



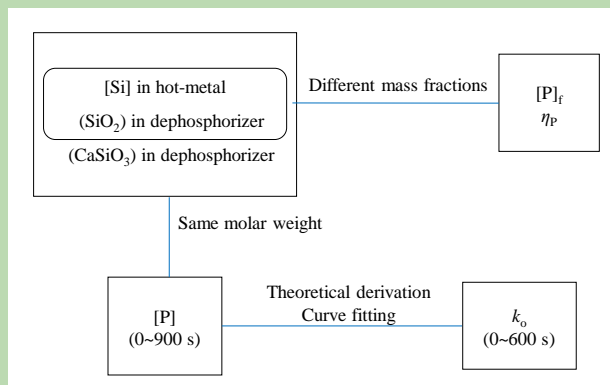
## Characteristics of silicon-based substances effect on hot-metal dephosphorization process

Guobin SUN<sup>1\*</sup>, Xiaodong XIANG<sup>2</sup>

1. School of Resource and Environmental Engineering, Wuhan University of Science and Technology, Wuhan, Hubei 430081, China  
2. Hubei Provincial Industrial Safety Engineering Technology Research Center, Wuhan, Hubei 430081, China

**Abstract:** In the context of increasing domestic demand for hot-metal dephosphorization and advocating the utilization of solid waste, it is of great practical value to understand the effect of silicon impurities on the hot-metal dephosphorization when industrial solid waste is used to prepare dephosphorizer. Therefore, in order to explore the effect of silicon-based substances on dephosphorization efficiency, the dephosphorization experiments were carried out by using ferrosilicon and  $\text{SiO}_2$  to prepare hot-metals containing different mass fraction of silicon and dephosphorizers containing different mass fraction of  $\text{SiO}_2$ . Meanwhile, to further understand the characteristics of hot-metal dephosphorization when different silicon-based substances were used as initial conditions in the slag-iron system, under the condition of ensuring the same molar amount of silicon-based substances, the dephosphorization experiments were carried out by selecting different silicon-based substances involved in desiliconization process as an additive to hot-metal or dephosphorizer, including ferrosilicon,  $\text{SiO}_2$  and  $\text{CaSiO}_3$ , and the overall mass transfer coefficient of phosphorus in the three experiments was calculated by theoretical derivation and curve fitting. The results had shown that under the conditions of temperature  $1400^\circ\text{C}$  and initial hot-metal phosphorus content of 0.3wt%, when the initial hot-metal silicon content was 0.4wt%, the highest dephosphorization efficiency can be obtained. The effect of initial  $\text{SiO}_2$  content in the dephosphorizer on dephosphorization efficiency can be ignored. In addition, under the condition that the molar amounts of silicon,  $\text{SiO}_2$  and  $\text{CaSiO}_3$  were the same, a higher overall mass transfer coefficient of phosphorus can be obtained in the hot-metal dephosphorization by using the dephosphorizer containing  $\text{CaSiO}_3$ .

**Key words:** hot-metal; dephosphorization; ferrosilicon; silicon dioxide; calcium silicate; mass transfer coefficient



收稿: 2020-06-15, 修回: 2020-09-05, 网络发表: 2020-10-27; Received: 2020-06-15, Revised: 2020-09-05, Published online: 2020-10-27

基金项目: 武汉市应用基础研究计划项目(编号: 2016060101010071)

作者简介: 孙国斌(1990-), 男, 安徽省合肥市人, 博士研究生, 安全科学与工程专业, E-mail: 1258082907@qq.com.

**引用格式:** 孙国斌, 向晓东. 硅类物质在铁水脱磷过程中的影响特征. 过程工程学报, 2021, 21(8): 944-950.

Sun G B, Xiang X D. Characteristics of silicon-based substances effect on hot-metal dephosphorization process (in Chinese). Chin. J. Process Eng., 2021, 21(8): 944-950, DOI: 10.12034/j.issn.1009-606X.220183.

硅类物质在铁水脱磷过程中的影响特征

孙国斌<sup>1\*</sup>, 向晓东<sup>2</sup>

1. 武汉科技大学资源与环境工程学院, 湖北 武汉 430081  
2. 湖北省工业安全工程技术研究中心, 湖北 武汉 430081

**摘 要:** 为探索硅类物质对铁水脱磷的影响, 分别利用硅铁和 SiO<sub>2</sub> 配制不同硅/SiO<sub>2</sub> 含量的铁水和脱磷剂, 研究其对脱磷率的影响。同时, 为了解渣-铁体系中不同硅类物质作为初始条件时的铁水脱磷特征, 选取了脱硅反应所涉及的三种硅类物质(硅铁、SiO<sub>2</sub> 和 CaSiO<sub>3</sub>) 作为铁水或脱磷剂添加物进行铁水脱磷取样实验, 并对各实验中磷的总传质系数进行计算。结果表明, 在温度为 1400℃、铁水含磷 0.3wt% 的条件下, 当铁水初始硅含量在 0.4wt% 时, 能够获得超过 90% 的脱磷率。而脱磷剂中初始 SiO<sub>2</sub> 含量对脱磷率的影响并不明显。此外, 在硅、SiO<sub>2</sub> 和 CaSiO<sub>3</sub> 物质的量相同的条件下, 使用含 CaSiO<sub>3</sub> 脱磷剂的铁水脱磷实验能够获得更高的磷的总传质系数。

