

鋼渣作磷肥，不仅可以增加农作物产量，而且可使鋼的成本降低。这是煉鋼，特别是轉爐煉鋼綜合利用資源和工业支援农业的一个重要方面，本书蒐集了国内外有关利用鋼渣生产磷肥及其使用的部分資料，簡略地介紹了国内外在这方面的試驗、研究和生产情况。本书可供煉鋼及从事有关这一工作的工程技术人员参考。



鋼渣磷肥生产

許志宏 李树林等編譯

*

中国工业出版社出版 (北京修練閣路四10号)

(北京市書刊出版事業許可証出字第110号)

中国工业出版社第三印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行·各地新华书店經售

*

开本 $850 \times 1168^{1/32}$ · 印张 $4^{15/16}$ · 字数 121,000

1962年1月北京第一版·1962年1月北京第一次印刷

印数 0001—1,710 · 定价 (10—7) 0.78 元

統一書号: 15165 · 1153 (冶金—220)

钢渣磷肥生产

许志宏 李树林等编译

中国工业出版社

目 录

一、鋼渣磷肥生产.....	3
二、鋼渣磷肥的肥效.....	51
三、渦鼓型側吹碱性轉炉炉渣磷肥試驗.....	56
四、側吹碱性轉炉試炼鋼渣磷肥的情况介紹.....	70
五、底吹碱性轉炉熔渣.....	81
六、底吹碱性轉炉（托馬斯）.....	91
七、托馬斯磷肥的制造及用途	113
八、側吹轉炉富氧再炼高磷生鉄的实驗	150

一、鋼渣磷肥生产

中国科学院化工冶金研究所第二室

§1 引言

鋼渣磷肥是用高磷生鉄炼鋼的一种很有經濟意义的副产物，它不仅能为农业提供大量的化学肥料，而且能降低鋼的成本。这个问题的发现，首先是在欧洲，因为在那里有大量的 高磷鉄矿石，用含磷矿石炼鉄时，磷几乎全部都还原到生鉄中去了，为要将含磷生鉄炼成鋼，在欧洲大大发展了底吹碱性轉炉炼鋼法（托馬斯炼鋼法）。其后不久，又发现托馬斯炉渣是很好的农业肥料。几十年来，在欧洲及日本，托馬斯炉渣磷肥一直都是重要的磷肥来源之一。下表說明其应用的广泛性。

表 1 世界各国碱性炉渣生产〔1〕（单位：吨）

国 家	1935	1936	1937	1938
比利时	569,000	605,000	825,000	857,000
爱尔兰	125,000	145,000	162,562	162,000
法国	—	1,250	1,481	1,682
意大利	940,000	1,035,000	1,218,000	860,000
德国	2,025,000	2,277,000	2,312,000	2,550,000
波兰	1,731	1,113	840	—
苏联	396,000	431,076	532,458	319,600
美国	1,000	—	5,000	8,100
日本	15,000	15,713	15,442	—
英国	41,000	—	—	—
其他国家	276,000	302,000	410,000	471,000
总计*	25,000	35,600	35,600	—
总 計*	4,414,731	4,848,752	5,517,383	5,264,900

* 不完全統計。— 无数据。

在欧洲一直到目前，此种方法仍然維持其地位。此外，在日本亦有这方面的生产，至1956年产量达63,665吨〔2〕。

磷在鋼中是一种很有害的杂质，当鋼中含磷量超过一定限度

4

时，鋼的物理性能，特别是冷加工性能会显著地变坏。这就是通常所說的冷脆現象。因此，当生鉄中含磷量超过鋼中能允許的限度时，必需在炼鋼时，采取措施将磷从生鉄中排出。将磷排到那里去呢？高碱度高氧化性炉渣可将絕大部分磷从金属中提取到炉渣中去，随着生鉄中磷含量的升高，炉渣中磷含量也升高，当炉渣中磷含量达到一定的浓度时，这种炉渣便不再是什么废物了，而成为重要的农业肥料了。

