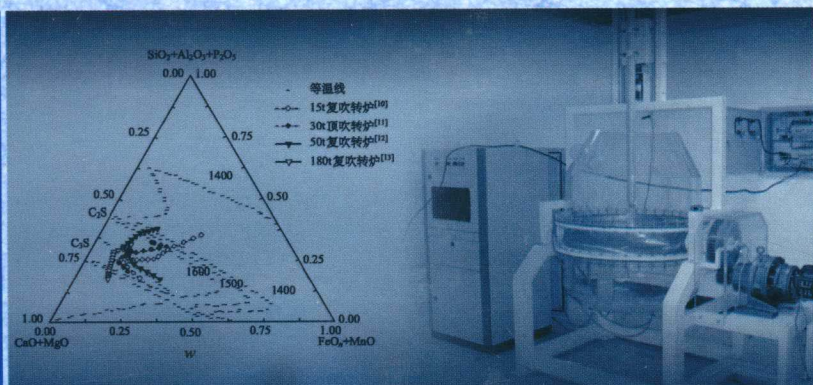


“十二五”国家重点图书出版规划项目
现代冶金与材料过程工程丛书

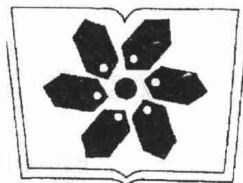
中高磷铁水的冶炼



邹宗树 罗志国◎编著



科学出版社

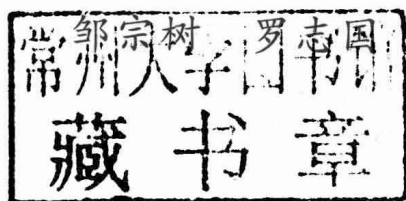


中国科学院科学出版基金资助出版

“十二五”国家重点图书出版规划项目

现代冶金与材料过程工程丛书

中高磷铁水的冶炼



编著

科学出版社

北京

内 容 简 介

本书论述中高磷铁水冶炼过程中脱磷的理论和实践,共6章。第1章介绍磷在钢铁中的存在形态及对钢铁性能的影响、铁水脱磷的途径以及高磷铁矿的资源利用。第2章介绍氧化脱磷反应的热力学及动力学。第3、4章集中对铁水包预处理脱磷以及转炉脱磷生产工艺进行详细的理论分析及研究。第5章介绍针对转炉开发的四种终点磷预测模型。第6章论述高磷铁水冶炼所产出的高磷钢渣的有效处理技术和资源化利用新技术。全书基于资源利用及可持续发展的理念,内容涵盖基础理论、生产方法、废弃物再利用等。书中大量内容为与企业合作课题,具有较强的实用价值。

本书可供炼钢专业技术人员、高等院校相关专业师生及钢铁冶金科研院所的工作人员使用。

图书在版编目(CIP)数据

中高磷铁水的冶炼/邹宗树,罗志国编著. —北京:科学出版社,2012

(现代冶金与材料过程工程丛书/赫冀成主编)

“十二五”国家重点图书出版规划项目

ISBN 978-7-03-034860-9

I. 中… II. ①罗…②邹… III. ①铁水-脱磷-熔炼 IV. F59

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2012)第 129305 号

责任编辑:张淑晓 韩 赞/责任校对:包志虹

责任印制:钱玉芬/封面设计:蓝正设计

科 学 出 版 社 出 版

北京东黄城根北街16号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

北京彩虹伟业印刷有限公司印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2012年6月第 一 版 开本:B5(720×1000)

2012年6月第一次印刷 印张:23 1/2

字数:445 000

定价:80.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换)

《现代冶金与材料过程工程丛书》编委会

顾问 陆钟武 王国栋

主编 赫冀成

副主编 (按姓氏笔画排序)

左良 何鸣鸿 姜茂发

执行副主编 张延安

编委 (按姓氏笔画排序)

王强	王磊	王恩刚	左良	史文芳
朱苗勇	朱旺喜	刘承军	刘春明	刘相华
刘常升	杨红英	吴迪	吴文远	何鸣鸿
邹宗树	张延安	张殿华	茹红强	姜茂发
姜周华	姚广春	高瑞平	崔建忠	赫冀成
蔡九菊	翟玉春	翟秀静		

