

doi: 10.12068/j.issn.1005-3026.2018.12.011

镁蒸气铁水脱硫气液反应过程水模型研究

王坤, 刘燕, 侯君洋, 张延安

(东北大学 多金属共生矿生态化冶金教育部重点实验室, 辽宁 沈阳 110819)

摘要: 针对镁蒸气铁水脱硫的气液反应过程, 利用物理模拟的方法, 通过水模型实验对铁水脱硫气液反应过程进行实验研究. 采用高速照相机来获取不同通气模式、通气流量和搅拌桨浸入深度下气泡的分布状态. 用 NaOH 与 CO₂ 的一级反应来模拟镁蒸气脱硫过程中的吸收速率和利用率. 结果表明: 使用中心底吹模式, 通气流量为 2.0 m³/h, 搅拌桨浸入深度为 250 mm 的条件时, 熔池内的气泡细化分散效果很好. 气液传质速率和 CO₂ 气泡利用率均有明显提高.

关键词: 气泡分散细化; 脱硫; 物理模拟; 吸收速率; CO₂ 利用率

中图分类号: TQ 028.1 文献标志码: A 文章编号: 1005-3026(2018)12-1727-05

Water Model Study on Gas-Liquid Reaction Process of Desulfurization of Molten Iron with Magnesium Vapor

WANG Kun, LIU Yan, HOU Jun-yang, ZHANG Ting-an

(Key Laboratory of Ecological Metallurgy of Multi-metal Intergrown Ores of Ministry of Education, Northeastern University, Shenyang 110819, China. Corresponding author: LIU Yan, E-mail: liuyan@smm.neu.edu.cn)

Abstract: For the gas-liquid reaction process of desulfurization of molten iron with magnesium vapor, the physical simulation method was used to study on the reaction process of desulfurization of molten iron. The high speed camera was used to obtain bubble dispersion phenomena under the conditions of different injection modes, gas flow rates and impeller immersion depth. The first order reaction of NaOH with CO₂ was used to simulate the absorption rate and utilization rate of magnesium vapor in the process of desulfurization. Results show that: under the conditions of centric bottom blowing injection mode, the gas flow rate 2.0 m³/h, impeller immersion depth 250 mm, the bubble refinement and dispersion in the bath was good. The gas-liquid mass transfer rate and utilization rate of CO₂ bubbles were observably improved.

Key words: bubble refinement and dispersion; desulfurization; physical simulation; absorption rate; CO₂ utilization rate

为了降低钢中有害元素硫的含量, 需对铁水进行预处理脱硫. 目前常用的脱硫方法脱硫效率很低, 一个重要的原因是铁水中的镁蒸气气泡较大^[1-2]. 为了细化和分散镁蒸气气泡, 张延安等提出了新型脱硫技术“机械搅拌原位脱硫”的新工艺^[3]. 刘燕等^[4-5]通过水模型实验研究了不同搅拌模式、搅拌桨型、搅拌转速等对铁水脱硫气泡行为特性的影响, 探索到了最佳工艺条件. 在其研究的基础上, 本文采用 NaOH 溶液吸收 CO₂ 的方法来模拟铁水脱硫的气液吸收过程, 探寻最佳的工

艺条件.

1 实验原理及方案

1.1 CO₂ 吸收速率测定原理

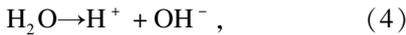
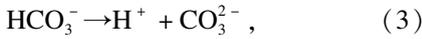
用 pH 测量法来研究气液反应过程的吸收速率. 铁水脱硫是一级反应, 因此可以用同为一级反应的 NaOH 溶液吸收 CO₂ 的过程来模拟该过程. 稻田爽一等^[6]推导出了溶液中 pH 与 CO₂ 浓度之

收稿日期: 2017-09-11

基金项目: 国家自然科学基金—云南联合重点基金资助项目(U1402271).

作者简介: 王坤(1989-), 男, 河南项城人, 东北大学博士研究生; 刘燕(1970-), 女, 湖南湘乡人, 东北大学教授, 博士生导师; 张延安(1960-), 男, 河南周口人, 东北大学教授, 博士生导师.

