

试验研究

# 转底炉冶炼珠铁硫、磷杂质元素控制研究

张毅,曾晖,梁栋,张炯  
(山钢股份莱芜分公司,山东 莱芜 271105)

**摘要:**对熔分时间、温度、碱度、添加剂及配碳量对转底炉冶炼珠铁工艺中S、P杂质元素的影响进行了试验分析,结果表明,随着熔分时间增加,进入珠铁的S逐渐降低,但始终保持较高水平,P略有升高,但对珠铁质量影响不大;在保证熔分的前提下,温度对S、P影响不大;随着碱度的增加,珠铁中S、P均显著降低;单一Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>添加剂对脱S、P作用有限,配合使用CaF<sub>2</sub>可实现较好的S、P脱除效果;配碳量对珠铁和渣以及S在渣—铁间的分配影响较小。最佳工艺参数:冶炼温度1400~1450℃,冶炼时间15~20min,碳氧比1.2,碱度1.2,并配加8%Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>作为脱杂剂,4%CaF<sub>2</sub>作为助熔剂。

**关键词:**转底炉;珠铁;硫;磷

中图分类号:TF551

文献标识码:A

文章编号:1004-4620(2016)06-0040-04

## 1 前言

炼铁原料的劣质化导致铁矿中S、P含量增加,特别是S含量会超过炼铁要求。由于含C球团渣铁分离过程中脱S、脱P的动力学条件较差,且省去了烧结这样可以预脱S的工序,理论上转底炉珠铁工艺对铁矿中S、P等杂质的要求要高于高炉炼铁工艺。但实际转底炉珠铁工艺处理的原料较为复杂,导致上述要求一般难以满足。因此,控制珠铁中S、P含量是转底炉直接还原冶炼珠铁工艺的重要环节。本研究探讨转底炉直接还原冶炼珠铁过程中熔分时间、温度、碱度、添加剂及配碳量等对S、P分配的影响,以期为实际生产提供数据支持。

## 2 冶炼参数对S、P分配的影响

### 2.1 熔分时间的影响

原料为铁精矿和无烟煤,渣相组成为CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>三元系最低共晶点的球团为样品,探讨熔分时间对熔分渣和珠铁间S、P分配规律的影响。

#### 2.1.1 渣、铁成分分析

珠铁中S、P含量随时间的变化如图1所示,可见,随着还原熔分时间的延长,珠铁中[S]含量逐渐降低,12~21min降低了13.6%,但始终维持在较高水平;[P]含量略有升高,但整体水平相对较低,对珠铁质量影响不大。渣中S、P含量随时间的变化如图2所示,可见,随着还原熔分时间的延长,渣中S、P含量均逐渐降低。

#### 2.1.2 S、P分配规律

S在渣、铁、气相中的分配比例随时间的变化如

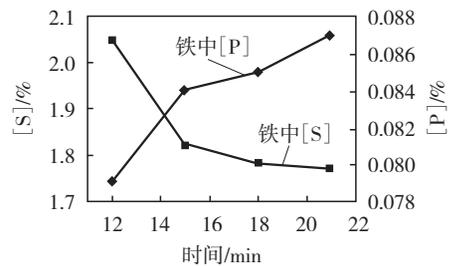


图1 铁中S、P含量随时间的变化

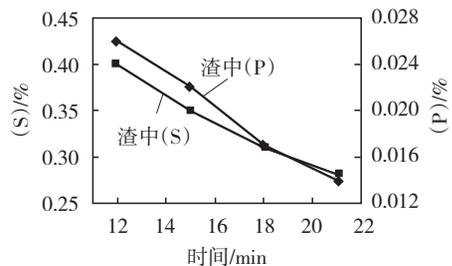


图2 渣中S、P含量随时间的变化

图3所示,从图中可以看出:70%左右的S进入了珠铁中,随着还原熔分时间的延长进入珠铁中S的比例逐渐降低,18min以后保持稳定;进入渣相中S的比例熔分开始时最高,随着还原熔分时间的延长持续降低,试验结束时尚未达到稳定状态;进入气相中的S的比例熔分开始时最低,随着还原熔分时间的延长逐渐增加,21min时略有降低。

