表5 石灰微观结构和活性度对铁水磷含量和脱磷率的影响
Table 5 Effect of microstructure and activity of lime on phosphorus content and dephosphorization ratio of metal

试样	脱磷前磷量/ %	铁含量/ %	磷含量/ %	脱磷率/ %	石灰料
1 [#]	0.40	96.55	0.192	52.0	1
2 [#]	0.40	96.79	0.195	51.3	2
3 [#]	0.40	96.64	0.230	42.5	3
4 [#]	0.40	96.57	0.234	41.5	4
5 [#]	0.40	97.05	0.148	63.0	5
6 [#]	0.40	96.82	0.181	54.8	6
7 [#]	0.40	96.67	0.198	50.5	7

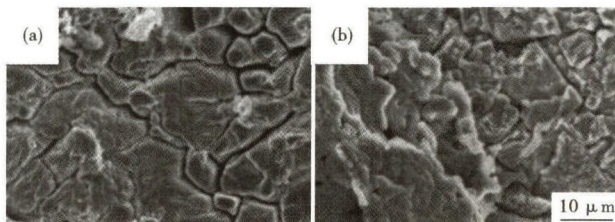


图1 脱磷后终渣的形貌,SEM

Fig. 1 Morphology of end slag after dephosphorization process, SEM

0.234%,相应的脱磷率在41.5%~63.0%波动,脱磷率普遍不高,这可能因为造渣剂没有完全反应。

3.2 实验后渣样分析

(1)扫描电镜分析。将得到的渣样经过处理后,用场发射扫描电子显微镜观察拍照,如图1所示。

由图1可知,渣样中除了含有脱磷反应生成的矿物外还含有大量的石灰,说明造渣剂没有完全反应。这一方面可能是因为造渣剂是过量的,反应完全后造渣剂还有剩余,另一方面可能因为实验过程中没有搅拌或者保温时间不够长造渣剂没有充分的反应,同时由表5可知,脱磷率不是很高,说明造渣剂没有充分反应,实验过程中应该延长保温时间或者加强搅拌。

(2)能谱分析。将渣样进行能谱分析,如图2所示。

图2(a)为看不到明显CaO的区域,对钢-渣表面进行线扫描分析和物质检测。结果表明,其中含有Fe、O、P元素,含量分别为73.47%、26.48%、0.05%。分析可知,该渣表面主要为FeO物质,还含有少量的Fe、O与P的复杂物质,推测为3FeO·P₂O₅,这是脱磷反应的中间产物,之后会与活性石灰生成更稳定的磷酸盐物质。