在炼鋼的同时，注意到鋼渣磷肥的生产，是合理利用我国资源的重要措施。在我国的西南、湖北、安徽、新疆等地均有大量的高磷鉄矿石。每年产一千万吨生鉄即可同时副产一百五十万吨优质磷肥。这样，我們完全可以期望在迅速发展鋼鉄工业的同时，有力地支援农业的高速度发展。特别是我国大中小型鋼鉄企业遍布全国，在根本解决了中磷及高磷生鉄吹炼技术后，可以大大有助于各个地方磷肥問題的解决，减少运输的費用。

国外主要是用底吹碱性方法来吹炼高磷生鉄，这种方法在技术上較为成熟，过去重要的缺点是鋼中含氮較多，不能压制薄板或冷拉，近年来在鋼质量上有了很大改进（含氮量由0.02~0.025%降至0.008—0.012%）；在苏、美等国亦用平炉冶炼中等含磷生鉄（1%左右），傾动式炉子有突出优点，在固定式炉子中炉渣质量与生产率間有很大矛盾，从經濟上来看，不如托馬斯方法；我国及国外一些单位都研究了側吹碱性方法，并获得了成功，側吹碱性渦鼓形轉炉已在我国不少地方采用，这一方法的发展前景是很大的；利用頂吹純氧碱性轉炉吹炼高磷生鉄的方法国内外都在进行研究，近三、四年来許多研究結果，已經打破了关于此法不能吹炼含磷超过0.2%的陈規，从技术进步角度来看，此种方法是极有前途的，因为它有許多突出优点，如：鋼质量好，炉渣质量好，生鉄消耗低等。其他尚有一些吹炼高磷生鉄方法，如卡度法，迴轉炉法，石灰粉末噴吹法，頂吹底吹綜合法等，其中不少方法也都是极有希望的。

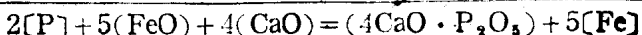
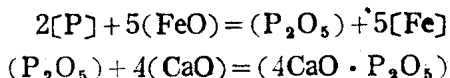
§2 去磷的簡單原理

冶炼高磷生铁的最終目的，首先是要得到合乎規格的鋼，同时得到合乎农业需要的磷肥。在不影响炼鋼前提下，将渣中 P_2O_5 高度富化。为了达到这些目的必需了解两方面問題，即：去磷的可能性、条件及最大限度；去磷的机理及反应速度。

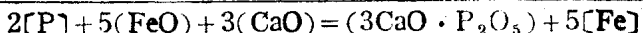
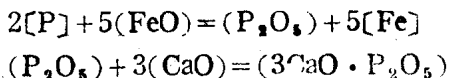
首先我們来考慮一下第一方面的問題 迄今关于磷在鋼渣相中分配的数据，大体都是当鉄中很少杂质（如 $[C]$ 、 $[Si]$ 等）的情况下进行的。这些数据大体上与碳焰降落时的情况相近（当然在实际情况下是不会达到平衡的），而在冶炼过程中，由于其他杂质的大量存在，这种数据就只能有相对的参考作用。

磷在鋼中可能是呈 Fe_3P 状态存在（也有人认为是呈 Fe_2P 状态），要将磷从金属中除去，只有当磷氧化生成不溶于鋼的、极其稳定的磷酸盐时才有可能。在炼鋼生产上常用的是加入石灰造渣，将 P_2O_5 轉化为磷酸鈣。

这个反应通常写成下列形式〔3〕： $()$ 表示渣相， $[]$ 表示鋼相



也有人〔4〕将上式写成：



更有人〔5〕写成：



我們暫采用分子的写法，由式得到：

$$K_p = \frac{[P]^2(FeO)^5 \cdot (CaO)^n}{(P_2O_5)}, \quad n \text{ 可能为 } 3, \text{ 亦可能为 } 4。$$

这两个成分含量，从下面两个图中可以定量地了解到其影响。

关于 (MnO) 及 (MgO) 的影响，至今仍有争论，并且研究的也不如前述成分充分。大致上可以这样认为，即：当 (CaO) 固定，

(FeO) 足够高时，(MnO) 增加会导致去磷的改善；相反，当 (CaO) 与 (MnO) 之和固定时，(MnO) 增

加会导致对去磷的变坏。关于 (MgO) 的作用，大部分人认为差不多可以看做为惰性的稀释剂，也有少数人认为当其含量不高时，作用与 (CaO) 相近。

CaF₂ 是极其良好的稀释剂，这是公认的，但是对去磷平衡有否影响，则意见不一。有人认为只是稀释作用，但从 $[(PO_4)_3F]^{-10}$ 复合离子的稳定性及第一图的实验结果看来，似乎从平衡观点看来，CaF₂ 对去磷亦属有利。

