

# Experimental Study of the Converter Slag Dephosphorizing and Hot Metal Dephosphorization

Fei Xu, Haichuan Wang, Liutao Wang, Yifan Wang, Tiange Yu

School of Metallurgical Engineering, Anhui University of Technology, Ma'anshan Anhui  
Email: [which@ahut.edu.cn](mailto:which@ahut.edu.cn)

Received: Mar. 6<sup>th</sup>, 2015; accepted: Mar. 18<sup>th</sup>, 2015; published: Mar. 24<sup>th</sup>, 2015

Copyright © 2015 by authors and Hans Publishers Inc.  
This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).  
<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

## Abstract

Based on requirements of circular economy and environmental protection for metallurgical slag reutilization, the research of hot metal dephosphorization with steel slag from converter is carried out in this paper. The effect of converter slag with different addition of CaO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> for the dephosphorizing rate is studied though analyzing the main phases of converter slag with SEM. The result indicates the main phases of converter slag are Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>, RO phase, calcium ferrite and their combinations. The dephosphorizing rate is 29.41% while the converter slag mixes no CaO or Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, and the dephosphorizing rate rises as the increase of CaO and Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, then the dephosphorizing rate reaches 98.21% when the content of converter slag is 28%.

## Keywords

Converter Slag, Dephosphorization Ability, Dephosphorization Rate

# 转炉渣脱磷能力及铁水脱磷的实验研究

徐 飞, 王海川, 王刘涛, 王毅藩, 于天歌

安徽工业大学冶金工程学院, 安徽 马鞍山  
Email: [which@ahut.edu.cn](mailto:which@ahut.edu.cn)

收稿日期: 2015年3月6日; 录用日期: 2015年3月18日; 发布日期: 2015年3月24日

## 摘要

基于循环经济和环保对冶金渣循环利用的要求, 本文开展转炉钢渣返回铁水脱磷的研究。利用SEM分析了转炉渣的主要物相, 研究了在转炉渣中配入不同量的CaO、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>对脱磷率的影响。研究表明, 转炉渣的主要物相为Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>、RO相和铁酸钙, Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>和3Ca·P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>富集成5CaO·SiO<sub>2</sub>·P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>。转炉渣中不配入CaO、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>时, 脱磷率为29.41%, 随着CaO、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>含量的增加, 脱磷率上升, 转炉渣含量为28%时, 脱磷率达到了98.21%。

## 关键词

转炉渣, 脱磷能力, 脱磷率

## 1. 引言

随着我国钢铁工业的发展, 粗钢产量已经达到了 7.82 亿吨, 超过了全球产量的 50%, 按照钢渣产量占粗钢产量 20%(15%~20%) [1]计算, 钢渣的产量达到了 1.564 吨, 而我国转炉钢渣的利用率只有 21% [2], 造成了资源的大量浪费, 目前, 在我国转炉钢渣主要用于制作水泥、铺路或者直接废弃[3], 然而转炉钢渣含有 CaO、SiO<sub>2</sub>、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 等成分, 与脱磷剂的成分比较相似, 因此可以将转炉钢渣用于脱磷[4]。

本文研究了将转炉渣、CaO、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 通过不同比例配成脱磷剂用于脱磷, 实现了转炉渣的再利用, 提高了转炉渣的利用率, 与传统的处理方式相比, 经济效益明显, 同时对环境的影响也会降低很多。

## 2. 实验内容

### 2.1. 实验原料

实验所采用原料为预脱硅处理后的铁水, 其成分见表 1。

脱磷剂由马钢某钢厂转炉钢渣、CaO 和 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 配制。钢渣经机械破碎, 在玛瑙研钵中研磨至 200 目以下, 120℃干燥处理 12 小时。钢渣化学成分如表 2 所示。

