

石灰微观结构对铁水预处理脱硫的影响

郝华强¹ 任倩倩^{1,3} 张玉柱^{1,2} 郝素菊² 蒋武锋² 张卫攀²

(1 东北大学材料与冶金学院, 沈阳 110004; 2 华北理工大学冶金与能源学院, 现代冶金技术教育部重点实验室, 唐山 063009; 3 钢铁研究总院先进钢铁流程及材料国家重点实验室, 北京 100081)

摘要 采用比表面积 1.891 ~ 2.664 m²/g 和平均孔径 575.5 ~ 814.9 nm 四种不同结构的活性石灰在高真空电弧熔炼旋淬一体机中进行铁水预处理脱硫实验。用扫描电子显微镜分析不同石灰样品表面形貌,并用全自动压汞仪测量石灰的比表面积和平均孔径。实验结果表明铁水脱硫率随着石灰平均孔径的增大而减小,随着比表面积增大而提高;最佳脱硫剂配比为 1:50。可将铁水中硫含量从 0.014% 脱至 0.001%。

关键词 铁水预处理 石灰 微观结构 脱硫率 脱硫剂配比

Effect of Microscopic Structure of Lime on Desulphurization of Pretreated Hot Metal

Hao Huaqiang¹, Ren Qianqian^{1,3}, Zhang Yuzhu^{1,2}, Hao Suju², Jiang Wufeng² and Zhang Weipan²
(1 School of Materials and Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110004; 2 Key Laboratory of the Ministry of Education for Modern Metallurgy Technology, College of Metallurgy and Energy, North China University of Science and Technology, Tangshan 063009; 3 State Key Laboratory of Advanced Steel Process and Products, Central Iron and Steel Research Institute, Beijing 100081)

Abstract The desulphurization test of pretreated hot metal using four different structure active limes with specific surface area 1.891 ~ 2.664 m²/g and average pore diameter 575.5 ~ 814.9 nm is carried out in a high vacuum arc melting spinning quenching machine. The surface morphology of different lime sample is analyzed by scanning electron microscope and the specific surface area and the average pore diameter of lime are measured by a fully automatic mercury injection apparatus. Experimental results show that with increasing the average hole diameter, the desulphurization rate of hot metal decreases and with increasing the specific surface area the desulphurization rate increases; the optimum ratio of desulphurization agent is 1:50, in this case the sulphur content in hot metal decreases to 0.001% from 0.014%.

Material Index Hot Metal Pretreatment, Lime, Microscopic Structure, Desulphurization Rate, Ratio of Desulphurization Agent

硫会破坏钢的热加工性能,产生热脆,是大多数钢种中的有害元素,控制好钢中硫含量是冶炼高附加值低硫钢的关键。许多钢种都对硫含量有严格的要求,其中管线用钢对硫要求最严格,它要求成品钢中的硫含量小于 5×10^{-6} [1]。因为转炉在冶炼过程中基本上都是氧化性气氛,不利于脱硫,要实现如此低的硫含量单靠转炉是很难实现的。铁水预处理过程中有着良好的脱硫热力学条件和动力学条件,脱硫效率很高 [2],采用铁水预处理脱硫可以很好减轻转炉的脱硫负担,还可以改善钢种质量、降低成本,提高企业竞争力 [3]。现在,铁水预处理已被广泛应用于现代炼钢生产,国内外转炉厂基本上都采用铁水预处理技术,有些知名转炉钢厂铁水预处理脱硫已经达到 100% [4-5]。

不同条件的铁水预处理脱硫剂脱硫效果不同,为了使铁水有一个更好的脱硫效果,应该选择合适的脱硫剂 [6]。其中石灰就是一种很好的脱硫剂,它

脱硫的关键为石灰颗粒的表面结构 [7]。石灰的表面结构为晶粒细小、比表面积大、平均孔径小时脱硫性能比较好。

1 实验原料

实验所用的原料为 4 种不同结构的石灰(分别为石灰-1、石灰-2、石灰-3、石灰-4)、萤石、铁块。采用型号 S-4800 的日立牌扫描电子显微镜(FE-SEM),分析不同石灰样品表面形貌、组织结构。利用全自动 AutoPore IV 9500 压汞仪对 4 种石灰进行孔隙结构测试。石灰比表面积和平均孔径大小见表 1,萤石的化学成分分析见表 2,铁块化学成分分析见表 3,石灰的微观结构见图 1。

