

LF 炉精炼废渣渣相组成及形成机理研究

何环宇<sup>1</sup>,倪红卫<sup>1</sup>,曾 静<sup>2</sup>

(1. 武汉科技大学钢铁冶金及资源利用省部共建教育部重点实验室,湖北 武汉,430081;  
2. 中冶集团武汉冶建技术研究有限公司检测中心,湖北 武汉,430081)

**摘要:**用 ICP 电感耦合等离子体质谱仪、X 射线衍射仪、光学显微镜、扫描电镜、能谱分析仪和电子探针等微观研究手段以及热力学方法对 LF 炉精炼废渣化学成分、物相组成、形貌、类型和尺寸以及有害物质 S 的存在形式进行观察和分析。结果表明,LF 炉精炼废渣具有自由 CaO 含量大、碱度高和氧化性高的特点,其物相组成为钙铝和硅钙系复杂物相,脱硫产物 CaS 在废渣中与钙铝系复杂物相作用,以铝酸钙硫化物的形式稳定存在。  
**关键词:**LF 炉精炼废渣;物相组成;形成机理;脱硫物物相  
**中图分类号:**TF769   **文献标志码:**A   **文章编号:**1674-3644(2008)05-0515-04

LF 钢包精炼炉从 20 世纪 70 年代出现以来,由于具有设备简单、投资费用低、操作灵活和精炼效果好的特点,在炉外精炼领域得到广泛应用。利用精炼渣对钢液进行精炼是 LF 钢包精炼炉的一个主要功能,LF 精炼渣多以 CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaF<sub>2</sub> 为主要成分,其高碱度、低氧化性的特点保证了钢液低硫、低氧含量的精炼效果,但是 LF 炉精炼废渣的大量产生也造成环境的严重污染和资源的浪费。

LF 炉精炼废渣中大量存在的 CaO, SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 MgO 是炼钢渣和精炼剂的主要成分,这些物质在冶金工业中的利用非常鲜见,仅有少量用作炼铁烧结溶剂。这是因为经过精炼后,LF 炉精炼废渣中含有大量硫等对钢液有害的物质,故阻碍了其在冶金工业中的再利用。将精炼废渣再生处理,降低其有害物质含量,使其在冶金工业中再利用,这对降低成本、节约资源、加强环保等很有意义<sup>[1~6]</sup>。

研究 LF 炉精炼废渣渣相组成和形成机理是对其进行再生处理和再利用的基础。本文以某厂管线钢 LF 炉精炼废渣为研究试样,采用等离子体质谱分析、X 射线衍射、电子探针、扫描电镜、能谱分析、光学显微镜等微观研究手段和热力学方法,对渣相的组成、形成机理和硫等化合物的存在形式进行研究,以期为废渣的再生处理和利用提供理论依据。

1 LF 炉精炼废渣渣样来源

某厂管线钢的生产工艺流程为:转炉出钢脱氧、合金化-吹氩、成分微调-RH 脱气、成分微调-LF 炉造渣脱硫-连铸。在整个冶炼过程中严格控制转炉下渣量,取生产流程完毕后的废渣为本研究的 LF 炉精炼废渣试样来源。

2 LF 炉精炼废渣渣相组成及形成机理

2.1 LF 炉精炼废渣渣相组成

2.1.1 LF 炉精炼废渣成分

用 ICP 电感耦合等离子体质谱仪对 LF 炉精炼废渣成分进行检测,LF 炉精炼废渣成分如表 1 所示。

表 1 LF 炉精炼废渣成分

Table 1 Chemical compositions of refining spent slag

成分	CaO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	FeO	CaF <sub>2</sub>	S
wB/ %	58.05	13.70	18.78	5.40	0.76	1.40	0.51

从表 1 成分检测结果可以看出,基于钢包炉脱硫工艺对碱度和还原性的要求,LF 炉精炼完成后废渣仍保持有较高的碱度和较强的还原性;钢包炉精炼脱硫工艺完成后,废渣的硫含量很高,达到 0.5 %,远高于钢水精炼剂对硫含量的要求;废渣中 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含量较高,属铝酸钙精炼渣系,该渣系具有较好的脱硫、脱氧和吸附夹杂的能力。

收稿日期:2007-11-20  
基金项目:武汉科技大学钢铁冶金及资源利用省部共建教育部重点实验室基金资助项目(2007 K03).  
作者简介:何环宇(1971-),女,武汉科技大学副教授,博士生. E-mail:hujia18mei @163.com

