

16 99-104

# 含钡低钛高炉渣硫分配系数的研究

## The Investigation of Distributive Ratio of Sulphur in Low-Titania BF Slag Bearing Baria

白晨光  
Bai Chenguang

裴鹤年  
Pei Henian

周培土  
Zhou Peitu

TF535.21

(重庆大学冶金及材料工程系, 重庆, 630044)

A  
摘要 就 BaO 质量含量 1.0%~3.7%、TiO<sub>2</sub> 质量含量 1.5%~4.0%、炉渣二元碱度 (CaO/SiO<sub>2</sub>) 0.95~1.15 的高炉渣脱硫能力进行了研究。结果表明: 在实验条件下, 炉渣脱硫反应是二级反应; 炉渣硫分配系数  $L_s$  随二元碱度提高而提高; 渣中 TiO<sub>2</sub> 为 3% 时,  $L_s$  有一峰值。

关键词 钛渣; 脱硫; 高炉炼铁

硫分配系数

中国图书资料分类法分类号 TF535.21

ABSTRACT In this paper it is investigated that the desulphurization capability of the BF slag bearing 1.0~3.7 wt% baria and 1.5~4.0 wt% titania whose basicity varies from 0.95 to 1.15. The results show that under the research conditions the desulphurization reaction is the second order reaction and the desulphurization capability " $L_s$ " of the slag samples increases with raising of CaO/SiO<sub>2</sub>.  $L_s$  has a peak value when titania content is 3 wt% in the slag samples.

KEYWORDS Titanium slag, desulphurization, blast furnace ironmaking

## 0 引 言

含钛高炉渣一般按其 TiO<sub>2</sub> 含量高低分为三种类型, TiO<sub>2</sub> 小于 5% 时, 称为低钛渣; TiO<sub>2</sub> 为 6%~20% 时, 称为中钛渣; 大于 20% 时, 称为高钛渣。中、高钛渣的脱硫能力较弱, 特别是高钛渣, 其  $L_s$  一般只有 6~10<sup>[1]</sup>, 而普通高炉渣为 30~60, 相距很远。结合工程实践, 过去对钛渣脱硫的研究侧重于如何改善和提高中、高钛渣的脱硫能力<sup>[2,3]</sup>。近年来, 林衍先、鄢毓璋等对高炉低钛渣脱硫能力的研究表明<sup>[4~6]</sup>, 低钛型高炉渣具有脱硫能力强的优点。统计结果显示, 低钛渣冶炼与普通渣冶炼相比, 硫在渣-铁间实际分配系数的平均值提高近 30%。但迄今为止, 尚未见有关于含钡低钛渣脱硫能力研究的报道。本文旨在通过对它的研究, 一方面了解渣中 BaO 对炉渣脱硫能力的影响; 另一方面深化对低钛渣脱硫能力的认识。

## 1 实验方法

• 收文日期 1993-11-30

### 1.1 试样

炉渣试样均采用化学试剂配制。渣样按  $W_{CaO}/W_{SiO_2}$  值分成 0.95、1.00、1.05、1.10、1.15 五个系列,按  $TiO_2$  含量分成 1.5%、2.0%、3.0%、4.0% 四个水平(另配制了  $CaO/SiO_2 = 1.05$ ,  $TiO_2 = 3\%$ ,  $BaO$  分别为 1% 和 2% 的两个样品)。渣样的其它成分规定如下:  $MgO$ : 9.00%、 $MnO$ : 1.50%、 $BaO$ : 3.70%、 $Al_2O_3$ : 10.00%、 $K_2O$ : 0.90%、 $Na_2O$ : 0.17%、 $FeO$ : 0.27%。为了同低钛渣的脱硫能力对比,还配制了一个含  $MgO$  11% 的样品,其化学成分如表 1 所示。

表 1 较高  $MgO$  渣样的成分 %

CaO	SiO <sub>2</sub>	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	BaO	MnO	TiO <sub>2</sub>	FeO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	$\frac{W_{CaO}}{W_{SiO_2}}$
36.79	35.04	11.00	10.00	3.70	1.50	0.63	0.27	0.90	0.17	1.05

