中钛型高炉渣的脱硫能力

郭兴忠[1],李劲明[2],文光远[1],张丙怀[1]

(1. 重庆大学,重庆 400044; 2. 攀枝花钢铁(集团)公司,四川 攀枝花 617067)

摘 要 在对中钛型炉渣物理性能进行研究的基础上,研究了中钛型炉渣的脱硫能力;分析了炉渣成分对中钛型炉渣脱硫能力的影响。

关键词 高炉;中钛型炉渣;脱硫能力

中图分类号:TF535.2+1 **文献标识码**:A **文章编号**:1004-7638(2000)02-0012-04

DESULPHURIZING ABILITY OF MEDIUM TITANIA BF SLAG

GUO Xing-zhong[1], LI Jin-ming[2], WEN Guang-yuan[1], ZHANG Bing-huai[1]

(1. Chongqing University, Chongqing 400044, China; 2. Panzhihua Iron & Steel Corp., Sichuan, Panzhihua 617067, China)

Abstract: The desulphurizing capacity for medium titania blast furnace slag has been investigated on the basis of the study on physical properties of medium titania BF slag. Effect of slag constituent on desulphurizing capacity has been discussed.

Key Words: blast furnace; medium-titania slag; desulphurizing capacity

高炉冶炼不仅要求炉渣具有适宜的熔化性温度、流动性和良好的稳定性以及对耐火材料的保护性能,而且还要求炉渣具有良好的脱硫能力。为此,在对中钛型高炉渣物理性质进行研究的基础上[1],对中钛型炉渣的脱硫能力进行了研究,试验了碱度(CaO/SiO_2)、MgO 和 TiO_2 含量对中钛型炉渣脱硫能力的影响。

1 试验设备、条件及方法

1.1 试验设备及条件

图 1 为脱硫试验装置示意图。脱硫试验的渣样成分及编号与文献[2]一致,该渣样完全由化学纯试剂配制;铁样按试验要求,结合实际中的硫负荷,配加 FeS 熔炼制成未脱硫生铁样。试验主要参数如下:渣铁比 0.6,温度 1 500 ℃,未脱硫生铁硫含量 1.5%,渣铁接触时间 60 min。渣铁比和温度是根据目前重钢高炉实际确定的;由于未脱硫生铁硫含量是在全部脱硫试验完成后才进行分析的,故未脱硫生铁硫含量较高;另外单独试验的 MgO 系列的未脱硫生铁硫含量为 0.33%;渣铁接触时间是根据预备试验确定的,预备试验中硫达到平衡时需 70 min,为了便于比较,结合其他类型渣的渣铁接触时间,故将本次试验的渣铁接触时间定为 60 min。

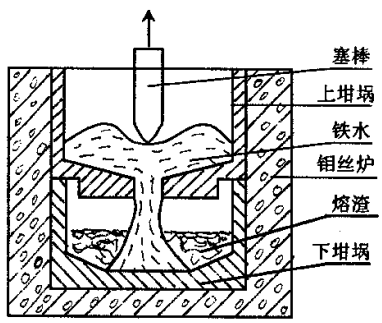

图 1 脱硫试验装置示意图

作者简介:郭兴忠(1974-),男,重庆大学材料科学与工程学院在读博士,主要从事钢铁冶金及其相关领域的研究

1.2　试验方法

将按渣铁比为 0.6 称好的渣样和铁样,分别放入双层石墨坩埚的下坩埚和上坩埚(如图 1 所示)。试验时,先将下坩埚放入炉内,通电升温,待渣样熔化后,搅拌两次;将上坩埚置于下坩埚上,待温度升至指定温度时,保温 30 min;然后拔塞棒,让熔融铁水通过上坩埚底的小孔流向下坩埚,并同时记录脱硫反应时间;当渣铁接触 60 min 后,取供化学分析的铁样;最后倒出渣铁,分析渣、铁中的硫含量和计算硫的分配系数 L_S。

2　试验结果

脱硫试验的结果列于表 1 中,由表 1 中的数据得出硫分配系数 L_S 的三阶重心回归模型:

$$L_S = 21.06Z_1 + 17.29Z_2 + 9Z_3 + 46.92Z_1Z_2 + 24.12Z_1Z_3 - 10.42Z_2Z_3 - 72.66Z_1Z_2Z_3 \quad (1)$$

式中　L_S— 硫的分配系数((S)/[S]);

