

石灰+镁粉复合喷吹脱硫工艺分析

Analysis of Lime and Magnesium Composite Jet Desulphurization Process

供稿|彭飞¹, 战东平², 张艳龙¹, 许谦² / PENG Fei¹, ZHAN Dongping², ZHANG yanlong¹, XU Qian²

内容 导 读

在铁水预处理使用石灰+镁粉复合喷吹脱硫的工艺过程中, 石灰和镁粉的消耗量不仅对脱硫率有影响, 同时对铁水的终点硫含量也有一定程度上的影响。从喷吹脱硫剂消耗量、初始温度等因素分析了脱硫率、终点硫、扒渣量以及温降之间的关系。结果表明: 喷吹脱硫剂消耗量与脱硫率成正比关系, 与终点硫含量成反比例关系, 其中石灰消耗量达到 160 kg/t, 镁粉消耗量达到 50 kg/t 时, 脱硫率迅速升高。

随着国民经济对高质量材料需求的不断加大, 冶金行业迎来了新的发展预期, 同时也面临新的挑战。众所周知, 钢中的硫元素会导致钢产生热脆性, 并且其生成的夹杂物还会导致钢的韧性和延展性下降, 降低钢的品质, 是钢中的有害元素之一, 并且对钢的热加工性能及机械性能都有一定程度上的影响。目前铁水预处理是改善炼钢操作、提升钢种质量的主要手段, 复合喷吹已经成为主流的脱硫工艺之一。王世俊等^[1]研究了镁的脱硫原理以及镁在铁水中的溶解行为, 通过使镁尽可能多的溶解于铁水中, 从而提升镁的脱硫能力; 孙中强等^[2]用镁和石灰对铁水预处理的热力学进行了一系列研究, 根据热力学数据计算了铁水中硫和氧的活度; 戴年建等^[3]研究了复合喷吹法脱硫工艺与设备的分析, 得出了复合喷吹脱硫工艺具有处理时间短、终点硫含量低以及综合处理成本最优的结论; Irons 等^[4]对采用镁蒸汽对铁水进行脱硫的动力学进行了研究,

监测硫含量在某一范围的溶解速度、脱硫率以及镁气泡的大小等; 王玉彬等^[5]对钙镁系粉剂复合喷吹铁水脱硫进行了论述, 其中包括脱硫方法的选择、脱硫扒渣的效果以及冶金效果等; 王建^[6]通过对喷吹管路和控制系统的优化, 使得铁水复合喷吹脱硫系统在实际生产过程中取得了良好的效果, 各项指标也均达到预期; 孙伟等^[7]在钝化镁-CaO 复合喷吹脱硫的基础上, 改善优化了铁水脱硫的操作方法, 利用对脱硫枪枪位的调整以及对脱硫剂配比的优化, 大幅降低了脱硫剂的消耗量; Wu 等人^[8]通过对比 CaO-MgO、CaO 和 MgO, 研究了 CaO-MgO 混合物的脱硫能力和抗水化性能; Liu 等^[9]采用气渣平衡技术, 在 1779 K 下研究了用 MnO 和 BaO 替代 CaO 对高炉炉渣脱硫能力的影响; 付中华等^[10]对复合喷吹脱硫效果进行了分析, 从原材料条件、动力学因素及扒渣效果等方面, 分析了铁水硫含量、温度、脱硫剂成分、扒渣操作等各方面不同因素对复

合喷吹铁水脱硫效果的影响。

脱硫工艺操作介绍

铁水脱硫预处理的基本流程为：向铁水罐中加入高炉铁水→扒渣机对铁水进行预扒渣→对铁水测温取样→复合喷吹法向铁水罐中喷吹脱硫剂进行脱硫→对铁水扒渣、测温、取样→脱硫后的铁水进行测温、取样→兑入转炉。

目前复合喷吹工艺已经成为铁水预处理的主要方法之一，具有脱硫效率快、应用范围广、普适性强等特点。复合喷吹的原理是把流动的石灰（CaO）和镁粉在管道中按照一定比例进行混合，然后将混合好的脱硫剂利用喷枪喷入铁水中进行脱S的操作^[1]。