### 2.2. 实验设备和方法

脱磷实验是在硅钼棒加热电阻炉内进行, 炉温可达 1650℃, 采用的刚玉坩埚, 用于充当反应的容器, 同时采用石墨坩埚提供保护, 防止刚玉坩埚热裂漏钢。实验装置如图 1 所示。

实验先设置加热炉升温程序, 将盛有生铁的坩埚放入炉内, 加热至 300℃保温 30 min, 同时通入氮

Table 1. Simulation composition of hot metal  
表 1. 铁水成分

成分	C	Si	S	P
百分比	3.29~3.58	0.11~0.18	0.003	0.40~0.51

Table 2. Chemical composition of converter slag  
表 2. 转炉渣化学成分

成分	CaO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	MnO	TiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	其他
含量 (%)	43.28	12.13	2.59	29.88	5.46	1.56	1.14	2.89	1.07

气作为保护气体。继续升温达到设定温度 1400℃ 以后，加入磷铁搅拌均匀并保温 30 min，再用石英管取出部分铁水化验其成分，作为初始成分，按渣金比 1:6.67 加入脱磷剂并搅拌均匀，保温、取出坩埚空冷，作成分检测。

### 3. 实验结果与讨论

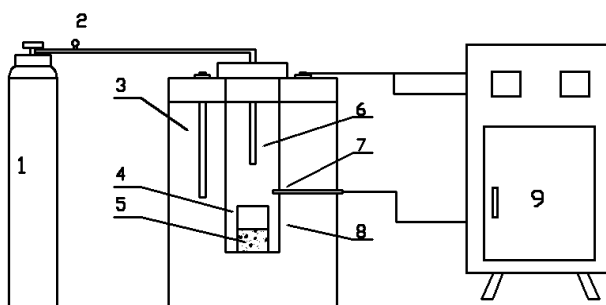
#### 3.1. 转炉渣的成分和物相分析

本实验对转炉渣进行了 XRD 分析，结果见图 2。

由图 2 可知，渣中主要物相为  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ ， $\text{CaFe}_4\text{O}_7$  以及少量的  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 、 $\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7$ 、 $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$  等，其中  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$  可以跟  $3\text{CaO}\cdot\text{P}_2\text{O}_5$  形成磷的富集相  $5\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot\text{P}_2\text{O}_5$ ，使铁水中的磷进入渣中。

为了进一步确定钢渣中的物相，进行了 SEM 分析，其结果如图 3 所示。

由图 3 可知，渣中主要有灰色区域和黑色区域两部分，其中黑色部分为 A 相，其主要物相为硅酸二钙，并固溶了少量的磷酸三钙，硅酸二钙被 B 相所包裹；灰色部分有 B 相和 C 相，B 相为典型的 RO 相，其主要成分为  $\text{FeO}$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{MnO}$  的固溶体，RO 相填充在 A 相和 C 相中间；C 相为铁酸钙，它的含量相对较少。