生铁试样用高炉生产现场所取的铁样,在感应电炉中重熔后配加适量  $FeS$  化学试剂制得。铁样的化学成分如表 2。

表 2 生铁试样化学成分 %

C	Si	Mn	P	S
3.91	0.70	1.25	0.10	0.70

### 1.2 实验方法

脱硫实验在高温钼丝炉内采用双层石墨坩锅进行。实验装置如图 1 所示。高硫铁样置于上部石墨坩锅内,渣样置于下部石墨坩锅内。整个坩锅均处于钼丝炉高温恒温带中,实验温度为  $1520 \pm 5^\circ C$ ,渣样重 100 g,铁样重 142.86 g,渣铁比 0.7。

实验开始时,首先将预先混匀的渣样装入下部坩锅,经预热后,放入钼丝炉内升温,直至渣样完全熔化,并用钼丝对熔渣进行充分搅拌,使其成分更为均匀。然后装入盛铁样的上部坩锅。在铁样完全熔化并且温度升至  $1520^\circ C$  时,恒温 30 分钟。拔出上部坩锅中的塞棒,熔融铁液经上部坩锅底部的小孔,穿过渣层到达下部坩锅的底部,进行渣铁间脱硫反应。脱硫反应以拔出塞棒开始计时,到达一定时间,用石英玻璃管抽取铁样,用石墨勺取出渣样,急冷后制样分析硫含量。

根据同等实验条件的原则,即在渣铁比、硫负荷、坩锅内径、反应温度和时间等因素固定

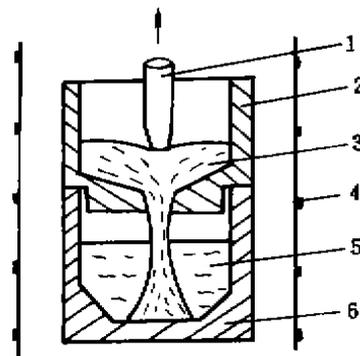


图 1 脱硫实验装置

- 1—塞棒;
- 2—上部石墨坩锅;
- 3—铁液;
- 4—钼丝炉;
- 5—熔渣;
- 6—下部石墨坩锅

时,可以用硫在渣铁间的实际分配系数  $L_s \left( = \frac{\text{炉渣含硫量 } W_s}{\text{生铁含硫量 } W'_s} \right)$  衡量各种成分炉渣的脱硫能力。

## 2 实验结果

### 2.1 脱硫平衡实验

选取  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$  为 1.05,  $\text{TiO}_2$  含量为 1.50% 的渣样,进行了脱硫反应平衡实验。其结果如图 2 所示。由实验结果可以看出,在实验条件下,渣铁的脱硫反应在 8 小时已达平衡。反应初期,生铁含硫的脱除速度很快。在 60 分钟之内,  $W'_s$  由 0.7% 下降至 0.024%, 去硫率高达 96.57%。另从图 2 可以看出,  $W'_s$  为 0.03% (优质生铁含硫量国家标准) 时,脱硫反应时间为 50 分钟左右。为方便计,后续实验脱硫反应时间定为 60 分钟。