Z_1,Z_2,Z_3— 根据模型设计而来的正规分量。

$$\begin{cases} Z_1 = \dfrac{X_1 - 1.0}{0.4} = \dfrac{CaO/SiO_2 - 1.0}{0.4} \\ Z_2 = \dfrac{X_2 - 6}{8} = \dfrac{\%MgO - 6}{8} \\ Z_3 = \dfrac{X_3 - 5}{10} = \dfrac{\%TiO_2 - 5}{10} \end{cases} \quad (2)$$

3　分析讨论

3.1　回归模型分析

根据回归模型,通过计算机用 C 语言绘制出等 L_S 图(图 2)。从图 2 可知:

(1) 中钛型炉渣的硫分配系数 L_S 在 9 ~ 30,能基本满足高炉冶炼的需要。

(2) 在 TiO_2 或 MgO 一定的条件下,随碱度(CaO/SiO_2)的升高,炉渣的硫分配系数 L_S 增大;碱度到一定值后,继续升高碱度,L_S 保持不变,说明此时碱度已不能提高炉渣的脱硫能力。CaO/SiO_2 在 1.00 ~ 1.20 之间,等 L_S 线较密,说明在此范围内炉渣碱度对炉渣脱硫能力影响较大。

表 1　渣样成分及脱硫试验的结果

炉渣系列	渣号	渣样主要化学成分/%					[S]/%	硫分配系数 L_S
		CaO	SiO_2	TiO_2	MgO	CaO/SiO_2		
回归模型系列	1	42.58	30.42	5.0	6	1.40	0.068	21.06
	2	32.5	32.5	5.0	14	1.00	0.082	17.29
	3	31.5	31.5	15.0	6	1.00	0.150	9.00
	4	37.64	31.36	5.0	10	1.20	0.047	30.91
	5	37.06	30.91	10.0	6	1.20	0.068	21.06
	6	32.0	32.0	10.0	10	1.00	0.130	10.54
	7	35.59	31.41	8.33	8.67	1.13	0.072	19.83
碱度系列	B_{120}	36.27	31.23	7.5	10	1.20	0.057	25.37
	B_{125}	36.94	29.56	7.5	10	1.25	0.057	25.37
	B_{130}	37.59	28.91	7.5	10	1.30	0.052	27.85
	B_{135}	38.20	28.30	7.5	10	1.35	0.042	34.71
TiO_2 系列	T_{050}	37.64	31.36	5.0	10	1.20	0.047	30.91
	T_{075}	36.27	30.23	7.5	10	1.20	0.057	25.37
	T_{100}	34.91	29.09	10.0	10	1.20	0.076	18.74
	T_{125}	33.55	27.95	12.5	10	1.20	0.069	20.74
	T_{150}	32.18	26.82	15.0	10	1.20	0.082	17.29
MgO 系列	M_{06}	38.45	32.05	7.5	6	1.20	0.018	15.72
	M_{08}	37.36	31.14	7.5	8	1.20	0.033	8.12
	M_{10}	36.27	30.23	7.5	10	1.20	0.043	6.00
	M_{12}	35.18	29.32	7.5	12	1.20	0.037	7.35
	M_{14}	34.09	28.41	7.5	14	1.20	0.068	3.43

(3) 在碱度或 MgO 一定时,随 TiO_2 含量的增加,炉渣的 L_S 下降,炉渣脱硫能力减弱。

(4) 在碱度一定时,随 MgO 含量的增加,炉渣的 L_S 增大,炉渣脱硫能力增强;在 $TiO_2 > 7\%$,

并固定 TiO_2 时，随 MgO 含量增加，炉渣的 L_S 减小；当 $TiO_2 < 7\%$，并固定 TiO_2 时，随 MgO 增加，L_S 增大，但 MgO 超过一定值后，L_S 随 MgO 增加而减小。

(5)图 2 中还可看出，在 L_S 值一定时，等 L_S 线几乎与 CaO/SiO_2 边平行，说明 CaO/SiO_2 对炉渣的脱硫能力影响很大，并在 L_S 值一定的条件下，MgO 与 TiO_2 相互取代不会影响炉渣的脱硫能力。TiO_2 和 MgO 的影响次之。

