

炉渣对含钒钛铁水/半钢预脱硫的影响

杨必文¹, 宋波¹, 郭凯¹, 陈亮^{1,2}

(1. 北京科技大学冶金与生态工程学院, 北京 100083; 2. 攀钢集团研究院有限公司, 四川 攀枝花 617000)

摘要: 针对攀西地区铁水/半钢预脱硫效果差异的问题, 理论分析了脱硫前后炉渣成分以及物相对脱硫的影响。分析结果表明, 脱硫后渣中硫含量为高炉渣/提钒渣的4~5倍, 脱硫渣中硫以CaS的形式存在, 未发现MgS; 半钢脱硫渣平均CaO含量较铁水脱硫渣少15%, FeO含量多9%; 铁水预脱硫后渣中低熔点物相含量较少, 主要是 $m\text{CaO} \cdot n\text{Al}_2\text{O}_3$ ($<1\ 400\ ^\circ\text{C}$), 半钢脱硫渣中低熔点物相含量较多, 主要是FeO ($1\ 369\ ^\circ\text{C}$)。增加脱硫剂喷入量, 可以提高脱硫渣的固硫能力, 减少回硫的发生。高炉渣和提钒渣作为顶渣进入预脱硫工序的渣量(以100 t铁水计)均在1~2 t。

关键词: 含钒钛铁水; 半钢; 脱硫; 炉渣

中图分类号: TF704.3

文献标志码: A

文章编号: 1004-7638(2019)03-0088-05

DOI: 10.7513/j.issn.1004-7638.2019.03.016

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



听语音
与作者互动
聊科研

Effect of Slags on Desulfurization of Molten Iron/Semi-steel Containing Vanadium and Titanium

Yang Biwen¹, Song Bo¹, Guo Kai¹, Chen Liang^{1,2}

(1. School of Metallurgical and Ecological Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China; 2. Pangang Group Research Institute Co., Ltd., Panzhihua 617000, Sichuan, China)

Abstract: Effects of the chemical compositions and phases of the slags on desulphurization of molten iron and semi-steel were studied. Sulfur content in the desulfurized slag is 4~5 times higher than those of BF slag and vanadium-extracting slag. Sulfur exists in the form of CaS in the desulfurization slag, no MgS has been found. The average content of CaO in the semi-steel desulfurization slag is 15% less than that in the molten iron desulfurization slag, but FeO content is 9% more than that of later slag. The low melting point phases are few in the slag after molten iron desulfurization and mainly are $m\text{CaO} \cdot n\text{Al}_2\text{O}_3$ ($<1\ 400\ ^\circ\text{C}$). But for semi-steel desulfurization the low melting point phases has much higher content in the slag, mainly are FeO ($1\ 369\ ^\circ\text{C}$). Increasing desulfurizer injection amount can improve the sulfur control capacity of desulfurization slag, reducing resulfurization. BF slag as the top slag in the molten iron desulfurization process is 0.01~0.02 t/t, and the same as for vanadium-extracting slag.

Key words: molten iron containing vanadium and titanium, semi-steel, desulphurization, slag

0 引言

随着经济的快速发展, 钢铁市场变得更具竞争力, 对于钢铁材料的质量要求越来越高。为满足钢中硫含量的严格要求, 在进入转炉炼钢工序之前, 一般都要进行脱硫预处理^[1]。位于中国西南地区的攀

钢集团, 由于其钒钛磁铁矿的独特性质, 对于高炉冶炼生产的含钒钛铁水, 在进入转炉炼钢之前, 要进行预脱硫和提钒处理^[2]。根据二者先后顺序, 有“高炉—铁水脱硫—转炉提钒—炼钢”和“高炉—转炉提钒—半钢脱硫—炼钢”流程。因二者采用不同的工序, 预脱硫过程中脱硫剂成分存在差异, 温度区间

相差 100 ℃,其脱硫过程中炉渣对于脱硫的影响以及脱硫后扒渣的情况也差别明显^[3]。相比铁水脱硫,半钢脱硫终点硫含量低、扒渣铁损少、回硫不明显^[4]。

国内外学者关于预脱硫过程中炉渣的影响研究不多,特别对于含钒钛铁水脱硫后炉渣的研究更少。笔者通过分析攀西地区铁水/半钢脱硫前后炉渣成分、物相,按炉渣分子结构理论研究了两种工艺流程中渣金界面处硫浓度变化规律,分析了炉渣对二者脱硫影响存在差异的原因。

