

## 石灰基铁水预脱硫剂最佳配方和用量的试验研究

张美夫<sup>1</sup> 方岩<sup>2</sup> 杨艳玲<sup>3</sup>

(1 河北理工大学冶金与能源学院,唐山 063009; 2 唐山国丰钢铁集团有限公司,唐山 063300;

3 上海交通大学材料科学与工程学院,上海 200030)

**摘要** 根据铁水预脱硫反应的热力学函数和脱硫反应速率,分析了有利于铁水预脱硫的条件。用 10 kg 中频感应炉及无级变速螺旋搅拌器进行了石灰基铁水预脱硫试验,通过正交试验,得出使用成分为 44% 石灰、3% 焦炭、22% 电石、18% 萤石、13% 工业碱和用量为 10 kg/t 的脱硫剂对铁水进行预脱硫,可使硫含量降至 0.010% ~ 0.013%,脱硫率达 86.25%。

**关键词** 正交试验 铁水 石灰基预脱硫

## Experimental Research on Optimum Ingredient and Dosage of Lime-Based Hot Metal Predesulphurizer

Zhang Xianfu<sup>1</sup>, Fang Yan<sup>2</sup> and Yang Yanling<sup>3</sup>

(1 School of Metallurgy and Energy Resources, Hebei Polytechnic University, Tangshan 063009;

2 Tangshan Guofeng Iron and Steel (Group) Co Ltd, Tangshan 063300;

3 School of Materials Science and Engineering, Shanghai Jiaotong University, Shanghai 200030)

**Abstract** Based on thermodynamic function of hot metal predesulphurizing reaction and desulphurizing reaction rate, the conditions beneficial to hot metal predesulphurization was analyzed. The test of lime-based hot metal predesulphurization was carried out by a 10 kg medium frequency induction furnace with stepless speed changing screw stirrer, and based on orthogonal experiment it was obtained that as the hot metal was predesulphurized by using predesulphurizer of 44% lime, 3% coke, 22% calcium carbide, 18% fluorite and 13% industrial alkali with dosage 10 kg/t, the sulphur content in metal decreased to 0.010% ~ 0.013%, the desulphurizing rate was up to 86.25%.

**Material Index** Orthogonal Experiment, Hot Metal, Lime-Based Predesulphuring

在高炉和转炉之间增加一道铁水炉外预脱硫工艺,对高炉炼铁和转炉炼钢都有重要意义<sup>[1-4]</sup>。常用铁水预脱硫剂有单一脱硫剂(由一种物质组成)和复合脱硫剂(由多种物质组成)之分。复合脱硫剂有多种,其中石灰基复合脱硫剂原材料来源广、成本低,其生产和使用都比较安全。在使用高活性石灰和最佳配方及最佳使用方法的条件下,可获得较高的脱硫率(80% ~ 90%)<sup>[1]</sup>。

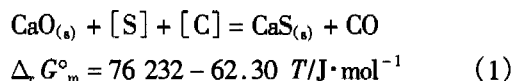
本文通过正交试验研究得出以高活性石灰(活性度 > 390 ml)为主料,以焦炭、电石、萤石和工业碱为辅料的石灰基脱硫剂的最佳配方和用量。

### 1 铁水预脱硫理论

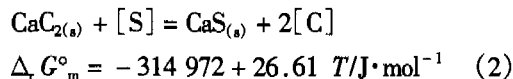
#### 1.1 铁水预脱硫反应的热力学

铁水预脱硫主要是使用固体脱硫剂对铁水进行脱硫。石灰、电石和工业碱均有较强的脱硫能力,其脱硫反应及热力学函数<sup>[1,5]</sup>分别为:

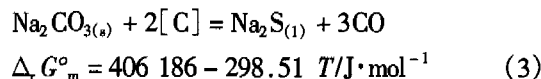
石灰脱硫反应



电石脱硫反应



工业碱脱硫反应



以石灰脱硫反应为例,硫的分配比  $L_s$  和脱硫率  $\eta_s$  分别为

$$L_s = \frac{x_{\text{CaS}}}{w_s} = K_s^\circ \frac{\gamma_{\text{CaO}} x_{\text{CaO}} f_{\text{C}} w_{\text{C}} f_{\text{S}}}{p_{\text{CO}} \gamma_{\text{CaS}}} \quad (4)$$

$$\eta_s = \frac{w_{\text{S},0} - w_s}{w_{\text{S},0}} = 1 - \frac{x_{\text{CaS}}}{L_s w_{\text{S},0}} \quad (5)$$