尤为重要的是在鲍

和石灰的铁质炉渣中 (P₂O₅) 及钢中 [P] 的关系 (见第 7 图)。由图可以看到在底吹时，由于是单渣操作，所以渣中可以允许的

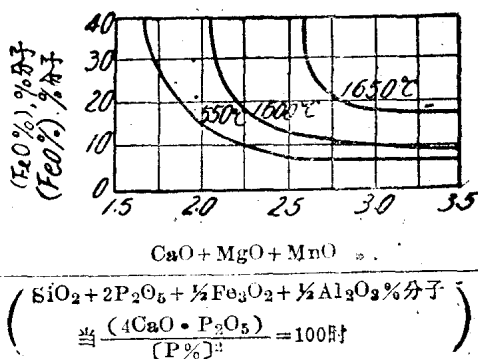


图 3 温度、碱度及 (FeO) 对去磷指数影响 [3]

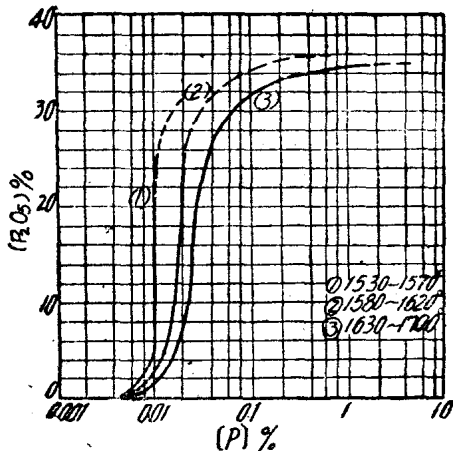


图 4 温度对 (P₂O₅) ~ [P] 分配曲线的影响 [7]

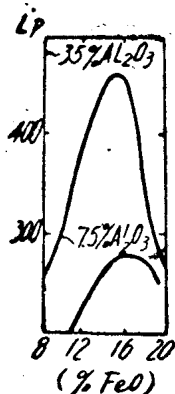


图 5 Al_2O_3 对去磷的影响 [5]

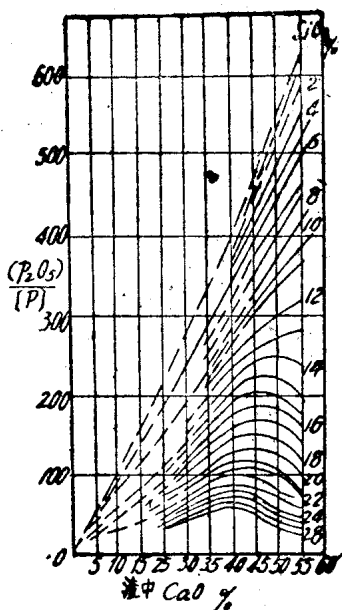


图 6 渣中 CaO 及 SiO_2 对 $\frac{(\text{P}_2\text{O}_5)}{[\text{P}]}$ 的影响

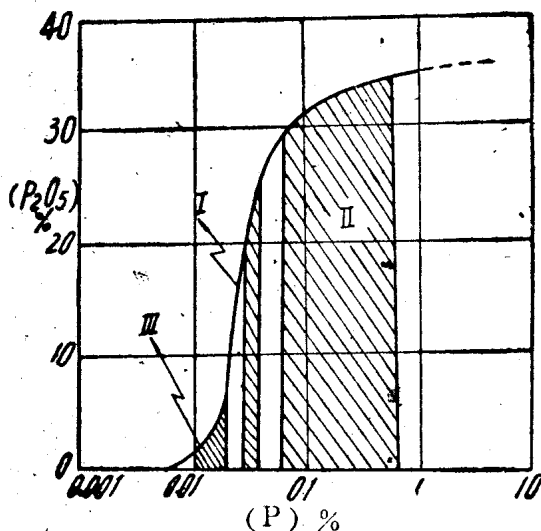


图 7a $(\text{P}_2\text{O}_5) \sim [\text{P}]$ 的分配图

(P_2O_5) 含量必需是严格的, 而钢中磷的最低含量大体上也已固定。从图上还可看出在用底吹时, 只能在区间 I 内操作。而当采用双渣操作时, 前期操作区间可以扩大为 II, 后期操作区间可以在 III。这样既有可能提高渣的质量, 又有可