1 研究条件及方法

为研究两种工艺流程下脱硫渣对脱硫的影响

响,对生产现场预脱硫前后四种炉渣取样分析,以二者脱硫后炉渣成分为基础,按炉渣分子结构假说,理论计算渣中 CaO 、 SiO_2 和 TiO_2 含量对渣—金界面脱硫反应硫浓度的影响;根据现场预脱硫情况,分析脱硫剂组成,计算脱硫前带入渣量对脱硫的影响规律。

2 炉渣成分、物相分析

铁水脱硫前顶渣主要来自于高炉渣(1-1[#]),半钢脱硫前顶渣主要来自于提钒尾渣(1-2[#]),二者脱硫结束后的渣分别是铁水脱硫渣(1-3[#])和半钢脱硫渣(1-4[#]),具体成分见表 1。

表 1 铁水/半钢脱硫前后炉渣成分

Table 1 Compositions of the slags before and after the molten iron and semi-steel desulfurization

编号	CaO	SiO ₂	MgO	Al ₂ O ₃	V ₂ O ₃	TiO ₂	FeO	MnO	S	余量
1-1 [#]	27.96	22.63	8.55	11.41	0.55	24.03	2.17	0.74	0.63	1.34
1-2 [#]	10.53	23.82	6.01	6.94	8.75	10.52	24.94	4.03	0.71	3.75
1-3 [#]	45.63	12.98	4.01	4.67	3.21	11.66	3.02	0.94	3.14	6.82
1-4 [#]	30.22	15.18	12.69	2.76	5.91	6.84	12.23	1.84	3.24	5.04

从表 1 可知,铁水脱硫渣和半钢脱硫渣中, $w(\text{CaO})$ 较脱硫前高炉渣、提钒渣明显增加,其中铁水脱硫渣 $w(\text{CaO})$ 超过 45%,而 $w(\text{SiO}_2)$ 、 $w(\text{TiO}_2)$ 、 $w(\text{Al}_2\text{O}_3)$ 降低; $w(\text{TiO}_2)$ 在高炉渣中较高; $w(\text{FeO})$ 在提钒渣中含量较高。铁水脱硫渣中 $w(\text{MgO})$ 较高炉渣有微弱降低,而半钢脱硫渣较提钒渣有明显提高。这说明脱硫渣的组成不仅与脱硫前带入的炉渣渣量有关,还与脱硫剂成分和喷吹量有直接关系。

为了确定脱硫渣中氧化物种类以及 S 的存在形式,对两种脱硫渣作 XRD 图谱分析,如图 1 所示。

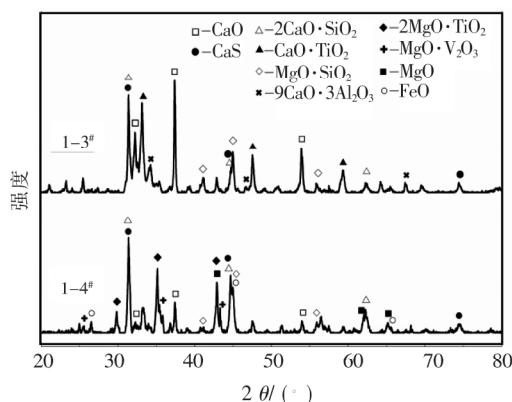


图 1 铁水脱硫渣和半钢脱硫渣 XRD 分析结果

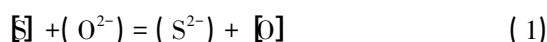
Fig.1 XRD patterns of the molten iron and semi-steel desulfurization slags

从图 1 可见,铁水脱硫渣中高熔点物相有 CaO (2 580 ℃)、 CaS (2 450 ℃)、 $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ (2 130 ℃) 和 $\text{CaO} \cdot \text{TiO}_2$ (1 975 ℃),低熔点物相主要是 $m\text{CaO} \cdot n\text{Al}_2\text{O}_3$ (<1 400 ℃);半钢脱硫渣中,高熔点物相有 MgO (2 800 ℃)、 CaO (2 600 ℃)、 CaS (2 450 ℃) 和 $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ (2 130 ℃),低熔点物相主要是 FeO (1 369 ℃)。脱硫产物均为 CaS ,未发现 MgS 。