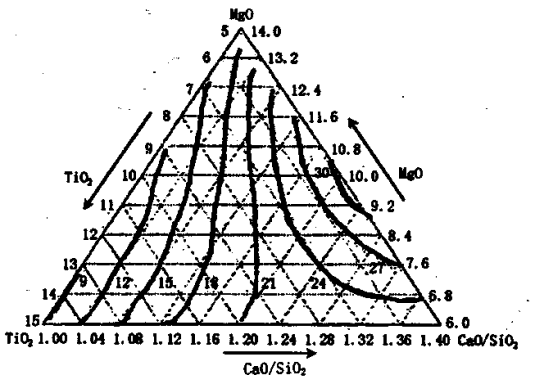

图 2 $CaO/SiO_2-MgO-TiO_2$ 系炉渣的等 L_S 图

3.2 炉渣成分对脱硫能力的影响

3.2.1 碱度的影响

图 3 为[S]、L_S 与碱度(CaO/SiO_2)的关系。由图 3 可见，CaO/SiO_2 由 1.2 升至 1.35 时，[S]减少了 0.015%，炉渣的 L_S 增大了 9.34，即随着炉渣 CaO/SiO_2 的升高，[S]降低，L_S 增大，炉渣的脱硫能力增强。

众所周知，炉渣中 CaO 是主要的脱硫剂，在其他因素不变的条件下，炉渣碱度(CaO/SiO_2)的提高，亦即 CaO 含量增加，将使渣中 O^{2-} 的活度提高，而随渣中 O^{2-} 的活度提高，脱硫反应的 L_S 和反应速度都增大，炉渣脱硫能力都增强[3]。文献[2]表明，随着炉渣碱度(CaO/SiO_2)的提高，炉渣粘度降低，流动性改善。可见提高炉渣碱度，不仅增强脱硫的热力学条件，而且炉渣流动性良好也改善了脱硫的动力学条件，故炉渣脱硫能力提高。但当 CaO/SiO_2 超过一定值后，炉渣生成高熔点的钙钛矿等物质使炉渣粘度增大，流动性变差，恶化了脱硫的动力学条件，故脱硫能力反而会降低或保持不变。图 2 能很好地说明这一规律。

总的来说，在中钛型炉渣范围内，随炉渣碱度提高，炉渣的脱硫能力升高。这与其他类型炉渣所表现出的规律一致。

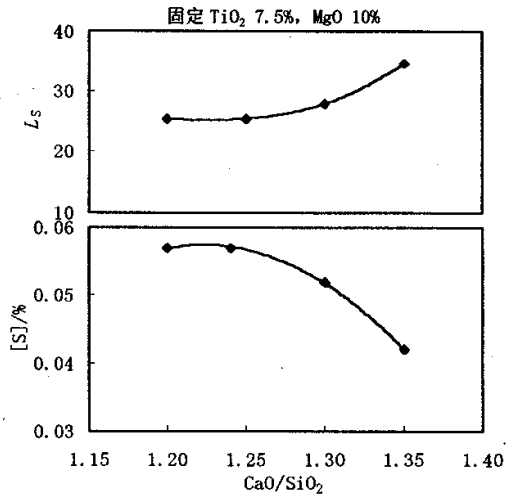

图 3 [S]，L_S 与 CaO/SiO_2 的关系

3.2.2 TiO_2 含量的影响

图 4 为[S]、L_S 与 TiO_2 含量的关系。由图 4 可见，渣中 TiO_2 含量从 5% 增至 15% 时，[S]升高了 0.035%，L_S 下降了 12.62；即在其他因素不变的条件下，随着渣中 TiO_2 含量的增加，[S]升高，炉渣的 L_S 下降，炉渣的脱硫能力降低。

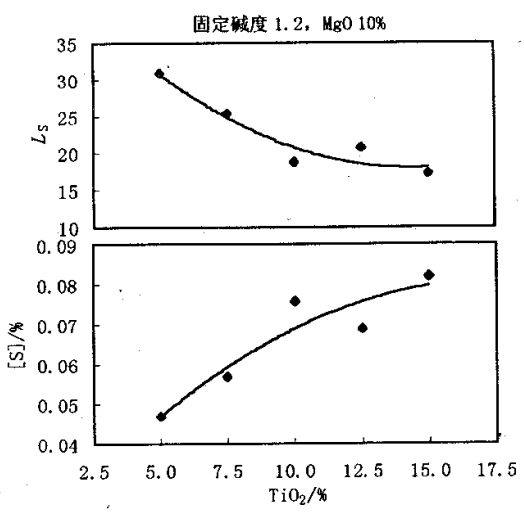

图 4 [S]，L_S 与 TiO_2 含量的关系

TiO_2 对炉渣脱硫能力的影响：一方面，由于 TiO_2 是弱酸性物质，它的存在将使渣中 O^{2-} 的活度降低。且随着渣中 TiO_2 的增加，渣中 CaO 的绝对

