

渣料中石灰活性度对铁水脱硫的影响

郝素菊¹ 兰吉然¹ 蒋武锋¹ 张玉柱^{1,2} 郝华强²

(1 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; 2 东北大学冶金学院, 沈阳 110004)

摘要 煅烧石灰石制备 260, 401, 397, 383 mL 四种活性度的石灰。试验铁水脱硫渣成分为(%) : 35.18 ~ 44.84CaO, 13.80 ~ 23.46SiO₂, 18.98Al₂O₃, 9.49MgO, 1.89Fe₂O₃, 11.00CaF₂, 碱度为 1.5 ~ 3.25, 铁水成分为(%) : 4.53C, 0.16Si, 0.107S, 0.099P。试验渣-铁比为 7:100 ~ 15:100 于电磁感应炉中在 1330 ~ 1390 °C 进行脱硫实验。用荧光仪检测坩埚铁水中硫含量, 并用全自动压汞仪测量石灰的比表面积和孔径分布。实验采用单一变量的方法, 研究了石灰活性度, 渣料碱度, 熔炼温度, 渣铁比对铁水脱硫的影响。实验表明, 活性为 397 mL 的石灰比表面积较大, 孔分布均匀, 脱硫效果最好。在 1390 °C、碱度为 2.25、渣铁比为 15:100 的条件下, 活性度为 397 mL 的石灰, 铁水脱硫率可达到 97.2%。

关键词 铁水 脱硫 石灰 活性度

Effect of Activity of Lime in Slagging Materials on Desulfurization of Hot Metal

Hao Suju¹, Lan Jiran¹, Jiang Wufeng¹, Zhang Yuzhu^{1,2} and Hao Huaqiang²

(1 Ministry of Education Key Laboratory of Modern Metallurgy Technology, College of Metallurgy and Energy, North China University of Science and Technology, Tangshan 063009; 2 School of Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110004)

Abstract The lime with 260, 401, 397 and 383 mL four kinds of activity is manufactured by calcined limestone. The ingredient of tested slag for desulphurization of hot metal is (%): 35.18 ~ 44.84CaO, 13.80 ~ 23.46SiO₂, 18.98Al₂O₃, 9.49MgO, 1.89Fe₂O₃, 11.00CaF₂ with basicity 1.5 ~ 3.25, and the chemical composition of hot metal is (%): 4.53C, 0.16Si, 0.107S, 0.099P. The tested slag-metal ratio is 7:100 to 15:100 and the desulphurization test is in an induction furnace at 1330 ~ 1390 °C. The sulphur content in metal in crucible is analyzed by a fluorescence analyzer, and the distribution of specific surface area and size of pore of lime are measured by an automate pressure mercury analyzer. The experiment is carried out by a single variable method to study the effect of slag basicity, melting temperature, slag-metal ratio and activity of lime on desulphurization of hot metal. The test results show that the lime with activity 397 mL is larger specific surface area and more uniform pore distribution, it has best desulphurization effect. With slag basicity 2.25, slag-metal ratio 15:100 and at 1390 °C, by using lime with activity 397 mL the desulphurization ratio of metal is up to 97.2%.

Material Index Hot Metal, Desulphurization, Lime, Activity

用酸碱滴定法测定的活性度 ≥ 300 mL (4N-HCl) 的石灰称为活性石灰^[14]。活性石灰具有体积小、气孔率高、反应能力强等特点^[5-6]。活性石灰在炼钢造渣过程中熔解速度快, 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^[7]。许多工厂的实践证明, 采用高质量的活性石灰, 脱硫率可以提高 10% ~ 60%, 吹氧时间缩短 10% 左右, 钢水收得率提高 1%, 石灰消耗节省 20% ~ 30%, 废钢用量可增加 2.5%, 萤石消耗节省 25% ~ 30%, 大幅度提高转炉炉衬寿命, 提高脱 S 的效果, 消除了钢包内衬结渣挂渣^[8-11]。

1 实验原料

将石灰石破碎成 20 ~ 25 mm 的粒度, 煅烧石灰石得到 4 种活性度不同的石灰。煅烧结果见表 1,

实验所用生铁成分见表 2, 并用压汞仪做了 4 种石灰的比表面积参数(表 1)和孔径分布图(图 1)。

从表 1 可知, B 种煅烧的石灰活性度最高; A 种煅烧的石灰活性度最低; 活性度为 397 mL 的石灰(C 种)的比表面积最大, 比表面积大有利于脱硫^[12]。