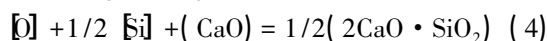
3 分析及讨论

3.1 炉渣成分对脱硫的影响

喷吹结束后,炉渣—金属液之间存在硫的反应平衡



从图 1 可以看出,渣中 (S^{2-}) 以 CaS 的形式存在, (O^{2-}) 以自由 CaO 存在, $[\text{O}]$ 主要来自于渣中 FeO 的分解,其浓度可由铁液中溶解的 $[\text{Mg}]$ 、 $[\text{Si}]$ 、 $[\text{C}]$ 控制:



在脱硫过程中, CaO 、 CaS 以固体颗粒的形式存在,活度为 1^[5]。进入渣中以后, CaO 和 CaS 融入渣

中,部分 CaO 还会和其他氧化物形成复杂氧化物,其活度由其简单氧化物的浓度决定。由表 1 和图 1,计算出 100 g 渣中氧化物物质的量,见表 2(根据

图 1 中峰高和面积,忽略铁水脱硫渣中 $2\text{MgO} \cdot \text{TiO}_2$ 和半钢脱硫渣中 $\text{CaO} \cdot \text{TiO}_2$ 的量,考虑铝酸钙成分复杂^[8],以 $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 表示)。

表 2 铁水脱硫渣和半钢脱硫渣中各组分含量
Table 2 Compositions of the molten iron and semi-steel desulfurization slags

编号	$2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	$\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$	$3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{CaO} \cdot \text{TiO}_2$	$2\text{MgO} \cdot \text{TiO}_2$	$\text{MgO} \cdot \text{V}_2\text{O}_3$
1-3 [#]	0.156	0.060	0.046	0.146		0.021
1-4 [#]	0.164	0.089	0.027		0.086	0.043
编号	CaO	MgO	FeO	CaS	MnO	合计
1-3 [#]	0.159	0.019	0.042	0.098	0.013	0.760
1-4 [#]	0.099	0.052	0.174	0.101	0.026	0.861

利用式(1)~(5)及其反应吉布斯自由能,以 $w_{\text{Fe}} = 1\%$ 铁液为标准态,假定 Fe 的活度系数为 1,脱硫后元素 Fe 的含量见表 3,渣中 CaO 和 CaS 的活度根据表 2 结果用炉渣分子理论计算,得出不同控氧条件下界面处的硫浓度,见表 4。

$$[\text{S}\%] = \frac{a_{\text{CaS}} \cdot a_{\text{Fe}}}{f_{\text{S},\text{S}} \cdot a_{\text{CaO}} \cdot e^{-\Delta G^0/RT}} \quad (6)$$

表 3 脱硫结束后铁水和半钢中 C、Si、S、Mg 含量
Table 3 Contents of C, Si, S and Mg in the molten iron and semi-steel after desulfurizing

	$w/\%$				温度 $T/^\circ\text{C}$
	C	Si	S	Mg	
铁水	4.35	0.14	0.012		1 260
半钢	3.77	0.02	0.008	0.005	1 370

表 4 不同控氧条件下渣—金界面处的硫浓度
Table 4 Sulfur concentration of slag-metal interface in different oxygen condition

编号	C 控氧	Si 控氧	Mg 控氧	FeO 控氧
铁水	a_{Fe}	3.95×10^{-4}	1.36×10^{-6}	0.001 5
	$[\text{S}\%]$	0.016	5.61×10^{-5}	0.064
半钢	a_{Fe}	5.11×10^{-4}	3.74×10^{-5}	1.57×10^{-9}
	$[\text{S}\%]$	0.017	1.19×10^{-3}	2.81×10^{-7}

从表 3 和表 4 可知,脱硫结束后,金属液中溶解的 Mg 对于抑制回硫有非常明显的作用, Si 也能起到一定抑制回硫的作用。而从 FeO 控氧的情况来看,当金属液中 C、Si 和 Mg 被氧化后,界面处的硫浓度明显高于金属液中,回硫就会发生,且 FeO 含量越高,回硫发生越容易。所以脱硫结束以后,在进入下一道冶炼工序之前,要尽可能的把脱硫渣扒除干净,减少回硫。

从式(6)可知,在渣金界面氧浓度和温度保持不变的条件下,影响回硫发生的主要因素是渣中

CaS 和自由 CaO 的比值,从物相分析结果可知,在如上脱硫渣范围内, CaO、SiO₂ 和 TiO₂ 含量对该比值影响明显,而 FeO 和 V₂O₃ 含量影响不大。图 2 是在 C 控氧条件下,渣—金界面处硫浓度与脱硫渣中 CaO、CaS、SiO₂ 和 TiO₂ 含量的关系。