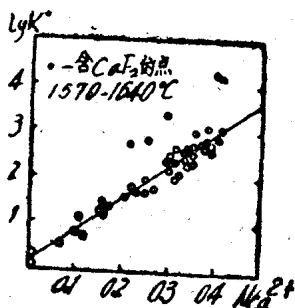
能进一步降低鋼中含磷量至0.02%左右。从这种意义上来看，側吹、頂吹及傾动式平炉的双渣操作及早期去磷是有重大的优越性的。当然另一方面也必需看到底吹单渣操作的重要优点，如：生产率高，去磷有保证，易掌握等。

下面再看看关于去磷反应机理及速度問題：

在这里不拟去涉及众多的关于詳細的反应机理的爭論，而只是为了帮助实际冶炼的同志们来深入一步地掌握过程。

去磷的反应速度，主要是决定于扩散反应的速度，因之增加攪拌作用对去磷反应速度都是大大增进的。譬如，在托馬斯方法中2%左右的磷可以在3—4分钟內去除，去磷速度达到0.6%/分左右；我們在頂吹留渣操作中最高也曾得到过0.6%/分左右（大部分是0.2%/分）的去磷反应速度；在用傾倒法进行炉外处理时可以在极短的时间內将磷从0.436%降至0.045%左右。相反在平炉中当只有緩慢的降碳所产生的沸騰时，其降磷速度常是极其緩慢的，一般常在0.1%/小时左右（当磷高时可能高些，低时可能还低）。

单纯从机械攪拌作用来看，从高处之傾倒攪拌效率最高，底吹攪拌次之，頂吹及側吹再次之，平炉更次。但是在轉炉吹炼中，由于降碳速度极快，所以实际的攪拌作用常是机械攪拌（气流的作用）及沸騰攪拌之和，这就决定了側吹碱性轉炉有极佳的去磷能力。



从反应进行的机理来看，底吹与 图 76 Mn^{2+} 对 lgK' 的影响 其他方法有显著不同。底吹时，生鉄中各杂质氧化大体上是依照化学位順序，即 $[Si]$ 、 $[Mn]$ 、 $[C]$ 、 $[P]$ 順序进行，其所以能得到这种結果，是由于底吹时，气泡在上浮过程中，有足够时间来完成交换反应，保证与氧亲和力大的元素首先氧化。在其他炼

鋼方法中，如頂吹、側吹、平爐反應机理与此大大不同，反應主要是在渣、鋼界面上進行，而且在反應初始階段，無論是 $[\text{Si}]$ 或者是 $[\text{P}]$ ，一旦當氧化進入爐渣後，則與 (CaO) 結成極牢固的化合物，因之在存在鹼性渣時反應差不多都是同時在進行的，只不過速度有所不同。但當渣子未化好時，即液體渣子還比較酸時， (P_2O_5) 是不太穩定的。在大多數情況下， $[\text{C}]$ 與 $[\text{P}]$ 的反應差不多亦同時在進行，其相對速度常隨一系列變數而改變。

渣的粘度對反應速度有極大影響，因之凡是加入能夠減低爐渣粘度之物質均可有助於去磷反應的迅速進行。譬如向鹼性渣中加入 SiO_2 ， Al_2O_3 等物質均會大大降低爐渣粘度，加速去磷反應，因之有些酸性材料有時也隨石灰一起加入。但在這一點上，去磷能力與去磷速度產生了矛盾，所以一般只是在渣去磷能力極強，而去磷速度不夠時，才採取這種措施。加入氟化物、氯化物助熔有利於去磷速度，但常不利於爐渣性質。鐵礦石及錳礦石在這方面具有突出優點，因為無論從去磷能力及速度上，加入上述材料（尤其是鐵礦石）都是有利的。