《现代冶金与材料过程工程丛书》序

21 世纪世界冶金与材料工业主要面临两大任务：一是开发新一代钢铁材料、高性能有色金属材料及高效低成本的生产工艺技术，以满足新时期相关产业对金属材料性能的要求；二是要最大限度地降低冶金生产过程的资源和能源消耗，减少环境负荷，实现冶金工业的可持续发展。冶金与材料工业是我国发展最迅速的基础工业，钢铁和有色金属冶金工业承载着我国节能减排的重要任务。当前，世界冶金工业正向着高效、低耗、优质和生态化的方向发展。超级钢和超级铝等更高性能的金属材料产品不断涌现，传统的工艺技术不断被完善和更新，铁水炉外处理、连铸技术已经普及，直接还原、近终形连铸、电磁冶金、高温高压溶出、新型阴极结构电解槽等已经在工业生产上获得不同程度的应用。工业生态化的客观要求，特别是信息和控制理论与技术的发展及其与过程工业的不断融合，促使冶金与材料过程工程的理论、技术与装备迅速发展。

《现代冶金与材料过程工程丛书》是东北大学在国家“985 工程”科技创新平台的支持下，在冶金与材料领域科学前沿探索和工程技术研发成果的积累和结晶。丛书围绕冶金过程工程，以节能减排为导向，内容涉及钢铁冶金、有色金属冶金、材料加工、冶金工业生态和冶金材料等学科和领域，提出了计算冶金学、自蔓延冶金、特殊冶金、电磁冶金等新概念、新方法和新技术。丛书的大部分研究得到了科学技术部“973”、“863”项目，国家自然科学基金重点和面上项目的资助（仅国家自然科学基金项目就达近百项）。特别是在“985 工程”二期建设过程中，得到 1.3 亿元人民币的重点支持，科研经费逾 5 亿元人民币。获得省部级科技成果奖 70 多项，其中国家级奖励 9 项；取得国家发明专利 100 多项。这些科研成果成为丛书编辑和出版的学术思想之源和基本素材之库。

以研发新一代钢铁材料及高效低成本的生产工艺技术为中心任务，王国栋院士率领的创新团队在普碳超级钢、高等级汽车板材以及大型轧机控轧控冷技术等方面取得突破，成果令世人瞩目，为宝钢、首钢和攀钢的技术进步做出了积极的贡献。例如，在低碳铁素体/珠光体钢的超细晶强韧化与控制技术研究过程中，提出适度细晶化（ $3\sim 5\mu\text{m}$ ）与相变强化相结合的强化方式，开辟了新一代钢铁材料生产的新途径。首次在现有工业条件下用 200MPa 级普碳钢生产出 400MPa 级超级钢，在保证韧性前提下实现了屈服强度翻番。在研究奥氏体再结晶行为时，引入时间轴概念，明确提出低碳钢在变形后短时间内存在奥氏体未在结晶区的现象，为低碳钢的控制轧制提供了理论依据；建立了有关低碳钢应变诱导相变研究的系统而

严密的实验方法,解决了低碳钢高温变形后的组织固定问题。适当控制终轧温度和压下量分配,通过控制轧后冷却和卷取温度,利用普通低碳钢生产出铁素体晶粒为 $3\sim 5\mu\text{m}$ 、屈服强度大于 400MPa ,具有良好综合性能的超级钢,并成功地应用于汽车工业,该成果获得 2004 年国家科技进步奖一等奖。

宝钢高等级汽车板品种、生产及使用技术的研究形成了系列关键技术(如超低碳、氮和氧的冶炼控制等),取得专利 43 项(含发明专利 13 项)。自主开发了 183 个牌号的新产品,在国内首次实现高强度 IF 钢、各向同性钢、热镀锌双相钢和冷轧相变诱发塑性钢的生产。编制了我国汽车板标准体系框架和一批相关的技术标准,引领了我国汽车板的发展。通过对用户使用技术的研究,与下游汽车厂形成了紧密合作和快速响应的技术链。项目运行期间,替代了至少 50% 的进口材料,年均创利润近 15 亿元人民币,年创外汇 600 余万美元。该技术改善了我国冶金行业的产品结构并结束了国外汽车板对国内市场的垄断,获得 2005 年国家科技进步奖一等奖。