1 氮气瓶 2 流量计 3 硅钼棒 4 刚玉坩埚 5 熔铁 6 导气管 7 热电偶 8 内炉壁 9 温度控制仪。

Figure 1. Experimental setup figure

图 1. 实验装置图

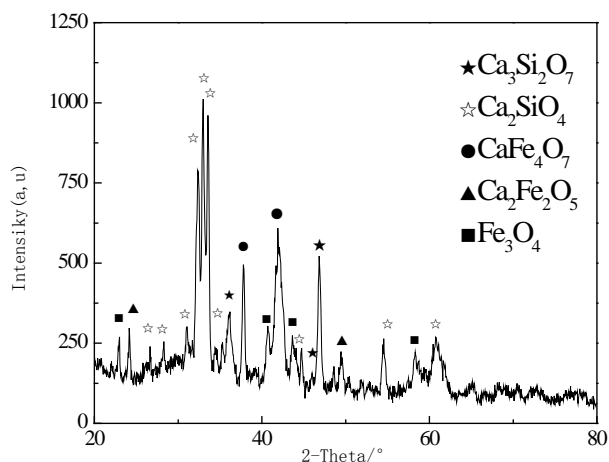


Figure 2. XRD figure of converter slag

图 2. 转炉渣 XRD 图

### 3.2. 纯转炉渣脱磷能力的理论分析

转炉渣中虽含有一定量的 $P_2O_5$ ，但转炉渣中含有游离的 $CaO$ 和 $Fe_2O_3$ ，转炉渣的物相中含有 $Ca_2SiO_4$ ，它和 $3CaO \cdot P_2O_5$ 可以富集成 $5CaO \cdot SiO_2 \cdot P_2O_5$ ，所以转炉渣在理论上可以用于脱磷。表3为转炉渣组分及其光学碱度 $\Lambda$  [5]。

表中， $x_{B^+}$ 为氧化物中阳离子的物质的量分数； $x_B$ 为氧化物的物质的量分数， $\Lambda_B$ 为光学碱度。由表4可以得到转炉渣的光学碱度为：

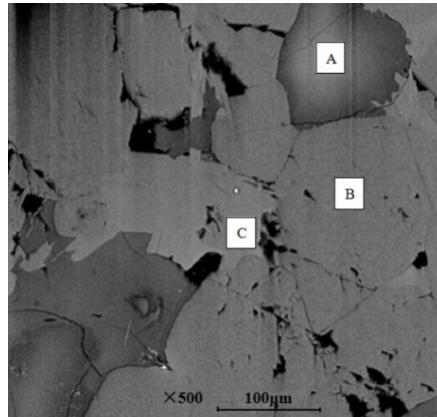


Figure 3. SEM figure of converter slag  
图3. 转炉渣 SEM 图

Table 3. The composition and optical basicity of converter slag  
表3. 转炉渣组分及其光学碱度

组分	CaO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	MnO	TiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
$n_B$	0.773	0.202	0.025	0.187	0.137	0.022	0.014	0.020
$x_B$	0.560	0.146	0.018	0.136	0.099	0.016	0.010	0.014
$\Lambda_B$	1.000	0.480	0.610	0.480	0.780	0.590	0.610	0.400
$x_{B^+}$	0.368	0.192	0.036	0.267	0.065	0.010	0.013	0.048

Table 4. Formula of converter slag dephosphorizing agent  
表4. 转炉渣脱磷剂配方

实验组	转炉渣%	CaO%	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> %	CaCl <sub>2</sub> %	w[P]i/%	w[P]f/%	$\eta_P$ %
1	100.00	0	0	0	0.51	0.39	29.41
2	70.00	7.71	22.29	0	0.58	0.27	53.44
3	63.00	11.72	25.28	0	0.54	0.25	53.70
4	56.00	15.75	28.25	0	0.51	0.23	54.90
5	49.00	18.79	30.36	1.85	0.47	0.20	57.45
6	42.00	21.82	32.45	3.73	0.45	0.14	68.00
7	35.00	24.85	34.54	5.61	0.40	0.07	82.50
8	28.00	27.88	36.63	7.48	0.56	0.01	98.21
9	21.00	30.91	38.73	9.36	0.51	0.02	96.08

$$\Lambda = \sum x_{B^+} \Lambda_B = 0.695 \quad (1-1)$$

根据公式:

$$\log C_{\text{PO}_4^{3-}} = \frac{29990}{T} - 23.74 + 17.55\Lambda \quad (1-2)$$

可以计算出转炉渣的磷容量为:

$$C_{\text{PO}_4^{3-}} = 2.42 \times 10^6$$

将  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  按公式:

$$\sum w(\text{FeO}) = w(\text{FeO}) + 0.9w(\text{Fe}_2\text{O}_3) \quad (1-3)$$

折算成 FeO, 运用炉渣的完全离子溶液模型[5]可以计算出 FeO 的活度为:

$$a_{\text{FeO}} = x_{\text{Fe}^{2+}} x_{\text{O}^{2-}} = 0.207 \quad (1-4)$$

得到在 1400℃时, 转炉渣中 FeO 的活度为 0.207, 同时采用 FactSage 软件模拟了熔渣的组成, 如图 4 所示, 在 1400℃时用平衡法得到 FeO 的活度为 0.284, 二者接近。