间的关系:



$$K_1 = \frac{[\text{HCO}_3^-][\text{H}^+]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]}, \quad (5)$$

$$K_2 = \frac{[\text{CO}_3^{2-}][\text{H}^+]}{[\text{HCO}_3^-]}, \quad (6)$$

$$K_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{[\text{H}^+][\text{OH}^-]}{1}, \quad (7)$$

$$c_{\text{CO}_2} = [\text{H}_2\text{CO}_3] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}]. \quad (8)$$

根据物料和电荷平衡,溶液 pH 与 CO_2 浓度的关系可由式(1)~(8)推导^[7]:

$$c_{\text{CO}_2} = \frac{\left\{ [\text{H}^+] + [\text{NaOH}] - \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{[\text{H}^+]} \right\} \cdot \{ K_1 \cdot K_2 + K_1 \cdot [\text{H}^+] + [\text{H}^+]^2 \}}{2K_1 \cdot K_2 + K_1 \cdot [\text{H}^+]}. \quad (9)$$

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}^+]. \quad (10)$$

将实验过程中所测得的 pH 值代入式(9)和式(10),就可以算出 NaOH 溶液中的 CO_2 浓度.

NaOH - CO_2 吸收过程为一级反应,吸收速率为

$$-\frac{dc}{dt} = \left(\frac{AK}{V} \right) \cdot (c_e - c_t). \quad (11)$$

将式(11)积分可得

$$\ln \left[\frac{(c_e - c_t)}{(c_e - c_0)} \right] = - \left(\frac{AK}{V} \right) t. \quad (12)$$

式中: A 为气液反应的表面积, cm^2 ; t 为反应时间, s ; V 为 NaOH 溶液的体积, cm^3 ; K 为 CO_2 的传质系数, cm/s ; c_0 为 CO_2 的初始浓度, mol/L ; c_e 为 CO_2 的平衡浓度, mol/L ; c_t 为 t s 后的 CO_2 吸收浓度, mol/L .

文献[8]计算出了 $c_e = 0.049 \text{ mol/L}$. 反应器中的 NaOH 溶液的浓度为 0.025 mol/L , 由实验数据可得 $\text{pH} - t$ 关系, 利用式(11)及式(12)可求 c_t 及 $\text{pH} = 12$ 时的 c_0 值. 以时间 t 为横坐标, 不同 t 对应的 $\ln[(c_e - c_t)/(c_e - c_0)]$ 值为纵坐标作图, 可得到一条斜率为 AK/V 的直线. 代入溶液体积 V , 即可求出 AK .

CO_2 气体利用率的计算公式为^[9]

$$\eta = \frac{V(c_{\text{CO}_2,2} - c_{\text{CO}_2,1})}{\frac{t}{\frac{\rho_{\text{CO}_2} Q}{M}}}. \quad (13)$$

式中: V 为 NaOH 溶液体积, cm^3 ; $c_{\text{CO}_2,1}$ 为 t_1 时溶液中 CO_2 浓度, mol/L ; $c_{\text{CO}_2,2}$ 为 t_2 时溶液中 CO_2 浓度, mol/L ; t 为 t_2 与 t_1 时间之差, min ; ρ_{CO_2} 为 CO_2 气体密度, $1.977 \times 10^{-3} \text{ g/cm}^3$; Q 为 CO_2 气体流量, L/min ; M 为 CO_2 摩尔质量, kg/mol .

1.2 实验仪器设备及方案

为了探究通气模式对铁水脱硫气泡分散性能和气液吸收速率的影响, 作者设计并定制了既可顶部通气又可底部通气的圆柱形水模型实验装

置. 装置高 510 mm, 直径 435 mm, 材质为透明有机玻璃, 有利于图片的采集.

本文主要研究通气模式、通气流量和搅拌桨浸入深度对气泡分散性能和气液吸收速率的影响. 采用优化后的 SSB - D 搅拌桨^[10], 使用的搅拌转速为 200 r/min, 搅拌桨的偏心度为 0.4, 通气模式分别为偏心顶吹、中心底吹; 通气流量分别为 1.0, 1.5, 2.0, 2.5 m^3/h ; 搅拌桨浸入深度分别为 220, 250, 280 mm.