由图 2 可知,界面处 S 浓度随 CaO 含量增加而减少,随 CaS、SiO₂ 和 TiO₂ 含量增加而增加。图 2(a) 显示,为抑制回硫发生,半钢所需 CaO 量比铁水少,原因是半钢渣中 MgO 替代 CaO 的作用生成复杂氧化物,减少 CaO 的消耗;图 2(b) 和(c) 显示, CaS 和 SiO₂ 含量对界面 S 浓度的影响,二者差别不大;图 2(d) 显示, TiO₂ 半钢脱硫渣中 TiO₂ 的影响比铁水明显,原因是其渣中 TiO₂ 含量相对少。SiO₂ 和 TiO₂ 含量的增加会引起界面 S 浓度的增加,原因是二者消耗 CaO 生成复杂氧化物,自由 CaO 含量减少。SiO₂ 和 TiO₂ 主要来自脱硫前高炉渣、提钒渣, CaO 主要来自脱硫剂,由此可以得知,在一定范围内,减少脱硫前炉渣带入量、增加脱硫剂喷入量,可以提高脱硫渣的固硫能力,减少回硫的发生。

3.2 脱硫前带入渣量对脱硫的影响

从表 5 可知,脱硫前炉渣的 S 含量约为脱硫后 S 含量的 1/5,有研究表明,脱硫过程中顶渣有一定的脱硫能力,其主导作用是吸收脱硫产物^[9]。而渣量越大,给脱硫扒渣带来困难,扒渣铁损增大。本节主要分析脱硫前带入的渣量对脱硫的影响。

假设铁水量 100 t, S 含量根据现场结果取平均值(脱前 0.072%, 脱后铁水 0.012%, 半钢 0.008%), 按反应式(7)进行脱硫反应,脱硫剂成分如表 5 所示,铁水脱硫剂反应率取 10%^[8],半钢脱硫剂喷入量取平均值。拟定渣量为铁水/半钢量的 1%, 3%, 5%, 计算出脱硫前后 CaO、MgO 含量和 S 浓度变化,见图 3。

