

氧质量分数对于镁蒸气铁水脱硫的影响

苏建铭, 豆志河, 张延安, 刘燕

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

摘 要: 针对传统喷吹颗粒镁脱硫存在的镁利用率较低等问题, 采用底吹镁蒸气进行铁水脱硫, 旨在优化铁水脱硫的动力学条件, 提高铁水脱硫过程中镁的利用率. 对不同氧质量分数下硫的平衡质量分数进行了热力学计算, 通过实验研究了氧质量分数对于铁水脱硫过程的动力学影响. 结果表明: 铁水中氧质量分数的降低有助于促进镁蒸气脱硫反应的进行, 当氧质量分数为 62×10^{-6} 时, 镁利用率可达 78%, 脱硫率可达 82%. 脱硫反应传质系数为 0.012 2 m/s.

关 键 词: 镁蒸气; 铁水脱硫; 铝氧平衡; 硫氧平衡

中图分类号: TF 769

文献标志码: A

文章编号: 1005-3026(2020)06-0824-04

Effect of Oxygen Concentration on Hot Metal Desulfurization with Magnesium Vapor

SU Jian-ming, DOU Zhi-he, ZHANG Ting-an, LIU Yan

(Key Laboratory of Ecological Metallurgy of Multi-metal Intergrown Ores of Ministry of Education, Northeastern University, Shenyang 110819, China. Corresponding author: ZHANG Ting-an, E-mail: zta2000@163.net)

Abstract: In view of the low utilization rate of magnesium generally obtained under traditional desulfurization processing, the method of bottom-blown magnesium vapor was used for hot metal desulfurization in order to optimize the dynamic conditions and to improve the utilization rate of magnesium in hot metal desulfurization. Thermodynamic calculation of the equilibrium concentration of sulfur under different oxygen concentrations was carried out, and the effect of oxygen concentration on the kinetics of hot metal desulfurization process was studied by experiments. The results show that the reduction of oxygen concentration in molten iron is helpful for promoting the desulfurization with magnesium vapor. When oxygen concentration arrives 62×10^{-6} , the utilization rate of magnesium can reach 78%, leading to a desulfurization rate of 82% and a mass transfer coefficient of desulfurization of 0.012 2 m/s.

Key words: magnesium vapor; hot metal desulfurization; aluminum-oxygen balance; sulfur-oxygen balance

镁喷吹法是一种应用广泛的铁水预处理方法, 但是传统颗粒镁喷吹工艺存在脱硫剂在反应器内停留时间较短以及颗粒镁迅速气化造成喷溅等问题, 导致了脱硫过程中镁损失增加, 极大地降低了脱硫反应中镁的利用率^[1-2], 传统颗粒镁喷吹工艺中镁的实际利用率不足 40%. 郭汉杰等^[3-4]研究了单粒喷吹镁的脱硫动力学和镁的利用率问题, 结果表明: 镁利用率和传质系数随着镁颗粒尺寸的增大而减小, 镁的平均利用率不足

50%. Irons 等^[5]首次采用顶吹法将镁蒸气通过管道注入铁水中进行脱硫反应, 基本解决了颗粒镁喷吹脱硫存在的喷溅问题, 但受制于顶吹工艺的局限, 喷吹的镁蒸气多以大气泡迅速上浮离开熔体, 镁蒸气的实际利用率不足 5%. 文献[6-9]提出利用 Al/C 和 MgO 在铁水中原位还原生成镁蒸气来脱硫, 以期解决镁利用率低的技术难题. 结果表明: 原位还原生成的镁蒸气利用率可达 80%, 但该法的制约环节是铁水中原位还原生成

收稿日期: 2019-10-08

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(U1702253, 51774078, U1508217); 中央高校基本科研业务费专项资金资助项目(N172506009, N170908001).

作者简介: 苏建铭(1989-), 男, 辽宁鞍山人, 东北大学博士研究生; 张延安(1960-), 男, 河南周口人, 东北大学教授, 博士生导师.