提高 C-Mn 钢综合性能的微观组织控制与制造技术的研究以普碳钢和碳锰钢为对象,基于晶粒适度细化和复合强化的技术思路,开发出综合性能优良的 $400\sim 500\text{MPa}$ 级节约型钢材。解决了过去采用低温轧制路线生产细晶粒钢时,生产节奏慢、事故率高、产品屈强比高以及厚规格产品组织不均匀等技术难题,获得 10 项发明专利授权,形成工艺、设备、产品一体化的成套技术。该成果在钢铁生产企业得到大规模推广应用,采用该技术生产的节约型钢材产量到 2005 年底超过 400 万 t,到 2006 年年底,国内采用该技术生产低成本高性能钢材累计产量超过 500 万 t。开发的产品用于制造卡车车轮、大梁、横臂及建筑和桥梁等结构件。由于节省了合金元素、降低了成本、减少了能源资源消耗,其社会效益巨大。该成果获 2007 年国家技术发明奖二等奖。

首钢 3500mm 中厚板轧机核心轧制技术和关键设备研制,以首钢 3500mm 中厚板轧机工程为对象,开发和集成了中厚板生产急需的高精度厚度控制技术、TMCP 技术、控制冷却技术、平面形状控制技术、板凸度和板形控制技术、组织性能预测与控制技术、人工智能应用技术、中厚板厂全厂自动化与计算机控制技术等一系列具有自主知识产权的关键技术,建立了以 3500mm 强力中厚板轧机和加速冷却设备为核心的整条国产化的中厚板生产线,实现了中厚板轧制技术和重大装备的集成和集成基础上的创新,从而实现了我国轧制技术各个品种之间的全面、协调、可持续发展以及我国中厚板轧机的全面现代化。该成果已经推广到国内 20 余家中厚板企业,为我国中厚板轧机的改造和现代化作出了贡献,创造了巨大的经济效益和社会效益。该成果获 2005 年国家科技进步奖二等奖。

在国产 1450mm 热连轧关键技术及设备的研究与应用过程中,独立自主开发的热连轧自动化系统集成技术,实现了热连轧各子系统多种控制器的无缝衔

接。特别是在层流冷却控制方面,利用有限元素流分析方法,研发出带钢宽度方向温度均匀的层冷装置。利用自主开发的冷却过程仿真软件包,确定了多种冷却工艺制度。在终轧和卷取温度控制的基础之上,增加了冷却路径控制方法,提高了控冷能力,生产出了 $\times 75$ 管线钢和具有世界先进水平的厚规格超细晶粒钢。经过多年的潜心研究和持续不断的工程实践,将攀钢国产第一代 1450mm 热连轧机组改造成具有当代国际先进水平的热连轧生产线,经济效益极其显著,提高了国内热连轧技术与装备研发水平和能力,是传统产业技术改造的成功典范。该成果获 2006 年国家科技进步奖二等奖。

以铁水为主原料生产不锈钢的新技术的研发也是值得一提的技术闪光点。该成果建立了 K-OBM-S 冶炼不锈钢的数学模型,提出了铁素体不锈钢脱碳、脱氮的机理和方法,开发了等轴晶控制技术。同时,开发了 K-OBM-S 转炉长寿命技术、高质量超纯铁素体不锈钢的生产技术、无氩冶炼工艺技术和连铸机快速转换技术等关键技术。实现了原料结构、生产效率、品种质量和生产成本的重大突破。主要技术经济指标国际领先,整体技术达到国际先进水平。K-OBM-S 平均冶炼周期为 53min,炉龄最高达到 703 次,铬钢比例达到 58.9%,不锈钢的生产成本降低 10%~15%。该生产线成功地解决了我国不锈钢快速发展的关键问题——不锈钢废钢和镍资源短缺,开发了以碳氮含量小于 120ppm 的 409L 为代表的一系列超纯铁素体不锈钢品种,产品进入我国车辆、家电、造币领域,并打入欧美市场。该成果获得 2006 年国家科技进步奖二等奖。