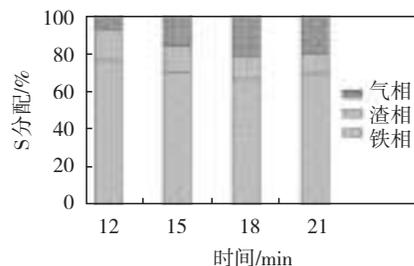


图3 S在渣、铁、气相中的分配比例随时间的变化

假设球团中的P全部进入渣相和铁相,则P在渣、铁相中的分配比例随时间的变化如图4所示,70%~85%的P进入了珠铁中,随着还原熔分时间的

收稿日期:2016-08-08

作者简介:张毅,男,1986年生,2008年毕业于东北大学冶金工程专业。现为山钢股份莱芜分公司技术中心工程师,从事铁前工艺技术研究工作。

延长进入珠铁中P的比例逐渐增加,试验结束时未到稳定态。

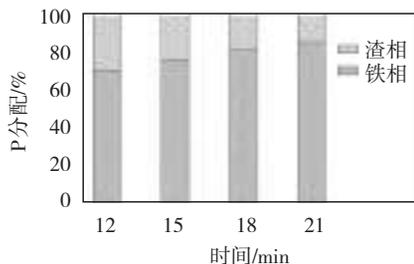


图4 P在渣、铁相中的分配比例随时间的变化

## 2.2 温度的影响

渣铁分离的温度在1400℃左右,已处于较高水平,可调范围不大,以渣相组成为CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>三元系最低共晶点的球团为样品,对1400、1450℃两个温度进行比较。温度对珠铁及渣中S、P含量的影响见表1。温度对S、P的影响不明显。

表1 温度对珠铁及渣中S、P含量的影响

时间/min	温度/℃	珠铁中/%		渣中/%	
		[S]	[P]	(S)	(P)
12	1400	2.05	0.079	0.40	0.026
	1450	1.94	0.075	0.39	0.021
15	1400	1.82	0.084	0.35	0.022
	1450	1.94	0.088	0.35	0.017

温度对S、P分配规律的影响如表2所示,随着温度的增加:S进入气相的比例增加,进入珠铁的比例下降,进入渣相的比例变化不大;P进入珠铁的比例增加,进入渣相的比例减小。

表2 温度对S、P分配的影响

时间/min	温度/℃	S/%			P/%	
		珠铁	渣相	气相	珠铁	渣相
12	1400	78.37	16.42	5.21	70.56	29.44
	1450	66.65	16.34	17.01	75.74	24.26
15	1400	72.07	13.95	14.07	75.99	24.01
	1450	69.15	13.94	16.91	81.32	18.68

## 2.3 碱度的影响

通过向铁精矿中配入石灰石来调节渣相碱度至0.6、0.8、1.0和1.2,以无烟煤为还原剂,C/O=1.2,1450℃焙烧15min时球团能够实现良好渣铁分离,研究S、P不同碱度在渣铁间的分配规律。

### 2.3.1 渣、铁成分分析

珠铁中S、P含量随碱度的变化如图5所示,随着碱度的增加,珠铁中S含量逐渐降低, $R=0.37$ 时,S含量为1.82%, $R=1.2$ 时,S含量为0.56%,并且在碱度达到1.2之前,珠铁中S含量随碱度缓慢降低,碱度从1.0增加至1.2时,S含量显著降低,但始终维持在较高水平;P含量也逐渐降低,最低达0.06%左右,整体处于相对较低水平,对珠铁质量影响不大。渣中S、P含量随碱度的变化如图6所示,随着碱度的

增加,渣中S含量均逐渐增加;渣中P含量略有增加,但不稳定。

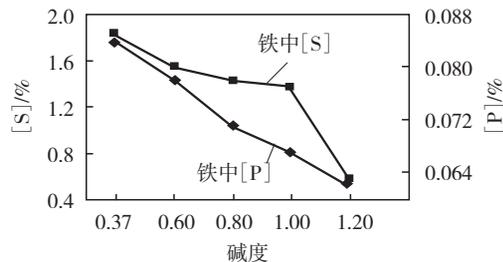


图5 铁中S、P含量随碱度的变化

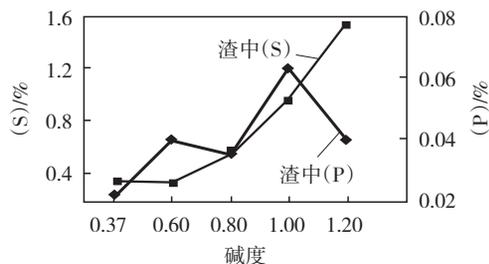


图6 渣中S、P含量随碱度的变化

### 2.3.2 S、P分配规律

S在渣、铁、气相中的分配比例随碱度的变化如图7所示,随着碱度的增加,进入珠铁中S的比例逐渐降低, $R=1.2$ 时达到21.22%;进入渣相中S的比例随着碱度的增加持续增加, $R=1.2$ 时达到63.21%;进入气相中S的比例无明显趋势,略有降低。