图 1 为 4 种石灰的扫描电镜照片。从图 1 中可以看出,石灰-1 的晶粒细小,粒度均匀,平均粒径约为 1.2 μm,比表面积大,平均孔径比较小。石灰-2 结晶粒度较小,约 1.2 μm,体积密度小,粒度不是均匀,孔径较大,比表面积相对较小。石灰-3 粒度

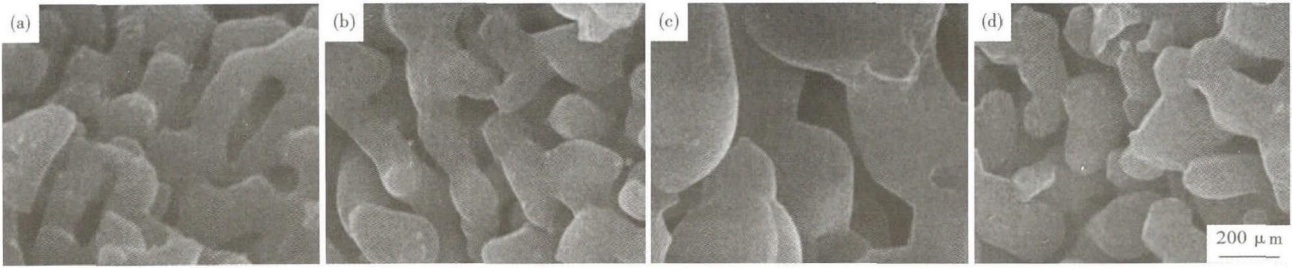


图 1 石灰-1(a),石灰-2(b),石灰-3(c)和石灰-4(d)形貌,SEM

Fig.1 Morphology of structure of lime-1 (a), lime-2 (b), lime-3 (c) and lime-4 (d), SEM

表 1 石灰比表面积和平均孔径

Table 1 Specific surface area and average pore diameter of lime

石灰种类	比表面积/(m ² ·g ⁻¹)	平均孔径/nm
石灰-1	2.513	588.0
石灰-2	1.990	778.9
石灰-3	1.891	814.9
石灰-4	2.664	575.5

表 2 萤石化学成分分析 / %

Table 2 Analysis of fluorite ingredient / %

CaF ₂	SiO ₂	P	S	CaO
92.04	2.41	0.031	0.028	5.49

表 3 铁块化学成分分析 / %

Table 3 Analysis of iron block composition / %

C	Si	P	S
4.79	0.47	0.130	0.014

均匀,粒径为 4 种石灰中最大,约 4 μm,比表面积较小,平均孔径为 4 种石灰中最大。石灰 4 结晶细小,粒度均匀,平均粒径约 1.5 μm,比表面积很大,孔径很小,孔隙率高。

2 实验方法

试验在高真空电弧熔炼旋淬一体机中进行,实验设备见图 2。方法为将石灰、萤石磨制成小于 0.15 mm 的粉末。把 4 种石灰依次与萤石按 10:1 比例混合均匀,把混匀的石灰萤石粉末和铁块按 1:110 的比例一同放入高真空电弧熔炼旋淬一体机的坩埚中进行电弧熔炼,其中铁块的质量分别为 61.271,61.214,61.744,61.771 g。电弧熔炼过程反复进行 3 次。

3 实验结果及分析

通过化学方法对铁水预处理脱硫后铁水中硫含量测定。铁水的脱硫率和硫含量见表 4。

3.1 石灰比表面积、平均孔径对铁水脱硫率的影响

根据压汞实验测得的数据和表 4 中 4 种石灰脱硫后铁水的硫含量和脱硫率绘制出石灰的微观结构

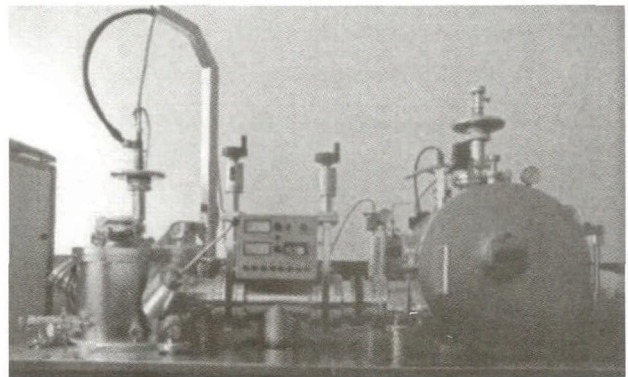


图 2 高真空电弧熔炼旋淬一体机

Fig.2 High vacuum arc melting spinning quenching machine

表 4 石灰的微观结构对铁水的硫含量和脱硫率的影响 / %

Table 4 Effect of microstructure of lime on sulphur content in hot metal and desulphurization rate / %