以生产高性能有色金属材料和研发高效低成本生产工艺技术为中心任务,先后研发了高合金化铝合金预拉伸板技术、大尺寸泡沫铝生产技术等,并取得显著进展。高合金化铝合金预拉伸板是我国大飞机等重大发展计划的关键材料,由于合金含量高,液固相线温度宽,铸锭尺寸大,铸造内应力高,所以极易开裂,这是制约该类合金发展的瓶颈,也是世界铝合金发展的前沿问题。与发达国家采用的技术方案不同,该高合金化铝合金预拉伸板技术利用低频电磁场的强贯穿能力,改变了结晶器内熔体的流场,显著地改变了温度场,使液穴深度明显变浅,铸造内应力大幅度降低,同时凝固组织显著细化,合金元素宏观偏析得到改善,铸锭抵抗裂纹的能力显著增强。为我国高合金化大尺寸铸锭的制备提供了高效、经济的新技术,已投入工业生产,为国防某工程提供了高质量的铸锭。该成果作为“铝资源高效利用与高性能铝材制备的理论与技术”的一部分获得了 2007 年的国家科技进步奖一等奖。大尺寸泡沫铝板材制备工艺技术是以共晶铝硅合金(含硅 12.5%)为原料制造大尺寸泡沫铝材料,以 A356 铝合金(含硅 7%)为原料制造泡沫铝材料,以工业纯铝为原料制造高韧性泡沫铝材料的工艺和技术。研究了泡沫铝材料制造过程中泡沫体的凝固机制以及生产气孔均匀、孔壁完整光滑、无裂纹泡沫铝产品的工艺条件;研究了控制泡沫铝材料密度和孔径的方法;研究了无泡层形成原因和抑制措

施;研究了泡沫铝大块体中裂纹与大空腔产生原因和控制方法;研究了泡沫铝材料的性能及其影响因素等。泡沫铝材料在国防军工、轨道车辆、航空航天和城市基础设施建设方面具有十分重要的作用,预计国内市场年需求量在 20 万 t 以上,产值 100 亿元人民币,该成果获 2008 年辽宁省技术发明奖一等奖。

围绕最大限度地降低冶金生产过程中资源和能源的消耗,减少环境负荷,实现冶金工业的可持续发展的任务,先后研发了新型阴极结构电解槽技术、惰性阳极和低温铝电解技术和大规模低沉本消纳赤泥技术。例如,冯乃祥教授的新型阴极结构电解槽的技术发明于 2008 年 9 月在重庆天泰铝业公司试验成功,并通过中国有色工业协会鉴定,节能效果显著,达到国际领先水平,被业内誉为“革命性的技术进步”。该技术已广泛应用于国内 80% 以上的电解铝厂,并获得“国家自然科学基金重点项目”和“国家高技术研究发展计划(‘863’计划)重点项目”支持,该技术作为国家发展和改革委员会“高技术产业化重大专项示范工程”已在华东铝业实施 3 年,实现了系列化生产,槽平均电压为 3.72V,直流电耗 $12082\text{kW}\cdot\text{h}/\text{t Al}$,吨铝平均节电 $1123\text{kW}\cdot\text{h}$ 。目前,新型阴极结构电解槽的国际推广工作正在进行中。初步估计,在 4~5 年内,全国所有电解铝厂都能将现有电解槽改为新型电解槽,届时全国电解铝厂一年的节电量将超过我国大型水电站——葛洲坝一年的发电量。

在工业生态学研究方面,陆钟武院士是我国最早开始研究的著名学者之一,因其在工业生态学领域的突出贡献获得国家光华工程大奖。他的著作《穿越“环境高山”——工业生态学研究》和《工业生态学概论》,集中反映了这些年来陆钟武院士及其科研团队在工业生态学方面的研究成果。在煤与废塑料共焦化、工业物质循环理论等方面取得长足发展;在废塑料焦化处理、新型球团竖炉与煤高温气化、高温贫氧燃烧一体化系统等方面获多项国家发明专利。

依据热力学第一、第二定律,提出钢铁企业燃料(气)系统结构优化,以及“按质用气、热值对口、梯级利用”的科学用能策略,最大限度地提高了煤气资源的能源效率、环境效率及其对企业节能减排的贡献率;确定了宝钢焦炉、高炉、转炉三种煤气资源的最佳回收利用方式和优先使用顺序,对煤气、氧气、蒸气、水等能源介质实施无人化操作、集中管控和经济运行;研究并计算了转炉煤气回收的极限值,转炉煤气的热值、回收量和转炉工序能耗均达到国际先进水平;在国内首先利用低热值纯高炉煤气进行燃气-蒸气联合循环发电。高炉煤气、焦炉煤气实现近“零”排放,为宝钢创建国家环境友好企业做出重要贡献。作为主要参与单位开发的钢铁企业副产煤气利用与减排综合技术获得了 2008 年国家科技进步奖二等奖。