脱硫工艺分析

CaO、Mg 消耗量和脱硫率

不难理解，随着脱硫剂消耗量的不断加大，则脱硫率升高，如图1~2所示。当脱硫剂的消耗量小时，脱硫速率会随着镁粉消耗量的增加而加快；Mg 脱硫后生成的 MgS 和石灰中的 CaO 发生反应，生成相对更加稳定的 CaS，从而使回硫量降低。随着 Mg 粉的消耗量继续增加，有利于脱硫反应进行，在脱硫过程中未必所有的 Mg 都能和 S 发生反应，这其中可能存在两个方面的因素：其一，随着脱硫剂消耗量不断加大，导致高温下生成的气体 Mg 在铁水中的分散性下降，从而使一些 Mg 还没有和 S 发生反应而被带出铁水；其二，在某种特定的铁水情况下，脱硫剂消耗量的增加不会使 S 的传质

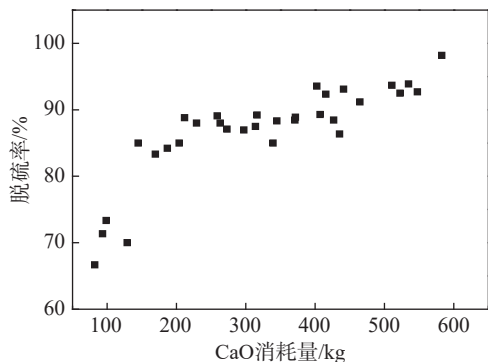


图1 CaO 消耗量对脱硫率的影响

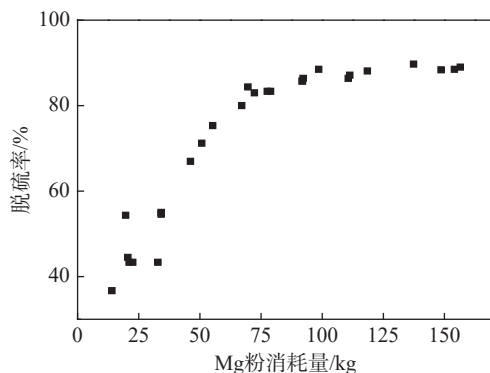


图2 Mg 粉消耗量对脱硫率的影响

和扩散速度加快，故通过大量增加脱硫剂使脱硫效率提升的方法是不可取的^[12]。

CaO、Mg 粉消耗和终点 S 含量

由图3和图4的变化趋势可以看出，随着脱硫剂 CaO 和 Mg 粉消耗量的增加，终点 S 的含量明显减少，脱硫极限在 0.001%~0.005%，因为镁粉脱硫后生成的硫化镁，其具有极高的不稳定性，另外脱硫渣中的硫含量跟铁水中的硫含量相差约 3 个数量级，这会使脱硫反应 $[Mg]+[S]=MgS$ 正向进行的阻力急剧加大，此外 CaO 进行脱硫时还会与铁水中的硅元素反应生成 $2CaO \cdot SiO_2$ ，也大大降低了脱硫剂中 CaO 的含量。最关键的是在 CaO 的粒子的表面会形成一层 $2CaO \cdot SiO_2$ 致密层，使 CaO 与铁水中的 S 元素不能充分接触，导致脱硫反应的速度下降，影响 CaO 的脱硫效率^[13]。所以在复合喷吹过程中要适量多加入一些石灰，能够起到提高渣的碱度、增加渣的硫容、提高镁粉脱硫极限的作用，为冶炼新品种高品质钢创造条件^[14]。

