

LF 除尘灰应用于 120 t 铁水包 KR 搅拌脱硫的工艺实践

刘勇 王清波 俞海明

(新疆八一钢铁集团股份有限公司第二炼钢厂, 乌鲁木齐 830022)

摘要 初始 S 含量 0.030% ~ 0.070% 的 120 t 铁水进行 KR 搅拌脱硫预处理时, 加入 60 ~ 80 kg 高铝渣粉 (/% : 45.40Al, 41.30Al₂O₃, 4.65SiO₂, 1.17C, 0.12P, 0.33S) 和 971 ~ 1 535 kg 钙基混合脱硫剂 [/% : 80.19CaO, 6.20CaF₂, 0.030(S+P)] 脱硫 8 min 铁水终点 S 含量为 0.001% ~ 0.005%, 该脱硫剂成本占脱硫总成本的 70% 以上。为降低成本采用 LF 除尘灰 (/% : 4.2 ~ 8.8SiO₂, 26 ~ 45CaO, 7 ~ 15MgO, 4 ~ 6TFe, 20 ~ 40CaC₂, 10 ~ 20Al₂O₃, 0.03 ~ 0.10P) 替代部分混合脱硫剂, 用 60 ~ 80 kg 高铝渣粉, 783 ~ 1 365 kg 钙基混合脱硫剂 + 190 kg LF 除尘灰对初始 S 含量 0.030% ~ 0.070% 的 120 t 铁水进行 KR 搅拌脱硫预处理 8 min, 其终点 S 含量同样为 0.001% ~ 0.005%, 取得较好的经济效果。

关键词 LF 除尘灰 铁水 KR 搅拌脱硫 工艺实践

Process Practice of LF Collected Dust Applied to 120 t Hot Metal Pot KR Stirring Desulphurization

Liu Yong, Wang Qingbo and Yu Haiming

(No.2 Steelmaking Plant, Xinjiang Bayi Iron and Steel Co Ltd, Wulumuqi 830022)

Abstract As adding 60 ~ 80 kg high alumina slag powder (/% : 45.40Al, 41.30Al₂O₃, 4.65SiO₂, 1.17C, 0.12P, 0.33S) and 971 ~ 1 535 kg calcium based mixed desulphurizer [/% : 80.19CaO, 6.20CaF₂, 0.030(S+P)] in 120 t hot metal pot with 0.030% ~ 0.070% initial S content to carry out KR stirring desulphurizing pretreatment for 8 min, the end S content in hot metal is 0.001% ~ 0.005%. With this process the cost of desulphurizer makes up more than 70% of the total cost of desulphurization. In order to reduce production cost, the LF collected dust (/% : 4.2 ~ 8.8SiO₂, 26 ~ 45CaO, 7 ~ 15MgO, 4 ~ 6TFe, 20 ~ 40CaC₂, 10 ~ 20Al₂O₃, 0.03 ~ 0.10P) is used to replace part of mixed desulphurizer. With adding 60 ~ 80 kg high alumina slag powder and 783 ~ 1 365 kg calcium based mixed desulphurizer + 190 kg LF collected dust in 120 t pot with 0.030% ~ 0.070% initial S content in hot metal to carry out KR stirring desulphurizing pretreatment for 8 min, the hot metal end S content is also 0.001% ~ 0.005% to get better economic effect.

Material Index LF Collected Dust, Hot Metal, KR Stirring Desulphurization, Process Practice

近 30 年来铁水脱硫技术迅速发展, 现已有十几种处理方法, 其中应用最广泛且最具代表性的主要是喷吹法和 KR 机械搅拌法。通过对两种脱硫工艺的技术设备、脱硫效果、温降、铁损、成本等多方面的综合比较, KR 法脱硫在深脱硫、成本和脱硫稳定性方面优势突出。国内外对 KR 法脱硫的认可度越来越高^[1-2], 尤其是近几年在大中型钢铁企业得到广泛应用。

新疆八一钢铁集团第二炼钢厂铁水预处理配备 AB 双工位 KR 机械搅拌脱硫站, 日处理铁水近 5 000 t, 日消耗脱硫粉剂 50 ~ 60 t。钢铁企业为了节能降耗, 也要求在预处理脱硫工序进行挖潜降本。

