

钢铁脱硫技术（一）

山西机床厂七分厂技术科 （太原 030009） 王建国

钢铁脱硫技术在国内已渐成熟，将钢铁中的硫元素脱到 $w_s \leq 0.01\%$ 已不是难题。但采用最经济的工艺技术手段，选择适合企业需要并满足钢铁性能要求的脱硫剂是我们应该掌握的。

国内外钢铁脱硫剂的配方很多，目前绝大多数都是以活性石灰为基的脱硫剂，其他还有电石粉、钙合金，以及锆和铈等稀土元素脱硫剂。

铁液比钢液具有更好的脱硫条件。铁液中有饱和的碳元素，以及较多的硅、锰、磷、铝等元素，因此铁液中硫元素的活性要比钢液大 3~4 倍，对铁液进行脱硫比对钢液进行脱硫更具有条件，也更具有低的脱硫成本。将高炉铁液的脱硫工作放到炉外进行，不仅放宽了对入炉铁矿石、焦炭含硫量的限制，而且可以节约大量焦炭。

通常脱硫剂是以活性石灰粉为主，再加入其他强碱性材料，所以国内外许多企业都使用碱性耐火材料砌筑铁液包和钢包，使用最多的材料是：镁质白云石和镁铝碳砖，使用寿命在 50 包次以上（钢包）。我国许多企业使用 $Al_2O_3 - SiC - C$ 砖（铁液包），用于包衬的渣线部位，收到了良好的使用效果。用铁液包进行喷粉脱硫时必须盖好包盖，处理的铁液量应该是包容量的 70%~80%。也就是说：10t 容量的包只允许处理 7t 铁液，百吨铁液包只能处理 80t 铁液，不准装满处理。铁液的密度通常按 $7.15t/m^3$ 计算。

一、氧化钙基脱硫剂

1. 活性石灰粉

用于脱硫剂的活性石灰粉应符合表 1 要求。

表 1

项目	成分（质量分数，%）			活性度	体积密度	粒径	水分
	CaO	SiO ₂	S	/mL	/g·cm ⁻³	/mm	(%)
要求	≥92	≤3	≤0.1	≥350	≤1.5	0.5~2.0	≤0.5

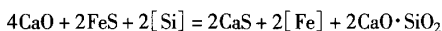
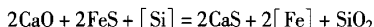
必须保证石灰粉的氧化钙含量，它直接影响脱硫率。据有关试验报道，CaO 含量与脱硫率的关系见表 2。

表 2 CaO 含量与脱硫率的关系

CaO (%)	48.6	62.7	83
脱硫率 (%)	29	33	66

石灰粉资源丰富，价格低廉，使用安全，脱硫能力强，是生产中用量最大的脱硫剂材料。

石灰粉脱硫的化学反应式如下：



从反应式可以看出，硅元素对钢铁的脱硫起到重要的作用。

实际生产中，很少单独使用石灰粉作金属液的脱硫剂，因为它熔点高，喷入或加入到铁液中后形成干稠的炉渣。实践表明，石灰粉粒径太小（ $< 0.2mm$ ）时，会被上浮的载气带出铁液外，使利用率下降，并造成环境恶化。石灰粉的有效利用率实际只有 5%~10%，脱硫能力是电石粉的 25%~35%。石灰粉基脱硫剂的脱硫过程属于吸热反应，它靠吸收金属液的热量实现脱硫，会使金属液的温度下降 30~50℃。另外，石灰粉属于粘性材料，其表面很容易水化，因此很难长时间储存，在管道中气力输送时流动性也较差。制粉的筛分工作要求很严格，少数粒度过大的石灰一旦混入粉剂中很容易在喷粉过程中堵塞喷头和管道。粒径 $> 0.2mm$ 时管道和喷头会发生磨损，使喷枪寿命下降。喷吹非常细小的粉剂时，载气中应保持较高的浓度。

为了发挥和提高石灰粉的脱硫效果，在石灰粉中配入金属镁、钙基合金、氟石粉、石墨粉、有机碳、石灰石粉、水玻璃粉、电石粉、苏打粉、氯化钠盐和轻烧白云石粉等就形成了各种配方的钢铁液脱硫剂。因此必须根据生产条件，按照钢铁性能的技术要求，合理选择脱硫剂，并制订脱硫工艺，没必要选择最贵的，无需加大产品成本。

2. 石灰+镁

金属镁（Mg）熔点 651℃，沸点 1107℃，密度

1.74g/cm³。在铁液温度下镁以蒸气的形式存在，由于气化的物理作用，使铁液剧烈沸腾。金属镁在铁液中的溶解度与铁液温度有关（见表3）。

表 3 金属镁溶解度与温度的关系 (%)