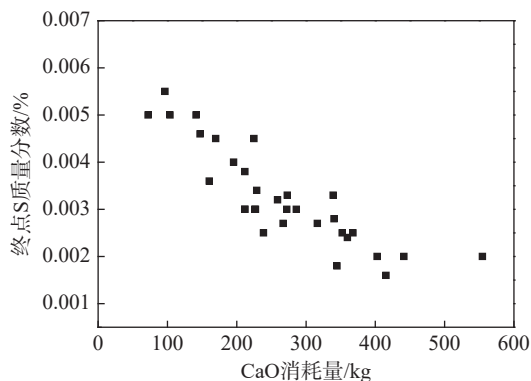


图3 CaO 消耗量与 S 终点的关系

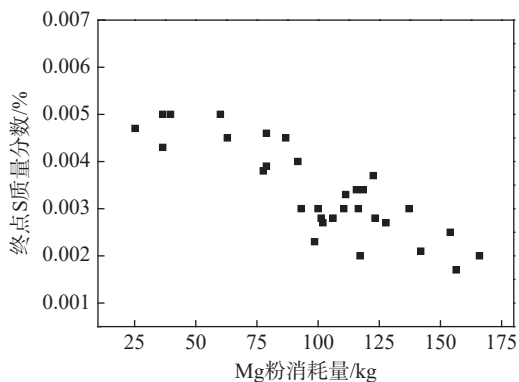


图4 Mg粉消耗量与S终点的关系

初始温度对终点S含量和脱硫率的影响

从图5和图6可知,初始温度对终点S含量和脱硫率有很大的影响,初始温度越高,则终点S含量越低,脱硫率也就越好。根据镁脱硫理论分析可知,随着铁水温度的增加,镁的气化增强,气泡在铁水中停留的时间短,不利于镁与硫反应,然而从实际脱硫分析结果得出,铁水温度升高,脱硫率高,如图6所示。这是因为镁脱硫反应受硫在铁水

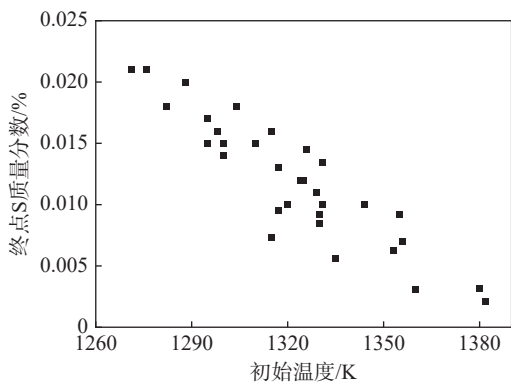


图5 初始温度对S终点的影响

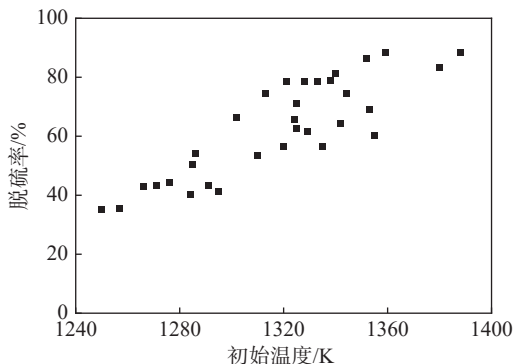


图6 初始温度对脱硫率的影响

中的传质和扩散等因素的影响,随着铁水温度的升高,扩散传质系数也会急剧增加,大大加快了脱硫反应的正向进行^[15]。

石灰+镁粉消耗量对温降和扒渣量的影响

脱硫剂为石灰+镁粉(石灰/镁粉质量比为2.5:1),从图7和图8可以看出,随着脱硫剂消耗量的增加,温降速度呈逐渐加快的趋势,扒渣量也随脱硫剂用量的增加而增加。镁粉脱硫稳定性差、波动大、扒渣铁损大,回流量为0.003%~0.007%^[16],所以在对一些低硫铁水进行脱硫时,可以通过添加石灰将镁粉的用量减少,在保证回流量与正常炉次相当时添加石灰,可以起到有效减少扒渣量、降低镁粉喷吹量、节约成本等作用^[17]。同时也要控制好脱硫剂的添加量,以免铁水温度下降过快而导致冷凝。