在铁水预处理 KR 法脱硫成本构成的因素中, 脱硫剂占总成本的 70% 以上。通过化验分析和冶金传输理论及热力学条件, 首次将 LF 除尘灰这种极细颗粒还原性钙质材料运用至 KR 脱硫过程中, 以替代部分脱硫粉剂, 从而降低脱硫成本, 通过

前期试验, 取得了预期的脱硫效果。

1 工艺技术参数

(1) 铁水包公称容量 120 t; (2) 铁水处理温度 1 250 ~ 1 380 °C; (3) 脱硫周期为 28 ~ 45 min; (4) 高铝渣粉的加入量 60 ~ 80 kg/炉; (5) 脱硫率 96% ~ 98%; (6) 脱硫模式以深脱硫 (处理终点 [S] ≤ 0.005%) 为例, 混合脱硫剂用量如表 1。

2 KR 法脱硫的工艺原理

KR 法脱硫就是将耐火材料制成的搅拌器插入

表 1 混合脱硫剂的消耗情况

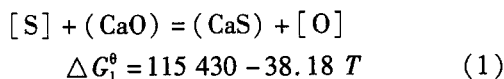
Table 1 Consumption situation of mixing desulphurizer

模式	目标 S/%	进站铁水 S/%	混合脱硫剂消耗/kg
深脱硫	≤0.005	0.030 ~ 0.040	900 ~ 1 000
		0.040 ~ 0.050	1 000 ~ 1 100
		0.050 ~ 0.060	1 100 ~ 1 200
		0.060 ~ 0.070	1 200 ~ 1 300
		0.070 ~ 0.080	1 300 ~ 1 400

铁水包液面下一定深处,并使之旋转。当搅拌器旋转时,铁水液面形成“V”形旋涡(中心低,四周高),使加入的脱硫剂微粒在浆叶端部区域内由于湍动而分散,并沿着半径方向“吐出”,然后悬浮,绕轴心旋转和上浮于铁水中,也就是说,借这种机械搅拌作用使脱硫剂卷入铁水中并与这接触,混合、搅动,从而进行脱硫反应,当搅拌器开动时,在液面上看不到脱硫剂,停止搅拌后,所生成的干稠状渣浮到铁水面上,扒渣后即达到脱硫的目的。

3 KR 法脱硫反应的热力学条件

KR 法脱硫使用的脱硫剂主体是石灰,与铁水中的硫发生脱硫反应^[3]见公式(1):



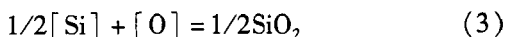
$$K_r = \frac{a_{(\text{CaS})} a_{[\text{O}]}}{a_{[\text{S}]} a_{(\text{CaO})}}$$

$$\Delta G_1^0 = -RT \ln K_r$$

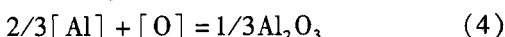
由上式可以看出,降低铁水终点硫含量,要求高 CaO 活度及铁水的低氧活度。铁水中,可能有 C、Si、Al 参与脱氧反应,其脱氧反应方程式见(2)~(4):



$$\Delta G_2^0 = -840 - 81.46 T$$

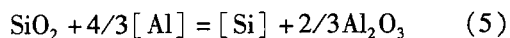


$$\Delta G_3^0 = -287\,175 + 109.42 T$$



$$\Delta G_4^0 = -400\,690 - 128.76 T$$

比较上述反应的标准自由能变化,不难发现在 1 500 °C 以下,碳不参加脱氧反应。铁水中的脱氧元素主要是硅和铝,其脱氧顺序可以根据(5)式判断:



$$\Delta G_5^0 = -219\,500 + 35.76 T$$

鉴于以上的因素,第二炼钢厂 KR 法脱硫工艺使用混合脱硫剂和高铝渣粉作为脱硫剂进行脱硫,高铝渣粉和混合脱硫剂的成分、理化指标见表 2、表 3。

4 新型脱硫剂可行性分析

4.1 影响 KR 法脱硫的因素分析

由前面的论述可知,不论哪一种脱硫反应,都是通过以下 5 个环节进行的。

(1)[S]通过脱硫剂颗粒表面铁液边界层向反应界面扩散,即外扩散;(2)界面化学反应 $[S] + (\text{O}^{2-}) =$

表 2 高铝渣粉的成分和粒度

Table 2 Ingredient and particle size of high alumina powder

成分/%						粒度/mm
Al	Al ₂ O ₃	SiO ₂	C	P	S	
45.40	41.30	4.65	1.17	0.12	0.33	5~15

表 3 钙基混合脱硫剂的成分和粒度分布

Table 3 Ingredient and distribution of particle size of calcium based mixed desulphurizer

成分/%			粒度分布/%			
CaO	CaF ₂	S+P	>1.0 mm	0.6~1.0 mm	0.6~0.3 mm	<0.3 mm
80.19	6.20	0.030	≤10	≥50	≥30	≤10

(S²⁻) + [O];(3)[O]离开反应界面通过铁液边界层向铁液内部扩散,亦外扩散;(4)S²⁻穿过 CaS 产物层向石灰颗粒内部扩散,即内扩散;(5)石灰内部 O²⁻穿过 CaS 层向反应界面扩散,亦内扩散。

在高温下,界面化学反应速度非常快,以上所有脱硫各个环节过程中,脱硫剂参与脱硫基本上遵循:脱硫剂由大颗粒向小颗粒解离,小颗粒向大分子解离,大分子向小分子,小分子向原子解离、扩散、反应。从传输理论上讲,缩短反应时间,就是提高脱硫效率的关键因素,通过以上分析可知,以合适的方式加入极细颗粒的脱硫剂,有利于脱硫反应的进行,能够有效地提高脱硫效率。

4.2 极细颗粒脱硫剂的来源与特点简介

宝钢集团八钢公司第二炼钢厂 2[#]精炼炉主要冶炼容器钢、中厚板钢、汽车板钢等品种,其除尘系统为独立的除尘系统,其中 LF 的工艺参数如下:

LF 形式:120 t AC-LF;

冶炼周期/min:20~45;

日产量/t:4 000;

除尘灰日产生收集量/t:8~12。

2[#] LF 除尘系统的除尘灰主要构成分为以下几方面:

(1)在 LF 精炼过程中,LF 脱氧剂、渣料、合金等原料,在电弧区有部分脱氧剂被气化蒸发,在风机的抽吸作用下进入除尘系统。(2)有部分碳质材料被合成,比如增碳剂和渣料石灰,反应形成电石,小颗粒部分被布袋捕收进入除尘系统。(3)LF 使用的各类脱氧剂中间的小颗粒部分,在电弧的冲击、氩气搅拌和高温条件下也被激发产生振动,被除尘系统抽入灰仓。

该厂的精炼除尘灰经过分析,发现存在大量还原性物质,尤其以钙质还原剂 CaC₂、CaO 为主要成分,其理化指标见表 4。

表4 LF除尘灰的成分和粒度

Table 4 Ingredient and particle size of LF collected dust

成分/%							粒度/ mm
SiO ₂	CaO	MgO	TFe	CaC ₂	P	Al ₂ O ₃	
4.2 ~ 8.8	26 ~ 45	7 ~ 15	4 ~ 6	20 ~ 40	0.03 ~ 0.10	10 ~ 20	<1

表4可以看出,精炼炉除尘灰中除含有CaC₂、CaO极细颗粒外,还含有一定量MgO、Al₂O₃、SiO₂等极细颗粒成分,对于脱硫反应极为有利,主要表现在以下几个方面:

(1)由于三类物质加入之后,CaC₂参与脱氧以后,能够与MgO、SiO₂通过形成以钙镁橄榄石为主的低熔点基础渣^[4]。何环宇教授研究成果表明^[5],S固溶于钙铝酸盐中,其多相结构的形成,取决于Ca²⁺和S²⁻之间反应过程中的熵变,所以精炼炉除尘灰的成分有利于Ca²⁺和S²⁻的结合,有利于缩短反应时间。