镁蒸气的化学反应过程,其还原率仅 60%,而镁的综合利用率仅 48%。因此,提高金属镁的利用率,开发高效金属镁脱硫新工艺仍旧是金属镁脱硫技术提升的关键。本文针对颗粒镁直接喷吹法存在的技术难题,结合镁蒸气喷吹脱硫优点,提出了底吹镁蒸气铁水脱硫的新思路。从热力学和动力学两个角度分析了氧质量分数对于铁水脱硫过程的影响。

1 实 验

1.1 实验方法与设备

本实验采用牌号为 HT250 的生铁,其中碳质量分数约为 4.7%,硫质量分数为 0.046%。底吹镁蒸气铁水脱硫装置如图 1 所示,5 kg 的底吹式中频感应炉,坩埚材质为镁铝尖晶石,坩埚内径尺寸为 $\phi 90\text{ mm} \times 140\text{ mm}$;镁蒸气高温输送管路内径为 14 mm,高温输送管路与坩埚底部透气砖相连接。透气砖为狭缝式透气砖,狭缝尺寸为 $0.15\text{ mm} \times 15\text{ mm}$ 。将铁水升至预定温度,开始喷吹镁蒸气。每 2 min 取样一次,每组取样 12 次。采用德国 Bruker 公司生产的 G4 ICARUS Series 2 型碳硫分析仪检测试样的硫质量分数,在定量喷吹镁蒸气的条件下,可计算获得镁蒸气实际利用率及脱硫率分别为

$$\eta_{\text{Mg}} = ((w_0 - w) m_{\text{Fe}} \times 24) / (32 \times m_{\text{Mg}}), \quad (1)$$

$$\eta_{\text{S}} = (w_0 - w) / w_0. \quad (2)$$

其中: η_{Mg} 为镁蒸气的利用率; η_{S} 为铁水脱硫率; w_0 为初始硫质量分数; w 为反应结束时硫质量分数; m_{Fe} 为生铁质量,g; m_{Mg} 为镁喷吹量,g。

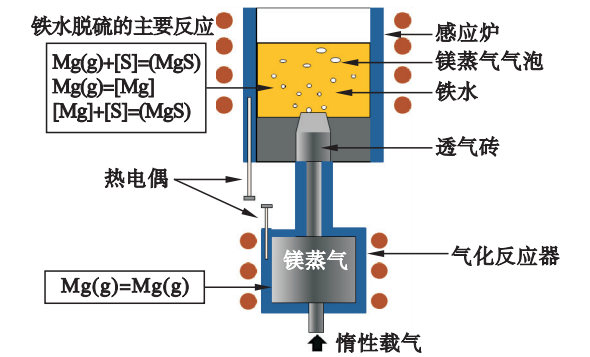


图 1 镁蒸气铁水脱硫设备

Fig. 1 Device for desulfurization with magnesium vapor

1.2 初始氧质量分数的测定

实验采用加铝脱氧的方法控制铁水中的氧质量分数,通过采用德国 Bruker 公司生产的 G8 型氧氮氢分析仪测量经过脱氧后的铁水中的氧质量

分数,不同铝添加量条件下铁水中的氧质量分数变化如图 2 所示。从图 2 中可以看出,当铝添加量为 0 时,铁水中的氧质量分数约为 179×10^{-6} 。随着铝添加量的逐渐增加,铁水中氧的质量分数逐渐降低。当铝添加量达到 0.4% 时,铁水中的氧质量分数下降至 62×10^{-6} 。在此基础上,进一步提高铝添加量,铁水中氧质量分数反而升高。这说明了铁水中存在铝氧平衡,当铝添加量较高时,不仅不能有助于铁水脱氧,反而会提高铁水中铝氧化物的质量分数,从而提高铁水中的氧质量分数。其主要原因在于,当体系中的铝质量分数低于 0.4% 时,主要是铁水中的溶解铝与溶解氧反应,当铝质量分数高于 0.4% 时,铝的活度系数起主要作用^[10],从而导致铁水中氧质量分数提高。

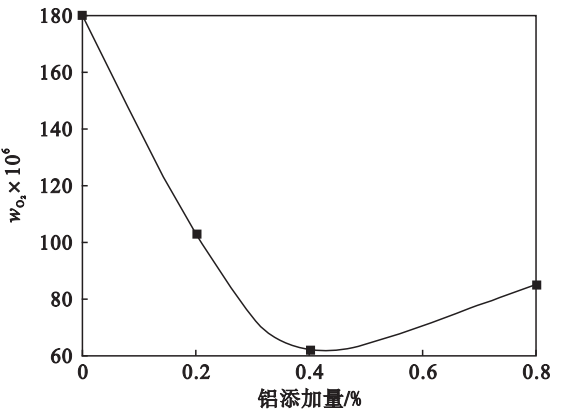


图 2 铝添加量对于氧质量分数的影响

Fig. 2 Effect of aluminum addition on the oxygen concentration

2 结果与讨论

2.1 热力学研究

图 3 为镁蒸气铁水脱硫过程中,铁水中硫和氧的区域优势图。从图中可以看出,当硫的活度高于 0.1,且氧的活度低于 3×10^{-6} 时,才能保证 MgS 的稳定存在,所以控制铁水中的氧质量分数对于控制镁蒸气铁水脱硫过程极为重要。