**关键词:** 铁水; 脱磷; 硅铁; SiO<sub>2</sub>; CaSiO<sub>3</sub>; 传质系数

**中图分类号:** TF704.4      **文献标识码:** A      **文章编号:** 1009-606X(2021)08-0944-07

1 前言

铁水脱磷是钢铁生产过程中的一个重要环节,但随着高磷铁矿的广泛使用,所造成的铁水磷含量增加必然会提高脱磷成本<sup>[1]</sup>。出于降低成本和资源再利用的考虑,国内部分钢铁企业已经开始利用自身所产固体废弃物制备铁水脱磷剂,如转炉除尘灰、转炉钢渣、制碱残渣等<sup>[2-4]</sup>。但受制于不同企业固废的成分差别,单一的脱磷剂生产工艺难以大规模推广<sup>[5]</sup>。通过对文献中多种工业固废的了解和现场所获样品的分析,发现其中或多或少存在如 SiO<sub>2</sub>、CaSiO<sub>3</sub> 或 Fe<sub>2</sub>(SiO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 等物质<sup>[6,7]</sup>。若直接利用其制备脱磷剂,极有可能不利于工业生产。因此,研究铁水脱磷过程中硅类物质的作用极具实用价值。

目前,王海川等<sup>[8]</sup>认为在 1623 K、铁水含硅 0.25wt% 的条件下,脱磷反应只会在铁水中硅脱除至 0.1wt%~0.15wt% 时才会发生,且脱磷率达 80%,并随温度下降而增加。Diao 等<sup>[9]</sup>认为铁水硅对磷的传质有很大影响,较低的硅有助于液相中磷的传质,并计算出 1623 K 下磷的总传质系数为 0.0047~0.0240 cm/s。Inoue 等<sup>[10]</sup>通过对高、中、低三种含量的 SiO<sub>2</sub> 的炉渣进行铁水脱磷实验后发现,高 SiO<sub>2</sub> 和低 T.Fe 炉渣的脱磷能力最弱,而中等 SiO<sub>2</sub> 和高 T.Fe、低 SiO<sub>2</sub> 和高 T.Fe 炉渣的脱磷能力初期较强,后期逐渐减弱。周进东等<sup>[11]</sup>在使用非均相脱磷剂进行铁水脱磷后发现,随渣中 2CaO·SiO<sub>2</sub> 含量增加脱磷效果明显改善,且在渣量较少的情况下,也能得到较好的脱磷效果。Kitamura 等<sup>[12]</sup>则通过 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 在固溶体及液态渣的活性实验证明了 2CaO·SiO<sub>2</sub> 对脱磷的重要价值。

尽管众多学者已经探讨了硅、SiO<sub>2</sub>、2CaO·SiO<sub>2</sub> 等物质对脱磷效果的影响,但尚未系统性研究渣-铁体系中硅以不同物质形态作为初始条件时的铁水脱磷特征。本工作基于炼钢脱磷环节所涉及的部分硅类物质,重点阐明不同形态的硅作为初始条件时对整个脱磷过程的影响及硅、磷间的关系。

2 实验

2.1 实验原料

实验所用铁粉由生铁、硅铁、磷铁、石墨等粉剂根据各自成分及含量,参考普通高磷生铁中含磷区间,经计算后按一定比例混合而成(熔点<1400℃)。所用脱磷剂参考 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaO-SiO<sub>2</sub>-CaCl<sub>2</sub> 渣系,根据研究内容,以 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CaO、CaCl<sub>2</sub>、SiO<sub>2</sub>、CaSiO<sub>3</sub> 等粉剂配制,以上原料均为分析纯,购于国药集团化学试剂有限公司。其中, SiO<sub>2</sub> 和 CaSiO<sub>3</sub> 粉末粒径在 140~180 目(109~80 μm)。表 1 为配制铁粉的主要成分,表 2 为脱磷剂成分。