(2)精炼除尘灰还含有一定量的Al₂O₃,起到降低脱硫渣熔点,固溶脱硫产物的特点。

(3)除尘灰极细颗粒,加入之后,减少了颗粒向分子、分子向原子解离的过程,很快就能参与反应,有利于提高脱硫效率。

因此,依据以上原理,认为LF精炼除尘灰适合作为KR脱硫剂。

5 工艺实践

自2012年12月20日起,该厂在KR脱硫站A、B工位进行批量试验,各试验均以深脱硫为例,试验方案及方法如下:

(1)选择初始S含量相同的铁水,在不加LF精炼除尘灰的情况下进行脱硫,试验数据如表5。

(2)在原有的混合脱硫剂和高铝渣粉不减量的情况下,加入150 kg除尘灰(表5)。

通过试验对比分析,在原操作工艺不变的情况

表5 未加LF除尘灰和加部分LF除尘灰的脱硫试验结果
Table 5 Desulphurizing test results of non-adding and adding LF collected dust

初始S/ %	加入量/kg			脱硫时 间/min	终点S/ %
	混合 脱硫粉	高铝 渣粉	LF除 尘灰		
0.030 ~ 0.070	987 ~ 1 565	60 ~ 80	-	8	0.001 ~ 0.005
0.030 ~ 0.070	987 ~ 1 565	60 ~ 80	150	8	0.001 ~ 0.003
0.030 ~ 0.070	797 ~ 1 375	60 ~ 80	190	8	0.001 ~ 0.005

下,加入LF除尘灰150 kg/包,终点硫含量有变化,说明在深脱硫条件下,原有工艺条件下脱硫反应达到平衡以后,除尘灰的加入对于反应有进一步的影响,深脱硫的效果优于原有的工艺。

(3)仍然选取初始S含量相同的铁水,将混合脱硫粉剂量减少190 kg/包,同时,等量加入极细颗粒除尘灰(表5)。

由上述试验可以看出,加入190 kg/包LF除尘灰,同时相应减少等量的混合脱硫粉剂,脱硫终点硫含量同样达到深脱硫模式要求,也达到了预期试验效果。

随后又进行了脱硫扩大再试验,效果表明,在浅脱硫模式上,具有反应速度较快,脱硫时间缩短的优势。2013年2月正式组织生产应用,代替部分外购混合脱硫剂,取得较好的脱硫效果和经济效益。

6 结论

(1)LF极细颗粒除尘灰在KR脱硫站的试验表明,它可以用作KR法脱硫剂。因此,可以将炼钢厂精炼除尘灰最大量应用,以替代部分外购混合脱硫剂,降低预处理铁水脱硫成本。

(2)LF极细颗粒除尘灰中间存在CaO、CaC₂和MgO等成分,复合脱硫作用要比单一的脱硫剂脱硫反应更有利进行。

(3)LF极细颗粒除尘灰物质,接近或属于准分子材料,属于固体废料,价格低廉,若将大规模用于喷粉脱硫,喷粉冶金,定会变废为宝,对于优化厂内循环经济有积极的意义。

参考文献

- [1] 潘秀兰,王艳红,梁慧智,等.铁水预处理技术发展现状与展望[J].世界钢铁,2010(6):36-37.
- [2] 王雪冬,李凤喜,陈清泉,等.KR脱硫技术的应用与进步[J].炼钢,2004,20(4):24-25.
- [3] 徐峰,徐安军,张茂林,等.KR法铁水脱硫的物理化学[C].第十四届全国炼钢学术会论文集.北京:中国金属学会炼钢分会,2006:24-26.
- [4] 黄希枯.钢铁冶金学原理[M].北京:冶金工业出版社,2004:377-390.
- [5] 何环宇,倪红卫,曾静,等.LF炉精炼废渣渣相组成及形成机理研究[J].武汉科技大学学报,2008(5):516-518.

刘勇(1973-),男,助理工程师,1998年西安建筑科技大学毕业,转炉炼钢和铁水预处理的工艺研究。

E-mail:liuyong5@bygt.com.cn

收稿日期:2013-04-08