通过热力学平衡计算,获得了当铁水温度为 1 573 K,初始氧质量分数分别为 0.02%, 0.1%, 0.2%, 0.5% 时,铁水中的理论硫质量分数随氧质量分数的变化,结果如图 4 所示。从图 4 可以看出,随着铁水中氧质量分数的逐渐提高,热力学平衡时铁水中的硫质量分数逐渐提高,当氧质量分数高于 0.2% 时,结合图 3 分析其主要原因在于,较高的氧质量分数会氧化渣中的硫,使得渣中的硫重新进入熔体,且熔池内氧势的提高会促进镁与氧的反应,使得用于脱硫反应的镁减少,从而导致体系中硫的理论平衡质量分数增大。

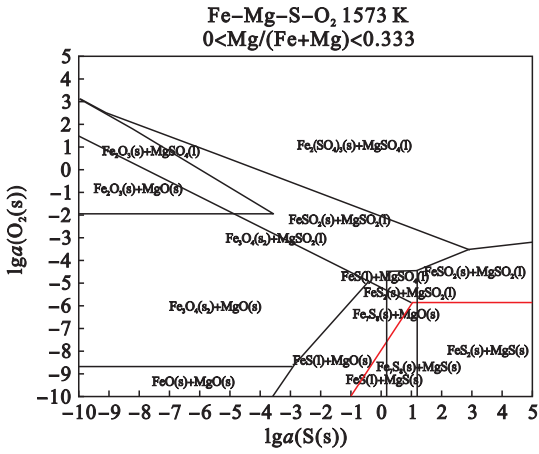


图 3 脱硫过程中硫氧平衡的区域优势图
Fig. 3 Stable region of sulfur-oxygen balance in desulfurization process

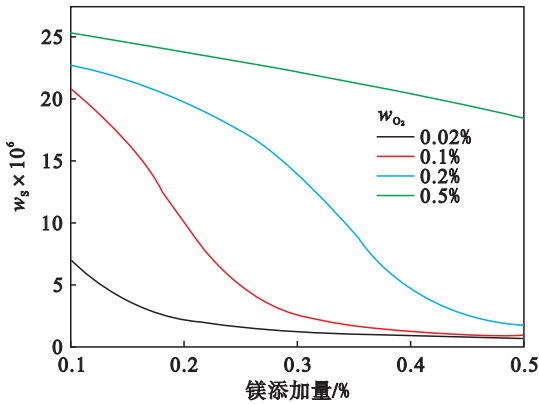


图 4 氧质量分数对铁水中硫质量分数的影响
Fig. 4 Effect of oxygen content on the sulfur concentration

2.2 反应的脱硫率和镁利用率

在反应温度为 1 573 K,载气流量为 3 L/min 条件下,进行镁蒸气铁水脱硫实验.采用加铝预脱氧,研究不同的铁水氧质量分数(179,103,85,62 × 10⁻⁶)对于脱硫过程的影响.图 5 为氧质量分数对于脱硫过程中铁水硫质量分数的影响.从图 5 中可以看出,当铁水中氧质量分数为 179 × 10⁻⁶时,在 8 min 内铁水中硫质量分数降低至 100 × 10⁻⁶.随着铁水中氧质量分数的逐渐降低,脱硫终点时铁水中的硫质量分数逐渐下降.当铁水中的氧质量分数降低至 62 × 10⁻⁶时,铁水中硫质量分数在 8 min 内降低至 55 × 10⁻⁶.这说明铁水中氧势的降低促进了脱硫反应进行.图 6 为氧质量分数对于脱硫率以及镁利用率的影响.从图 6 可以看出,随着氧质量分数的逐渐提高,脱硫率和镁利用率逐渐下降,当氧质量分数为 62 × 10⁻⁶时,镁利用率可达 78%,脱硫率可达 82%.