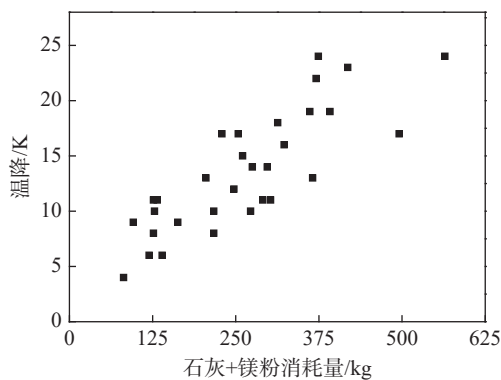


图7 脱硫剂消耗量对温降的影响

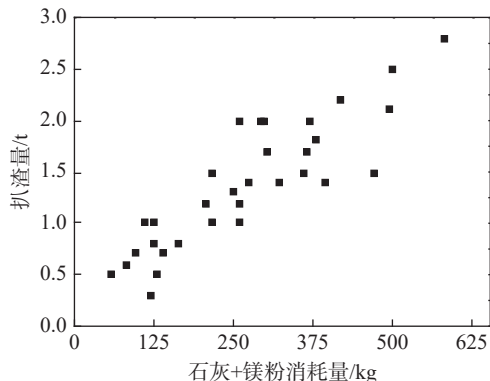
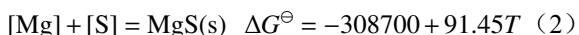
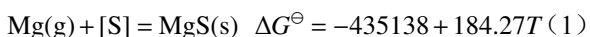


图8 脱硫剂消耗量对扒渣量的影响

分析与讨论

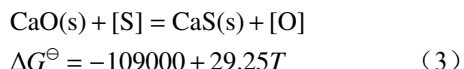
从图1~4可以看出,达到相同的脱硫率或终点

S 含量, CaO 的消耗量比 Mg 粉的消耗量要多很多, 这充分解释了石灰-镁工艺, 脱硫起主导作用的是镁, 镁的喷吹量越高, 则相同条件下脱硫率就越高。镁粉在铁水中主要和硫发生以下 2 个反应:



首先, 镁粉溶解在铁水中, 由于在高温下镁和硫具有很强的亲和力, 因此铁水中的气态镁和液态镁都能与硫快速发生反应, 生成固态硫化镁, 由于硫化镁的密度比铁水的密度小很多, 所以硫化镁会向上漂浮到渣中, 其中反应化学式 (1) 也是铁水预处理中 Mg 粉脱硫的主要反应^[18]。

石灰 (CaO) 是廉价的脱硫剂, 因为其价格便宜所以石灰被广泛使用。从图 1 和图 3 中不难发现, CaO 对脱硫率和 S 终点含量也有很大的影响, 当石灰的消耗量达到 160 kg/t 时, 脱硫率迅速升高, 其终点 S 含量也骤减, CaO 脱硫反应通常用下式表示:



从式 (3) 中可以发现, 铁水中的氧元素会影响到 CaO 的脱硫效果。在铁水预处理过程中, 如果氧的活度过高, 则式 (3) 无法继续进行。假设铁水中 Si 元素的质量分数为 0.05%, 铁水中其它元素含量不变, 则硫的活度系数 $f_s = 2.722$ 。根据式 (3) 可以计算出用 CaO 脱硫铁水在 1623 K 时铁水中氧活度的值。通过查询可知, 在 1623 K 时的铁水中氧的活度与硫的活度之比为: $\frac{a[\text{O}]}{a[\text{S}]} = 0.0104$, 则: $a[\text{O}] = 0.0104 \cdot a[\text{S}] = 0.0104 f_s \cdot w(\text{S}) = 0.00114$, 高炉铁水的氧活度大约为 $0.7 \times 10^{-4} \sim 5 \times 10^{-4}$, 因此通过喷吹石灰对铁水脱硫的这一方法是可行的^[19]。

石灰-镁复合喷吹脱硫工艺增加了镁气泡的分散度, 降低了镁气泡的上浮速度, 大大增加镁硫反应界面, 提高了脱硫率。

结束语

(1) 从脱硫数据分析得出, 在 CaO+镁粉复合喷吹脱硫工艺条件下, 提高脱硫剂的用量, 能提高

脱硫效果, 但当脱硫率达到 80% 后继续增加脱硫剂的消耗量对脱硫率的提升速度减慢, 因此仅依靠增加脱硫剂用量不是提高脱硫效果的最佳途径。

(2) 从终点硫含量变化的数据图分析可知, 石灰+镁粉复合喷吹脱硫的终点硫质量分数在 0.001%~0.005%, 增加脱硫剂 (CaO+镁粉) 的消耗量可以降低终点硫含量, 当终点硫质量分数达到 0.003% 后脱硫剂的消耗量对其下降速度的影响变弱。