另外,围绕冶金材料和新技术的研发及节能减排两大中心任务,在电渣冶金、电磁冶金、自蔓延冶金、新型炉外原位脱硫等方面都取得了不同程度的突破和进展。基于钙化-碳化大规模消纳拜耳赤泥的技术,有望攻克拜耳赤泥这一世界性难题;钢焖渣水除疤循环及吸收二氧化碳技术及装备,使用钢渣循环水吸收多余二

氧化碳,大大降低了钢铁工业二氧化碳的排放量。这些研究工作所取得的新方法、新工艺和新技术都会不同程度地体现在丛书中。

总体来讲,《现代冶金与材料过程工程丛书》集中展现了东北大学冶金与材料学科群体多年的学术研究成果,反映了冶金与材料工程最新的研究成果和学术思想。尤其是在“985 工程”二期建设过程中,东北大学材料与冶金学院承担了国家 I 类“现代冶金与材料过程工程科技创新平台”的建设任务,平台依托冶金工程和材料科学与工程两个国家一级重点学科、连轧过程与控制国家重点实验室、材料电磁过程教育部重点实验室、材料微结构控制教育部重点实验室、多金属共生矿生态化利用教育部重点实验室、材料先进制备技术教育部工程研究中心、特殊钢工艺与设备教育部工程研究中心、有色金属冶金过程教育部工程研究中心、国家环境与生态工业重点实验室等国家和省部级基地,通过学科方向凝练汇聚了学科与基地的优秀人才,同时也为丛书的编撰提供了人力资源。丛书聘请中国工程院陆钟武院士和王国栋院士担任编委会学术顾问,国内知名学者担任编委,汇聚了优秀的作者队伍,其中有中国工程院院士、国务院学科评议组成员、国家杰出青年科学基金获得者、学科学术带头人等。在此,衷心感谢丛书的编委会成员、各位作者以及所有关心、支持和帮助编辑出版的同志们。

希望丛书的出版能起到积极的交流作用,能为广大冶金和材料科技工作者提供帮助。欢迎读者对本丛书提出宝贵的意见和建议。

赫冀成 张延安

2011 年 5 月

前 言

我国是世界第一产钢大国,也是世界第一大铁矿石进口大国。在国际铁矿石价格较低时,进口比开采国内的贫质铁矿更经济。随着国际铁矿石价格不断攀升,我国钢铁企业已由过去的资本制约转为资源制约。因此,开发国内资源是必然选择。截至 1990 年年底,全国已探明铁矿总储量为 531.4 亿 t,保有储量为 501.2 亿 t,其中高磷铁矿石占 14.86 %,达 74.5 亿 t。合理地利用这部分高磷铁矿资源对我国钢铁工业的发展非常重要。在高炉生产条件下,炼铁操作对金属中的磷含量不能做任何控制,磷酸盐中的磷几乎全部被还原并进入金属。生铁磷含量完全取决于所用原料的磷含量。目前,铁矿石脱磷技术虽已取得一些进展,但大规模的工业化试验并没有真正排除技术上的障碍。

随着高磷铁矿的开发利用,一方面生铁中的磷含量有升高的趋势;另一方面对钢材质量的要求越来越苛刻。因此,脱磷一直是备受关注的重要研究课题。到目前为止,已形成基本成熟且有工业应用的鱼雷罐喷粉铁水脱磷和铁水包喷粉脱磷预处理技术。进入 20 世纪 90 年代后,转炉高效脱磷吹炼技术和以铁水预脱磷为特征的转炉铁水预处理技术也得到了很大程度的发展,形成了比较成熟的针对普通铁水的转炉高效脱磷吹炼技术和转炉双联法(SRP)生产低磷钢技术。

鱼雷罐喷粉铁水脱磷预处理是利用鱼雷罐转运铁水。由于鱼雷罐本身只是一个铁水转运容器而非冶金反应器,内部净空少且熔池浅,泡沫渣容纳能力很小,单枪吹气搅拌下的均混时间很长,不太适于作为喷粉处理的反应器,因此处理效果并不理想。铁水包的熔池深度远大于鱼雷罐,对喷粉处理来说是有利的,但与鱼雷罐类似,作为铁水倒罐用的容器而非冶金反应器,同样存在净空少、容纳泡沫渣能力低的问题,其固有的缺陷不仅导致了难以实现高的脱磷率,而且使处理时间较长。不过,在对脱磷预处理要求(脱磷率和时间)不高的钢铁生产流程中采用这一技术是合适的。