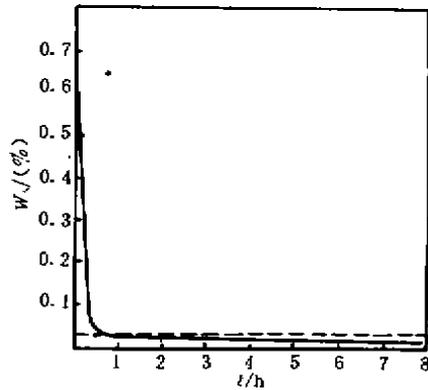


图 2 生铁含硫量  $W'_s$  与脱硫反应时间  $t$  的关系

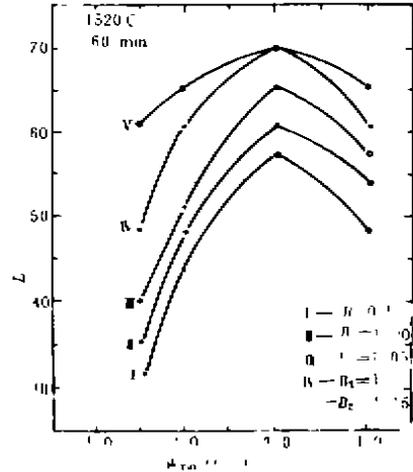


图 3  $\text{TiO}_2$  对  $L_s$  的影响

### 2.2 $\text{TiO}_2$ 对脱硫能力的影响

图 3 所示的是温度、反应时间和炉渣二元碱度一定的条件下,  $L_s$  随渣中  $\text{TiO}_2$  含量的变化规律。当渣中  $\text{TiO}_2$  含量由 1.5% 增加到 3.0% 时,  $L_s$  有较大幅度的提高;  $\text{TiO}_2$  含量继续增加时,  $L_s$  又明显下降。

### 2.3 炉渣 $W_{\text{CaO}}/W_{\text{SiO}_2}$ 对脱硫能力的影响

由图 4 可以看出在相同  $\text{TiO}_2$  含量下,  $L_s$  随着炉渣  $W_{\text{CaO}}/W_{\text{SiO}_2}$  的增加而增加。在  $\text{TiO}_2$  含量较低时,提高  $W_{\text{CaO}}/W_{\text{SiO}_2}$  使  $L_s$  增大的幅度较  $\text{TiO}_2$  含量较高时要大。这可从图 4 各线的斜率大小得出结论。经线性回归处理,各线的表达式如下:

$$\begin{aligned}
 \text{I: } & L_s = -107.9 + 144W_{\text{CaO}}/W_{\text{SiO}_2} & r = 0.9697 \\
 \text{II: } & L_s = -63.2 + 112W_{\text{CaO}}/W_{\text{SiO}_2} & r = 0.9881 \\
 \text{III: } & L_s = -13.4 + 74W_{\text{CaO}}/W_{\text{SiO}_2} & r = 0.9723 \\
 \text{IV: } & L_s = -29.4 + 82W_{\text{CaO}}/W_{\text{SiO}_2} & r = 0.9892
 \end{aligned}$$