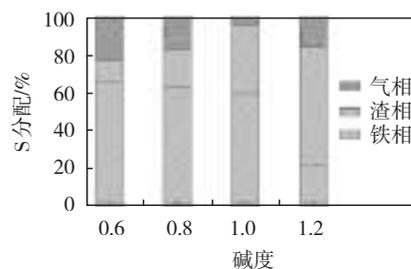


图7 S在渣、铁、气相中的分配比例随碱度的变化

P在渣、铁相中的分配比例随碱度的变化如图8所示,与自然碱度或碱度较低时相比,整体上进入珠铁中P的比例下降,进入渣中P的比例升高。随着碱度的增加,进入珠铁中P的比例逐渐降低。

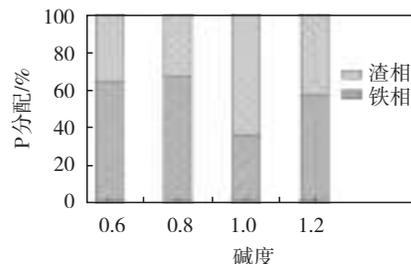
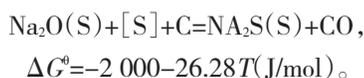


图8 P在渣、铁相中的分配比例随碱度的变化

## 2.4 添加剂的影响

Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>很早就被人们作为炉外脱S剂来使用,其分解产生的Na<sub>2</sub>O是脱S能力很强的氧化物,并具有同时脱P的能力,在铁水预处理过程中,其脱S能

力可达90%以上,脱S反应式如下:



本研究采用 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 作为铁矿含碳球团生产珠铁工艺的脱S剂,以无烟煤为还原剂,C/O取1.2,1450℃焙烧15min时,研究S、P在不同 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 配比的情况下在渣铁间的分配规律。

#### 2.4.1 渣、铁成分分析

珠铁中S、P含量随 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 配比的变化如图9所示,随着 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 配比的增加,珠铁中S含量逐渐降低,配加2% $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 时,S含量为1.91%;8% $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 时,S含量为1.23%。可见,珠铁中S含量随 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 配比的增加缓慢降低,而且降低幅度不大;同时,P含量也逐渐降低,从0.091%降至0.088%,脱P作用不大。说明在本试验条件下,若想通过配加 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 脱S、P,其添加量必须继续增加,这不仅会增加生产成本,还会由于 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 的分解挥发造成环境污染。

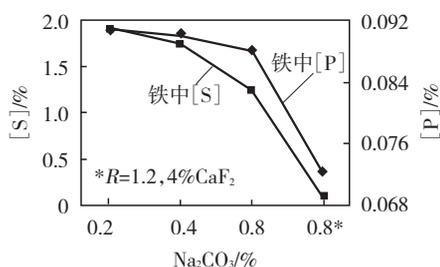


图9 铁中S、P含量随 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 的变化

当调节球团碱度为1.2,并配加8% $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 作脱杂剂、4% $\text{CaF}_2$ 作助熔剂时,珠铁中S、P含量显著降低,分别为0.085%和0.072%,此时,渣铁分离良好,珠铁质量较高,可以作优质炼钢原料。

渣中S、P含量随 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 配比的变化如图10所示,随着 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 配比的增加,渣中S、P含量均逐渐增加,4% $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 以前,变化较小,当增加至8% $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 时,S、P含量均有一定程度增加。当调节球团碱度为1.2,并配加8% $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 、4% $\text{CaF}_2$ 时,与单独配加8% $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 时相比,渣中S、P含量均明显增加。