2 结果与讨论

2.1 不同通气模式对气泡分散和吸收速率的影响

图 1 是通气流量为 1.0 m^3/h , 搅拌桨浸入深度为 250 mm 时不同通气模式对气泡分布的影响.

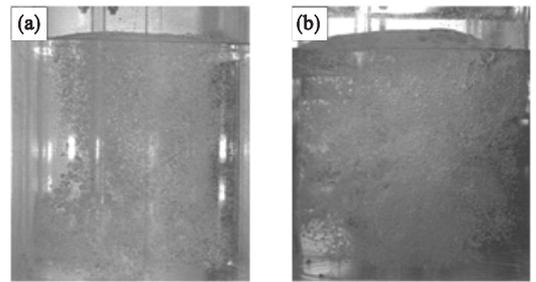


图 1 气泡在不同通气模式下的分布状态

Fig. 1 Bubbles dispersion under different injection modes

(a)—偏心顶吹; (b)—中心底吹.

由图 1 a 所示, 在偏心顶吹时, 由于喷嘴距离搅拌桨桨叶非常近, 且喷嘴随着搅拌桨而转动, 当气体从喷嘴喷出时, 在直接上浮的过程中又聚合生成大气泡, 并且左侧熔池中气泡明显较少. 由图 1 b 所示, 当气体由底部中心喷入时, 熔池内的气泡在上浮的过程中, 被搅拌桨破碎为小气泡, 均匀地分散在熔池里.

图 2 与图 3 分别为不同通气模式下的容积传质系数和 CO_2 气体的利用率. 在相同实验条件

下,偏心顶吹的容积传质系数低于中心底吹的容积传质系数.这是由于中心底吹时,直接上浮的大气泡被搅拌桨破碎为小气泡,气液的接触面积增大,容积传质系数增大.中心底吹的 CO_2 气体利用率也高于偏心顶吹.中心底吹时,气泡直接从装置底部喷入后,被搅拌桨打碎为小气泡均匀地分散在熔池中,由于浮力较小,因此小气泡在熔池中的停留反应时间较长,故而 CO_2 气体利用率较大.

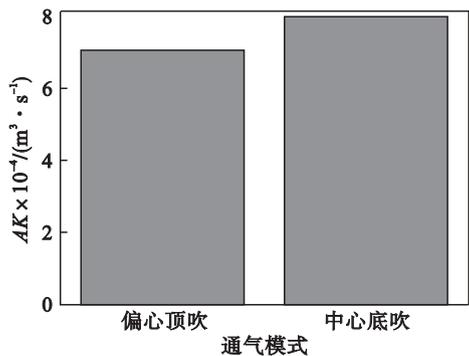


图 2 不同通气模式下的容积传质系数对比

Fig. 2 The volumetric transfer coefficient under different injection modes

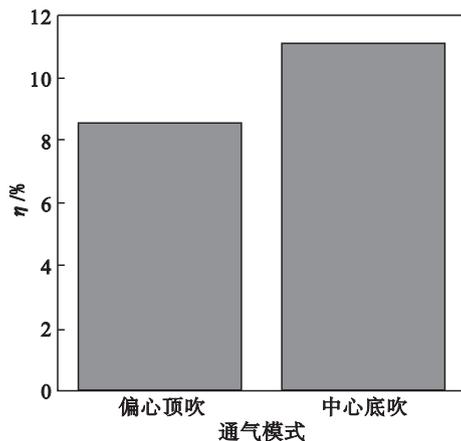


图 3 不同通气模式下的 CO_2 气体利用率

Fig. 3 CO_2 utilization under different injection modes

2.2 通气流量对气泡分散和吸收速率的影响

图 4 为中心底吹模式下不同通气流量对气泡分布的影响,搅拌桨浸入深度为 250 mm.从图 4 可以看出,通气流量对气泡分散范围影响不大,但是对气泡大小有一定的影响.随着通气流量增加,气泡尺寸逐渐增大.这是因为通气流量增加后,气泡之间碰撞的机会增多,容易聚合形成大气泡.