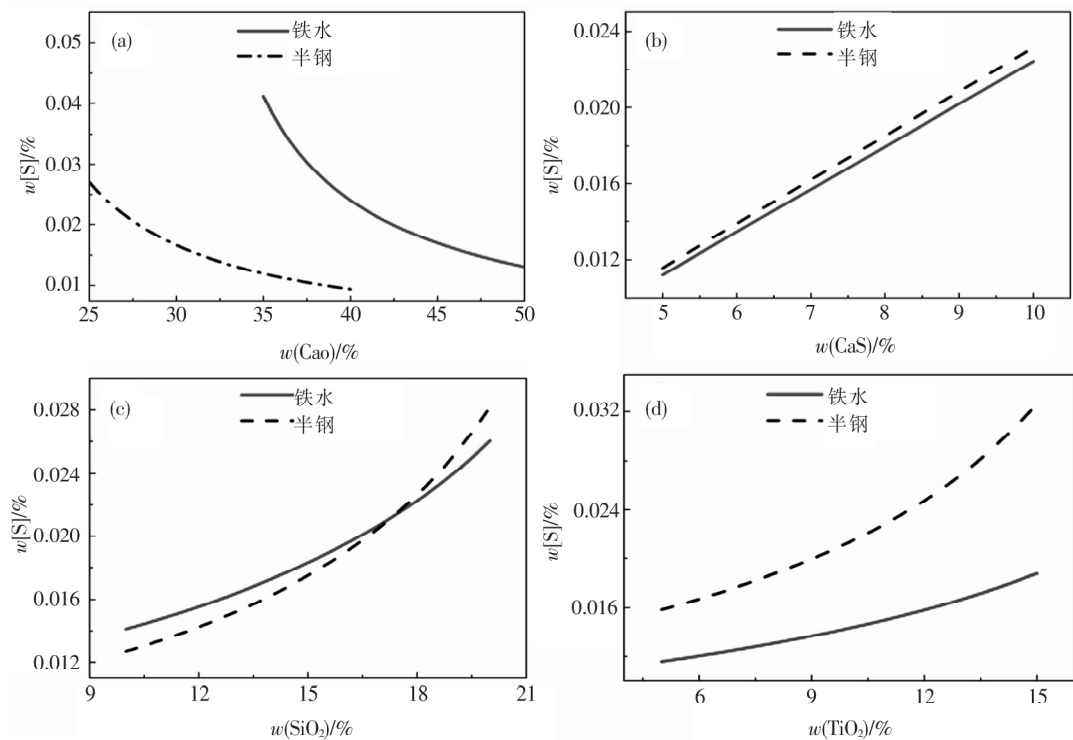


图 2 渣—金界面处硫浓度与(a) CaO、(b) CaS、(c) SiO₂ 和(d) TiO₂ 含量的关系

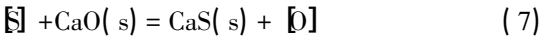
Fig.2 Sulfur concentration of slag-metal interface with (a) CaO,(b) CaS,(c) SiO₂ and (d) TiO₂ content

表 5 脱硫剂成分

Table 5 Compositions of the desulfurization agent

成分	铁水中含量 / %	半钢中量 ¹⁾ / kg
CaO	75	630
Mg	3.3	120
Na ₂ O	4.77	
余量	17	

注: 半钢中各成分的量以 140 t 铁水计。



从图 3(a) 可知,采用铁水脱硫,当脱硫前带入渣量从 1 kg 增到 5 kg 时,脱后渣中 S 增量从 3.19% 下降到 0.95%,CaO 增量从 17.42% 下降到

6.13%,MgO 含量有略微降低;从图 3(b) 可知,采用半钢脱硫,当脱硫前带入渣量从 1 kg 增到 5 kg 时,脱后渣中 S 增量从 3.55% 下降到 1.02%,CaO 增量从 16.99% 下降到 4.91%,MgO 增量从 6.47% 下降到 1.87%。高炉渣/提钒渣作顶渣的渣量越少,脱硫后渣中 S 浓度越大,对抑制回硫不利;顶渣渣量越少,脱硫渣 CaO、MgO 含量越高,碱度越大,扒渣性能就不好。因此,高炉渣和提钒渣应该留有一部分作顶渣用。结合表 1 可知,高炉渣和提钒渣作为顶渣进入预脱硫工序的渣量(以 100 t 铁水计)在 1~2 t。

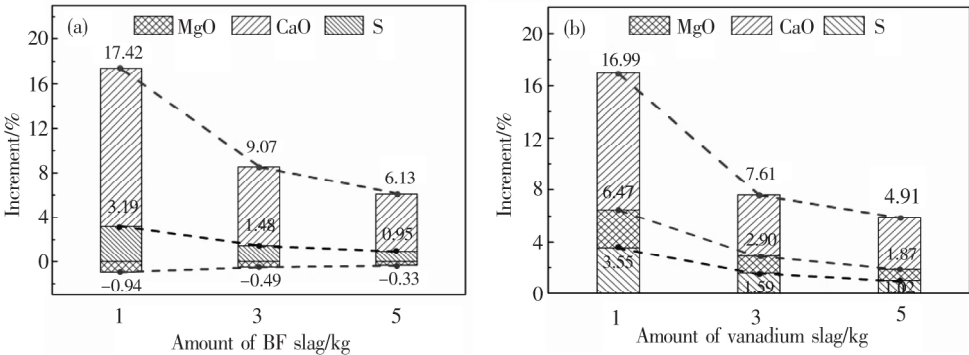


图 3 (a) 铁水和(b) 半钢预脱硫前后炉渣 MgO、CaO 和 S 含量的变化

Fig.3 Increment of MgO,CaO and Sin the slags before and after the molten iron and semi-steel desulfurization

4 结论

脱硫渣中硫以 CaS 的形式存在,脱硫产物 MgS 进入渣中后和 CaO 反应生成 MgO 。铁水预脱硫后渣中低熔点物相含量较少,主要是 $m\text{CaO} \cdot n\text{Al}_2\text{O}_3$; 半钢脱硫渣中低熔点物相含量较多,主要是 FeO ,半钢脱硫渣的熔融效果比铁水脱硫渣好。