磷的分配比公式为:

$$L_P = \frac{w(\text{P})}{w[\text{P}]} = C_{\text{PO}_4^{3-}} \times \frac{M_P}{M_{\text{PO}_4^{3-}}} \times a_{[\text{O}]}^{5/2} \times f_P \quad (1-5)$$

其中  $T = 1673 \text{ K}$ ,  $a_{[\text{O}]}$  为氧的活度,  $f_P$  为磷的活度系数,

$$a_{[\text{O}]} = L_O \times a_{\text{FeO}} \quad (1-6)$$

$$\lg f_P = e_P^P w[\text{P}] + e_P^C w[\text{C}] \quad (1-7)$$

式中  $L_O$  为氧在熔渣 - 铁水间平衡分配常数。

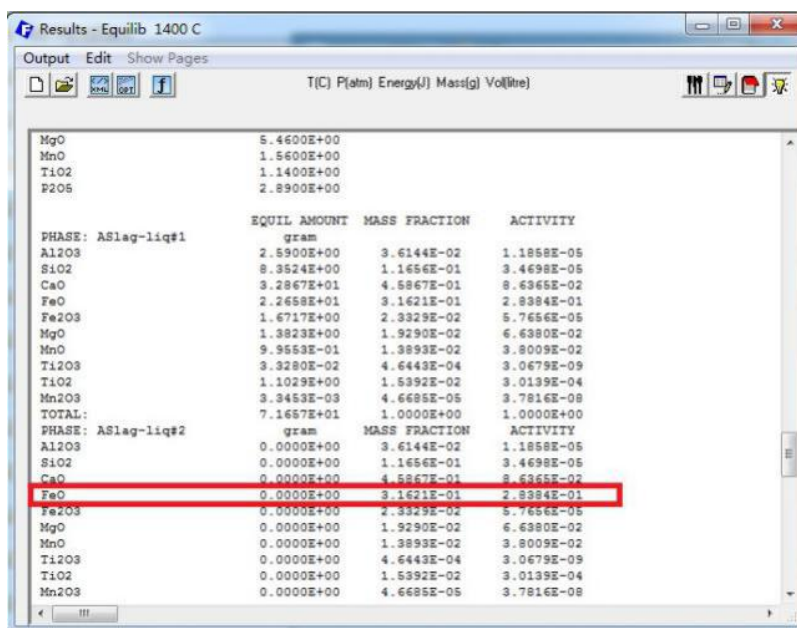


Figure 4. Simulation of slag composition with FactSage  
图 4. FactSage 模拟熔渣组成

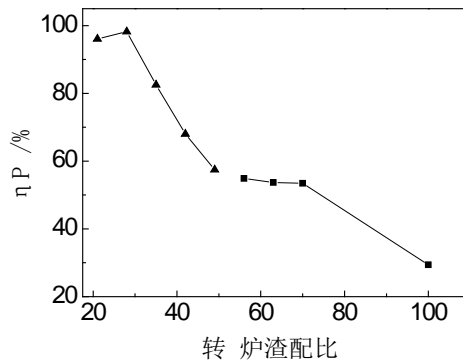


Figure 5. The influence of converter slag ratio to dephosphorization

图 5. 转炉渣对比对脱磷的影响

由式(1-5)、(1-6)、(1-7)可以得到磷的分配比为:

$$L_p = 93.061$$

由上述分析可知, 转炉渣的磷容量较大, 在吸收了一定量的  $P_2O_5$  后, 仍然具有脱磷能力。同时, 渣铁之间的磷分配比很大, 铁液中的磷含量可以降至很低的水平。