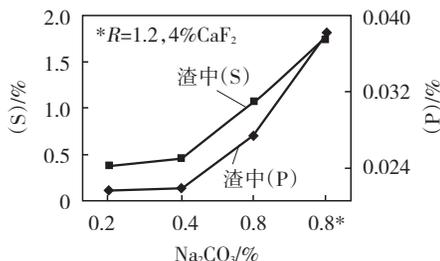


图10 渣中S、P含量随 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 的变化

#### 2.4.2 S、P分配规律

S在渣、铁、气相中的分配比例随 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 配比的变化如图11所示,随着 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 配比的增加,进入珠铁中S的比例逐渐降低,但降低幅度不大,8%

$\text{Na}_2\text{CO}_3$ 时,仍有51%左右的S进入了珠铁;当碱度为1.2并配加8% $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 、4% $\text{CaF}_2$ 时,进入珠铁中S的比例显著降低,仅有3.5%,说明 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 和石灰作复合脱S剂的脱S效果比单一脱S剂效果好,能达到深脱S的目的;进入气相的S比例无明显趋势,基本在10%。

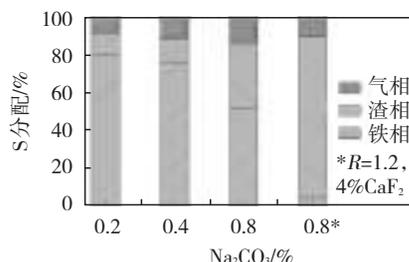


图11 S在渣、铁、气相中的分配比例随添加剂的变化

P在渣、铁相中的分配比例随 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 配比的变化见图12,随着 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 配比的增加(2%~8%),进入珠铁中P比例逐渐降低,但降低幅度不大,从82.68%降低到75.70%;当碱度为1.2并配加8% $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 、4% $\text{CaF}_2$ 时,进入珠铁中P的比例显著降低,为50.61%。与脱S相比, $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 的脱P能力相对较弱。

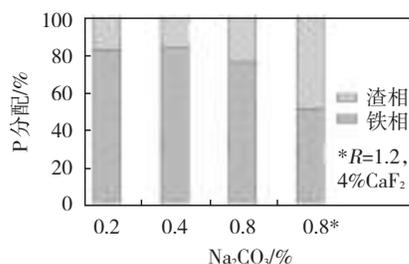


图12 P在渣、铁相中的分配比例随添加剂的变化

## 2.5 配碳量的影响

以无烟煤为还原剂,向铁精矿中配入不同量的煤来调节球团C/O,于1450℃焙烧15min,研究S、P在不同C/O的情况下在渣铁间的分配规律。实际上,为了实现直接还原铁能在较低温度下渗碳、熔分,C/O不能低于1.0,而为了降低能耗,球团中的配碳量也不能过高。因此,珠铁工艺中球团的配碳量可调节范围很窄。

#### 2.5.1 渣、铁成分分析

珠铁中S、P含量随配碳量的变化如图13所示,随着配碳量的增加,珠铁中S含量先增加后降低,P含量整体上呈逐渐增加的趋势。表明随着还原势的增加,对脱P不利,但当C/O超过1.2后有利于脱S。S含量始终维持在较高水平(1.8%~2.2%);P含量虽然逐渐增加,但是整体处于相对较低水平,满足特级生铁对[P]的要求。渣中S、P含量随配碳量的变化如图14所示,随着配碳量的增加,渣中S、P含量均先降低后略有增加。理论上,渣中P含量逐渐降低,S含量先降低后增加。实际检测的C/O=1.4时渣中P含量增加的原因可能是由于渣中残留有较

多的金属铁,而金属铁中的P含量要高于脉石,导致渣中P的平均含量增加。

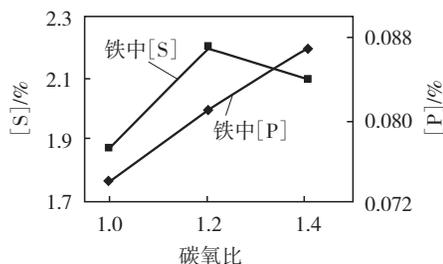


图13 铁中S、P含量随碳氧比的变化

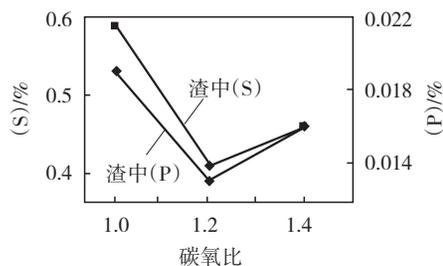


图14 渣中S、P含量随碳氧比的变化

### 2.5.2 S、P分配规律

S在渣、铁、气相中的分配比例随配碳量的变化如图15所示,随着配碳量的增加,进入珠铁中S的比例逐渐增加;进入渣相中S的比例呈减小的趋势,但是C/O从1.2增加到1.4,进入渣相中S的比例基本不变;进入气相中S的比例逐渐减少。