式中:  $w_{S,0}$ 、 $w_S$ - 分别为预脱硫前(初始)和预脱硫达平衡时(终了)铁中硫的浓度(质量分数)/%;  $w_C$ - 预脱硫达平衡时(终了)铁中碳的浓度(质量分数)/%;  $f_S$ 、 $f_C$ - 分别为预脱硫达平衡时(终了)铁中硫和碳的亨利(Henry)活度系数;  $x_{CaS}$ 、 $x_{CaO}$ - 分别为预脱硫达平衡时(终了)渣中 CaS 和 CaO 的浓度(摩尔分数);  $\gamma_{CaS}$ 、 $\gamma_{CaO}$ - 分别为预脱硫达平衡时(终了)渣中 CaS 和 CaO 的拉乌尔(Raoult)活度系数;  $K_s^\circ$ - 石灰脱硫反应的平衡常数。

所研究的复合脱硫剂中的物质,除脱硫作用外,萤石和工业碱还对石灰成渣有助熔作用,脱硫剂和脱硫产物很可能互溶成熔渣,使脱硫产物 CaS(或  $Na_2S$ )的活度系数  $\gamma_{CaS}$ (或  $\gamma_{Na_2S}$ )降低;电石和焦炭可弥补因石灰和工业碱脱硫造成的铁水碳损耗,维持铁水具有较高的碳浓度(饱和)  $w_C$ 、较大的碳活度系数  $f_C$  和硫活度系数  $f_S$ ,从而提高硫的分配比  $L_S$  和脱硫率  $\eta_S$ 。

### 1.2 铁水预脱硫反应的动力学

脱硫反应是一级可逆反应,在1 200 °C以上的高温条件下,硫在铁水中的对流传质是限制环节,故脱硫反应的速率为:

$$v_S = -\frac{dw_S}{dt} = \frac{A}{V_m} \times \frac{D_S}{\delta} (w_S - w_S^*) \quad (6)$$

式中:  $A$ - 固(固体脱硫剂)-液(铁水)两相界面面积/ $m^2$ ;  $D_S$ - 硫在铁水中的扩散系数/ $m^2 \cdot s^{-1}$ ;  $\delta$ - 浓度边界层厚度/ $m$ ;  $V_m$ - 铁水的体积/ $m^3$ ;  $t$ - 脱硫反应时间/ $s$ ;  $w_S$ 、 $w_S^*$ - 分别为铁水中的硫浓度和铁水与固体脱硫剂两相界面处的硫浓度,后者  $w_S^*$  近似等于平衡浓度  $w_S^{\text{平}}$  /%。

### 1.3 有利于铁水预脱硫的条件

综合以上铁水预脱硫反应的热力学和动力学,可得出有利于铁水预脱硫的条件为:

(1) 高碱度。脱硫剂中适当高的 CaO 含量可使  $\gamma_{CaO}$  和  $x_{CaO}$  增大,成渣后还可使  $\gamma_{CaS}$  减小,提高  $L_S$  和  $\eta_S$ ; (2) 高温。适当高的铁水预脱硫处理温度可使  $K_s^\circ$  和  $D_S$  增大,提高  $L_S$ 、 $\eta_S$  和  $v_S$ ; (3) 高搅拌强度。适当高的搅拌强度可使  $\delta$  减小、 $A$  增大,提高  $v_S$ ; (4) 高用量。适当高的脱硫剂用量,成渣后可稀释脱硫产物的浓度,使  $x_{CaS}$  减小,提高  $\eta_S$ 。

