

首钢水钢高 V 高 Ti 铁水复合脱硫工艺优化研究

刘 纲^{①,2,3} 张新建⁴ 李京社¹ 朱 荣¹ 张兴中³ 郑家良⁴ 张东升⁴

(1:北京科技大学冶金与生态工程学院 北京 100083;2:中国铁路物资股份有限公司 北京 100032;
3:钢铁研究总院 北京 100081;4:首钢水城钢铁(集团)有限责任公司 贵州六盘水 553028)

摘要 以水钢高 V 高 Ti 铁水为研究对象,通过对铁水复合脱硫工艺热力学计算,及脱硫动力学条件的优化,共同研究复合脱硫剂成分的优化配比,获取适宜的,得出最佳复合脱硫工艺,达到提高铁水脱硫效率,优化水钢高炉炉料结构,降低生产成本的目的。研究表明:CaO 和 CaO/CaF₂ 对 Mg 基脱硫剂的优化配料及强化脱硫的动力学条件对镁基脱硫剂脱硫深度和脱硫率有明显的提升,实验最佳脱硫率达到 66.5%。

关键词 Mg 基脱硫剂 脱硫动力学 铁水脱硫 炉料结构

中图分类号 TF111.14⁺5

文献标识码 A

doi:10.3969/j.issn.1001-1269.2016.02.004

Optimization Study on High-V-high-Ti Liquid Steel's Compound Desulfurization Technology in ShougangShuicheng Iron & Steel (Group) Co., Ltd.

Liu Gang^{1,2,3} Zhang Xinjian⁴ Li Jingshe¹ Zhu Rong¹
Zhang Xingzhong³ Zheng Jialiang⁴ Zhang Dongsheng⁴

(1:Metallurgical and Ecological Engineering School, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083; 2:China Railway Materials Co., Ltd., Beijing 100032; 3:Central Iron & Steel Research Institute, Beijing 100081; 4:ShougangShuicheng Iron & Steel (Group) Co., Ltd., Liupanshui 553028)

ABSTRACT Taking ShougangShuicheng Iron & steel (Group) Co. Ltd's high-V-high-Ti liquid steel as the research object, this paper adopts thermodynamic calculation to calculate liquid steel's compound desulfurization process and optimizes the condition of kinetics of desulfurization, with the aim to search for the optimized composition-proportion of compound desulfurizer, find out the optimized compound desulfurization technology, improve desulfurization efficiency, optimize the burden structure, and reduce the production cost. The conclusions have been drawn that CaO and CaO/CaF₂ can significantly optimize the composition proportion of Mg base desulfurizer, and the strengthened dynamic conditions for chemical reactions can greatly improve the desulfurization intensity and efficiency for Mg base desulfurizer. In addition, the best desulfurization rate reached 66.5% during the experiment.

KEYWORDS Mg base desulfurizer Kinetics of desulfurization Liquid steel desulphurization Burden structure

1 概述

为了降低钢材成本,水钢在高炉炉料中配加了钒钛球团矿的使用比例,和低品位菱铁矿的配比,这样就导致铁水中硫含量和钒钛元素的比例增加,给炼钢工艺带来了不少麻烦,对炼钢供氧制

度,造渣工艺,溅渣护炉工艺影响都较大。为了降低炼钢工艺的生产压力,重点研究高 V 高 Ti 复杂铁水的复合脱硫处理工艺,降低铁水中硫含量和 VTi 含量。

通过本研究提高铁水的炉外处理能力,降低

① 作者简介:刘纲,男,1982 年出生,毕业于北京科技大学冶金工程专业,博士研究生

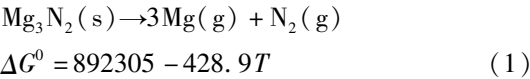
炼钢成本,提高钢材质量。

2 实验方法及设计

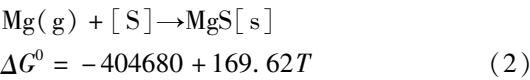
2.1 实验原理

Mg_3N_2 脱硫原理^[1-7]:

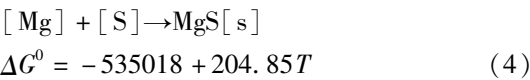
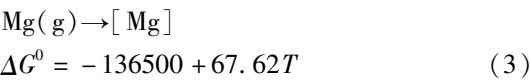
Mg_3N_2 在铁水温度下发生剧烈反应,生成 Mg 蒸汽和 N_2 :



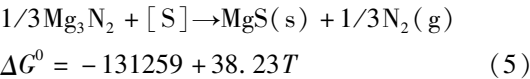
分解出的 Mg 蒸气进入铁水后具有很强的脱硫能力,在铁水温度下发生脱硫反应:



Mg 蒸气在脱硫的同时会部分溶解在铁水中,溶解的 $[\text{Mg}]$ 同样具有脱硫能力:



此外, Mg_3N_2 本身也具有脱硫作用:



实验过程中为避免回硫应适当加入顶渣。

$\text{Mg}_3\text{N}_2/\text{CaO}$ 协同脱硫原理^[8-10]:

热力学计算如下:

$T = 1350^\circ\text{C}$, $P_{\text{Mg}} = 0.1\text{MPa}$ 时,

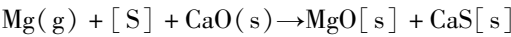
$$a_{\text{S1}} = 1.04 \times 10^{-7}$$



$$\Delta G^0 = -404680 + 169.62T$$

$T = 1350^\circ\text{C}$, $P_{\text{Mg}} = 0.1\text{MPa}$ 时

$$a_{\text{S2}} = 6.85 \times 10^{-5}$$



$$\Delta G^0 = -505590 + 177.84T \quad (6)$$

$a_{\text{S2}}/a_{\text{S1}} = 659$,可见热力学上讲,Mg 和 CaO 协同作用脱硫能力远大于单纯 Mg 脱硫。

ΔG^0 为吉普斯自由能, a_{S1} 、 a_{S2} 、 a_{S3} 为脱硫率。

2.2 实验设计

实验采用水钢提供的中碳钢,其成分 $[\text{C}] = 0.59\%$, $[\text{N}] = 0.006\%$, $[\text{Si}] = 0.30\%$, $[\text{Mn}] = 0.63\%$, $[\text{P}] = 0.05\%$, $[\text{S}] = 0.017\%$ 。为固定脱硫产物,脱硫顶渣采用碱度为 1.2 的 $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{CaF}_2$ 四元渣系,成分为: CaO :41.67%, Al_2O_3 :12.60%, SiO_2 :34.73%, CaF_2 :11.00%。查

阅相图可知,此四元渣的熔点在 1350°C 左右,因此选取 1400°C 熔化该四元渣。

实验在硅—钼棒管式炉内进行,脱硫剂的加入仿照喂线的方法,利用薄钢管盛载脱硫剂人工插入到铁水中。

为考察脱硫剂成分对脱硫效果的影响,脱硫剂分别采用纯 Mg_3N_2 、 $\text{Mg}_3\text{N}_2/\text{CaO}$ 及 $\text{Mg}_3\text{N}_2/\text{CaO}/\text{CaF}_2$ 。

增加脱硫熔池搅拌条件,研究脱硫动力学条件对脱硫工艺的影响。

2.3 实验方法

实验装置简图如图 1 所示,实验按如下方法进行:

1)称取 250g 中碳钢和定量 FeS (配入定量 FeS,目的是得到一定硫含量的铁水),置于管式炉石墨坩埚内,通电加热,同时从炉子下端通氩气保护;

2)加热至 1500°C 后保温 1 小时使中碳钢充分熔化,然后将温度降至铁水温度 1400°C ,取铁水样分析初始成分;

3)加入事先预熔好的四元渣 25g,待渣完全熔化后取铁水样;

4)将装有 Mg_3N_2 (CaO/CaF_2) 的薄钢管迅速插入铁水中,一边进行搅拌,待脱硫剂加入完成 10min 后取铁水样;