從熱力學上來考慮，提高溫度對去磷不利；但從反應速度來看，提高溫度常具有很大作用。主要的原因可能是當渣粘度較大時，提高溫度大大有利於粘度的降低，而粘度的降低，則大大促進擴散反應的進行。渣粘度與溫度間的關係，常可用下式來表示：

$$\log \eta = -\frac{A}{T} + B$$

A、B常決定於不同渣的組分，在組分固定時是常數。

當用大塊石灰作為爐料加入時，化渣速度常是一個極其重要的不容忽視的問題，特別是在頂吹及側吹中，尤為突出。因為掌握的好的頂吹及側吹轉爐，常常要大大發展早期去磷作用，圖8即表明了比較理想的早期去磷的曲線。而大塊石灰的化渣過程是比較慢的過程，比較酸的鐵質爐渣逐步向石灰塊內部擴散的過

程，这不是瞬间即可完成的，因之如何大大地加速这个化渣过程，是进一步提高和改进吹炼过程的重要方向，适当加大后期渣量，实现全留渣，粉末喷吹，加合成渣的团块等都是可以探索的重要途径。

几种不同转炉，同一种转炉的不同操作方式，都对过程的去磷反应速度有重要作用。从图9中可以看出在底吹中最大的去磷速度常在末期（如曲线I所示），而按通常方法吹炼时，顶吹及侧吹去磷速度曲线常如曲线II所示。当能实现早期去磷反应时，则最高去磷速度可向左移至曲线III处。

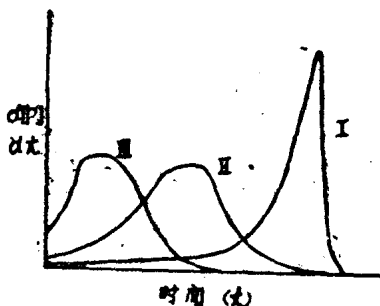


图9 不同冶炼方法、方式去磷速度示意图

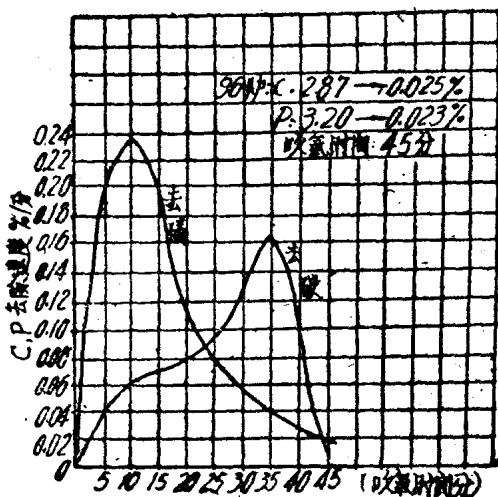


图8 用氧顶吹时得到的去磷去碳速度图

处。由之可以看到当我们充分认识了决定去磷反应能力及速度的各项条件后，我们在去磷问题上，可以得到完全的主动，从而为掌握吹炼，提供了重要根据。

关于喷溅，在用转炉吹炼高磷生铁时是极应注意的问题，在平炉有时也会产生泡沫渣。喷溅对金属收得率及过程生产率都有极坏的影响，应尽力避免。因之必需进一步了解其生成之原因。我们常见的喷溅，大致上有

两类：一类是由于炉渣中含表面活性物质较多（如 (FeO) 等）易于产生泡沫，同时渣中 SiO_2 又较多，在碱度不够高时，易于有大分子的硅酸盐存在，如 $\text{Si}_2\text{O}_7^{2-}$ 、 $\text{Si}_4\text{O}_{13}^{2-}$ ，甚至还可能有更大的网状分子存在，成为泡沫的稳定剂，因而促进了喷溅的发展；另一类常见的原因是在熔池温度接近和到达碳开始剧烈氧化时，渣中已积累了过分多的 (FeO) ，因而造成爆喷 [9] [10]。此外还常常有其他原因，譬如容积比小，炉口过小，风量过大等。特别值得注意的是在有些情况下最佳的去磷条件，与喷溅形成条件相吻合，例如低温、高 (FeO) 含量等，但当仔细注意控制，严格限制生铁中含矽，掌握正确的温度制度和 (FeO) 含量，在顶吹及侧吹的条件下我们都成功地控制了喷溅。石灰或苏打等碱性粉末物质的喷吹，也对抑制喷溅有一定作用 [10]。