图2(b)为在钢-渣界面一侧的渣表面检测,所选区域有明显的CaO粘结。结果表明,其中含有

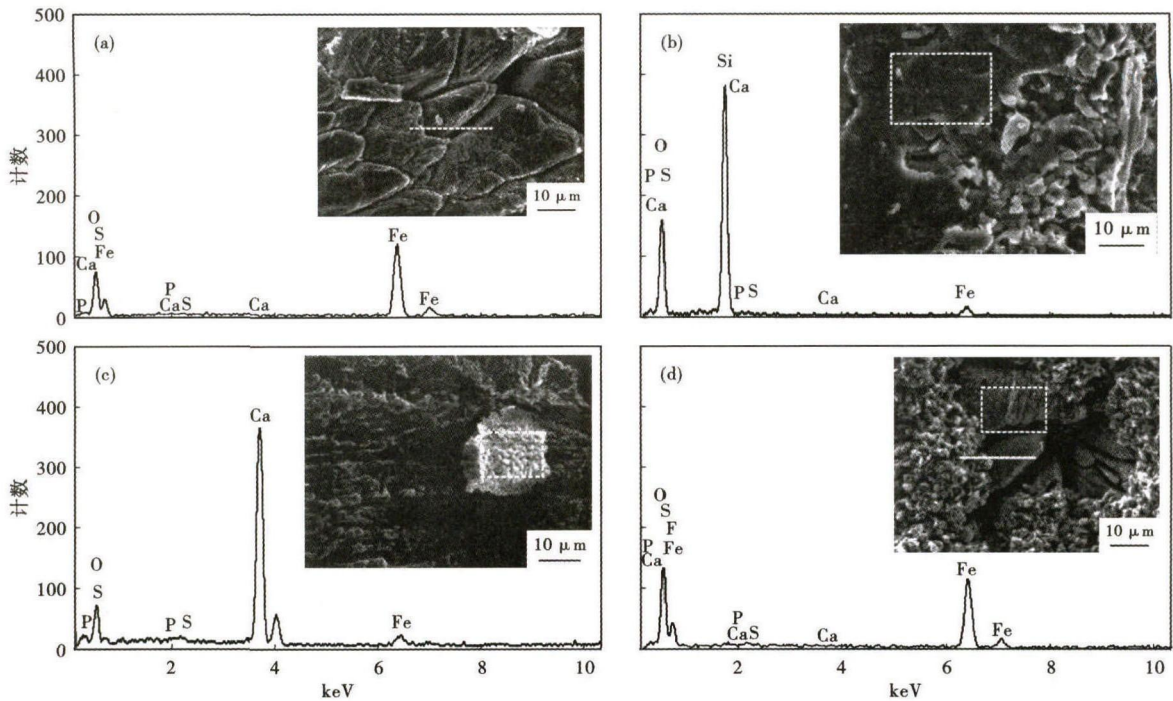


图 2 终渣能谱图:(a)渣表面线分析;(b)钢-渣表面渣子一侧面检测;(c)渣子上颗粒的面检测;(d)钢-渣界面线检测

Fig. 2 Energy spectrum diagram of end slag: (a) slag surface line analysis; (b) face analysis of slag side at metal-slag interface; (c) particle face analysis in slag; (d) metal-slag interface line analysis

O、Si、P、Ca 和 Fe 元素,含量分别为 56.35%、36.72%、0.03%、0.18% 和 6.72%。分析在渣子一侧 CaO 表面含有炼钢造渣的一些残留反应物和生成物, $3\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ 、 $3\text{FeO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ 、残留的 CaO 和 SiO_2 等。

图 2(c)为渣子上颗粒的表面检测。由检测结果可知,含有 O、P、Ca、Fe 元素,含量分别为 49.02%、0.04%、45.58% 和 5.36%。分析可知,脱磷反应后钢渣表面的颗粒主要为残留的未反应 CaO 颗粒。

图 2(d)为钢-渣界面的检测,线检测区域为从含有明显氧化钙的区域延伸到无明显氧化钙的区域,检测结果为含有 O、F、S、Ca 和 Fe 元素。含量分别为 33.68%、4.28%、0.21%、0.04% 和 61.79%。分析可得,这些物质为造渣剂残留的氧化钙和氟化钙以及脱磷反应生成的铁的化合物。表面检测为没有明显 CaO 的渣界面,检测结果为含有 O 和 Fe 元素,含量分别为 30.22% 和 69.78%。分析可知,此区域渣主要为三价铁的化合物。

3.3 石灰活性度和微观结构对铁水脱磷率的影响

3.3.1 石灰活性度

石灰的活性度与脱磷率的关系如图 3 所示。

由图 3 可知,石灰的活性度与脱磷率呈正比关系。石灰的活性度越高,表明其能进行反应的活性

CaO 较多,在炼钢反应中能供反应的 CaO 也就越多,界面反应就越充分,脱磷率就越高。

3.3.2 石灰的微观结构

石灰的微观结构参数与脱磷率的关系如图 4 所示。

由图 4 可知,脱磷率与石灰的 4 个微观参数,即比表面积、孔容积、平均孔径、体积密度的关系趋势较一致,均为先升高,达到最大值后又降低。并且,分别在比表面积为 $2.5 \text{ m}^2/\text{g}$,孔容积为 $0.45 \sim 0.55 \text{ mL/g}$,平均孔径为 $750 \sim 850 \text{ nm}$,体积密度为 2.0