### 3.3. 脱磷实验结果

实验所用脱磷剂的成分配比见表 4。

先采用纯转炉渣作为脱磷剂进行实验, 再依次减少转炉渣的量, 同时增加  $CaO$ 、 $Fe_2O_3$  和  $CaCl_2$  的量来进行 8 组实验。依照表 4 配制脱磷剂进行实验, 得到了图 5 所示的实验结果。

实验的第一组为纯转炉渣脱磷, 其结果表明纯转炉渣也具有脱磷能力, 脱磷率达到了 29.41%, 验证了理论分析的结果。从图 5 可以看出, 当转炉渣含量低于 30% 时, 脱磷率能够达到 90% 以上, 随着转炉渣含量的增加, 脱磷率开始降低, 当转炉渣含量为 70% 时, 脱磷率仍达到了 50% 以上, 这表明脱磷剂有很好的脱磷效果。

从图 5 可以看出, 随着转炉渣含量的增加, 脱磷率逐渐降低, 其主要原因在于: 1) 转炉渣中虽然含有大量的  $CaO$  和  $Fe_2O_3$ , 但是通过 SEM 分析发现其主要存在物相是硅酸二钙、RO 相和铁酸钙, 游离的  $CaO$  和  $Fe_2O_3$  含量很低, 当转炉渣含量增加时, 配入的纯  $CaO$  和  $Fe_2O_3$  量就会降低, 这就导致脱磷剂中自由态的  $f-CaO$  和  $f-Fe_2O_3$  含量减少, 而  $Fe_2O_3$  是脱磷的氧化剂并且可以促进  $CaO$  的溶解, 脱磷的动力学条件会随  $Fe_2O_3$  的减少而恶化, 所以脱磷率就随着  $CaO$  和  $Fe_2O_3$  含量的降低而下降。2) 随着转炉渣含量的增加, 脱磷剂的含量就会降低, 使得  $CaCl_2$  的含量也降低, 这就导致脱磷渣的流动性变差, 脱磷的动力学条件恶化, 脱磷率也随之下降。

## 4. 结论

1) SEM 分析的结果表明转炉渣的主要物相为硅酸二钙、RO 相和铁酸钙,  $Ca_2SiO_4$  与  $3CaO \cdot P_2O_5$  形成磷的富集相  $5CaO \cdot SiO_2 \cdot P_2O_5$ , 使铁水中的磷进入渣中。

2) 纯转炉渣具有一定的磷容量, 渣铁之间磷的分配比也很大, 可以用于脱磷, 在用纯转炉渣进行脱磷的实验中, 得到了 29.41% 的脱磷率, 验证了理论分析的结果。

3) 转炉渣脱磷实验中, 在转炉渣中配入和不同量的  $CaO$ 、 $Fe_2O_3$ , 转炉渣的含量在 28%,  $CaO$  含量 27.88%,  $Fe_2O_3$  含量 36.63%,  $CaCl_2$  含量 7.48% 时脱磷率达到了最高。

## 基金项目

大学生创新创业训练计划项目(AH201310360253)。

## 参考文献 (References)

- [1] 吴志宏, 邹宗树, 王承智 (2005) 转炉钢渣在农业生产中的再利用. *矿产综合利用*, **6**, 25-28.
- [2] 朱桂林, 张淑苓, 陈旭斌, 等 (2012) 钢铁渣综合利用科技创新与循环经济、节能减排. *冶金环境保护*, **1**, 27-33.
- [3] 王琳, 孙本良, 李成威 (2007) 钢渣处理与综合利用. *冶金能源*, **4**, 54-57.
- [4] 罗志国, 陈兆平, 邹宗树, 等 (2004) 含有转炉渣的铁水预处理脱磷粉剂的实验研究. *钢铁研究学报*, **6**, 9-11.
- [5] 董元簏, 王海川 (2011) 冶金物理化学. 合肥工业大学出版社, 合肥, 102.