2.3 脱硫反应传质系数

根据气液反应基本原理可知:

$$d[\% S]/dt = -k_s \cdot \frac{A}{V}([\% S] - [\% S]_i) \quad (3)$$

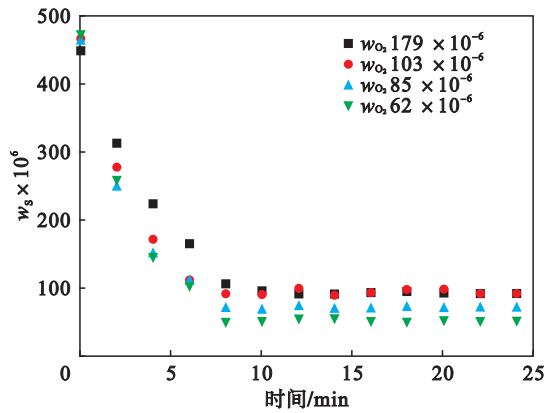


图 5 氧质量分数对于铁水硫质量分数的影响
Fig. 5 Effect of oxygen concentration on sulfur concentration

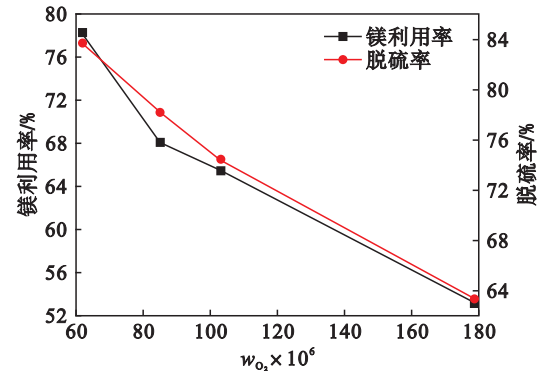


图 6 氧质量分数对于脱硫率和镁利用率的影响
Fig. 6 Effect of oxygen concentration on desulfurization rate and utilization rate of magnesium

其中: k_s 为脱硫反应的传质系数,m/s; A 为脱硫反应界面面积,m²; V 为铁水体积,m³; $[\% S]$ 为铁水内部硫质量分数,10⁻⁶; $[\% S]_i$ 为反应界面处硫质量分数,10⁻⁶;由于气液反应速率较快,传质步骤为脱硫反应的控制步骤,所以可以认为反应界面处硫的质量分数与平衡时硫的质量分数相等,即在反应界面处硫的质量分数 $[\% S]_i$ 可以通过化学反应平衡常数计算^[11]:

$$K^\ominus = \frac{P^\ominus}{f_s[\% S]_i P_{Mg}} \quad (4)$$

对方程(3)进行积分可以获得:

$$\ln \frac{[\% S] - [\% S]_i}{[\% S]_0 - [\% S]_i} = -k_s \cdot \frac{A}{V} \cdot t \quad (5)$$

故,以 $\ln \frac{[\% S] - [\% S]_i}{[\% S]_0 - [\% S]_i} \sim t$ 作图,可得传质

系数变化(计算得 $[\% S]_i$ 极小,可以忽略),反应过程中不同条件下的反应界面面积 A 可以通过物理模拟获得,熔池中气泡总数约为 105,气泡平均直径约为 1.6 mm,反应过程中的铁水体积 V 为

0.5 L. 因为反应的控制环节为硫在熔体中的扩散过程,通过计算可获得反应的传质系数 k_s ,并通过传质系数来表征不同因素对于反应动力学的影响.

研究铝添加量对脱硫动力学的影响,结果如图 7 和图 8 所示. 从图 8 中可以看出,铁水中氧质量分数为 179×10^{-6} 时,脱硫反应的传质系数为 0.0072 m/s . 随着铁水中氧质量分数的逐渐降低,脱硫反应传质系数逐渐增大. 当铁水中氧质量分数降低至 62×10^{-6} ,铁水脱硫反应传质系数可达 0.0122 m/s . 其主要原因在于,氧质量分数的降低从热力学角度破坏了原有的硫氧平衡,且溶解氧的存在限制了铁水中硫的传质,故氧质量分数的降低提高了脱硫反应传质系数,促进了铁水脱硫的进行.