2.1.1.2 LF 炉精炼废渣物相组成

LF 炉精炼废渣 X 射线衍射结果如图 1 所示。

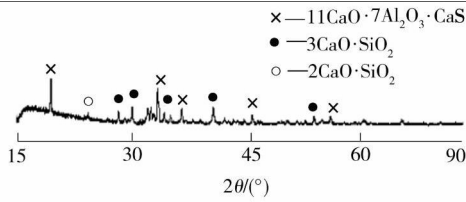


图 1 LF 炉精炼废渣 XRD 图谱

Fig.1 XRD pattern of refining spent slag

在 LF 炉精炼过程中,加入的活性石灰、铝矾土和硅石等造渣材料在高温下生成了多种复杂化合物,使得精炼完成后的废渣物相组成比较复杂。X 射线衍射结果表明,LF 炉精炼废渣中存在的主要物相有  $11\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaS}$  ( $\text{C}_{11}\text{A}_7 \cdot \text{CaS}$ ),  $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  ( $\text{C}_3\text{S}$ ) 和  $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  ( $\text{C}_2\text{S}$ )。脱硫反应产物如同热力学化学反应式表明的为  $\text{CaS}$ ,但在废渣中硫并不是以简单的  $\text{CaS}$  形式存在,而是与渣中大量存在的  $\text{CaO}$  和  $\text{Al}_2\text{O}_3$  在高温下相互作用形成复杂物相  $\text{C}_{11}\text{A}_7 \cdot \text{CaS}$ ,该复杂物相中  $n_{\text{CaO}} \quad n_{\text{Al}_2\text{O}_3} \quad n_{\text{CaS}} = 11 \quad 7 \quad 1$ ,渣中的  $\text{SiO}_2$  和  $\text{CaO}$  结合生成  $\text{C}_3\text{S}$  和  $\text{C}_2\text{S}$ 。

2.1.1.3 LF 炉精炼废渣物相形貌分析

LF 炉精炼废渣光学显微镜和扫描电镜结合能谱分析结果如图 2~图 5 所示。



图 2 LF 炉精炼废渣光学显微照片 ×4

Fig.2 Optical microscope image of refining spent slag

从图 2 中可见,LF 炉精炼废渣物相分别呈现狭长条状、放射状和立方板块样 3 种形状,3 种形状的物相在废渣中均匀分布,表明在 LF 炉精炼过程中各造渣料互熔并进行了较充分的反应。在这 3 种物相中,立方板块状物相尺寸和面积最大,放射状物相次之。扫描电镜结合电子探针分析结果表明,大块立方板状物相有硫存在,结合 X 射线衍射分析结果可知,立方板块状物相为  $\text{C}_{11}\text{A}_7 \cdot \text{CaS}$ ;狭长条状物相为  $\text{C}_3\text{S}$ ;放射状物相

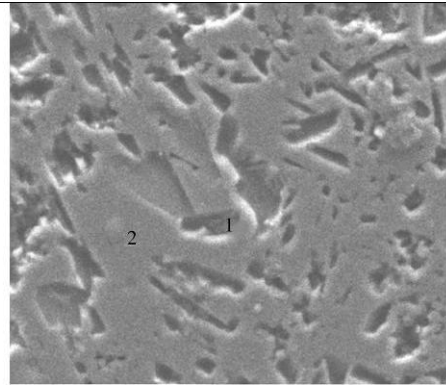


图 3 LF 炉精炼废渣 SEM 照片

Fig.3 SEM image of refining spent slag

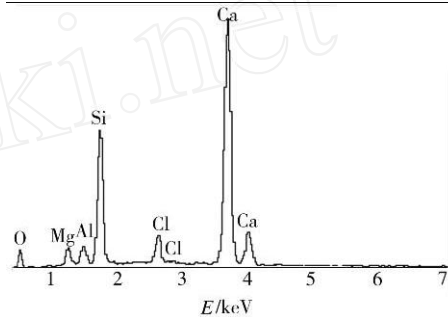


图 4 图 3 中点 1 的 EDS 分析结果

Fig.4 EDS result of Point 1 in Fig.3

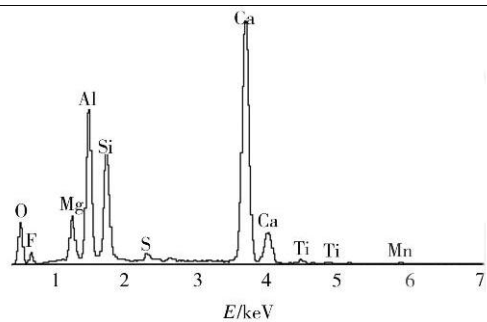


图 5 图 3 中点 2 的 EDS 分析结果

Fig.5 EDS result of Point 2 in Fig.3

为  $\text{C}_2\text{S}$ 。从扫描电镜结合能谱分析结果还可以看出,由于 LF 炉精炼废渣碱度很高,其中还存在大量的自由  $\text{CaO}$ ,这些自由  $\text{CaO}$  在冶炼过程中并未与其它组分发生反应,小部分仍然以未熔固态颗粒状存在,大部分熔化后包裹在其他物相表面,这些自由  $\text{CaO}$  使 LF 炉精炼完毕后废渣还具有一定的硫容量。