§3 各种吹炼高磷生铁的方法

在这里主要拟针对各个过程的主要特点及简单原理来阐述，重点拟放在顶吹及侧吹方面，关于设备结构等，在此不拟详述。

一、底吹碱性转炉

1. 基本特点及原理：

托马斯炼钢方法自1879年发现以来，一直被认为是冶炼高磷生铁的最有力的方法。一般可以将金属中磷由1.8—2.2%降至0.05%左右。磷的氧化主要是在其他杂质氧化后才进行，即靠后吹去磷。其典型的过程曲线如图10。

在 $[\text{Si}]$ 、 $[\text{Mn}]$ 氧化期及碳剧烈氧化期间不能去磷的主要原因是：渣中 (FeO) 低，难于发展在界面上磷的氧化反应，在前期 (FeO) 低、温度亦低、石灰熔化速度慢，因之渣较酸，不能去磷；空气中氧通过熔池后，首先和与氧亲和力最大的元素作用，即 $[\text{Si}]$ 、 $[\text{Mn}]$ 、 $[\text{C}]$ 等。

在后吹期各种杂质已经去除至很低，随着空气的继续鼓入，

渣中有大量 (FeO) 生成, 界面上去磷反应大大发展, 更主要的是由于金属熔池内氧含量迅速上升, 磷的氧化速度乃大大加快了。当磷氧化速度变慢, 铁氧化速度上升时, 钢中磷含量一般已能符合于需要, 这样即决定了此种方法可以大规模采用。

由于用这种传统的方法去磷极有把握; 经验比较多; 各种技术经济指标均较高, 所以此法一直到今天, 在各种炼钢法中仍占有一定的地位。在考虑一般钢材生产时, 可以采用。但是另一方面, 由于含 $[\text{O}]$ 、 $[\text{N}]$ 比较高, 继续降低磷会引起铁损

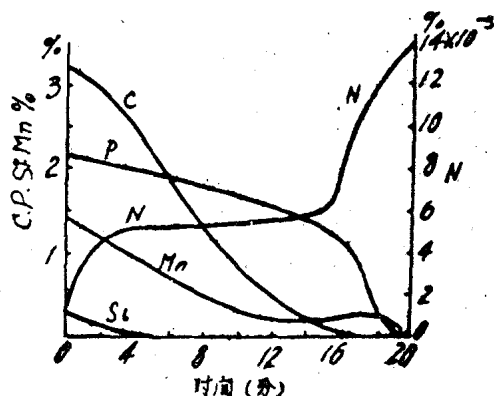


图 10 典型托馬斯轉爐过程图(11)

过大, 因之, 传统的方法并不理想。改进这种方法, 乃显得非常必要。

2. 改进的底吹碱性转炉法:

近年来欧洲在这方面进行了很多的研究工作, 希望在新的技术基础上, 来解决托馬斯鋼质量。主要的工作可分为两个方面: 一方面是改进操作; 一方面是引用氧气。

在操作方面重要的改进是: 浅熔池; 在末期氮快要猛烈升高时加入大量铁矿石来调温、加剧沸腾, 减少吹氧机会; 准确控制终点; 合理脱氧等。另外亦有采用加压操作的方法。所有这些操作大体都是围绕着重以减低氮含量为中心的问题来进行的, 即: 减少钢液吸取氮的机会 (如浅熔池, 末期用大量铁矿石来供给氧等), 因而减少了吸氮的速度; 另一方面加快末期排出氮的速度。德国在战时曾采用了上述种种措施炼出来含氮 0.01% 左右的钢来。

另外改进钢质量的重要方面是采用氧气，其主要的道理，即是减少氮气与钢液接触机会，亦即减低吸收氮的速度。由下表可以看出，富氧对减少钢中氮含量的重要作用。但由于炉底寿命的缘故，富氧程度不能超过40%，一般常在25—40%之间。富氧除了上述优点外，还有下述重要优点：缩短吹炼时间10—15%（当富氧为30%时）；对生铁中含磷量限制不十分严格，即中等含磷生铁亦可以用底吹方法吹炼；改进热制度，可以加入较多的废钢（常可达10%以上），解决本厂废钢循环问题。