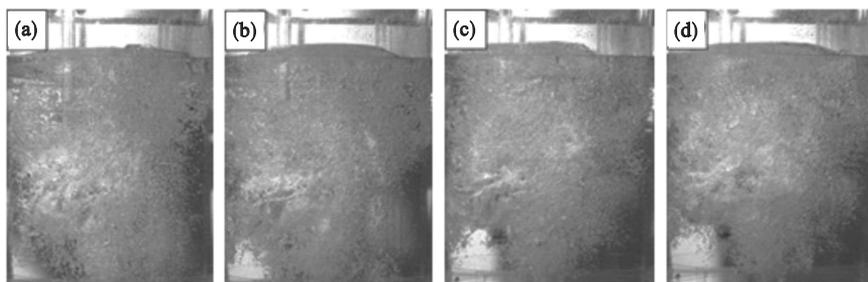


图 4 气泡在不同通气流量下的分布状态

Fig. 4 Bubbles distribution of different gas flow rates

(a)— $1.0 \text{ m}^3/\text{h}$; (b)— $1.5 \text{ m}^3/\text{h}$; (c)— $2.0 \text{ m}^3/\text{h}$; (d)— $2.5 \text{ m}^3/\text{h}$.

由不同通气流量下溶液的 pH 随时间变化关系图 5 中可以看出,通气流量从 $1.0 \text{ m}^3/\text{h}$ 增大至 $2.5 \text{ m}^3/\text{h}$ 时,溶液中的 pH 从 12 降低至 8,所需时间从 135 s 降到 68 s, pH 下降速率快速增大,说明反应速率明显加快.这是由于单位时间内通入熔池内的二氧化碳气体增多,参与反应的二氧化碳增多,增大了气液反应过程中气相组分的推动力,强化了传递过程.

图 6 为不同通气流量对容积传质系数的影响.容积传质系数随二氧化碳气体流量的增加而增大.在熔池体积相同时,二氧化碳流量的增加可以使气液反应过程的表面更新速率增大.单位时间内有更多二氧化碳与溶液中的 NaOH 反应.

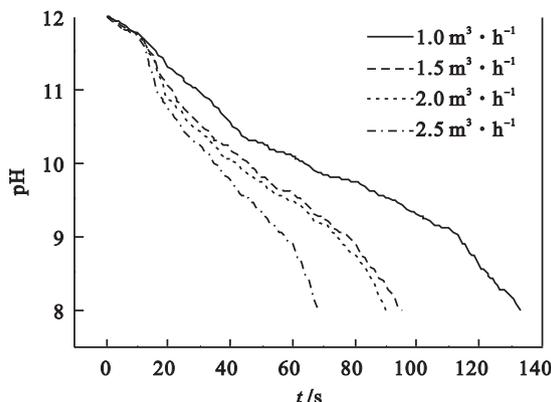


图 5 不同通气流量下 pH 随时间变化关系

Fig. 5 pH-t curves of different gas flow rates

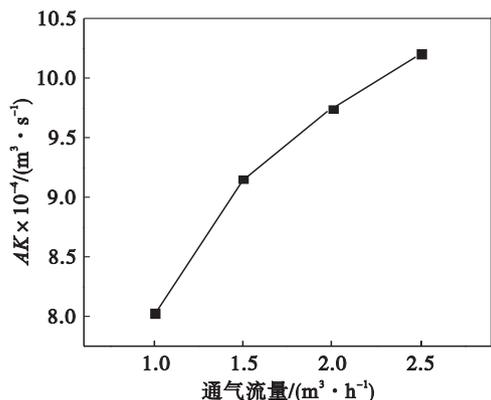
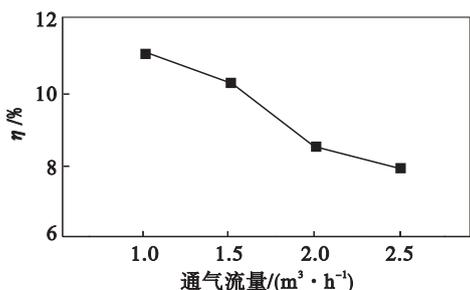


图 6 通气流量对容积传质系数的影响

Fig. 6 Effect of different gas flow rates on the volumetric transfer coefficient

经计算得到不同通气流量下的 CO_2 利用率如图 7 所示. CO_2 利用率随气体流量的增大而减少. 当流量从 $1.0 \text{ m}^3/\text{h}$ 增至 $1.5 \text{ m}^3/\text{h}$ 时, CO_2 气体利用率下降幅度较小, 增加的大部分气体能够被 NaOH 溶液有效吸收. 但当 CO_2 流量从 $1.5 \text{ m}^3/\text{h}$ 增加到 $2.0 \text{ m}^3/\text{h}$ 时, 增加的气体有很多未完全参与反应, 导致 CO_2 的利用效率很差. 综合考虑气泡的分散效果和气液反应吸收效果, 取通气流量为 $2.0 \text{ m}^3/\text{h}$ 较合适.