量减少,即 O^{2-} 的浓度降低,故炉渣脱硫能力降低。另一方面,文献[2]研究表明,在一定的温度下,炉渣粘度都较小,流动性较好,炉渣脱硫的动力学条件较为良好,有利于炉渣脱硫性能的增强。这两方面的相互作用决定了 TiO_2 对炉渣脱硫能力的影响。试验表明前者的作用大于后者,即随渣中 TiO_2 含量增加,炉渣脱硫能力降低。图 2 和图 4 能很好地说明这一点。

3.2.3　MgO 含量的影响

图 5 为[S]、L_S 与 MgO 含量的关系。由此图可见,MgO 含量从 6% 增至 14% 时,[S] 升高了 0.05%,炉渣的 L_S 下降了 12.29,炉渣的脱硫能力降低。即在碱度和 TiO_2 含量一定时,随 MgO 的增加,[S]升高,L_S 下降,炉渣脱硫能力降低。

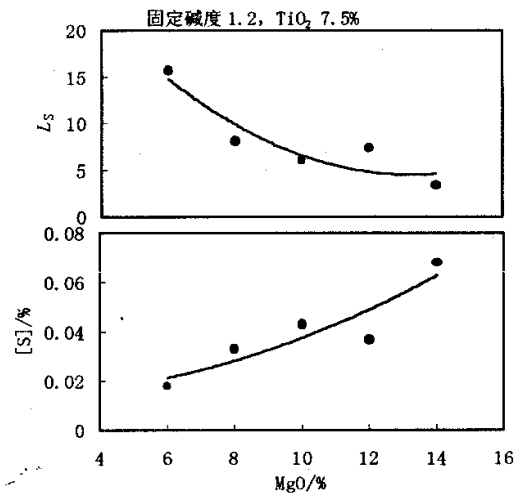

图 5　[S],L_S 与 MgO 含量的关系

图 2 中 MgO 对炉渣脱硫能力的影响,在固定碱度或 TiO_2 含量条件时有相反的作用。可以解释为:当碱度一定时,随 MgO 增大,TiO_2 减少,炉渣脱硫能力增强。其主要原因是 TiO_2 含量的减少,使炉渣脱硫能力提高;同样当 $TiO_2 > 7\%$ 并固定 TiO_2 时,随 MgO 的增大,对应的 CaO/SiO_2 降低,使炉渣的脱硫能力降低。所以认为,炉渣的 L_S 随 MgO 含量的增加而减少,其主要原因是 CaO/SiO_2 的降低所致。图 5 中在碱度和 TiO_2(7.5%)一定时,随 MgO 的增大,CaO 的绝对量减少,使渣中 O^{2-} 的浓度降低,所以炉渣脱硫能力降低。而在 $TiO_2 < 7\%$,并 MgO 含量较小时,固定 TiO_2,随 MgO 含量增大,相应的 CaO/SiO_2 虽也降低,但由于炉渣物化性能已有所改善,所以炉渣的 L_S 随 MgO 的增加而增大,炉渣的脱硫能力增强。而当 MgO 超过一定范围后,L_S 随 MgO 的继续增加而减小。

总的来说,在中钛型炉渣范围内,随 MgO 含量的增加,炉渣脱硫能力降低。

4　结论

(1)中钛型炉渣的脱硫能力较低,在硫负荷相对较高的情况下,炉渣的 L_S 也只在 9～35。在实际冶炼中,需要降低硫负荷才能达到合格的生铁硫含量。

(2)随碱度(CaO/SiO_2)的提高,炉渣脱硫能力增强;随 TiO_2 含量增加,炉渣脱硫能力降低。

(3)在 TiO_2 和 MgO 均较低时,增加 MgO 含量,炉渣的 L_S 增大;而在 TiO_2 较高时,随 MgO 含量增加,L_S 降低。

参考文献:

[1]　郭兴忠. 中钛型高炉渣性能的研究[D]. 重庆大学硕士论文. 1999.
[2]　文光远. 铁冶金学[M]. 重庆:重庆大学出版社,1993.
[3]　郭兴忠,李劲明等. 中钛型高炉渣的冶金性能[J]. 钢铁钒钛,2000,21(1):1—6.

编辑　余文华
收稿日期:1999－10－25