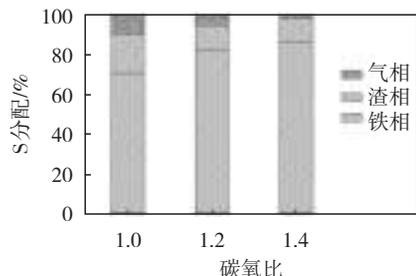


图15 S在渣、铁、气相中的分配比例随配碳量的变化

P在渣、铁相中的分配比例随配碳量的变化如图16所示,随着配碳量的增加,整体上进入珠铁中P的比例增加,进入渣中P的比例减小,当配碳量较高

时,差别不明显,80%以上的P进入了珠铁中。

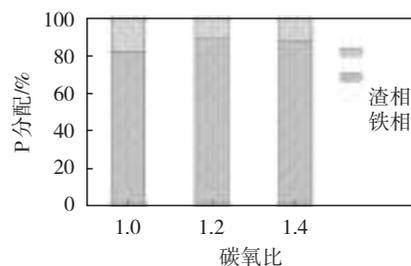


图16 P在渣、铁相中的分配比例随配碳量的变化

## 3 结论

3.1 延长熔分时间,珠铁中S含量逐渐降低,球团中70%左右的S进入了珠铁中,随着还原熔分时间的延长进入珠铁中S的比例逐渐降低;由于充分还原,更多的P进入珠铁,总体比例在70%~86%左右。在保证熔分的前提下,熔分温度对S、P行为影响不明显,珠铁工艺的温度已满足S、P充分还原的条件,为降低能耗,应选取较低的温度完成熔分。

3.2 随着碱度增加,珠铁中S含量逐渐降低,当碱度从1.0增加至1.2时,S含量显著降低至0.56%;P含量也逐渐降低至0.06%。

3.3 随 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 配比的增加,珠铁中S含量缓慢降低,同时,P含量也逐渐降低。与脱S相比, $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 的脱P能力相对较弱。当碱度为1.2,并配加8%  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 作脱杂剂、4%  $\text{CaF}_2$ 作助熔剂时,进入珠铁中S、P的比例显著降低。 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 和石灰作复合脱S剂的脱S效果比单一脱S剂效果好,能达到深脱S的目的。

3.4 随着配碳量的增加,珠铁中S含量先增加后降低,P含量呈逐渐增加的趋势。由于矿石中S含量较高,总体上配碳量对珠铁和渣以及S在渣—铁间的分配影响较小。

3.5 转底炉冶炼珠铁可控制冶炼温度1400~1450℃,冶炼时间15~20min,碳氧比1.2,碱度1.2,并配加8%  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 作脱杂剂,4%  $\text{CaF}_2$ 作助熔剂。

## Study on the Control of S and P Impurity Elements in the Smelting Process of Rotary Hearth Furnace

ZHANG Yi, ZENG Hui, LIANG Dong, ZHANG Jiong

(Laiwu Branch of Shandong Iron and Steel Co., Ltd., Laiwu 271105, China)

**Abstract:** The effects of melting time, temperature, basicity, additives and carbon content on the removal of the P and S impurity elements in the smelting process of the rotary hearth furnace were analyzed. The results showed that with the increasing of melting time, the S is decreased into the beads of iron gradually, but always maintained a higher level, the P is slightly increased, but it has little effect on the quality of the bead iron. Under the premise of ensuring the melting point, the temperature has little effect on P, S. With the increasing of alkalinity, the S and P in the bead iron is significantly reduced. The S and P removal function with the single  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  additive is limited. The use of  $\text{CaF}_2$  can achieve better S and P removal effect. The total amount of carbon content is less affected by the distribution of iron and slag and S contents in slag and iron. The best process parameters of smelting bead iron in rotary hearth furnace are as follows: melting temperature is 1400~1450℃, melting time is 15~20min, carbon-oxygen ratio is 1.2, the basicity is 1.2, and  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  as impurity removal additives is 8% and  $\text{CaF}_2$  as flux is 4%.

**Key words:** rotary hearth furnace; iron bead; S; P