5)检测铁水样硫、氮含量。

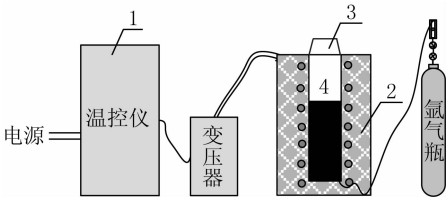


图 1 实验装置简图

1-精密温度控制仪; 2-硅—钼棒管式炉; 3-高钼管; 4-坩埚

3 实验结果分析

3.1 纯 Mg 系脱硫剂铁水脱硫

Mg 系脱硫剂的脱硫率及增氮率如表 1 所示。从实验结果中可以看出,单纯使用 Mg_3N_2 脱硫,硫效果不理想,脱硫率过低。分析认为当前铁铁水温度 1400°C , Mg_3N_2 的气化分解反应剧烈,以至气体在铁水中停留时间过短,直接导致反应未

表 1 Mg₃N₂ 脱硫实验过程铁水中硫含量及氮含量变化

序号	Mg ₃ N ₂ 用量/g	顶渣/g	初始硫含量/%	脱硫后硫含量/%	脱硫率/%	初始氮含量/%	脱硫后氮含量/%
1	0.250	25	0.049	0.038	22.45	0.0023	0.0024
2	0.290	25	0.047	0.034	27.66	0.0019	0.0033
3	0.330	25	0.051	0.033	35.29	0.0021	0.0048
4	0.290	0	0.041	0.030	26.83	0.0027	0.0059
5	0.290	12.5	0.038	0.027	28.95	0.0019	0.0043
6	0.290	37.5	0.050	0.036	28.00	0.0025	0.0058

能充分进行。故进行添加稀释剂 CaO、CaF₂ 的脱硫实验。此外随 Mg₃N₂ 加入量的增加,铁水中氮元素含量增大明显,说明了 Mg₃N₂ 对铁水的增氮作用,铁水氮含量最多增加 0.0033%。

3.2 Mg₃N₂/CaO 铁水脱硫

在 Mg₃N₂ 中加入适量 CaO,起到稀释脱硫剂的作用。如前所述,相关计算表明,Mg 和 CaO 同时作用脱硫效果优于单纯 Mg 脱硫。

Mg₃N₂/CaO 协同作用脱硫实验结果见表 2。

从表 2 中可以看出,CaO 的存在对脱硫效果

有积极的促进作用,添加 CaO 有助于深脱硫。铁水氮含量与纯 Mg₃N₂ 作为脱硫剂相比变化不大,铁水氮含量最多增加 0.0030%。

3.3 Mg₃N₂/CaO/CaF₂ 铁水脱硫

铁水温度下 CaO 熔化程度较弱(CaO 熔点大于 2200℃),故固体粉末状的 CaO 随气化分解的 Mg₃N₂ 喷入铁水中参与脱硫反应[见反应(6)]。加入少量 CaF₂ 可降低 CaO 熔点,加速脱硫反应进行。

实验结果如表 3 所示。

表 2 Mg₃N₂/CaO 脱硫实验过程铁水中硫含量及氮含量变化

序号	CaO/g	Mg ₃ N ₂ 用量/g	初始硫含量/%	脱硫后硫含量/%	脱硫率/%	初始氮含量/%	脱硫后氮含量/%
7	0.250	0.250	0.039	0.029	25.64	0.0017	0.0019
8	0.250	0.290	0.048	0.030	37.50	0.0025	0.0038
9	0.250	0.330	0.050	0.030	40.00	0.0029	0.0057
10	0.280	0.330	0.047	0.024	48.94	0.0021	0.0051
11	0.310	0.330	0.052	0.029	44.23	0.0018	0.0039