(3) 初始温度越高则终点硫含量越低, 脱硫速率越快, 这是因为随着铁水温度的升高铁水中的传质速率加快, 加速了脱硫反应的进行, 因此, 提高初始温度有利于复合喷吹的脱硫效果。

(4) 复合喷吹脱硫剂消耗量 (CaO+镁粉) 对温降和扒渣量也有一定的影响, 随着脱硫剂消耗量增大, 温降速度会随之变快, 同时扒渣量也会增多, 因此要控制脱硫剂的添加量, 以免铁水温度下降过快而导致冷凝。

参考文献

- [1] 王世俊, 王泉, 王海川, 等. 镁粒脱硫原理及镁粒在铁水中溶解行为的研究. *轻金属*, 2006(9): 51
- [2] 孙中强, 梁连科, 车荫昌. 用镁和石灰对铁水脱硫预处理的热力学. *炼钢*, 2001(5): 22
- [3] 戴年建, 王佳, 常旭. 复合喷吹法铁水脱硫工艺与设备分析. *山西冶金*, 2012, 35(6): 24
- [4] Irons G A, Guthrie R I L. The kinetics of molten iron desulfurization using magnesium vapor. *Metall Trans B*, 1981, 12(4): 755
- [5] 王玉彬, 孙恩茂, 王玉玫. Ca-Mg 系粉剂复合喷吹脱硫技术在鞍钢的应用. *鞍钢技术*, 2002(4): 21
- [6] 王建. 120 t 铁水复合喷吹脱硫工艺设计及应用. *工业加热*, 2018, 47(4): 66
- [7] 孙伟, 曹同友, 刘凯, 等. 钝化镁-石灰复合喷吹脱硫工艺优化试验. *炼钢*, 2010, 26(6): 35
- [8] Wu W, Wu W, Hu Y B, et al. Physical simulation of new desulphurization technology using pulsed and rotary stirring-injection. *J Iron Steel Res Int*, 2008(1): 15
- [9] Liu W G, Zuo H B. Effect of MnO and substituting CaO with BaO on the desulfurization ability of blast furnace slag. *Metall Mater Trans B*, 2021, 52(4): 2275
- [10] 付中华, 杨宁川, 吴燕萍, 等. 复合喷吹脱硫效果影响因素分析. *炼钢*, 2013, 29(4): 30
- [11] 黄彩云. 搅拌法和喷吹法铁水脱硫工艺的比较. *金属世界*, 2013(2): 66
- [12] Grosjean J C, Reboul J P, Bauler C, et al. Industrial studies on hot

- metal pretreatment in France. *Steel Times*, 1987, 215(11): 542
- [13] Yang J X, Zhou Y X, Zhou J T, et al. Prediction of bridge monitoring information chaotic using time series theory by multi-step BP and RBF neural networks. *Intell Autom Soft Co*, 2013, 19(3): 305
- [14] Sosinsky N J, Sommerville I D. The composition and temperature dependence of the sulfide capacity of metallurgical slags. *Metall Trans B*, 1986, 17(2): 331
- [15] Zhang T S, Li R S, Wang W L, et al. Research on the variation of the inclusion and sulfur content in Pipeline steel. *Metall Res Technol*, 2021, 118(2): 214
- [16] 龙贻菊, 熊银成, 胡昌志. 重钢新区铁水脱硫工艺的选择. *钢铁*, 2009, 44(11): 99
- [17] Jonsson P G, Jonsson L T I. The use of fundamental process models in studying ladle refining operations. *ISIJ Int*, 2001, 41(11): 1289
- [18] 韩孝永. 铁水预处理技术浅析. 宽厚板, 2007(2): 22
- [19] 郭汉杰. 金属镁粒铁水脱硫过程动力学. *钢铁*, 2007(5): 37

作者简介: 彭飞 (1970—), 男, 辽宁省本溪市人, 炼钢专业首席工程师。1992年毕业于东北工学院钢铁冶金专业, 主要研究方向: 炼钢。获得冶金行业科技二等奖一次 (排名第8), 本钢集团科技特等奖1次 (排名第2), 本钢集团科技一等奖1次 (排名第2)。通信地址: 辽宁省本溪市平山区南兴路18号; E-mail: 1036785864@qq.com