石灰种类	硫含量	脱硫率
石灰-1	0.002 0	85.71
石灰-2	0.003 5	75.00
石灰-3	0.005 2	62.86
石灰-4	0.001 0	92.86

参数-比表面积、平均孔径与铁水脱硫率的关系。石灰的比表面积与铁水脱硫率的关系见图 3,石灰平均孔径与铁水脱硫率的关系见图 4。

由图 3、图 4 可知,随着石灰比表面积的增加、平均孔径的减小铁水的脱硫率增加。这说明石灰比表面积越大、平均孔径越小铁水脱硫效果越好,脱硫率越高。为降低钢中硫含量应该选择比表面积大、平均孔径小的石灰作为脱硫剂中石灰。本实验中石灰比表面积为 2.664 m²/g、平均孔径为 575.5 nm 时铁水脱硫率达到最好,为 92.86%;石灰比表面积为 1.891 m²/g、平均孔径为 814.9 nm 时铁水脱硫率最低,为 62.86%。石灰的平均孔径越小石灰的比表面积越大,石灰的比表面积代表着石灰反应面积的大小,比表面积越大石灰与铁水接触面积越大,反应越充分,铁水脱硫率越高。当石灰的平均孔径小于

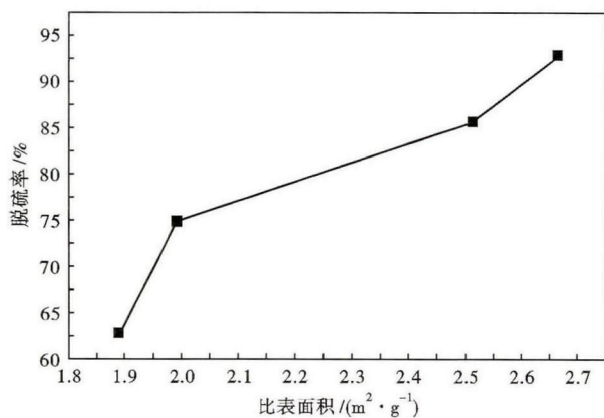


图 3 石灰的比表面积对铁水脱硫率的影响

Fig. 3 Effect of specific surface area of lime on desulphurization rate of hot metal

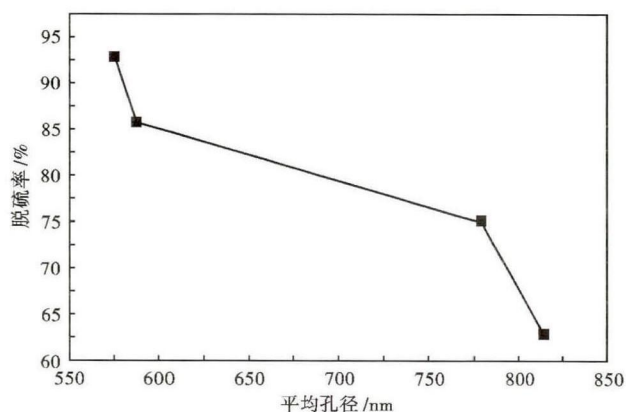


图 4 石灰平均孔径对铁水脱硫率的影响

Fig. 4 Effect of average pore diameter of lime on desulphurization rate of hot metal