表 3 Mg₃N₂/CaO/CaF₂ 脱硫实验过程铁水中硫含量及氮含量变化

序号	CaO/g	CaF ₂ /g	Mg ₃ N ₂ 用量/g	初始硫含量/%	脱硫后硫含量/%	脱硫率/%	初始氮含量/%	脱硫后氮含量/%
12	0.250	0.100	0.250	0.045	0.026	42.33	0.0030	0.0034
13	0.250	0.100	0.290	0.041	0.019	53.66	0.0026	0.0040
14	0.250	0.100	0.330	0.044	0.016	66.5	0.0019	0.0047
15	0.250	0.200	0.330	0.054	0.022	59.26	0.0021	0.0052
16	0.250	0.300	0.330	0.048	0.020	58.33	0.0027	0.0056

从实验结果可以直观看出,添加 CaO/CaF₂ 后脱硫率明显增加。铁水氮含量变化不大,铁水氮含量最多增加 0.0031%。

3.4 脱硫剂单耗对脱硫的影响

将表 1,2,3 中不同脱硫剂下脱硫率的变化作图如图 2 所示。

从图 2 中可以看出,不论采用纯 Mg₃N₂ 作为脱硫剂,还是添加 CaO、CaF₂ 协同作用脱硫,在保证脱硫剂中 CaO、CaF₂ 含量不变的前提下,随脱

硫剂中 Mg₃N₂ 含量的增多,脱硫率增加,尤其是采用 CaO、CaF₂ 协同作用脱硫时,脱硫率增加更为显著,几乎呈现直线增长的趋势。

3.5 脱硫剂成分对脱硫的影响

从图 2 中可以看出,CaO、CaF₂ 的存在大大促进了脱硫反应的进行,Mg₃N₂ 含量相同的情况下脱硫率明显增加。尤其是添加 CaF₂ 后,脱硫率较纯 Mg₃N₂ 为脱硫剂时增加 50% 以上。

对比实验组 9,10,11 可以发现,保持脱硫剂

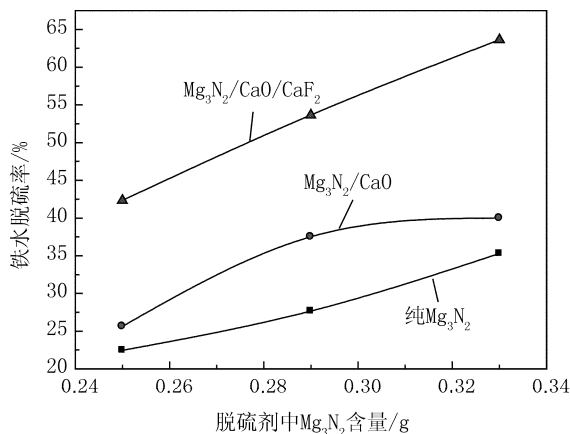


图2 铁水脱硫率变化图

中 Mg_3N_2 含量不变时,增加 CaO 含量,铁水脱硫率随 CaO 含量增加呈现出来先增加后减小的趋势,说明 CaO 的添加量并非越多越好。

同样对比实验组 14,15,16 可以发现,保持脱硫剂中 Mg_3N_2 , CaO 含量不变时,增加 CaF_2 含量,铁水脱硫率随 CaF_2 含量不增反微减。说明 CaO 、 CaF_2 对铁水脱硫的促进作用都是有限度的,超过最优极限值反而会影响脱硫效果。因此,应利用热力学计算软件 Factsage 结合动力学分析,寻求最适宜的脱硫剂组合,已达到最优的脱硫效果。

本实验脱硫效果最佳的实验组为第 14 组,脱硫率达到 63.64%,铁水增氮仅为 0.0028%。脱硫剂组合为 0.330g Mg_3N_2 , 0.250g CaO 以及 0.100g CaF_2 。

3.6 顶渣对脱硫的影响

对比表 1 中实验组 4,5,6 可以发现,顶渣含量在 0 ~ 37.5g 间变化时,脱硫率没有明显变化,脱硫率变化最大值仅为 2.12%,所以顶渣对脱硫的影响不大。分析认为从热力学角度而言,增大渣量有利于铁水脱硫反应的进行,但脱硫过程对动力学条件要求较高,实验室条件下不能满足,故增大渣量未能获得更好的脱硫效果。铁水中氮含量的变化要比硫含量变化明显,分析其原因在于顶渣加入过程中对炉膛气氛有扰动作用,气氛中的氮不可避免熔入铁水中,造成铁水增氮。