温度/℃	1200	1300	1400
1 × 10 ⁵ Pa 下	0.45	0.22	0.12
2 × 10 ⁵ Pa 下	0.90	0.44	0.24

以上数据说明在 2 × 10⁵ Pa 下（相当于铁液面下 2m 处的压强）镁的溶解度增大 1 倍。铁液温度越高，铁液吸收镁元素的能力就越低，镁作为脱硫剂的利用率就越低。镁与硫的亲合力很强，是生产低硫铁液（w_s ≤ 0.01%）的理想材料。

表 4 是国外某企业经过上千炉次的钢液用镁脱硫实际操作中总结出来的数据。

表 4 每吨钢液镁的喷入量与脱硫率的关系

镁喷入量 /kg·t ⁻¹	0.2	0.3	0.38	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9
脱硫率 (%)	65	80	85	87	93	96	97.5	98.5	99.5

用镁脱硫安全、无毒，它与炉渣几乎不发生任何化学反应，不会因为炉渣而降低镁对铁液的脱硫率，且脱硫后的炉渣也不会发生回硫问题。

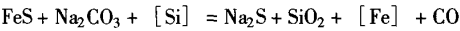
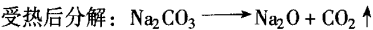
为了较好地发挥镁元素的脱硫作用，必须严格控制镁对金属液的反应沸腾程度，以及喷粉罐中镁的供料速度，不使铁液剧烈沸腾。在石灰粉中均匀少量地加入镁粉，每吨铁液消耗镁粉量为 0.2~0.5kg，镁粉量是脱硫剂总量的 3%~10%。以氮气作载气可很好地控制镁蒸气对铁液的沸腾程度。在喷粉装置中，石灰粉与镁粉分别装在各自的压力罐中，罐的出口处设有限料控制阀，石灰粉与镁粉按各自的下料速度均匀进入通往喷枪的管道，并在封闭的管道中均匀混合。喷粉脱硫最适合于大吨位的处理工作，喷枪插入的越深，粉料与铁液的接触时间越长，脱硫剂的利用率也就越高。

实际生产中喷入脱硫剂的量与时间是根据铁液含硫量与铁液温度决定的，铁液温度一般不允许低于 1300℃。如果铁液 w_s > 0.07%、铁液温度 < 1300℃时应选择电石粉脱硫剂。为了使用安全，许多企业使用钝化后的镁粉，以防止自燃。

3. 石灰 + 苏打

苏打（Na₂CO₃）熔点为 852℃，沸点 1387℃。苏打

脱硫反应式如下：



Na₂O 的沸点为 1100℃左右，有人认为，沸点就是苏打作为脱硫剂的最高使用温度（见表 5）。

表 5

铁液温度/℃	1250	1350
蒸发损失 (%)	6	35

可以肯定地说，金属液温度越高，苏打蒸发损失就越大，其利用率就越低。将单一的苏打粉加到铁液中脱硫是传统的脱硫方法，对处理少量铁液是经济合理的。但苏打价格较贵，现在很少单独使用。出铁渣和高铝质酸性包衬耐火材料都与苏打发生化学反应，减弱了它的脱硫作用。因此，为了充分发挥苏打的脱硫作用，应将苏打粉与石灰粉充分混合，配比为 8~9:1~2，这样不仅提高了脱硫渣的流动性，补充了石灰中氧化钙含量的不足，提高了石灰的脱硫能力，而且充分发挥了苏打的作用，减少了苏打的蒸发，改善了脱硫条件，提高脱硫率。脱硫剂消耗量为 10~20kg/t 铁液。

4. 石灰 + 铝

铝粉的熔点为 660℃，密度为 2.7g/cm³。钢铁液的脱硫效果主要与钢铁中的氧含量有关。据有关试验表明：低碳钢的 w_O ≈ 0.009%、炉渣中 w_{FeO} ≤ 0.75% 时是电弧炉还原期开始脱硫的先决条件。当钢液中 w_O ≈ 0.001%~0.002% 时，才能将硫脱至 0.001%。

铝作为钢铁脱硫剂，其主要作用在于它与钢铁中的氧有很强亲合力。铝粉与石灰粉混合喷入钢液中，不仅提高了铝的脱氧能力，而且将铝氧化后所形成的高熔点氧化物液化，形成铝酸钙，利于排出钢液外进入炉渣。铝的氧化反应属于放热反应，该种脱硫剂造成的钢液温降值很小（< 20℃），在实际生产中主要用于钢液的脱硫。

生产中应先使用氮气再用氩气作载气，效果比用空气作载气要好，降温值要比用空气高。脱硫剂用量为 20~25kg/t 钢液，CaO 与 Al 配比为 6~9:1。如果所形成的炉渣流动性不好，很干稠，应配入氟石粉（质量分数）5%~10%。

5. CaO + CaCO₃ + CaF₂ + C

(1) 石灰石（CaCO₃）是生产石灰的原料，在

>822℃时开始受热分解： $\text{CaCO}_3 \longrightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2 \uparrow$ 。分解后的 CO_2 气体会使金属液沸腾，增加了炉渣中的气体含量，提高了炉渣的流动性，增加了铁液与脱硫剂的界面面积，促进了脱硫反应。部分 CO_2 气体与金属液中的硅元素发生化学放热反应： $\text{CO}_2 + [\text{Si}] \longrightarrow [\text{C}] + \text{SiO}_2$ 。