775 nm 时,铁水的脱硫率大于 75%。

3.2 脱硫剂配比对铁水预处理脱硫的影响

由图 5 可知,随着脱硫剂比例的增加,铁水脱硫率先升高后降低,铁水中剩余硫含量先降低后升高。其中脱硫剂比例为 1:50 时铁水脱硫率达到最好为 93.23%,脱硫后铁水中硫含量达到 0.001%,满足超低硫钢要求。脱硫剂比例为 1:100 时铁水脱硫率最低,为 36.83%,处理后铁水中硫含量达到 0.009%,主要原因为脱硫剂量不足,导致脱硫不够完全。脱硫剂比例为 1:30 时铁水脱硫率也比较低,为 73.85%,脱硫产物硫含量为 0.004%,能满足铁水预处理脱硫要求,铁水脱硫率较低主要是因为脱硫后渣铁不能很好的分离,导致回硫现象的产生。脱硫剂比例为 1:20 时铁水脱硫率比 1:30 时更低为 40.73%,脱硫产物硫含量为 0.009% 满足超低硫钢的要求,但不满足超低硫钢的要求,主要原因是产生更多的脱硫渣,回硫现象更严重。所以脱硫剂不是比例越高越好,脱硫剂达到一定比例后再增加可能由于渣

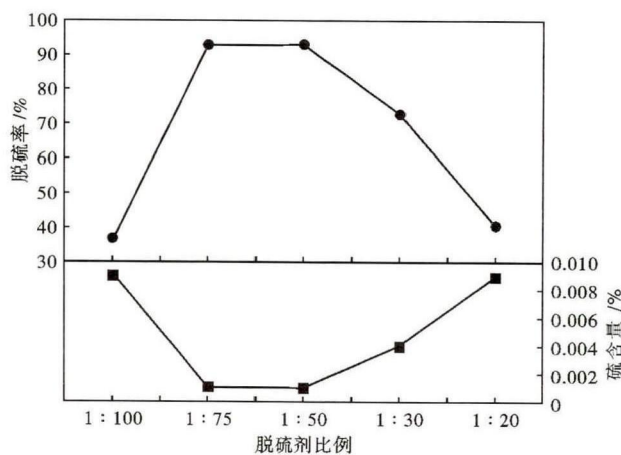


图 5 脱硫剂比例对铁水脱硫率、硫含量的影响

Fig. 5 Effect of desulphurizer proportion on desulphurization rate and sulphur content in hot metal

铁不能及时很好的分离,导致回硫现象的产生使脱硫率下降,既增加了成本又没达到预期效果。本实验脱硫剂比例为 1:50 时铁水预处理脱硫效果最好。

4 结论

铁水脱硫率随着石灰平均孔径的增大而减小,随着石灰比表面积的增大而增大。本实验中石灰比表面积为 2.664 m²/g、平均孔径为 575.5 nm 时铁水脱硫率为 92.86% 达到最高。脱硫剂配比不是越高越好,存在一个最佳配比。本实验脱硫剂配比为 1:50 时铁水预处理脱硫效果最好。

国家自然科学基金项目(51174075),河北省自然科学基金项目(E2012209024)

参考文献

- [1] 杨辉合,戈文荪,陈雯,等.低镁高效复合脱硫剂的应用实践[J].炼钢,2010,26(5):1-4.
- [2] 张龙强,田乃媛.全量铁水“三脱”必要性的探讨[J].炼钢,2009,25(4):73-77.
- [3] 姚娜,兴超,李祥胜.KR法铁水脱硫效果的影响因素分析[J].材料与冶金学报,2010,9(3):164-167.
- [4] 刘浏.中国转炉炼钢技术的进步[J].钢铁,2005,40(2):1-5.
- [5] 吴显辉,周四明,马晓芬.影响CaO基复合脱硫剂脱硫效率的因素分析[J].炼钢,2013,29(2):30-33.
- [6] Wu Wei, Han Zhijun, Hu Yanbin, et al. Desulfurizer Desulphurization Kinetics by the Injection Method[J]. Journal of University of Science and Technology Beijing, 2008, 15(4):375-378.
- [7] Shang Jianyu, Liu Zhongliang, Wang Songling, et al. The Role of Small Probability Measure in the Analysis about Desulfurization Limestone Particles Multi-Fractal Surface Structure[J]. Applied Surface Science, 2012, 263:143-148.

郝华强(1977-),男,博士生,2001年华北理工大学(本科)毕业,炼钢工艺研究。E-mail:15369585866@163.com

通讯作者:张玉柱,E-mail:zyz@ncst.edu.cn

郝素菊,E-mail:sujuh@sina.com

收稿日期:2015-11-03