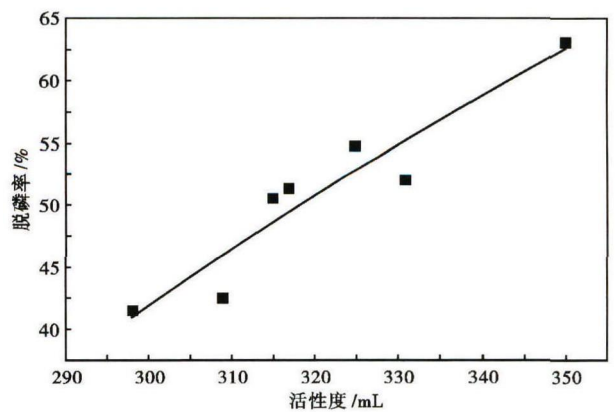


图 3 石灰活性度对铁水脱磷率的影响

Fig. 3 Effect of activity of lime on dephosphorization ratio of metal

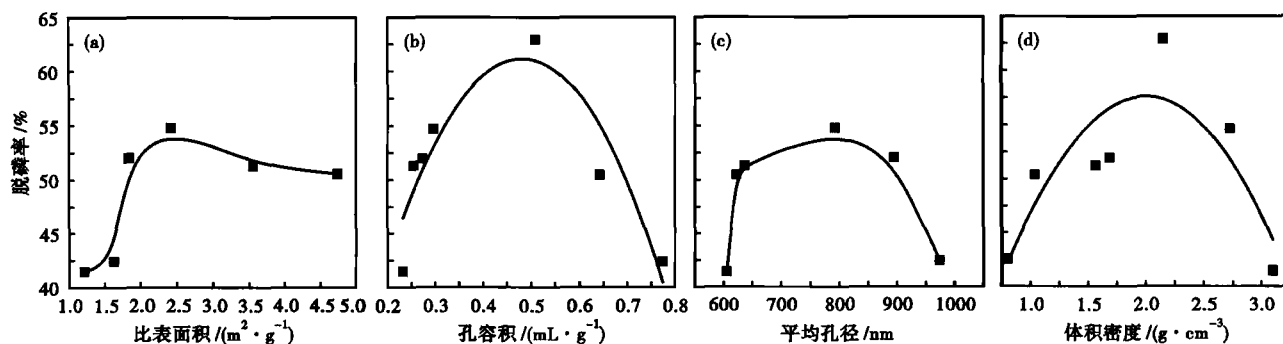


图4 石灰的比表面积(a),孔容积(b),平均孔径(c)和体积密度(d)对铁水脱磷率的影响

Fig. 4 Effect of specific surface area (a), pore volume (b), average pore diameter (c) and bulk density (d) of lime on dephosphorization of metal

g/cm^3 时有最大脱磷率。

石灰的微观结构参数之间并不是孤立存在的,而是相互作用、相互影响的。当体积密度较小时,孔容积与平均孔径较小,不利于渣液向CaO的渗透,所以脱磷率不高,当体积密度增大时,孔容积与平均孔径增大,渣液能够更好地进入CaO空隙中,界面明显增大,反应增强,脱磷率提高,但是当体积密度增大到一定值时,比表面积会变小,反应界面也变小,脱磷率又开始下降。

4 结论

(1) 在本实验条件下试验钢样的磷含量在0.148%~0.234%,相应的脱磷率达到41.5%~63.0%。

(2) 脱磷后的钢渣主要含有 $3\text{FeO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$, $3\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$, $3\text{FeO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$, SiO_2 和未反应的CaO颗粒。

(3) 石灰的活性度与脱磷率呈正比关系。随着石灰的活性度增加,石灰的脱磷率逐渐提高。

(4) 随着比表面积、孔容积、平均孔径、体积密度的增加,石灰的脱磷率均先增加后降低。当比表面积为 $2.5 \text{ m}^2/\text{g}$,孔容积为 $0.45 \sim 0.55 \text{ mL}/\text{g}$,平均孔径为 $750 \sim 850 \text{ nm}$,体积密度为 $2.0 \text{ g}/\text{cm}^3$ 时,石灰的脱磷率达到最大值。

国家自然科学基金项目(51174075,51274084),
河北省自然科学基金项目(E2014209157)

参考文献

- [1] 白彦东,郝素菊,张玉柱,等.不同活性石灰的性能[J].河北理工大学学报,2008,30(3):21-25.
- [2] Keskinilic, Geveci A, Topkaya Y A. Desulphurization Characteristics of Ladle Furnace Slags of a Low Sulphur Steel[J]. Canadian Metallurgical Quarterly, 2007, 46(1):391-396.
- [3] 李道忠.影响冶金石灰活性因素的研究[G].中国石灰工业技术交流与使用大会论文资料汇编,2006:134-147.
- [4] Duan Jian Ping, Zhang Yong Liang, Yang Xue Min. EAF Steelmaking Process with Increasing Hot Metal Charging Ratio and Improving Slagging Regime[J]. International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials, 2009, 16(4):375-382.
- [5] Li Su Qin, Zhu Rong, Guo Han Jie, et al. Experimental Research on Refining Slag Systems Containing BaO for Ultral-Low Sulphur Steel[J]. Journal of Iron and Steel Research. International, 2003, 10(1): 11-14.

薄 荷(1983-),女,硕士(2014年华北理工大学),讲师,2006年内蒙古科技大学(本科)毕业,炼钢、冶金动力研究。
E-mail:27138474@qq.com

通讯作者:郝素菊,sujuh@sina.com

张玉柱,zyz@ncst.edu.cn

收稿日期:2016-04-11

欢迎全国冶金、机械、耐材及相关
行业在《特殊钢》杂志上刊登工艺设备
和技术、产品研发宣传广告