图 7 不同通气流量下的 CO_2 气体利用率Fig. 7 CO_2 utilization under different gas flow rates

2.3 不同搅拌桨浸入深度对气泡分散和吸收速率的影响

图 8 是中心底吹模式下, 通气流量为 $2.0 \text{ m}^3/\text{h}$, 不同搅拌桨浸入深度下的气泡分布状态. 从图 8 中可以看出, 当浸入深度由 220 mm 增加到 250 mm 时, 熔池内气泡微细化程度逐渐变好. 但是当浸入深度从 250 mm 增加到 280 mm 时, 由于搅拌桨插入深度过大, 导致有部分原本已经被破碎的气泡在上浮过程中又重新聚合变为大气泡, 气泡细化程度变差.

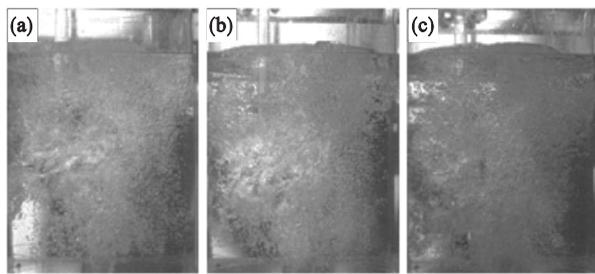


图 8 气泡在不同搅拌桨浸入深度下的分布状态

Fig. 8 Bubbles distribution for different impeller immersion depth

(a)— 220 mm ; (b)— 250 mm ; (c)— 280 mm .

由图 9 不同搅拌桨浸入深度下 pH 随时间变化关系可以看出, 溶液的 pH 减小速率随浸入深度增加先增大后减小. 当浸入深度在 250 mm 时, 反应速率最快. 这是由于浸入深度为 220 mm 时, 搅拌桨下部未被搅拌的区域, 气泡直接上浮, 未能很好在熔池中分散. 导致搅拌桨下部的区域参与反应的气泡较少, 反应速率较低. 当浸入深度为 280 mm 时, 由于搅拌桨插入深度过大, 导致有部分原本已经被破碎的气泡在搅拌桨上方上浮过程中又重新聚合变为大气泡, 减小了气液接触面积, 导致反应速率降低.

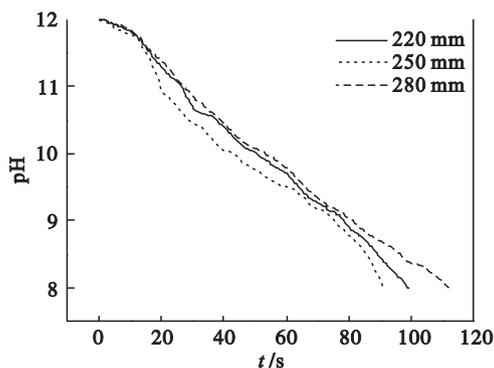


图 9 不同搅拌桨浸入深度下 pH 随时间变化关系

Fig. 9 Curves of pH-t for different impeller immersion depth

图 10 和 11 分别为不同搅拌桨浸入深度下的容积传质系数和 CO_2 气体利用率. 容积传质系数随着浸入深度增加先增大后减少, 在浸入深度为 250 mm 时出现最大值. 这是因为, 浸入深度为 250 mm 时, 搅拌效果较强, 气泡微细化效果很好, 被破碎的小气泡广泛均匀地分散在熔池中, 气液接触面积的增大加快了气液传质. 小的气泡尺寸和足够的停留反应时间使 CO_2 气体利用率在浸入深度为 250 mm 时最高.