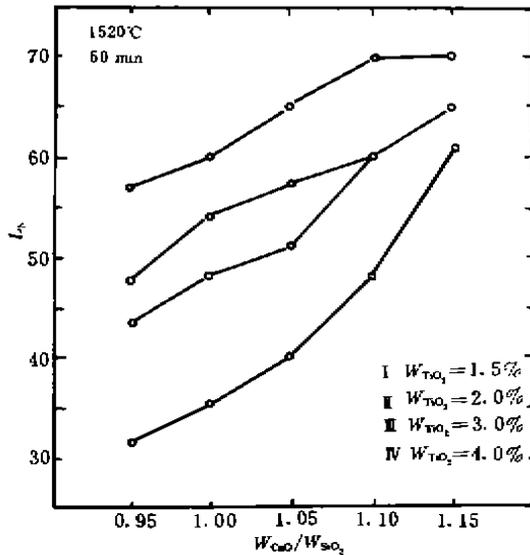


图4 炉渣  $W_{CaO}/W_{SiO_2}$  对  $L_s$  的影响

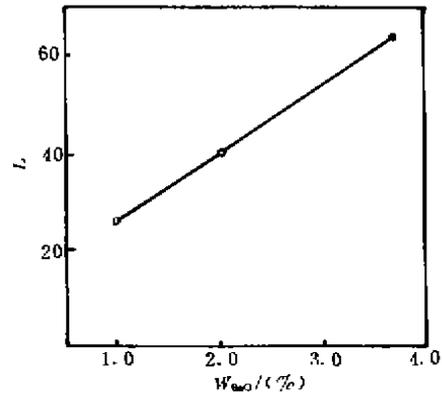


图5 BaO 对  $L_s$  的影响

### 2.4 BaO 对脱硫能力的影响

图5示出了当炉渣二元碱度  $W_{CaO}/W_{SiO_2}$  为 1.05,  $TiO_2$  含量 3.0% 时, BaO 含量  $W_{BaO}$  变化对  $L_s$  的影响。由图中可以看出,在有  $TiO_2$  存在时,高炉渣中 BaO 含量的增加也会使  $L_s$  增大。在实验范围内, BaO 含量变化和  $L_s$  之间几乎呈线性关系。

### 2.5 MgO 与 $TiO_2$ 含量对脱硫能力影响的比较

1520°C、反应时间 60 min 条件下,  $W_{MgO}$  较高的炉渣(化学成分见表1)的脱硫能力  $L_s$  为 35.6, 生铁含硫量为 0.027%。与具有相同  $W_{CaO}/W_{SiO_2}$  的低钛渣相比,其脱硫能力低得多(表3)。

表3 含钡的低钛渣和较高镁渣的脱硫能力

炉渣特性	低 钛 渣				较高镁渣
	$W_{TiO_2}=1.5\%$	$W_{TiO_2}=2\%$	$W_{TiO_2}=3\%$	$W_{TiO_2}=4\%$	$W_{MgO}=11\%$
$L_s$	40.2	51.2	65.2	57.4	35.6
$W_s$	0.024%	0.019%	0.015%	0.017%	0.027%

## 3 分析与讨论

### 3.1 含钡低钛渣脱硫动力学

根据图2所示结果,用  $1/W_s$  ( $W_s$ ——不同时间生铁含硫量)对时间作图(图6)得一直线,表明在实验条件下,含钡低钛渣的脱硫反应为二级反应,脱硫反应速度常数为  $0.668 \text{ Wt}\% \cdot \text{min}^{-1}$ 。含钡低钛渣的这一特点使它与一般低钛渣脱硫有所不同<sup>[6]</sup>,证明高炉低钛

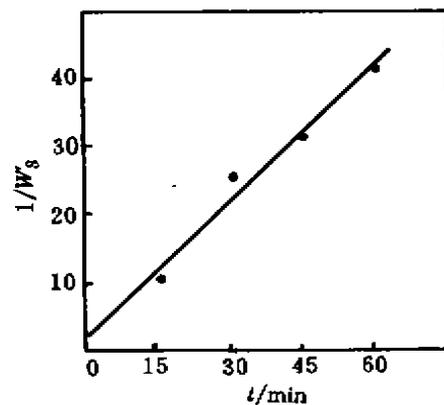


图6 含钡低钛渣脱硫曲线

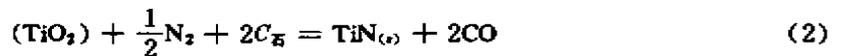
渣中含 BaO 后,将使脱硫进程加快。这主要是 BaO 作为碱土金属氧化物,在熔融炉渣中将解离为  $Ba^{2+}$  和  $O^{2-}$ ,促使复杂硅氧离子解体,降低炉渣粘度。而炉渣粘度与扩散系数之间有如下关系:

$$\eta^{1/n} \cdot D = \text{Const}$$

式中  $\eta$ ——炉渣粘度; $n$ ——常数, $n > 1$ ;  $D$ ——扩散系数。可见  $\eta$  与  $D$  的变化趋势相反。 $\eta$  的下降,必导致  $D$  的增大,有利于硫的扩散,从而提高脱硫速度。此实验结果也验证了脱硫反应处于扩散限制环节这一事实。