转炉由于其良好的热力学和动力学条件,可以说是脱磷的最佳反应器。转炉内不仅具有脱磷所需的高炉渣碱度和高氧位的热力学条件,而且顶底复吹的强烈搅拌和钢渣的强烈乳化同时为脱磷提供了很好的动力学条件。唯一显得不足的是炉内的高温与脱磷的热力学要求不甚吻合。近年的研究和生产实践也证明,对于普通铁水,在没有铁水脱磷预处理的情况下,通过强化转炉炉内脱磷,也可以在中间不倒渣的情况下生产出低磷钢水,满足低磷钢生产的需要。但对于中高磷铁水,尤其是使用中高磷铁水生产低磷甚至超低磷钢时,仅依靠强化炉内脱磷而不采取

其他措施,将难以实现。

从理论原理和技术层面上看,转炉双联法无疑是使用中高磷铁水生产低磷钢甚至超低磷钢的最佳选择:一是可以充分利用转炉作为最佳脱磷反应器的全部优势(低温半钢出钢消除高温不利因素),二是可以通过出钢的方式转移半钢最大限度地减少脱磷渣进入脱碳炉。SRP 双联法也有两种技术趋势:一种是将脱磷任务合理地分配到脱磷炉和脱碳炉,以期达到两炉节奏上的匹配;另一种是将全部的脱磷任务在脱磷炉中完成,将钢水磷脱至目标终点水平甚至以下,脱碳炉只承担脱碳和升温任务。从目前来看,后者应用得更多一些,尤其是冶炼(超)低磷钢种时更是如此。

针对以上分析,本书集中对铁水预处理脱磷以及转炉脱磷生产工艺进行了详细的理论分析及研究。最后,针对转炉开发了四种终点磷预测模型。

随着钢产量的提高,作为炼钢工艺流程的衍生物钢渣,其年产量不断递增。积极开发和应用先进、有效的处理技术和资源化利用新技术,提高其利用率和附加值,是钢铁企业发展循环经济、实现可持续发展的重要课题之一。本书对国内外转炉渣的处理及利用现状进行描述。高磷铁水冶炼所产出的高磷钢渣可以用来生产钢渣磷肥,提高其附加值。

随着高磷铁矿石的开发利用,相信中高磷铁水的冶炼会越来越得到人们的重视。另外,本书虽然书名是“中高磷铁水的冶炼”,但是所述方法也适用于所有含磷铁水的冶炼。

衷心感谢课题组张利兵、邹友生、胡春霞、欧俭平、侯勤福、吴伟、马嵩、万雪峰、赵成林、王学斌、黄伟青、王淑阁、林东、张贵玉等为本书所提供的大力支持。特别感谢博士生孙俊杰为本书稿的整理付出的辛勤劳动。

由于作者水平有限,书中疏漏与不妥之处在所难免,敬请读者批评指正。

作 者

2012 年于东北大学

目 录

《现代冶金与材料过程工程丛书》序

前言

第 1 章 总论	1
1.1 自然界中的磷及游离态磷的制备	1
1.2 磷的各种变体及其性质	3
1.3 磷在钢铁中的存在形态及其对钢铁性能的影响	6
1.4 高磷铁矿的资源利用	10
1.4.1 高磷铁矿降磷技术现状	11
1.4.2 目前高磷铁矿降磷方法存在的问题	16
1.5 铁水脱磷的途径	17
1.5.1 铁水预处理脱磷工艺	17
1.5.2 中高磷铁水脱磷工艺的选择	21
参考文献	22
第 2 章 氧化脱磷反应的热力学及动力学	25
2.1 氧化脱磷反应的平衡研究及热力学	25
2.2 氧化脱磷反应的机理和动力学	31
2.2.1 反应过程环节	34
2.2.2 限制环节分析	35
参考文献	36
第 3 章 铁水预处理脱磷	38
3.1 铁水预脱磷工艺	38
3.1.1 铁水炉外预脱磷	39
3.1.2 转炉内脱磷	42
3.2 脱磷方式的选择	47
3.2.1 喷粉法	47
3.2.2 KR 搅拌法	49
3.3 脱磷粉剂选择	50
3.3.1 氧化剂的选择	50
3.3.2 固定剂的选择	50
3.3.3 助熔剂的选择	51