表 1 铁粉的化学成分  
Table 1 Chemical composition of iron powder

Composition	Content/wt%				
	C	Si	Mn	P	S
1 <sup>#</sup>	2.9	0.11	0.25	0.296	0.019
2 <sup>#</sup>	2.9	0.21	0.26	0.303	0.022
3 <sup>#</sup>	3.1	0.30	0.26	0.295	0.023
4 <sup>#</sup>	3.0	0.41	0.27	0.308	0.023
5 <sup>#</sup>	2.9	0.50	0.27	0.301	0.024
6 <sup>#</sup>	3.0	0.037	0.26	0.310	0.021

表2 脱磷剂化学成分  
Table 2 Chemical composition of dephosphorizer

Composition	Content/wt%				
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	CaCl <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub>	CaSiO <sub>3</sub>
a	31.7	48.8	19.5	—	—
b	31.6	48.9	19.6	—	—
c	31.5	49.0	19.6	—	—
d	31.4	49.0	19.6	—	—
e	31.3	49.1	19.6	—	—
f	27.3	49.0	19.6	4.0	—
g	22.7	50.4	20.2	6.7	—
h	19.4	51.4	20.6	8.6	—
i	17.0	52.2	20.9	10.0	—
j	15.1	52.7	21.1	11.1	—
k	19.4	43.4	20.6	—	16.6

2.2 实验方法

实验含 3 个部分：

实验 1：室温下，首先将多个氧化铝刚玉坩埚放入 T-1700VCB 坩埚炉，随炉升温至 1400℃时保温，再将 1<sup>#</sup>~5<sup>#</sup>铁粉(300 g)分别用纸包裹后借助大直径玻璃管加入坩埚。待铁粉完全熔化，将 a~e 脱磷剂(16.0, 19.8, 23.5, 27.3, 31.1 g)分别用纸包裹后以相同方式加入铁水，且每隔 5 min 用玻璃棒搅拌一次，直至 15 min 时将坩埚取出冷却，最后取出铁样标记，并将铁样表面打磨后，从中心处钻取少量铁屑，再经酸浸后使用 ICP-AES 分析。

实验 2：采用实验 1 的方法与条件设置，分别在 5 份 6<sup>#</sup>铁粉(300 g)中加入 f~j 脱磷剂(15.5, 18.8, 22.0, 25.2, 28.5 g)进行实验。

实验 3：采用实验 1 的方法与条件设置，分别在 3<sup>#</sup>铁粉(600 g)中加入 c 脱磷剂(47.1 g)、在 6<sup>#</sup>铁粉(600 g)中加入 h 脱磷剂(44.8 g)、在 6<sup>#</sup>铁粉(600 g)中加入 k 脱磷剂(44.8 g)进行实验，并在加入后的 0, 30, 60, 120, 300, 600, 900 s 用玻璃管同时取铁水和渣样(过程不搅拌)。

实验 1~3 所用脱磷剂中，Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 均恰好可让各组铁水中硅、磷完全氧化；初始成分中， $n(\text{CaO})/\{n[\text{Si}]+n[\text{P}]\}$  或  $n(\text{CaO})/\{n(\text{SiO}_2)+n[\text{P}]\}$  或  $n(\text{CaO})/\{n(\text{CaSiO}_3)+n[\text{P}]\}=2.84$ ，即当铁水硅、磷被完全氧化并进入炉渣时，炉渣碱度  $\omega(\text{CaO})/\{\omega(\text{SiO}_2)+\omega(\text{P}_2\text{O}_5)\}$  均为 2.5。式中， $n$  表示物质的量， $\omega$  表示质量分数，( ) 表示脱磷剂内物质，[ ] 表示铁水内物质。

实验 1 各组铁水所含硅与实验 2 各组脱磷剂所含 SiO<sub>2</sub> 的物质的量对应相同。实验 3 中 3<sup>#</sup>铁水所含硅、h 脱磷剂所含 SiO<sub>2</sub>、k 脱磷剂所含 CaSiO<sub>3</sub> 的物质的量相同。

3 结果与讨论

3.1 铁水初始硅含量和脱磷剂初始 SiO<sub>2</sub> 含量对脱磷效果的影响

将实验 1 和 2 所得的铁水数据列于表 3，并绘制图 1 和 2。

图 1 表明，在铁水含磷 0.3wt% 的条件下，随铁水中初始硅含量增大，终点磷含量逐渐下降，直至初始硅含量超过 0.4wt% 时，终点磷含量可降至 0.03wt% 以下，脱磷率均在 90% 以上，表明铁水中硅的存在不仅有利于脱磷，且当硅超过某一含量时能将终点磷含量降至较低水平。原因是铁水中的硅被氧化后，生成的 SiO<sub>2</sub> 与炉渣中 CaO 结合形成硅酸钙类物质，不仅能降低脱磷剂的熔点，进而改善炉渣流动性；更重要的是，与脱磷产物反应后的生成物(主要为 2CaO·SiO<sub>2</sub>-3CaO·P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)具有较高的稳定性<sup>[12]</sup>。因此，初始硅含量增加必然会增大脱磷率。需要注意的是，铁水中的硅还可增强磷的活性，这对于脱磷也是有利的。