表 2 富氧对钢中含氮之影响

富 氧 程 度 (O, %)	21	28	35	75	100
钢中含氮	0.0113	0.0090	0.0085	0.0038	0.0014

根本解决钢中含氮量的途径是进一步减少鼓风中氮的分压，但过分升高氧分压（大于40%）对炉底寿命又极不利，所以加入 CO_2 、 H_2O 等保护气氛是进一步解决钢质量与炉衬寿命的重要途径。当 O_2 - H_2O 混合^[12]时，水蒸汽加入量的调整，即相当于富氧程度的调整，例如当水蒸汽耗量为 $25\text{M}^3/\text{吨生铁}$ 时，大体上相当于富氧26%。利用60%工业纯氧和40%高压过热蒸汽（12大气压，200℃）亦可得到满意结果：[N]在0.003—0.004%，缩短时间，抑制了飞溅。同时可以大大提高氧气机生产能力，减少氧气成本。用50% O_2 及50% CO_2 混合鼓风时亦同样具有上述优点，其不利点是分离出来 CO_2 的成本比较高^[13]。

从鼓风中喷吹石灰粉末方法，可以加速化渣过程，使托马斯法在前期也有去磷现象，这种方式大大改变了原来的托马斯炼钢方法的反应机理。利用这种方法也可降低钢中氮含量。进一步结合氧气的应用，这种方法是极其值得探索的。

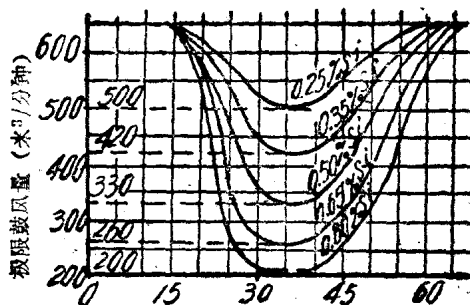
3. 操作中应注意的一些问题：

关于浅熔池、末期加矿石调温使温度不超过1580—1630℃等

前已述及。在此还拟分述下列各点。

生铁中含矽量要求不超过0.5%，最好在0.3%左右，这样可以保证末期有较高的碱度，保证钢质量；并且能大大减少喷溅，减少铁损，缩短冶炼时间（由图11可看出）。但是随着生铁中 $[\text{Si}]$ 含量的降低，高炉中的去硫能力亦会相应减低，

而底吹的去硫能力又较低，所以在这种条件下，必需严格控制高炉原料中的硫含量。在西欧应用苏打在高炉炉外进行去硫的情况是很多的。



由吹炼开始算起的相对鼓风量 (%)
图 11 生铁含矽量对转炉极限鼓风量的影响

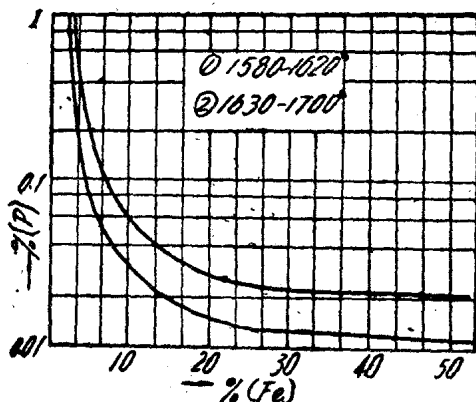


图 12 渣中 (FeO) 与钢中磷关系

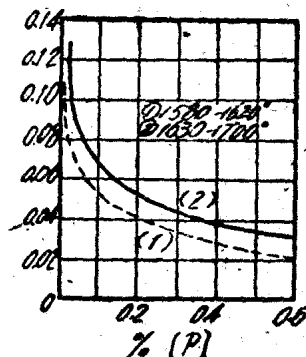


图 13a 钢中磷与钢中氧关系

准确控制终点对保证钢中磷的去除，减少钢中 $[\text{O}]$ 、 $[\text{N}]$ 含量，提高钢成本都有重要作用。这些从下面的图中可以清楚地看出。过去控制终点含磷量主要是依靠操作工人对末期火焰特