## 2 铁水预脱硫试验

### 2.1 原材料和仪器设备

试验用的生铁和各种原材料的化学成分如表 1 和表 2 所示。试验用仪器设备主要有容量 10 kg 的中频感应电炉(高纯电炉镁砂加少量硼砂打结炉衬)、无级变速螺旋搅拌器(搅拌杆为石墨质,暴露于空气段外涂防氧化涂料;搅拌桨亦为石墨质、螺旋状;0.1 kW 无级变速电动机配星形减速器)、量程为 200 ~ 2 200 °C 的高精度比色温度计、扒渣器、取样勺、样模等。

表 1 试验用生铁的化学成分和粒度

Table 1 Chemical composition and particle size of pig iron for test

化学成分/%					粒度/mm
C	Si	Mn	S	P	
4.19	0.18	0.35	0.08	0.07	≤50

表 2 预脱硫剂原材料的化学成分和粒度

Table 2 Chemical composition and particle size of raw materials for predesulphurization

原料	化学成分/%						粒度/mm
	CaO	SiO <sub>2</sub>	MgO	CaF <sub>2</sub>	CaC <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	
石灰	84.20	1.73	8.76				≤4
电石					91.28		≤4
工业碱						99.00	≤0.5
萤石		9.61		88.00			≤2

注:石灰为活性度 394 ml 的高活性石灰;焦炭含 85.82% C、0.57% S,粒度 ≤2mm。

### 2.2 试验设计和步骤

(1) 正交试验设计。设计脱硫剂由高活性石灰、焦炭粉、电石、萤石和工业碱组成。恒定石灰(E)和焦炭粉(F)两个因素的水平不变,选择电石(A)、萤石(B)、工业碱(C)和脱硫剂用量(D)作为待研究考察的因素,其边界条件根据以往经验和文献[1, 6, 7]确定。选 4 因素 3 水平正交表  $L_9(3^4)$ ,列正交试验方案如表 3。

按表 3 所列各试验所用脱硫剂的配方和用量,计算每次试验处理 5 kg 生铁时脱硫剂和各原料的质量,得用质量表示的脱硫剂配方如表 4。

(2) 试验的条件和步骤。按表 4,用天平称量各原料并混匀,配制成 9 种(1 个试验号为 1 种)脱硫剂,每种配制相同的 3 份(同 1 个试验号重复做 3 次试验,每次用 1 份)。每次试验的步骤为:称出 5 kg 生铁,装入中频感应电炉;先通冷却水,

表 3 正交试验方案  
Table 3 Scheme of orthogonal experiment

试验序号	电石 (A)/%	萤石 (B)/%	工业碱 (C)/%	脱硫剂用量 (D)/kg·t <sup>-1</sup>	石灰 (E)/%	焦炭 (F)/%
1	(1)15	(1)15	(3)20	(2)8	50	3
2	(2)25	(1)15	(1)10	(1)6	50	3
3	(3)35	(1)15	(2)15	(3)10	50	3
4	(1)15	(2)20	(2)15	(1)6	50	3
5	(2)25	(2)20	(3)20	(3)10	50	3
6	(3)35	(2)20	(1)10	(2)8	50	3
7	(1)15	(3)25	(1)10	(3)10	50	3
8	(2)25	(3)25	(2)15	(2)8	50	3
9	(3)35	(3)25	(3)20	(1)6	50	3

注:石灰为活性度 394 ml 的高活性石灰,(1)、(2)、(3)为因素的水平序号。

表 4 试验的预脱硫剂配方和终点[S]

Table 4 Ingredient of pre-desulphurizers and end [S] of test

试验序号	电石 (A)/g	萤石 (B)/g	工业碱 (C)/g	石灰 (E)/g	焦炭粉 (F)/g	脱硫剂质 量/g·(5 kg 生铁) <sup>-1</sup>	脱 S 试验铁 水终点[S]/ %
1	5.83	5.83	7.77	19.42	1.17	40	0.024~0.028
2	7.28	4.37	2.91	14.56	0.87	30	0.034~0.040
3	14.83	6.36	6.36	21.19	1.27	50	0.020~0.025
4	4.37	5.83	4.37	14.56	0.87	30	0.022~0.027
5	10.59	8.47	8.47	21.19	1.27	50	0.010~0.015
6	11.86	6.78	3.39	16.95	1.02	40	0.025~0.030
7	7.28	12.14	4.85	24.27	1.46	50	0.023~0.025
8	8.47	8.47	5.08	16.95	1.02	40	0.020~0.025
9	7.89	5.64	4.51	11.28	0.68	30	0.030~0.035