表3 铁水终点磷含量及其脱磷率  
Table 3 Final hot-metal phosphorus content and dephosphorization efficiency

Category	[P] <sub>f</sub> /wt%	η <sub>p</sub> /%
[Si] <sub>i</sub> /wt%	0.1	29.1
	0.2	37.3
	0.3	55.9
	0.4	91.2
	0.5	92.0
	4.0	75.2
(SiO <sub>2</sub> ) <sub>i</sub> /wt%	6.7	73.9
	8.6	69.7
	10.0	64.5
	11.1	67.7

Note: [Si]<sub>i</sub> is initial hot-metal silicon content, (SiO<sub>2</sub>)<sub>i</sub> is initial dephosphorizer SiO<sub>2</sub> content, [P]<sub>f</sub> is final hot-metal phosphorus content, η<sub>p</sub> is dephosphorization efficiency.

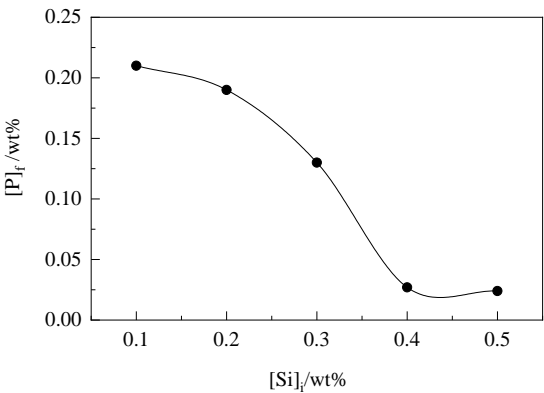


图1 铁水初始硅含量与铁水终点磷含量的关系  
Fig.1 Relationship between initial hot-metal silicon content and final hot-metal phosphorus content

图 2 中,脱磷剂中初始  $\text{SiO}_2$  含量的变化对脱磷效果的影响则完全不同。首先,较低的曲线斜率表明脱磷剂中初始  $\text{SiO}_2$  含量的变化对铁水终点磷含量的影响很小;其次,实验所得的铁水终点磷含量始终在 0.1wt% 附近,表明在有限的时间内,当铁水初始含硅过低时,仅通过改变脱磷剂中的初始  $\text{SiO}_2$  含量,难以将铁水终点磷含量降至较低水平(<0.03wt%)。具体而言,脱磷剂中初始  $\text{SiO}_2$  的增多将直接造成初渣碱度和熔点的相对下降(因  $n(\text{CaO})/\{n(\text{SiO}_2)+n[\text{P}]\}$  是定值)。对于脱磷来说,碱度的下降是不利的,而熔点的下降却极为有利<sup>[11,13]</sup>。图 2 中,当初始  $\text{SiO}_2$  含量低于 10.0wt% 时,铁水终点磷含量随  $\text{SiO}_2$  含量增大而缓慢增大,表明这一阶段的脱磷过程受碱度下降的影响更大;当初始  $\text{SiO}_2$  含量高于 10.0wt% 时,铁水终点磷含量却随  $\text{SiO}_2$  增多而下降,这可能是熔点下降的结果。

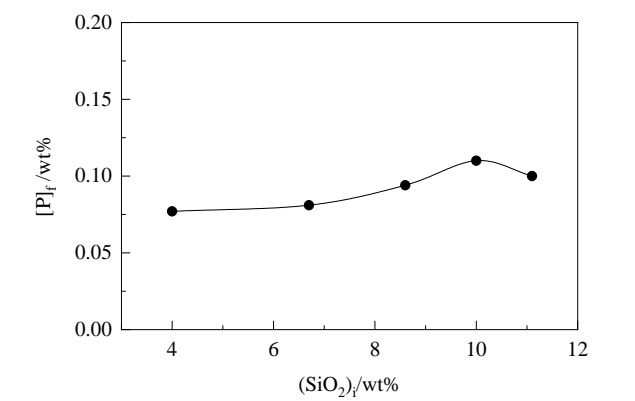


图 2 脱磷剂初始  $\text{SiO}_2$  含量与铁水终点磷含量的关系

Fig.2 Relationship between initial dephosphorizer  $\text{SiO}_2$  content and final hot-metal phosphorus content