2.2 LF 炉精炼废渣物相形成机理

利用相图分析渣系平衡物相与温度的关系是热力学常用的研究手段<sup>[7]</sup>,本研究采用的 LF 炉精炼废渣渣系属  $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  三元渣系,废渣组成经百分化处理位于  $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$  伪三元渣系相图的  $\text{C}_3\text{S}-\text{C}_2\text{S}-\text{C}_3\text{A}$  分三角形内,物相析出过程相变化及对应液固相反应如图 6 和表 2 所

示。

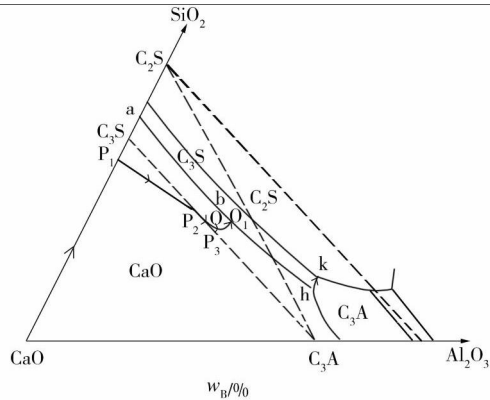


图 6 精炼废渣物相析出过程相变化

Fig. 6 Process of phase separated out from spent slag

表 2 精炼废渣物相析出过程变化及对应析出反应

Table 2 Reaction process of phase separated out from spent slag

液相组成点	物相组成点	析出反应	物相
O O <sub>1</sub>	P	L = CaO	CaO
O <sub>1</sub> h	P P <sub>1</sub>	L = CaO + C <sub>3</sub> S	CaO, C <sub>3</sub> S
h	P <sub>1</sub> P <sub>2</sub>	L + CaO = C <sub>3</sub> A + C <sub>3</sub> S	CaO, C <sub>3</sub> A, C <sub>3</sub> S
h k	P <sub>2</sub> P <sub>3</sub>	L = C <sub>3</sub> A + C <sub>3</sub> S	C <sub>3</sub> A, C <sub>3</sub> S
k	P <sub>3</sub> O	L + C <sub>3</sub> S = C <sub>3</sub> A + C <sub>2</sub> S	C <sub>3</sub> S, C <sub>3</sub> A, C <sub>2</sub> S

按照相图分析,废渣析出的物相有 3 种,分别是 C<sub>3</sub>S, C<sub>3</sub>A 和 C<sub>2</sub>S, 3 种物相的含量按重心规则如表 3 所示。

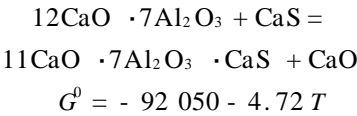
表 3 精炼废渣析出物相含量

Table 3 Amount of phases separated out from spent slag

物相	C <sub>2</sub> S	C <sub>3</sub> S	C <sub>3</sub> A
w <sub>B</sub> / %	8.56	42.55	48.89

从表 3 中可知,精炼废渣的析出物相中, C<sub>3</sub>S 与 C<sub>3</sub>A 质量分数之和超过 90 %,而 C<sub>2</sub>S 的质量分数很小,又因 C<sub>2</sub>S 的相平衡温度很高,也可知 C<sub>2</sub>S 难以大量存在。实际过程中,由于熔渣冷却速率很快,析出产物难免存在 C<sub>12</sub>A<sub>7</sub> 和 CaO (C<sub>12</sub>A<sub>7</sub> 和 CaO 是 C<sub>3</sub>S-C<sub>2</sub>S-C<sub>3</sub>A 分三角形的邻近物相),故结晶产物主要有 C<sub>3</sub>S, C<sub>3</sub>A, C<sub>12</sub>A<sub>7</sub> 和 CaO,这与精炼废渣的 SEM/ EDS 分析结果一致。

LF 炉精炼的一个作用就是脱除钢中的有害物质硫,经过脱硫反应,钢中的硫以 CaS 的形式进入渣中,然后与废渣中低熔点物相 12CaO · 7Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 发生置换反应生成含硫复杂化合物 11CaO · 7Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · CaS,该置换反应式为