3.7 脱硫剂喷吹工艺对脱硫的影响

良好的动力学条件是脱硫工艺必须具备的。为此在实验中设计脱硫的喷枪,利用压力差将脱硫剂喷吹到熔池中,进行脱硫反应。

实验表明:良好的动力学条件可以大幅提高

脱硫剂吸收和脱硫效率。

4 结论

基于上述实验研究,可以得出以下结论:

1) 增加脱硫剂用量对改善铁水脱硫有一定作用,但铁水中氮含量也会明显增加;

2) 采取碱度为 1.2 的四元渣系做脱硫顶渣,检测顶渣加入一段时间内铁水中硫含量的变化,发现铁水中硫含量基本不变,可以忽略顶渣对铁水脱硫的影响,但适当的渣系能有效吸附钢种脱硫产物,提高钢液的洁净度;

3) 实验数据分析了 Mg 基脱硫剂成分对铁水脱硫效果的影响,添加 CaO 和 CaO/CaF_2 对脱硫深度和脱硫率有明显的改善作用。从热力学上分析,添加 CaO 有助于深脱硫, CaF_2 本身虽几乎不具备脱硫能力脱硫,但其和 CaO 共同作用时可以有效降低 CaO 的熔点,增强 CaO 的脱硫能力;

4) 实验中脱硫效果最佳的实验组为第 14 组,脱硫率达到 66.5%,铁水增氮仅为 0.0028%。脱硫剂组合为 0.330g Mg_3N_2 , 0.250g CaO 以及 0.100g CaF_2 。实际生产中脱硫动力学条件较好,可以得到更加的脱硫效果;

5) 良好的脱硫动力学条件是脱硫工艺必须具备的。

参考文献

- [1] Jian Yang, Mamoru KUWABARA, Takao SAKAI, Naoyuki UCHIDA, Zhongzhu LIU, Masamichi SANO. Simultaneous Desulfurization and Deoxidation of Molten Steel with in Situ Produced Magnesium Vapor. The Iron and Steel Institute of Japan, 2007, Vol. 47(3): 418-426.
- [2] 冯聚和, 艾立群, 刘建华著. 铁水预处理与钢水炉外精炼. 北京: 冶金工业出版社, 2006: 32-72.
- [3] 龙川江, 战东平. 宝钢铁水预处理的实践. 钢铁, 2008, Vol. 43(1): 6-9.
- [4] 孙本良, 陈新贵, 张崇民, 马兴亚, 张军红, 徐阳. 钙基、镁基脱硫剂的脱硫极限. 钢铁研究学报, 2003, Vol. 15(1): 1-5.
- [5] 王涛. 铁水镁脱硫的理论和实绩. 包头钢铁学院学报, 1999, Vol. 18(S): 316-321.
- [6] 郭汉杰. 金属镁粒铁水脱硫过程动力学. 钢铁, 2007, Vol. 42(5): 37-41.
- [7] 闰清军, 吴优, 张国锋, 员祥, 程士富. 单吹颗粒镁铁水脱硫工艺研究与应用. 中国冶金, 2006, Vol. 16(8): 24-26.

(转 71 页)

转都会有不同偏离,导致盘卷不能准确落在芯棒上,另外芯棒经常出现位置冲击,致使芯棒旋转液压缸频繁撞坏,造成长时间的故障停机和导致检修时间过长,维检中心通过对高速线材集卷系统的故障原因进行系统性分析研究,创新设计了一种新型的设备结构和先进的装备技术,并在一高线实施并逐渐推广和应用,提高了设备效率,确保高速线材生产流程的持续稳定,对减少设备故障,降低维修成本,提高线材产量,均具有重大的现实意义,使高速线材的年设计能力由 40 万 t 稳步提升到 65 万 t。