3.2 硅以不同物质形态作为初始条件时的铁水脱磷特征

为了研究渣-铁体系中不同形态的硅作为初始条件时的铁水脱磷特征,根据脱硅过程中硅的反应途径、存在形态及所处环境,在保证各组实验中硅的物质的量相同条件下,选取了硅铁、 $\text{SiO}_2$  和  $\text{CaSiO}_3$  作为铁水或脱磷剂添加物进行独立的铁水脱磷实验(分别对应实验 A, B, C)。将实验 3 所得的数据列于表 4,并绘制图 3。如图 3 所示,为便于分析,将脱磷曲线分为三个阶段:初期(0~30 s)、中期(30~300 s)和后期(300~900 s)。初期,由斜率可知,三者的脱磷速率为  $v[\text{Si}]\approx v(\text{SiO}_2)<v(\text{CaSiO}_3)$ 。这是因为在渣铁接触的短时间内,渣-铁界面附近的脱磷剂均可快速熔化,但形成的炉渣热力学条件、流动性、碱度等并不相同。

具体来说,在脱磷反应中,铁水中硅的氧化会大量

表 4 铁水脱磷过程中的磷含量

Table 4 Hot-metal phosphorus content during dephosphorization

Time/s	[P]/wt%		
	A	B	C
0	0.31	0.29	0.32
30	0.29	0.26	0.26
60	0.27	0.26	0.21
120	0.28	0.23	0.25
300	0.24	0.22	0.24
600	0.22	0.21	0.23
900	0.12	0.11	0.067

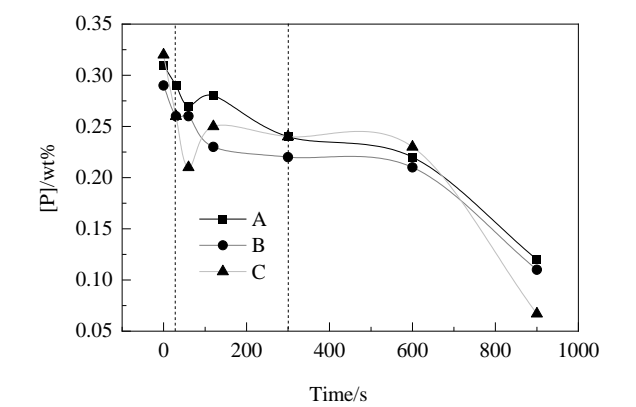


图 3 铁水脱磷过程中的磷含量

Fig.3 Hot-metal phosphorus content during dephosphorization

放热,根据热力学平衡,不利于磷的氧化;同理,相对于实验 A 和 B 的炉渣中  $\text{SiO}_2$  与  $\text{CaO}$  的反应吸热, $\text{CaSiO}_3$  则无明显优势。然而,若要实现磷的氧化,渣中氧化剂的转移至关重要,而这与炉渣流动性相关。三种情况下,实验 A 的脱磷剂内并无  $\text{SiO}_2$ ,使其熔点更高,不利于形成流动性渣,但铁水中硅的氧化放热却会加快脱磷剂的熔化,并形成高碱度炉渣。而实验 B 中脱磷剂因  $\text{SiO}_2$  的存在具有一定的熔化优势,但也意味着其炉渣碱度的相对偏低。相对而言,实验 C 中脱磷剂因  $\text{CaSiO}_3$  自身熔点低,且避免了硅氧化、 $\text{SiO}_2$  传质、 $\text{CaO}/\text{SiO}_2$  反应等过程,使其成渣迅速且流动性高。最终,多种因素的综合作用使实验 A 和 B 的脱磷速率相差不大,而实验 C 则明显高于实验 A 和 B。

中期的主要特征为脱磷速率的下降和回磷(或暂停)的出现。其中,脱磷速率的下降源自远离渣-铁界面的脱磷剂尚未熔化和已熔的炉渣逐渐饱和,而回磷(或暂停)的直接原因则是温度的升高,但各自的初期脱磷量、炉渣流动性等均对其有重要影响。

通常来说,磷的氧化速率远高于其在渣中的扩散速率,因此,会造成初期的脱磷产物聚集在渣-铁界面。在



未搅拌的条件下,受到反应面积和扩散速率的限制,脱磷产物难以在短时间内与渣中的CaO充分结合。随温度升高, $P_2O_5$ 极易被还原而进入铁水。

从回磷(或暂停)起始时间来看,三者分别为 $t(SiO_2) < t[Si] \approx t(CaSiO_3)$ 。这是因为铁水中的硅在被脱除后多集中于渣-铁界面处,可明显改善界面处的炉渣流动性,从而延迟了回磷。而 $CaSiO_3$ 则因本身的低熔点加快了界面处脱磷剂的熔化,因而回磷较迟。相对而言,脱磷剂中 $SiO_2$ 的均匀分布并不利于界面处脱磷剂的快速熔化,这虽然会让脱磷暂停提前,但因其对熔点的均衡降低,反而不易产生回磷。