3.3.4 预熔的 $\text{CaO-Fe}_2\text{O}_3$ 合成渣	52
3.4 喷粉过程物理模拟及工艺参数优化	54
3.4.1 喷吹过程的三个重要参数	54
3.4.2 水模实验研究	59
3.4.3 喷吹参数的优化	78
3.5 鱼雷罐喷粉铁水预处理脱磷动力学模型	82
3.5.1 脱磷数学模型	83
3.5.2 脱硅数学模型	87
3.5.3 脱碳反应速率模型	88
3.5.4 顶渣量的计算	89
3.5.5 模型计算方法	89
3.5.6 反应模型的计算结果	89
3.6 鱼雷罐喷粉铁水预处理温降模型	93
3.6.1 理论分析	93
3.6.2 模型的建立	100
3.6.3 计算结果	103
3.6.4 结论	108
参考文献	108
第4章 中高磷铁水转炉生产过程中的脱磷	112
4.1 中高磷铁水的转炉冶炼工艺	112
4.1.1 转炉去磷基本原理	113
4.1.2 炉内各期脱磷工艺	114
4.1.3 吹炼各期去磷效果	118
4.2 复吹转炉物理模拟	118
4.2.1 实验设备	118
4.2.2 实验基本参数的确定	119
4.3 复吹转炉冶炼中高磷铁水成渣路线	127
4.3.1 转炉成渣路线概述	127
4.3.2 复吹转炉成渣路线分析	129
4.3.3 复吹转炉最佳成渣路线的探讨	133
4.3.4 复吹转炉最佳成渣路线的研究	134
4.3.5 结论	135
4.4 复吹转炉冶炼中高磷铁水造渣制度	135
4.4.1 前人的研究成果	135
4.4.2 冶炼设备及生产工艺	138
4.4.3 冶炼终点炉渣及钢水成分分析	139

4.4.4 改善冶炼过程操作的措施	142
4.5 工业试验	144
4.5.1 工业试验方案的制定	144
4.5.2 确定最佳吹炼工艺参数的工业试验	144
4.5.3 确定复吹转炉最佳造渣制度的工业试验	156
4.5.4 结论	164
4.6 回磷现象	165
4.6.1 钢铁生产中的回磷现象	165
4.6.2 钢包顶渣改性对回磷控制的影响	167
4.6.3 钢液氧势对钢液脱磷及回磷转变的影响	169
4.6.4 熔剂组成对脱磷、回磷的影响	170
4.6.5 添加氧化铁皮	171
参考文献	176
第5章 转炉终点磷预测模型	178
5.1 复吹转炉炼钢过程静态模型	181
5.1.1 静态模型	181
5.1.2 复吹转炉炼钢过程静态模型的计算	184
5.1.3 模型的实现	188
5.2 复吹转炉炼钢过程机理模型	188
5.2.1 钢液中各元素氧化反应速率方程	189
5.2.2 石灰的熔解速度方程	204
5.2.3 冶炼过程温度变化	206
5.2.4 炉气成分与温度的计算	208
5.2.5 一些重要的模型参数的计算	211
5.2.6 机理模型求解步骤	222
5.2.7 计算结果与讨论	222
5.3 基于炉气分析的动态控制	227
5.3.1 转炉炉气分析技术的概况	227
5.3.2 转炉炉气分析检测技术的设备组成及工作原理	230
5.3.3 数学模型的建立	237
5.3.4 炉气分析模型中相关数据的处理	253
5.3.5 各模型的计算流程图	262
5.3.6 炉气成分变化规律及分析	263
5.3.7 转炉炉气中主要气体成分的变化规律	264
5.3.8 炉气中 CO 和 CO ₂ 含量的变化规律	265