3 改进措施

3.1 气液阻尼限位装置构成

为了解决芯棒定位不准的设备难题,对集卷芯棒的定位进行改进,由电气限位改成以压缩空气为动力源的带液压阻尼装置的机械限位,此装置由三部分组成,机械限位装置、气液缓冲装置和液压阻尼装置,结构图如图 1 所示。

气液阻尼缸的优点除了稳定、可调速、变速之外,相比液压缸,它还具有气缸的特点:方便。利

用容易获得的压缩空气,可达到液压的效果。

3.2 气液阻尼装置具体实施过程

当芯棒旋转到水平或垂直位置时,芯棒的限位支臂压在阻尼液压缸缸筒端面上,缸杆回缩,油液经过单向节流阀流回阻尼油箱,阻尼液压缸两腔产生压力差,对外产生阻尼力,起到减震缓冲作用,使限位支臂稳定的靠在限位挡架上。芯棒反方向旋转,限位支臂离开阻尼液压缸缸筒端面,缸杆在气压作用下伸出,当芯棒失控产生高速撞击时,通过阻尼孔的泄压起到二次缓冲的作用,减少芯棒惯性产生的冲击,同时在程序上设定合理缓冲速度,使支臂稳定的靠在限位挡架上,防止反向晃动影响鼻锥定位精度,从而使芯棒准确定位。此限位装置是液压阻尼装置在高速线材集卷芯棒限位上的创新和应用,芯棒旋转到限位装置时限位支臂压在阻尼液压缸缸筒端面,通过阻尼液压缸内活塞上的小孔来获得阻尼作用,在阻尼液压缸两腔产生压力差,从而对外产生阻尼力,液压阻尼可以吸收芯棒的振动和冲击,限制芯棒的振动和位移,使芯棒定位准确,也可以在意外情况下最大程度地保护设备不受到破坏。

4 结语

此限位装置克服现有技术的不足,提供一种结构简单、稳定可靠、使用方便的芯棒限位装置,保证了芯棒旋转的精度,减少震动和冲击,改造后设备故障明显降低,也减少了由于震动冲击造成芯棒旋转液压缸的设备故障,降低了维修成本。

参考文献

[1]姚新,蒋幸幸.气—液阻尼缸的结构分析与改进措施. 液压与气动,2003. 8.
[2]李智明.新型液气缓冲器的设计及分析. 首届中国航海类院校研究生论文集. 2009.

(收稿日期:2015-11-20)

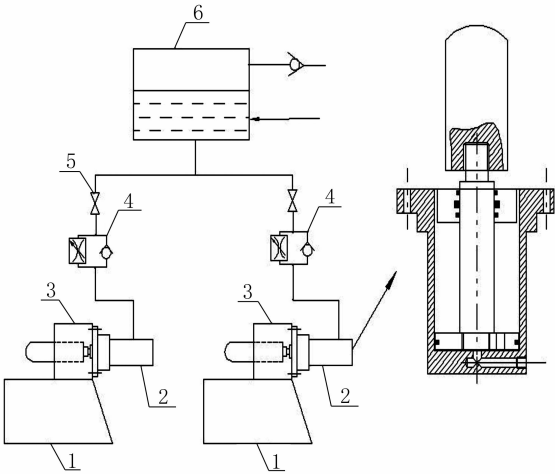


图 1 气液阻尼限位装置原理图

1-限位底座; 2-限位挡架; 3-阻尼液压缸; 4-单向节流阀; 5-截止阀

(接 18 页)

[8]李博知.用镁和石灰对铁水脱硫的热力学与动力学分析. 河南冶金,2005, Vol. 13(1): 20-22.
[9]侯祥松,丹宇,张茂. CaO 在镁基铁水炉外脱硫工艺中的作用. 钢铁研究,2009, Vol. 37(2): 20-26.

[10][土耳其]伊赫桑·巴伦主编. 纯物质热化学数据手册. 北京:科学出版社,2003.

(收稿日期:2015-11-03)