石灰石粉资源丰富，价格低廉，但当铁液温度 $\leq 1300^\circ\text{C}$ 时应严格控制其加入量。为了提高石灰的活性度，减少降温值，应将石灰石经过轻烧后制粉，得到高活性石灰粉（因为刚分解后的氧化钙活性最高），即减少了降温，又可提高脱硫率。此外为了防止水化，可对石灰粉进行钝化处理。

(2) 氟石 (CaF_2) 熔点为 1418°C ，受热后会形成粉粒状。其作用是提高脱硫剂炉渣的流动性，提高石灰的脱硫率。但它只能作为配料，加多了会严重侵蚀耐火材料，使包衬使用寿命下降。对氟石化学成分的要求见表 6。

表 6 氟石化学成分（质量分数）（%）

成分	CaF_2	SiO_2	S
含量	≥ 85	≤ 5	≤ 0.10

(3) 石墨碳粉 与石灰粉混合后可提高其流动性，减少对输送管和喷头的磨损，喷入铁液后可促进脱硫。

以上各种材料配比见表 7。

表 7

材料成分	CaO	CaCO_3	CaF_2	C
含量（质量分数，%）	45 ~ 50	30 ~ 35	5 ~ 10	10 ~ 15

石灰粉粒度为 0.5 ~ 2.0mm。粘性大的材料粒度可以大一些；粘性小的材料，粒度可细一些。

该种脱硫剂消耗量一般为 6 ~ 8kg/t 铁液，脱硫率在 70% 以上。

6. $\text{CaO} + \text{Al} + \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{CaF}_2 + \text{C}$

此类铁液脱硫剂载气为氮气，脱硫率在 70% 以上。其配比见表 8。

表 8

材料成分	CaO	Al	Na_2CO_3	CaF_2	C
含量（质量分数，%）	55	5	25	5	10

7. 电弧炼钢炉脱硫工艺

采用电弧炉炼钢，钢液有比其他炼钢方法更好的脱硫条件：①钢液在还原期可进行深度的脱氧。②可使炉渣中的氧化铁含量（质量分数）降到 $\leq 0.5\%$ 。③临出钢前可形成高碱度（ $R = 3.5 \sim 4.0$ ）、高温度（ $> 1700^\circ\text{C}$ ）、流动性良好的炉渣。④出钢前 1min 向炉内加入金属铝，加入量为 1kg/t 钢液，以提高渣中含铝量。⑤出钢时钢渣混出、快出，使钢液进行渣洗。

ZG270—500 渣洗脱硫效果见表 9。

表 9 ZG 270—500 渣洗脱硫效果实例

炉号	264	318	334	335	336	337
出钢前 S 含量（质量分数，%）	0.052	0.032	0.045	0.038	0.034	0.038
成品钢 S 含量（质量分数，%）	0.0084	0.0089	0.006	0.0085	0.010	0.011
脱硫率（%）	83.85	72.2	86.67	77.6	70.6	71.0

对于流动性不好的含铬合金钢，为了保证钢液有低的含硫量，在钢、渣混出的同时向钢流中投入硅钙合金，加入量 1kg/t 钢液，粒度 $\leq 25\text{mm}$ ，其脱硫效果见表 10。

表 10 含铬低合金高强度铸钢脱硫效果

炉号	338	339	340	341	342
出钢前 S 含量（质量分数，%）	0.036	0.032	0.035	0.039	0.039
成品钢 S 含量（质量分数，%）	0.0066	0.0096	0.0097	0.012	0.0064
脱硫率（%）	81.67	70.31	72.29	69.23	83.59

影响钢渣混出脱硫的因素：①出渣量。出钢时渣液温度往往比钢液温度高，给脱硫创造了良好的条件，如果出渣量太少时会严重影响脱硫的效果。②渣中 MgO 含量。炉渣中 $w_{\text{MgO}} \geq 4\%$ 时会严重影响脱硫，因为从炉衬中侵蚀下来的 MgO 几乎没有活性，在高碱度氧化钙炉渣中氧化镁只能提高炉渣的熔点，降低炉渣的流动性，从而减弱了炉渣脱硫能力。

电弧炉出钢前的炉渣属于白渣，碱度高，氧化铁含量很低，只有炉渣中的含氧量小于钢液中的含氧量时，炉渣对钢液才具有脱氧、脱硫能力，对钢液才具有保护作用。浇注完毕包内剩余的白渣自然冷却后，由于硅酸二钙的晶形转变，变成粉状，是铁液和转炉脱氧钢液良好的脱硫剂，有的企业用于喷粉法脱硫获得了较好的脱硫效果。

（待续）（20050410）