### 3.2 TiO<sub>2</sub>在脱硫过程中的作用

高钛型高炉渣中由于 TiO<sub>2</sub> 还原产生的许多 TiC, TiN 微细颗粒弥散分布于渣中,使得炉渣粘度增大,不利于脱硫。对重庆钢铁公司低钛渣的研究表明<sup>[6]</sup>,渣中 TiO<sub>2</sub> 在 3% 以下 ( $W_{CaO}/W_{SiO_2} = 1.30$ )  $L_s$  随 TiO<sub>2</sub> 提高而增大, TiO<sub>2</sub> 超过 3%,  $L_s$  将随 TiO<sub>2</sub> 含量的升高而减小。这与本次研究的结果很近似。TiO<sub>2</sub> 在脱硫过程中的作用,也主要在于它对炉渣有一定的稀释作用。通过热力学计算可以证明,低钛渣很难生成高熔点物相 TiC, TiN。



反应的 Gibbs 自由能变化为:

$$\Delta G_1 = 127600 - 75.82T + RT \ln \frac{a_{TiC} \cdot p_{CO}^2}{a_{TiO_2} \cdot a_c^2} \quad (3)$$

$$\Delta G_2 = 91450 - 50.23T + RT \ln \frac{a_{TiN} \cdot p_{CO}^2}{a_{TiO_2} \cdot p_{N_2}^{1/2} \cdot a_c^2} \quad (4)$$

由(3),(4)两式可分别计算出不同条件下(1),(2)两反应的开始反应温度  $T_i$ 。取纯物质为标准态时,  $a_{TiC}$ 、 $a_{TiN}$ 、 $a_c$  等均为 1。实验时  $p_{CO} \approx 0.01$  MPa,  $p_{N_2} \approx 0.09$  MPa, 并根据渣样成分和文献<sup>[7]</sup>, 确定出  $a_{TiO_2} = 0.002 \sim 0.006$ 。由以上条件,可计算出反应(1),(2)的  $T_i$  分别是: 1432 ~ 1484 °C 和 1589 ~ 1676 °C。因此在实验条件下,可能有 TiC 生成,但无 TiN 生成。而且由于反应面积有限,生成的 TiC 数量也是极少的。对于实际高炉生产来说,由于  $p_{CO}$  高于 0.01 MPa, (1),(2)反应的  $T_i$  还要高。可见,低钛渣很难产生 TiC、TiN 等。

在没有固相微粒的存在时,炉渣粘度主要取决于渣中硅氧复杂阴离子的结构。凡能使硅氧复杂阴离子结构简化的措施,都能降低炉渣粘度,从而提高脱硫能力。TiO<sub>2</sub> 在炉渣中呈八面体结构(单胞),它弥散地分布于硅氧复合阴离子结构中,使之部分解体,变得简单,起到了稀释炉渣的作用。故可提高炉渣脱硫能力。那么,为什么在 TiO<sub>2</sub> 含量超过 3% 以后,  $L_s$  都会下降呢。根据林衍先等的研究,低钛渣中,当 TiO<sub>2</sub> 在 2% ~ 4% 时,硫的扩散系数达到最大。Kim 等在 TiO<sub>2</sub> 对高炉渣中二氧化硅活性的影响研究<sup>[8]</sup>中指出,在添加 2% ~ 4% 的 TiO<sub>2</sub> 时,观察到  $a_{SiO_2}$  值的减小最大。进一步增大渣中 TiO<sub>2</sub> 的浓度,特别是在较低温度时会导致逆向倾向,即

提高  $\text{SiO}_2$  活性。从这些研究结果可以看出,渣中  $\text{TiO}_2$  超过 4% 时,不利于硫在渣中的扩散。其原因估计与钛的价态改变有关。对含钡低钛渣来说,这一转变点是在  $\text{TiO}_2$  含量为 3% 时,这也是含钡低钛渣与普通低钛渣异同之处。

### 3.3 $W_{\text{CaO}}/W_{\text{MgO}}$ 与含钡低钛渣脱硫能力关系探讨

根据炉渣离子理论,高炉内的脱硫反应可用下式来表示:



(5) 式的反应平衡常数为:

$$K_s = \frac{a_{\text{S}^{2-}} \cdot p_{\text{CO}}}{a_{[\text{S}]} \cdot a_{\text{O}^{2-}} \cdot a_{[\text{C}]}} = \frac{W_{\text{S}^{2-}} \cdot \gamma_{\text{S}^{2-}} \cdot p_{\text{CO}}}{W_{\text{S}^{2-}} \cdot f_{\text{S}^{2-}} \cdot a_{\text{O}^{2-}} \cdot a_{[\text{C}]}} \quad (6)$$

则

$$L_s^0 = \frac{W_{\text{S}^{2-}}}{W_{\text{S}^{2-}}} = K_s \cdot \frac{f_{\text{S}^{2-}} \cdot a_{[\text{C}]}}{\gamma_{\text{S}^{2-}} \cdot p_{\text{CO}}} \cdot a_{\text{O}^{2-}} \quad (7)$$

可见,渣中自由氧离子活度 ( $a_{\text{O}^{2-}}$ ) 提高,将使  $L_s^0$  增大。本实验中,由于  $L_s$  与  $L_s^0$  很接近,所以随炉渣碱度提高,  $a_{\text{O}^{2-}}$  提高,炉渣脱硫能力  $L_s$  也提高。渣中  $\text{BaO}$  亦可为提高  $a_{\text{O}^{2-}}$  做出贡献,故含钡低钛渣在相同的二元碱度和  $\text{MgO}$  含量下,较普通低钛渣有更高的吸硫能力,这亦是含钡低钛渣与普通低钛渣的不同点。按上述分析,提高渣中  $\text{MgO}$  含量亦可提高  $L_s$ ,但事实上,  $\text{MgO}$  含量由 9.00% 提高到 11.00% 时,  $L_s$  不仅没有提高,反而下降,其原因在于  $\text{MgO}$  含量的提高,对  $L_s$  有双重作用,从热力学上说,可提高  $a_{\text{O}^{2-}}$ ,有利于提高  $L_s$ ,但从动力学上说,  $\text{MgO}$  含量超过一定限度时,将恶化炉渣的流动性,使  $L_s$  下降。当前者起主要作用时,  $L_s$  总的趋势增加;当后者起主导作用时,  $L_s$  总的趋势下降。

## 4 结 语

通过实验研究,可得出以下结论:

- 1) 含钡低钛渣的脱硫反应是二级反应,这是与普通低钛渣不同的。
- 2) 含钡低钛渣的脱硫能力  $L_s$  随炉渣二元碱度的提高而提高;在  $\text{TiO}_2$  含量在 3% 以下时,  $L_s$  随  $\text{TiO}_2$  含量增加而提高,  $W_{\text{TiO}_2} > 3\%$ ,  $L_s$  随  $\text{TiO}_2$  含量增加而下降,  $L_s$  随  $\text{BaO}$  含量增加而增加。

## 参 考 文 献

- 1 白晨光等. 高钛型高炉渣脱硫问题探讨. 见: 西南地区第六次炼铁技术经验交流会论文集, 1989, 重庆
- 2 黄振奇等. 含氧化钛高炉型渣中氧化镁对脱硫的影响. 东北工学院学报, 1987, (3),
- 3 李琦等. 高炉含钛炉渣脱硫能力的研究. 昆明工学院学报, 1987, (2),
- 4 林衍先等. 高炉低钛渣脱硫能力的研究. 钢铁, 1987, 22(2), 1~6
- 5 那毓璋等. 高炉低钛渣的冶金性能及其组分的选择. 钢铁, 1991, 26(3), 13~17
- 6 那毓璋等. 高炉低钛渣脱硫的动力学研究. 金属学报, 1991, 27(4), 224~227
- 7 刘焕明等. 高炉型熔渣中  $\text{TiO}_2$  的活度. 金属学报, 1992, 28(2), 45
- 8 李博英译.  $\text{TiO}_2$  对高炉渣中二氧化硅活性的影响. 钒钛, 1992, (3), 60