从回磷量上来看,三者分别为 $m(SiO_2) < m[Si] < m(CaSiO_3)$ 。具体来看,实验A回磷前的脱磷量并不高,且因局部炉渣流动性较好,界面处的 $P_2O_5$ 能够快速扩散至渣内(被固定)使其回磷量不会过大;而实验B仅出现脱磷暂停,并无回磷发生;相较而言,回磷前的高脱磷量和局部熔渣的饱和使实验C的回磷量最大。

后期,脱磷剂的进一步熔化使反应加快,但却明显未达到脱磷终点。从斜率可知,三者的脱磷速率为 $v[Si] \approx v(SiO_2) < v(CaSiO_3)$ ,与脱磷初期的次序相同但均低于初期。

分析原因可知,随脱磷剂熔化程度增高,铁水中的硅逐渐被氧化并进入炉渣,同时由于脱磷过程中产生的CO对炉渣的搅拌,使得实验A和B的炉渣成分趋于一致,其脱磷速率也必然相近。相对而言,实验C的脱磷剂中 $CaSiO_3$ 的存在会使得其成渣速率明显高于实验A和B,脱磷速率的高出则是必然的。最后,铁水磷含量和炉渣磷容量的下降则是三者脱磷速率下降的直接原因。

### 3.3 硅以不同物质形态作为初始条件时的磷的传质

通常来说,炉渣和铁水间的反应在高温下是快速进行的,仅受到渣相、铁水相和两相间传质的限制<sup>[14]</sup>。作为描述磷从铁水向炉渣转移的重要参数,传质系数与脱磷速率和效率密切相关。因此,为了对不同阶段硅类物质的作用效果做出定量分析,有必要确定各实验中磷的总传质系数( $k_o$ )。参考刁江<sup>[15]</sup>对脱磷过程的研究,根据脱磷过程的离子反应和液相反应中的双膜理论,建立了脱磷动力学模型:

$$[P] + \frac{5}{2}[O] + \frac{3}{2}(O^{2-}) = (PO_4^{3-}) \quad (1)$$

$$[\%P] = \frac{[\%P]^0}{\frac{W_s L_p}{W_m} + 1} + \frac{[\%P]^0}{1 + \frac{W_m}{W_s L_p}} e^{-\frac{A \rho_m k_o}{W_m} (1 + \frac{W_m}{W_s L_p}) t} \quad (2)$$

其中,总传质系数定义为

$$k_o = \frac{1}{\frac{\rho_m}{\rho_s k_s L_p} + \frac{1}{k_m}} \quad (3)$$

其倒数即为传质过程的总阻力,由铁水相和渣相的传质阻力构成。

式中, $[\%P]$ 为铁水磷含量(wt%), $[\%P]^0$ 为铁水初始磷含量(wt%), $W_m$ 和 $W_s$ 分别为铁水和炉渣质量(g), $\rho_m$ 和 $\rho_s$ 分别为铁水和炉渣密度(g/cm<sup>3</sup>), $L_p$ 为磷分配比, $A$ 为反应面积(cm<sup>2</sup>), $k_o$ 为磷的总传质系数(cm/s), $k_m$ 和 $k_s$ 分别为磷在铁水和炉渣中的传质系数(cm/s), $t$ 为时间(s)。

为了求出各实验磷的总传质系数,基于反应前后质量守恒,脱磷动力学模型服从指数函数:

$$y = y_0 + A_1 e^{-x/t} \quad (4)$$

$$\text{其中, } y_0 = \frac{[\%P]^0}{\frac{W_s L_p}{W_m} + 1}, A_1 = \frac{[\%P]^0}{1 + \frac{W_m}{W_s L_p}}$$

$$t = \left[ \frac{A \rho_m k_o}{W_m} \left( 1 + \frac{W_m}{W_s L_p} \right) \right]^{-1} \quad (5)$$

通过对三组脱磷数据的拟合,可得到图4及表5中的相关参数,结合式(5)可计算出各实验中磷的总传质系数(由于没有连续搅拌,脱磷过程是不连续的,故只拟合了600 s内的磷含量数据,得到了该时间内磷的总传质系数)。

根据脱磷热力学,在高温、高氧化性、高碱度条件下,硅、磷类物质的稳定性表现为 $P < Si < P_2O_5 < SiO_2$ 。因此,对于实验A来说,铁水中的硅优先于磷被氧化,抑制脱磷反应,甚至延迟脱磷反应的开始时间<sup>[8]</sup>,从而阻碍了磷在铁水中的传质;而脱磷剂的高熔点则增大了渣中磷的传质阻力;加之硅的氧化放热,三者共同减小了磷的总传质系数。