然后通电加热;待生铁熔化后,用比色温度计测温;当铁水温度达到预设值 1 450 ℃时,加入脱硫剂,同时降下搅拌桨,插入铁水一定深度,启动搅拌机,以 60 r/min 的转速进行搅拌,并开始计时;脱硫处理 5 min,停止搅拌,提升搅拌桨,扒渣后取铁水样,测定终点硫含量  $w_s$ 。

### 3 铁水预脱硫试验结果及数据分析

每个试验号做 3 次相同试验,试验配方的终点铁水硫含量见表 4。

根据表 4 中的数据,计算每个试验号的 3 次试验的平均脱硫率为每个试验号的脱硫率  $\eta_s$ , 1~9 各试验号的脱硫率  $\eta_s$  (%) 依次为 67.50, 53.75, 71.25, 68.75, 83.75, 65.00, 70.00, 72.50, 58.75, 并做极差分析得:各因素的主次顺序为 D > B > C > A, 最佳因素水平分别为  $A_2$ 、 $B_2$ 、 $C_2$ 、 $D_3$ 。

因此,包括石灰和焦炭在内的脱硫剂的最佳因素水平为 25% 电石、20% 萤石、15% 工业碱、50% 石灰、3% 焦炭,折算成质量分数之和为 100% 的最佳配方为 22% 电石、18% 萤石、13% 工业碱、44% 石灰、3% 焦炭,而最佳用量为 10 kg/t。

### 4 验证试验

在上述已安排的 9 个试验号中,并没有安排这一由最佳因素水平组成的试验,需要补做这一试验(设其为第 10 号试验),验证其脱硫效果。按上述最佳配方和最佳用量计算处理 5 kg 生铁的 10 号脱硫剂的质量配方如表 5。

表 5 试验的第 10 号脱硫剂的配方和脱 S 试验终点[S]  
Table 5 Ingredient of No10 pre-desulphurizer and end [S] of test

试验序号	电石 (A)/g	萤石 (B)/g	工业碱 (C)/g	石灰 (E)/g	焦炭粉 (F)/g	脱硫剂质 量/g·(5 kg 生铁) <sup>-1</sup>	脱 S 试验铁 水终点[S]/ %
10	11.00	9.00	6.50	22.00	1.50	50	0.010~0.013

按表 5 配制第 10 号脱硫剂,做 3 次相同试验。试验步骤和其他条件与前述试验相同。3 次相同试验的终点铁水硫含量见表 5。

该次试验结果得出,第 10 号试验的脱硫率高达 86.25%,证明了该配方是最佳预脱硫剂。

### 5 结论

(1) 石灰基脱硫剂的最佳配方为 22% 电石、18% 萤石、13% 工业碱、44% 石灰、3% 焦炭。

(2) 石灰基脱硫剂的最佳用量为 10 kg/t。

(3) 4 个因素对脱硫率的影响程度由大到小的顺序为:脱硫剂用量 > 萤石 > 工业碱 > 电石。

### 参考文献

- 张荣生. 钢铁生产中的脱硫. 北京:冶金工业出版社,1986:20
- 刘 浏. 超低硫钢生产工艺技术. 特殊钢,2000,21(5):29
- 刘 浏,曾加庆. 纯净钢及其生产工艺的发展. 钢铁,2000,35(3):68
- 孙中强,梁连科,车荫昌. 铁水用金属镁预脱硫工作的进展. 炼钢,2000,16(3):68
- 梁英教,车荫昌. 无机物热力学数据手册. 沈阳:东北大学出版社,1993:449
- 叶树峰,赵俊学. 铁水脱硫剂的研究和发展. 江西冶金,1998(1):5
- 吴义生,高广才. 国内外铁水脱硫预处理技术发展概况. 山东冶金,2000,22(2):8

张美夫(1948-),男,副教授,从事冶金物理化学、纯净钢冶炼和连铸方面的教学与科研工作。

收稿日期:2005-12-26