由图 1 可知, 石灰孔径分布曲线为单峰曲线, 活性度为 260 mL 的石灰的孔径主要分布在 280 ~ 760 nm, 活性度为 383 mL 的石灰的孔径主要分布在 379 ~

表 1 实验用各种类石灰的活性度和比表面积
Table 1 Activity and specific surface area of tested lime series

石灰种类	活性度/mL	比表面积/(m ² ·g ⁻¹)
A	260	0.829
B	401	1.940
C	397	2.619
D	383	2.188

表 2 实验用生铁成分 / %
Table 2 Chemical composition of tested pig iron / %

C	Si	S	P
4.53	0.16	0.107	0.099

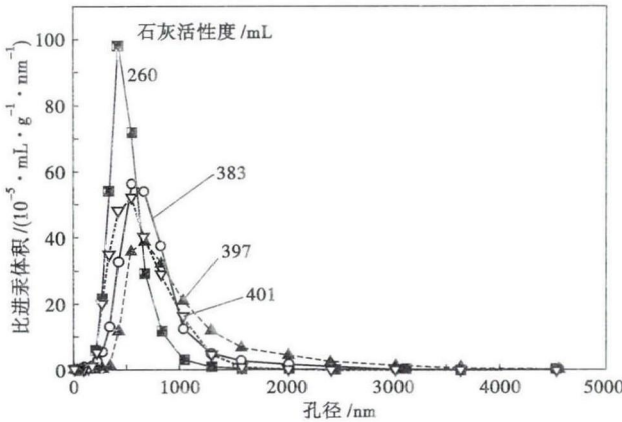


图 1 压力与孔径分布的关系图

Fig. 1 Relation between pore diameter and pressure

967 nm, 活性度为 397 mL 的石灰的孔径主要分布在 475 ~ 1 045 nm, 活性度为 401 mL 的石灰的孔径主要分布在 292 ~ 968 nm。单从孔径分布来看, 活性度为 401 mL 的石灰脱硫效果最佳。

2 实验方法

实验在容量为 300 mL, 振荡频率为 20 kHz 的电磁感应炉进行。脱硫渣由煅烧的 4 种活性石灰以及纯试剂 SiO₂、Al₂O₃、MgO、Fe₂O₃ 和 CaF₂ 按一定比例配制而成。选用唐钢生铁作为铁块原料, 将装有铁块和渣料的石墨坩埚放入电磁感应炉中进行脱硫实验, 空冷后对坩埚中铁水的硫含量进行分析。

(1) 将 4 种石灰在渣量和温度一定的情况下, 使碱度在 1.50 ~ 3.25 变化, 渣铁比固定为 13: 100, 将装有铁块和渣料的石墨坩埚放入电磁感应炉进行熔炼, 对熔炼后的铁水脱硫结果进行分析。实验方案如表 3 所示。

(2) 选取活性度为 397 mL 的石灰同其它试剂

表 3 脱硫渣成分与碱度

Table 3 Ingredient of desulphurization slag and basicity

石灰	碱度	脱硫渣成分 / %					
		CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	Fe ₂ O ₃	CaF ₂
4 种石灰	1.50	35.18	23.46	18.98	9.49	1.89	11.00
	1.75	37.32	21.32	18.98	9.49	1.89	11.00
	2.00	39.09	19.55	18.98	9.49	1.89	11.00
	2.25	40.60	18.04	18.98	9.49	1.89	11.00
	2.50	41.89	16.75	18.98	9.49	1.89	11.00
	2.75	43.01	15.63	18.98	9.49	1.89	11.00
	3.00	43.98	14.66	18.98	9.49	1.89	11.00
	3.25	44.84	13.80	18.98	9.49	1.89	11.00

配制成碱度为 2.25 的渣料, 将配好的渣料放入电磁感应炉中分别升温至 1 330、1 350、1 370、1 390 °C 然后恒温 10 min, 冷却后对试样分析温度对脱硫的影响。

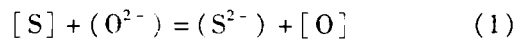
(3) 选取活性度为 397 mL 的石灰, 按渣铁比为 7: 100、9: 100、11: 100、13: 100、15: 100 配制成碱度为 2.25 的渣料, 在感应炉内升至 1 330 °C 恒温 10 min, 冷却后对试样分析渣铁比对脱硫的影响。

3 实验结果及分析

3.1 脱硫机理

3.1.1 离子理论硫分配比

离子理论认为渣-钢脱硫反应的反应式为^[13]:



该反应的平衡常数为:

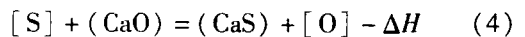
$$K_s = \frac{a_{S^{2-}} \cdot a_{[O]}}{a_{[S]} \cdot a_{O^{2-}}} = \frac{\gamma_{S^{2-}} \cdot X_{S^{2-}} \cdot a_{[O]}}{f_{[S]} \cdot [S] \cdot a_{O^{2-}}} \quad (2)$$

$$\text{其分配比: } L_s = \frac{[S]}{[S]} = K_s' \frac{a_{O^{2-}} \cdot f_{[S]}}{a_{[O]} \cdot \gamma_{S^{2-}}} \quad (3)$$

式中: $K_s' = nK_s$; n - 渣中硫质量分数浓度与摩尔分数浓度的折算系数; $a_{[O]}$ 、 $a_{[S]}$ - 钢中 [O] 和 [S] 的活度; $a_{O^{2-}}$ 、 $a_{S^{2-}}$ - 渣中 O²⁻ 和 S²⁻ 的活度; $f_{[S]}$ 、 $\gamma_{S^{2-}}$ - 钢中 [S] 和渣中 S²⁻ 的活度系数; $X_{S^{2-}}$ - 渣中 S²⁻ 摩尔分数浓度; L_s - 脱硫指数。

3.1.2 石灰脱硫的机理

石灰的脱硫(S)反应式如下:



式中: ΔH -吸热。

3.2 碱度对脱硫率的影响

脱硫实验完成以后取出样品, 进行钢渣分离, 然后用荧光仪对试样中的硫含量进行分析检测。从图 2(a) 中可以看出, 碱度对脱硫率的影响比较显著。当碱度低于 2.5 时, 随着碱度的增加, 脱硫率不断的升高。虽然脱硫所需的 O²⁻ 可以来自所有的碱性氧化物, 但起最大作用的是 Ca²⁺ 带入 O²⁻。又因为 S²⁻ 的半径比 O²⁻ 的要大, 因此 S²⁻ 被 Ca²⁺ 所包围, 形成弱离子对, 降低 $\gamma_{S^{2-}}$ 。碱度提高, 可使 $a_{O^{2-}}$ 增大, $\gamma_{S^{2-}}$ 降低。由式(3)可知, $a_{O^{2-}}$ 增大, $\gamma_{S^{2-}}$ 降低, 导致 L_s 提高, 即脱硫率升高。

但当碱度高于 2.5 时脱硫率开始降低。CaO 粒子和铁水中的 [S] 接触生成 CaS 渣壳, 渣壳阻碍了 [S] 和 [O] 通过它的扩散。碱度过高会使渣壳过厚从而降低脱硫效果。此外碱度过高会使脱硫反应的

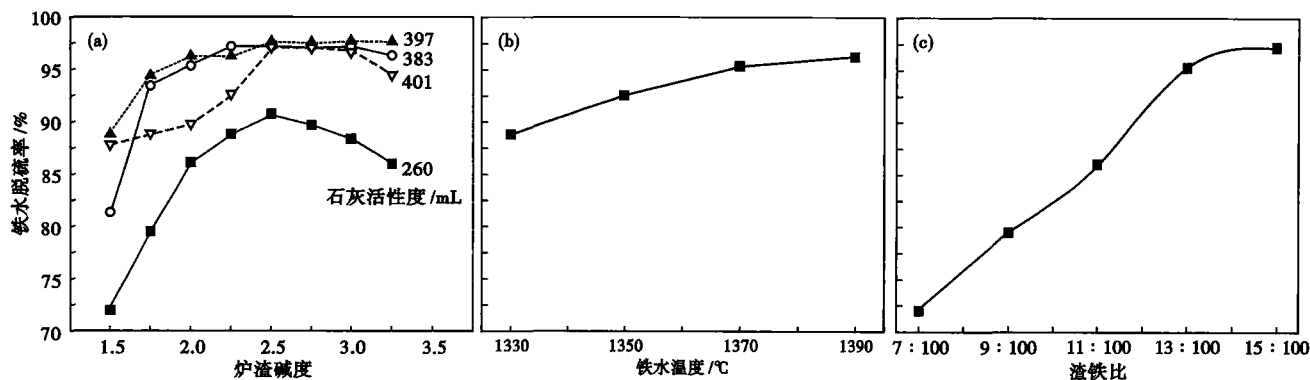


图 2 炉渣碱度和石灰活性度(a),铁水温度(b)和渣铁比(c)对铁水脱硫率的影响

Fig. 2 Effect of slag basicity and lime activity (a), hot metal temperature (b) and slag-metal ratio (c) on desulphurization ratio of hot metal