脱硫渣具有一定的脱硫能力,在进入下一道冶炼工序之前,回硫不会因为渣金界面反应发生,而是因为扒渣不完全,渣中残留的硫进入下一道工序后因冶炼条件改变而发生。

高炉渣和提钒渣中 S 含量约为脱硫渣的 $1/5$ 。高炉渣/提钒渣作顶渣的渣量越少,脱硫后渣中 S 浓度越大,对抑制回硫不利,应留有一部分作顶渣用。

参考文献

- [1] Wang Xiaogang. Design and application of molten iron pretreatment system based on siemens PLC [D]. Changchun: Jilin university, 2015.
(王小刚. 基于西门子 PLC 的铁水预处理控制系统设计与应用 [D]. 长春: 吉林大学, 2015.)
- [2] Qin Jiasheng, Duan Xiangdong, Xiao Mingfu, et al. Research on resulfurization control during converter tapping process [J]. Iron Steel Vanadium Titanium, 2014, 35(6): 75–80.
(卿家胜, 段向东, 肖明富, 等. 半钢冶炼过程回硫控制研究 [J]. 钢铁钒钛, 2014, 35(6): 75–80.)
- [3] Shi Caixia, Li Zhongjing. Analysis and application of molten iron containing vanadium and titanium desulfurization process [J]. Steelmaking, 2014, 51(4): 281–288.
(史彩霞, 李中金. 钒钛铁水脱硫工艺分析及实践 [J]. 炼钢, 2014, 51(4): 281–288.)
- [4] Ge W S, Gong H J, Jiang L K, et al. Study on process optimization of the vanadium containing molten iron pretreatment [J]. Advanced Materials Research, 2013, 807: 2389–2392.
- [5] Diao J, Xie B, Wang S S. Research on slag modifying agents for CaO-Mg based molten iron desulphurisation [J]. Ironmaking & Steelmaking, 2009, 36(7): 543–547.
- [6] Robert Ianoş, Ioan Lazău, Cornelia Păcurariu, et al. Fuel mixture approach for solution combustion synthesis of $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ powders [J]. Cement and Concrete Research, 2009, 39(7): 566–572.
- [7] Oeters F, Strohmenger P, Pluschkell W. Kinetik der entschwefelung von roheisenschmelzen mit kalk und erdgas [J]. Steel Research International, 1973, 44(10): 727–733.
- [8] Chen Changgui, Ma Guojun. Molten iron pretreatment [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2009: 8.
(程常桂, 马国军. 铁水预处理 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2009: 8.)

编辑 杨冬梅

(上接第 87 页)

- [4] Li Jinlian, Wang Qi, Li Yanru. Mechanism and thermal kinetics of carbonization reaction chemical engineering and equipment [J]. Chemical Engineering & Equipment, 2009(12): 21–24.
(李金莲, 汪琦, 李艳茹. 碳气化反应的机理及热分析动力学研究 [J]. 化学工程与装备, 2009(12): 21–24.)
- [5] Lun Zhigang, Hu Tu, Lu Xuewei. Direct reduction behavior of multi-layer pellets with carbon-containing in rotary hearth furnace [J]. Iron and Steel, 2013, 48(1): 15–19.
(伦志刚, 胡途, 吕学伟. 多层含碳球团转底炉内直接还原行为 [J]. 钢铁, 2013, 48(1): 15–19.)
- [6] Ma Mangyuan. Study on reduction of vanadium titano-magnetite with carbon by microwave heating [D]. Chongqing: Chongqing University, 2010.
(马莽原. 钒钛磁铁矿微波碳还原研究 [D]. 重庆: 重庆大学, 2010.)
- [7] Yao E G, Zhao F Q, Gao H X, et al. Thermal behavior and non-isothermal decomposition reaction kinetics of aluminum nanopowders coated with an oleic acid/hexogen composite system [J]. Acta Physico-Chimica Sinica, 2012, 28(4): 781–786.
- [8] Yao Meiqin, Yu Jian, Guo Feng, et al. Non-isotherm kinetics of iron oxide reduction by graphite [J]. Journal of Chemical Industry and Engineering, 2013, 64(6): 2072–2079.
(姚梅琴, 余剑, 郭凤, 等. 氧化铁石墨固相还原非等温反应动力学 [J]. 化工学报, 2013, 64(6): 2072–2079.)
- [9] Fu Juying, Li Yuntao, Jiang Changwei, et al. Oxidation kinetics of magnetite concentrate pellets [J]. Journal of Central South University (Medical Sciences), 2004, 35(6): 950–954.
(傅菊英, 李云涛, 姜昌伟, 等. 磁铁精矿球团氧化动力学 [J]. 中南大学学报(自然科学版), 2004, 35(6): 950–954.)

编辑 杨冬梅