实验B中,尽管没有了硅对于脱磷的抑制和氧化放热的干扰,且脱磷剂熔点较低,但因炉渣较低的碱度不

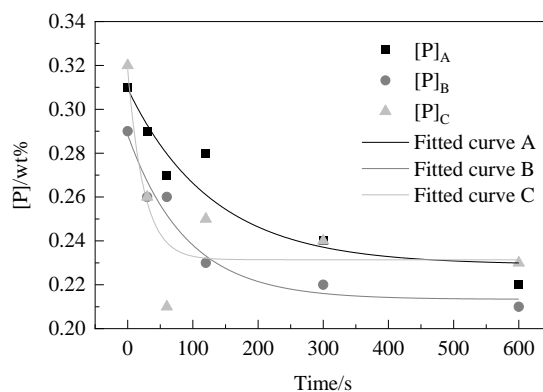


图4 磷含量数据拟合曲线(0~600 s)

Fig.4 Fitted curve of phosphorus content data (0~600 s)

利于渣中磷的快速传质,使得磷的总传质系数虽有增加,但不会过大。

实验 C 中,得益于  $\text{CaSiO}_3$  的低熔点优势,脱磷剂能够快速熔化。这种优势所产生的效果不仅弥补了碱度的不足,其形成的熔渣会加快  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  向渣铁界面的转移,并极大减小了  $\text{P}_2\text{O}_5$  向熔渣内部的传质阻力,进而让磷的

总传质系数明显高出<sup>[16]</sup>。

如表 5 所示,在铁水脱磷过程中,当渣-铁体系中不同形态的硅作为初始条件时,600 s 内磷的总传质系数分别为 0.0054, 0.0078, 0.0294 cm/s,这与 Diao 等<sup>[9]</sup>认为的 0.0047~0.0240 cm/s 范围大致相符,本工作为今后脱磷工艺的优化提供指导与借鉴。

表 5 拟合参数和磷的总传质系数  
Table 5 Fitted parameter and overall mass transfer coefficient of phosphorus

Category	$\gamma_0$	$A_1$	$t$	$R^2$	Overall mass transfer coefficient, $k_p/(\text{cm/s})$
A	0.229	0.080	130	0.896	0.0054
B	0.213	0.075	90	0.966	0.0078
C	0.231	0.087	25	0.822	0.0294

4 结 论

实验研究了 1400℃ 条件下,含磷 0.3wt% 的铁水在 900 s 内的脱磷过程,得到以下结论:

(1) 铁水中初始硅含量的增大会明显提高脱磷率,并且当铁水初始含硅超过 0.4wt% 时,脱磷率将超过 90%;而脱磷剂中初始  $\text{SiO}_2$  含量的增大对脱磷率影响并不明显。

(2) 等物质的量的条件下 ( $[\text{Si}]_i=0.3\text{wt}\%$ ,  $(\text{SiO}_2)_i=8.6\text{wt}\%$ ,  $(\text{CaSiO}_3)_i=16.6\text{wt}\%$ ),分别以硅(铁水中)、 $\text{SiO}_2$ (脱磷剂中)、 $\text{CaSiO}_3$ (脱磷剂中)作为初始条件时的铁水脱磷特征:初期脱磷速率,  $v[\text{Si}]\approx v(\text{SiO}_2)<v(\text{CaSiO}_3)$ ;中期回磷(或暂停)起始时间,  $t(\text{SiO}_2)<t[\text{Si}]\approx t(\text{CaSiO}_3)$ ;回磷量,  $m(\text{SiO}_2)<m[\text{Si}]<m(\text{CaSiO}_3)$ ;后期脱磷速率,  $v[\text{Si}]\approx v(\text{SiO}_2)<v(\text{CaSiO}_3)$ 。

(3) 硅物质的量相同的上述三组实验中,磷的总传质系数分别为 0.0054, 0.0078, 0.0294 cm/s。

参考文献

[1] 刘君, 李光强, 朱诚意, 等. 高磷铁矿处理及高磷铁水脱磷研究进展 [J]. 材料与冶金学报, 2007, 6(3): 173–179.  
Liu J, Li G Q, Zhu C Y, et al. Research progress in treatment of high phosphorus iron ore and dephosphorization of high phosphorus hot metal [J]. Journal of Materials and Metallurgy, 2007, 6(3): 173–179.

[2] 卿家胜, 段向东, 肖明富, 等. 转炉干法除尘灰基复合造渣剂的研发及应用 [J]. 炼钢, 2015, 31(1): 69–72.  
Qing J S, Duan X D, Xiao M F, et al. Development and application of converter dry dedusting ash based composite slagging agent [J]. Steelmaking, 2015, 31(1): 69–72.

[3] 郭上型, 董元簏, 陈二保, 等. 返回转炉钢渣对铁水脱硅、脱磷的影响 [J]. 钢铁研究学报, 2002, 14(6): 10–13.  
Guo S X, Dong Y C, Chen E B, et al. Effect of converter steelmaking slag on desiliconization and dephosphorization of hot metal [J]. Journal of Iron and Steel Research, 2002, 14(6): 10–13.