若考虑生成物和反应物均为固体状态,以纯物质为标准态,则在高温下,上述置换反应的吉布斯自由能变化小于零,是一个可自发进行的过程。因此,在 LF 炉精炼过程中脱硫形成的 CaS 最终会与渣中的 CaO 和 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 形成复杂铝酸钙硫化物而稳定存在。

3 结论

(1)LF 炉精炼废渣成分属铝酸钙渣系范畴,具有较好的脱硫、脱氧和吸附夹杂的能力,废渣具有较高的碱度和较强的还原性,其自由氧化钙含量较高,硫容量较大,具有在冶金生产中再生利用的价值。

(2)LF 炉精炼完成后废渣中硫含量很高,因此废渣再生处理的关键是降低精炼废渣硫含量,提高再生处理渣的硫容量。

(3)LF 炉精炼过程加入的造渣料相互作用生成多种钙铝酸盐和硅钙系复杂物相。

(4)LF 炉脱硫产物 CaS 在精炼过程中与钙铝酸盐发生置换反应生成复杂铝酸钙硫化物,在废渣中稳定存在。

参 考 文 献

[1] J. Geiseler. Use of steelworks slag in Europe[J]. Waste Management, 1996, 16(1): 59-63.

[2] 韩凤光,丘海雨,聂慧远,等. 梅山烧结配加转炉钢渣的试验研究[J]. 烧结球团, 2006, 31(5): 15-18.

[3] 崔九霄. 冶金渣的循环利用-用 LF 炉精炼渣替代转炉助熔剂[D]. 鞍山:辽宁科技大学, 2007.

[4] Dippenaar R. Industrial uses of slag (the use and re-use of iron and steelmaking slags) [J]. Ironmaking and Steelmaking, 2005, 32(1): 35-46.

[5] Pirter H, Müller J. Nota tecnica VIA-CON desulf-A pioneering for hot-metal desulfurization[J]. Metallurgia Italiana, 2003, 95(4): 67-72.

[6] V. A. Bigeev, L. V. Petrov, K. N. Vdovin, et al. Increasing the efficiency of ladle desulfurization of steel by regenerated slags [J]. Metallurg, 1987(10): 9.

[7] 黄希祜. 钢铁冶金原理(第 3 版) [M]. 北京:冶金工业出版社, 2005.

## Phase compositions and formation mechanism of spent slag in ladle furnace

He Huanyu<sup>1</sup>, Ni Hongwei<sup>1</sup>, Zeng Jing<sup>2</sup>

(1. Key Laboratory for Ferrous Metallurgy and Resources Utilization of Ministry of Education, Wuhan University of Science and Technology, Wuhan 430081, China; 2. Wuhan Metallurgical Construction Co., Ltd of MCC Group, Wuhan 430081, China)

**Abstract:** With ICP, XRD, SEM/EDS, optical microscope and thermodynamics analysis, this paper analyzes the chemical constituents, phase compositions, phase appearance and distribution of spent slag in the ladle furnace, especially the phase of sulphur. It is concluded that the spent slag in the ladle furnace slag has the characteristics of high basicity and high oxidizability, and the amount of CaO in the slag is large; the primary phase compositions of the slag is calcium aluminum and silicon calcium compounds; and the desulfurizing production of the slag forms calcium aluminate sulphide which exists in the slag steadily.

**Key words:** spent slag in ladle furnace; phase composition; formation mechanism; phase of desulfurization product

[责任编辑 彭金旺]



何环宇,女,1971 年出生。武汉科技大学材料与冶金学院副教授、博士生、硕士生导师。先后发表学术论文 10 余篇,其中被 EI 检索 2 篇,学术专著 1 部。参与国家自然科学基金课题 1 项、教育部博士点基金项目 1 项,主持湖北省教育厅基金项目 1 项、武汉科技大学科学基金项目 1 项、武汉科技大学钢铁冶金及资源利用省部共建教育部重点实验室开放基金项目 1 项,主持和参与横向科研项目 6 项。获各级科技进步奖 2 项,“武钢工业港铁矿混匀堆积规律与工艺优化”获 2003 年武汉科技大学科技进步应用成果三等奖,“一种制备钢水精炼渣的方法”获 2007 年湖北省技术发明三等奖。参与项目“抗菌不锈钢制备技术”2008 年鉴定为国际先进。申请“钢水精炼剂及其制备方法”、“一种钢包炉钢水精炼剂及其制备方法”专利 2 项。主要研究方向为冶金资源综合利用、高质量品种钢冶炼工艺及质量控制。