动力学条件变差^[14]。

3.3 铁水温度对脱硫率的影响

图 2(b)为脱硫率随铁水温度变化的关系曲线。它表示活性为 397 mL 的石灰在碱度 $R=2.25$ 时,在铁水温度为 1 330、1 350、1 370、1 390 °C 的脱硫结果。温度为 1 390 °C 时铁水脱硫率最高,铁水中硫含量相差较大,故升温有利于脱硫。温度升高 [S] 和 [O] 在渣液界面的扩散过程加快,有助于提高脱硫率。此外根据反应式(4)脱硫反应是吸热反应,高温有利于铁水脱硫反应的进行,该实验结果也与上述石灰脱硫的机理相符。

3.4 渣铁比对脱硫率的影响

图 2(c)是脱硫率与渣铁比的关系曲线,表示活性度为 397 mL 石灰在碱度 $R=2.25$ 时,渣铁比为 7:100、9:100、11:100、13:100、15:100 的铁水脱硫结果。从整体趋势上来看,随着铁渣比的增加,脱硫率

呈递增的趋势,铁水中含硫量不断降低,在渣铁比为 15:100 时铁水中硫含量最低,脱硫率达 97.2%,脱硫效果最好。包燕平^[15]认为渣层有助于保温,增大渣量有助于脱硫,但渣量要适当以避免渣层过厚使脱硫反而不活跃,这与实验结果基本吻合。

4 结论

(1)通过实验研究发现,活性度为 397 mL 的石灰比表面积大,孔径分布较宽,铁水脱硫效果最好。

(2)通过控制单一因素变量实验研究,活性度为 397 mL 的石灰,在 1 390 °C、碱度为 2.25、渣铁比为 15:100 条件下,脱硫效果最好,脱硫率可达到 97.2%。

国家自然科学基金项目(51174075,51274084),河北省自然科学基金项目(E2014209157)和华北理工大学培育基金项目(GP201507)资助

参考文献

- [1] 薛正良,柯超,刘强,等.高温快速煅烧石灰的活性度研究[J].炼钢,2011,27(4):37-40.
- [2] 杨康,吕俊苇,陈晗.用碳酸钙渣煅烧活性石灰石试验研究[J].硅酸盐通报,2015,34(6):1653-1658.
- [3] 汪筱渊,李建立,薛正良.高温快速加热煅烧石灰的活性及其晶粒度研究[J].硅酸盐通报,2016,35(2):374-379.
- [4] 张斌,尹洪峰.煅烧工艺对轻烧石灰活性度的影响[J].耐火与石灰,2014,39(2):16-19.
- [5] Commandre JM, Salvador S, Nzihou A. Reactivity of Laboratory and Industrial Limes [J]. Chemical Engineering Research & Design, 2007, 85(4):473-480.
- [6] 郭汉杰,尹志明,王宏伟.冶金活性石灰烧制过程最佳工艺制度[J].北京科技大学学报,2008,30(2):148-151.
- [7] 张羨夫,方岩,杨艳玲.石灰基铁水预处理脱硫剂最佳配方和用量的试验研究[J].特殊钢,2006,27(3):8-10.
- [8] 郭世汉.活性石灰在冶金生产中的应用[J].耐火与石灰,2007,32(5):1-2.
- [9] 孙全应,张巧灵.活性石灰生产及在炼钢中的作用[J].特钢技术,2004,9(2):19-21.
- [10] 孟兆利.活性石灰硫含量及对炼钢的影响分析[J].耐火与石灰,2012(6):13-14.
- [11] 于华财,魏运波,黄健.活性石灰在钢水精炼中的应用[J].炼钢,2004,20(1):30-32.
- [12] 郝华强,任倩倩,张玉柱.石灰微观结构对铁水预处理脱硫的影响[J].特殊钢,2016,37(2):16-18.
- [13] 黄希祜.钢铁冶金原理[M].北京:冶金工业出版社,2002.
- [14] 王新华.钢铁冶金-炼钢学[M].北京:高等教育出版社,2007.
- [15] 包燕平,冯捷.钢铁冶金学教程[M].北京:冶金工业出版社,2008.

郝素菊(1966-),女,博士(2010年东北大学),教授,1989年东北大学(大学)毕业,钢铁冶金研究。

E-mail:sujuh@sina.com

收稿日期:2016-10-26