[4] 李建新, 郝旭东, 仇圣桃, 等. 含制碱残渣的铁水脱磷复合剂的实验研究 [J]. 炼钢, 2009, 25(4): 27–30.  
Li J X, Hao X D, Qiu S T, et al. Experimental study on alkali slag containing dephosphorizer for hot metal pretreatment [J]. Steelmaking, 2009, 25(4): 27–30.

[5] 孙国斌, 向晓东, 邓爱军, 等. 除尘灰基脱磷剂的研发 [J]. 钢铁, 2019, 54(10): 96–102.  
Sun G B, Xiang X D, Deng A J, et al. Development of dedusting ash-based dephosphorizer [J]. Iron and Steel, 2019, 54(10): 96–102.

[6] Omran M, Fabritius T. Effect of steelmaking dust characteristics on suitable recycling process determining: ferrochrome converter (CRC) and electric arc furnace (EAF) dusts [J]. Powder Technology, 2017, 308: 47–60.

[7] 余雪峰, 薛庆国, 董杰吉, 等. 钢铁厂典型粉尘的基本物性与利用途径分析 [J]. 过程工程学报, 2009, 9(S1): 7–12.  
She X F, Xue Q G, Dong J J, et al. Analysis of basic physical properties and utilization ways of typical dust in iron and steel works [J]. The Chinese Journal of Process Engineering, 2009, 9 (S1): 7–12.

[8] 王海川, 张友平, 郭上型, 等. 铁水预处理脱硅对脱磷影响的实验研究 [J]. 炼钢, 2000, 16(5): 43–46.  
Wang H C, Zhang Y P, Guo S X, et al. Experimental study on effect of de-Si on de-P in hot metal pretreatment [J]. Steelmaking, 2000, 16(5): 43–46.

[9] Diao J, Liu X, Zhang T, et al. Mass transfer of phosphorus in high-phosphorus hot-metal refining [J]. International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials, 2015, 22(3): 249–253.

[10] Inoue R, Suito H. Mechanism of dephosphorization with  $\text{CaO-SiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$  slags containing mesoscopic scale  $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$  particles [J]. ISIJ International, 2006, 46(2): 188–194.

[11] 周进东, 毕学工, 杨福. 液渣成分和硅酸二钙颗粒含量对铁水预处理非均相脱磷剂脱磷能力的影响 [J]. 钢铁研究学报, 2014, 26 (2): 7–12.  
Zhou J D, Bi X G, Yang F. Effect of liquid slag composition and dicalcium silicate content on dephosphorization capacity of nonhomogeneous fluxes for hot metal pretreatment [J]. Journal of Iron and Steel Research, 2014, 26(2): 7–12.

[12] Kitamura S, Saito S, Utagawa K, et al. Mass transfer of  $\text{P}_2\text{O}_5$  between liquid slag and solid solution of  $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$  and  $3\text{CaO}\cdot\text{P}_2\text{O}_5$  [J]. ISIJ International, 2009, 49(12): 1838–1844.

- [13] 刘勇, 彭世恒, 夏云进, 等.  $\text{CaO-SiO}_2\text{-FeO-P}_2\text{O}_5$  渣系碱度对脱磷的影响 [J]. 安徽工业大学学报(自然科学版), 2019, 36(1): 7-12.
- Liu Y, Peng S H, Xia Y J, et al. Effect of basicity of  $\text{CaO-SiO}_2\text{-FeO-P}_2\text{O}_5$  slag on dephosphorization [J]. Journal of Anhui University of Technology (Natural Science), 2019, 36(1): 7-12.
- [14] 邹宗树. 中高磷铁水的冶炼 [M]. 北京: 科学出版社, 2012: 35.
- Zou Z S. Smelting of medium and high phosphorus hot metal [M]. Beijing: Science Press, 2012: 35.
- [15] 刁江. 中高磷铁水转炉双联脱磷的应用基础研究 [D]. 重庆: 重庆大学, 2010: 62-67.
- Diao J. Applied fundamental research on medium and high phosphorus hot metal refining by duplex process in converter [D]. Chongqing: Chongqing University, 2010: 62-67.
- [16] Yang X, Matsuura H, Tsukihashi F. Reaction behavior of  $\text{P}_2\text{O}_5$  at the interface between solid  $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$  and liquid  $\text{CaO-SiO}_2\text{-FeO}_x\text{-P}_2\text{O}_5$  slags saturated with solid  $5\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot\text{P}_2\text{O}_5$  at 1573 K [J]. ISIJ International, 2010, 50(5): 702-711.