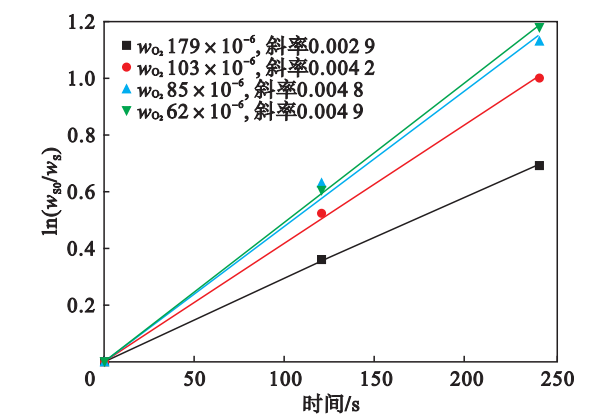


图 7 传质系数的计算

Fig.7 Calculation of mass transfer coefficient

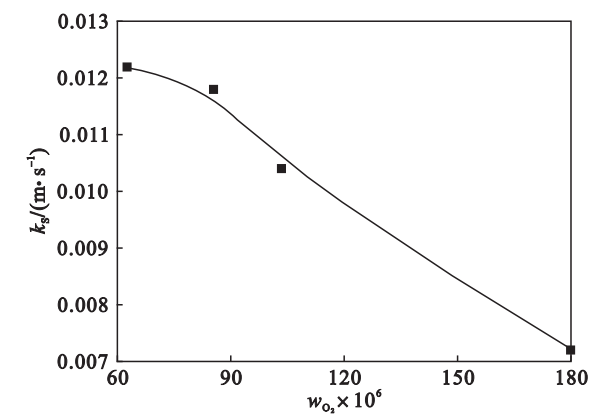


图 8 氧质量分数对于传质系数的影响

Fig.8 Effect of oxygen concentration on mass transfer coefficient

3 结 论

在采用镁蒸气进行铁水脱硫时,氧质量分数对于铁水脱硫反应具有较为明显的影响. 通过研究氧质量分数对于底吹镁蒸气铁水脱硫过程热力学以及动力学的影响可得如下结论:

1) 通过控制铝添加量可以控制铁水中氧的质量分数,当铝添加量为 0.4% 时,铁水中氧质量分数可以达到相对极小值 62×10^{-6} ,在此基础上,提高铝添加量不利于脱硫.

2) 当硫的活度高于 0.01,同时氧的活度低于 3×10^{-6} 时,有利于 MgS 的形成,可以确保脱硫反应的进行.

3) 终点硫质量分数随着铁水氧质量分数的降低而降低,氧质量分数的降低削弱了溶解氧在铁水中对于硫元素传质的限制作用,从热力学和动力学两个方面促进了脱硫反应的进行,当氧质量分数为 62×10^{-6} 时,镁利用率可达 78%,铁水脱硫率可达 82% .

参考文献:

[1] Sun H P, Liu Y C, Lu M J. Thermodynamic and kinetic analysis of nitrogenization in desulfurization of hot metal by magnesium injection [J]. *ISIJ International*, 2009, 49 (6) : 771 – 776.

[2] Lindstrom D, Du S C. Kinetic study on desulfurization of hot metal using CaO and CaC_2 [J]. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 2015, 46 (2) : 83 – 92.

[3] 郭汉杰. 金属镁粒铁水脱硫过程动力学 [J]. 钢铁, 2007, 42 (5) : 37 – 41.
(Guo Han-jie. Dynamical behaviors in hot metal desulfurization by magnesium [J]. *Iron and Steel*, 2007, 42 (5) : 37 – 41.)

[4] 郭汉杰, 刘正波. 颗粒镁铁水脱硫率与镁利用率研究 [J]. 北京科技大学学报, 2007, 29 (1) : 128 – 133.
(Guo Han-jie, Liu Zheng-bo. Desulfurization rate and particle magnesium utilization rate in hot metal pretreatment [J]. *Journal of University of Science and Technology Beijing*, 2007, 29 (1) : 128 – 133.)

[5] Irons G A, Guthrie R I L. The kinetics of molten iron desulfurization using magnesium vapor [J]. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 1981, 12 (12) : 755 – 768.

[6] Yang J, Ozaki S, Kakimoto R, et al. Desulfurization of molten iron with magnesium vapor produced in-situ by carbothermic reduction of magnesium oxide [J]. *ISIJ International*, 2001, 41 (9) : 945 – 954.

[7] Yang J, Okumura K J, Kuwabara M, et al. Desulfurization of molten iron with magnesium vapor produced in-situ by aluminothermic reduction of magnesium oxide [J]. *ISIJ International*, 2001, 41 (9) : 965 – 973.

[8] Mukawa S, Ueshima Y, Sano M, et al. The effect of magnesium gas injecting conditions on the rate of hot metal desulfurization [J]. *ISIJ International*, 2006, 46 (12) : 1778 – 1782.

[9] Yang J, Okumura K, Kuwabara M, et al. Effects of operating parameters on desulfurization of molten iron with magnesium vapor produced in-situ by aluminothermic reduction of magnesium oxide [J]. *ISIJ International*, 2002, 42 (6) : 595 – 602.

[10] Ohta H, Suito H. Thermodynamics of aluminum and manganese deoxidation equilibria in Fe-Ni and Fe-Cr alloys [J]. *ISIJ International*, 2003, 43 : 1301 – 1308.

[11] 孟繁明. 冶金宏观动力学基础 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 2014 : 104 – 135.
(Meng Fan-ming. The macroscopic kinetic basis of metallurgy [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2014 : 104 – 135.)