5.3.9	炉气中 O_2 的变化规律	270
5.3.10	炉气中 H_2 的变化规律	271
5.3.11	炉气中 N_2 和 Ar 的变化规律	272
5.3.12	检测的熔池及炉渣的相关数据	272
5.3.13	熔池中碳含量及脱碳速率的计算结果及讨论	274
5.3.14	熔池中氧含量的计算结果及讨论	278
5.3.15	温度的计算结果及讨论	279
5.3.16	熔池中锰、硅、磷含量的计算结果及讨论	280
5.3.17	小结	289
5.4	基于副枪的动态控制	290
5.4.1	检测技术的发展	290
5.4.2	各种布置方式的副枪系统比较	292
5.4.3	副枪动态模型的主要任务	295
5.4.4	副枪动态模型的主要计算公式	296
5.4.5	副枪动态模型自学习计算算法	298
5.4.6	复吹过程模型系数的调整	301
5.4.7	模型系数的经验调整	302
5.4.8	目标出钢量的预测	302
5.4.9	终点磷含量预测	303
5.5	模糊神经网络模型预报转炉终点磷含量	304
5.5.1	模糊神经网络技术的出现	304
5.5.2	模糊神经网络	304
5.5.3	预测模型的建立	308
5.5.4	模型的结构	308
5.5.5	模型参数的选择	310
5.5.6	模型算法的选择	312
5.5.7	模型参数的学习	318
5.5.8	转炉终点磷含量的预测结果及分析	318
	参考文献	322
第6章	高磷转炉渣的综合利用	327
6.1	国内外钢渣的处理工艺及利用现状	327
6.1.1	湿法工艺	327
6.1.2	干法工艺	329
6.1.3	钢渣水淬工艺	331
6.1.4	国外几种主要的钢渣处理工艺及装置	333

6.1.5 钢渣湿法、干法处理技术的比较	335
6.2 钢渣的理化性能	336
6.2.1 钢渣的物理化学性质	336
6.2.2 转炉渣化学性能的理论计算	339
6.2.3 转炉渣物理性能的理论计算	341
6.3 转炉钢渣的利用途径	342
6.3.1 钢渣的国外利用现状	342
6.3.2 钢渣的国内利用现状	343
6.4 钢渣磷肥的生产	350
6.4.1 何谓钢渣磷肥	350
6.4.2 钢渣磷肥的生产工艺	351
6.4.3 钢渣磷肥的应用现状	351
参考文献	352

第 1 章 总 论

1.1 自然界中的磷及游离态磷的制备

磷是化学性质很活泼的元素,特别是其很容易同氧化合,所以自然界中不存在游离态的磷。地壳中有磷灰石与纤核磷灰石的巨大矿层^[1]。前者的主要矿物组成是 $\text{Ca}_5\text{X}(\text{PO}_4)_3$, 其中 X 在大多数情况下代表 F, 少数情况下代表 Cl 或 OH 等; 后者的主要矿物组成则是 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 。其他含磷矿物见表 1.1。

表 1.1 自然界存在的其他含磷矿物

矿物名称	主要成分 化学式	晶型	密度 /(g/cm ³)	颜色
磷氯铅矿	$\text{Pb}_5[\text{Cl}(\text{PO}_4)_3]$	复六方锥	6.7~7.0	绿、蜡黄、褐、蜜黄或橙红
磷铁矿	$\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	单斜	2.76	淡红
红磷铁矿	$\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	斜方	2.87	红
磷铝矿	$\text{AlPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	斜方	2.52	苹果绿至无色
独居石	$\text{Ce}(\text{PO}_4)$	单斜	4.8~3.5	淡黄至深棕

磷对生命有特殊意义。它在植物内部主要存在于种子蛋白质中;在动物内部则存在于乳汁、血液、脑和神经组织的蛋白质中,并大量存在于骨骼与牙齿中。骨灰的主要成分就是 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 。据统计, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 在人体中的总量占人体重的 3%*, 其中含磷 0.6%, 相当于中磷铁水的含磷量。动物的粪便中除含有氮化合物外, 还含有相当数量的磷化合物。每吨牛羊粪便中约含有磷酸盐 3kg; 人每天约排出 4g。游离态的磷就是首先由炼丹术士从人尿中提炼出来的。鸟类排出更多的磷酸盐, 雨水将其中的氮化合物冲走, 大部分磷化合物留下来, 日久天长就形成了磷的矿藏。据考证, 个别纤核磷灰石矿就是由动物尸体的腐烂残骸, 经雨水冲去氮化合物而形成的。据说被称为“磷酸盐王国”的摩洛哥, 原来是一片汪洋, 由于地壳变动而形成了这个王国, 它的磷酸盐矿就是由海洋生物的残骸变成的。

磷是在 1669 年首先由汉堡的炼丹家勃蓝特发现的^[2]。这位炼丹家为了寻求

* 如未作说明, 本书中的百分含量均为质量分数。