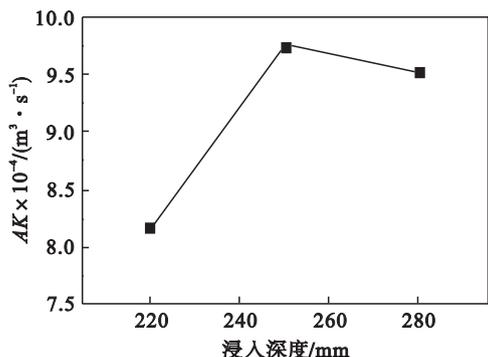


图 10 不同搅拌桨浸入深度下的容积传质系数
Fig. 10 The volumetric transfer coefficient under different impeller immersion depth

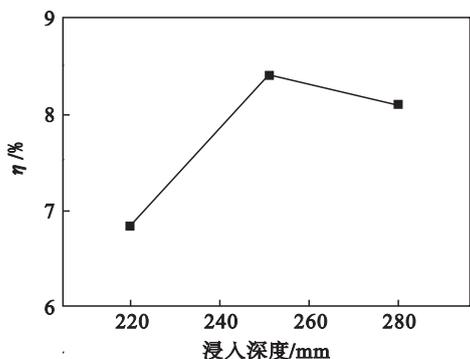


图 11 不同搅拌桨浸入深度下的 CO₂ 气体利用率
Fig. 11 CO₂ utilization under different impeller immersion depth

3 结 论

1) 中心底吹比偏心顶吹产生的气泡小, 气液反应吸收速率和 CO₂ 利用率都有提高。

2) 通气流量的增加对气泡的分散范围影响不大, 但是有利于增大传质系数, 却不利于 CO₂ 利用率的提高。

3) 过浅和过深的搅拌桨浸入深度均不利于提高传质系数和 CO₂ 利用率。

参考文献:

- [1] 周建安. 炉外底喷粉脱硫工艺研究[M]. 北京: 化学工业出版社, 2008.
(Zhou Jian-an. Study on external desulfurization technique for molten iron with bottom blowing powder [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2008.)
- [2] Liu Y, Sano M, Zhang T A, et al. Intensification of bubble disintegration and dispersion by mechanical stirring in gas injection refining[J]. *ISIJ International*, 2009, 49(12): 17-23.
- [3] 张廷安, 刘燕, 赫冀成, 等. 原位机械搅拌炉外脱硫方法及装置: ZL20081001186303.3[P]. 2008-10-03.
(Zhang Ting-an, Liu Yan, He Ji-cheng, et al. External furnace desulfurization method and device with in-situ mechanical stirring: ZL 20081001186303.3[P]. 2008-10-03.)
- [4] Yan L, Shao P, Zhao H L, et al. Simulation on gas injection refining process with mechanical stirring[J]. *TELKOMNIKA Indonesian Journal of Electrical Engineering*, 2012, 10(8): 2194-2201.
- [5] Liu Y, Zhang T A, Sano M, et al. Mechanical stirring for highly efficient gas injection refining[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2011, 21(8): 1896-1904.
- [6] 稲田爽一, 渡辺哲弘. NaOH 水溶液への CO₂ 吸収の速度に及ぼすガスジェット特性の影響[J]. 鉄と鋼, 1976, 62(7): 807-816.
(Inada S, Watanabe A. Effect of gas liquid properties on the CO₂ absorption rate into NaOH solution [J]. *Tetsu-to-Hagane*, 1976, 62(7): 807-816.)
- [7] Liu Y, Zhang T A, Sano M, et al. Study on absorption rate by eccentric mechanical stirring in gas injection refining for iron and steel making[J]. *Journal of Iron and Steel Research, International*, 2011, 18(sup2): 166-171.
- [8] Li H, Prakash A. Influence of slurry concentrations on bubble population and their rise velocities in a three-phase slurry bubble column[J]. *Powder Technology*, 2000, 113(1): 158-167.
- [9] Liu Y, Zhang Z M, Liu J N, et al. Cold model study on Mg desulfurization of hot metal under mechanical stirring[J]. *Journal of Iron and Steel Research, International*, 2013, 20(12): 1-6.
- [10] Liu Y, Zhang Z M, Sano M, et al. Improvement of impeller blade structure for gas injection refining under mechanical stirring [J]. *Journal of Iron and Steel Research, International*, 2014, 21(2): 135-143.