

铁水罐喷吹颗粒镁脱硫技术应用研究

胡洵璞¹, 王福补², 黄雄源¹, 肖 丽¹, 晏达夫²

(1. 湖南工业大学 冶金工程学院, 湖南 株洲 412008; 2. 冷水江钢铁有限责任公司, 湖南 冷水江 417500)

摘 要: 介绍了冷水江钢铁有限公司铁水罐喷吹颗粒镁的生产状况, 分析了颗粒镁脱硫的机理, 研究了脱硫量与耗镁量之间的关系、影响脱硫率的因素和颗粒镁脱硫成本, 指出优化脱硫工艺参数、积极采用新技术是提高经济效益的关键。

关键词: 颗粒镁; 脱硫; 喷吹; 影响因素

中图分类号: TF769.4

文献标志码: A

文章编号: 1673-9833(2010)03-0010-05

Application Study on Hot Metal Desulphurization by Granulated Magnesium in Ladle

Hu Xunpu¹, Wang Fubu², Huang Xiongyuan¹, Xiao Li¹, Yan Dafu²

(1. School of Metallurgical Engineering, Hunan University of Technology, Zhuzhou Hunan 412008, China;

2. Lengshuijiang Iron and Steel Co. Ltd, Lengshuijiang Hunan 417500, China)

Abstract: Introduces the hot metal desulphurization process with granulated magnesium at Lengshuijiang Iron & Steel Co. Ltd. Analyzes its desulphurization mechanism. Studies the relations between desulphurization capacity and magnesium consumption and the factors affecting the desulphurization rate as well as desulphurization cost. Puts forward that optimizing desulphurization parameters and applying new technology actively are the key to improve economic benefits.

Keywords: granulated magnesium; desulphurization; injection; affecting factor

0 引言

为进一步提高钢的强韧性、冷成型性、焊接性和抗腐蚀性, 必须降低钢中硫含量, 如优质管线钢、深冲钢和高强钢等都要求钢中 $w(S)$ 控制在0.001%以下以满足其对质量的要求^[1]。铁水预处理脱硫技术是利用合适的脱硫剂和有效的工艺技术在铁水进入炼钢工序之前对高炉铁水进行脱硫处理, 以达到减轻高炉炼铁和炼钢脱硫负担、提升冶炼经济效益、生产高品质钢的目的。

冷水江钢铁有限责任公司(简称冷钢)为年产钢

规模 3×10^6 t的钢铁联合企业。为摆脱世界金融危机的影响, 积极调整产品结构, 开发了热轧950中宽钢带作为西气东输石油天然气管优质高强度用钢, 于2008年从乌克兰引进铁水炉外脱硫技术和装备, 建成了年处理铁水能力为 10^6 t的铁水罐喷吹涂层颗粒镁铁水脱硫站。由于技术消化不完全, 存在镁单耗大、脱硫率不高、终点硫偏高等问题。为达到脱硫先进水平, 在国家科技部支持下冷钢与湖南工业大学联合, 进行了优化工艺参数、提高脱硫率、降低脱硫成本的科学研究, 以全面提升工艺水平、达到良好的经济效益。

收稿日期: 2010-04-11

课题项目: 2009年中央财政补助政策引导类计划基金资助项目(2009FJ5025)

通信作者: 胡洵璞(1968-), 男, 湖南双峰人, 湖南工业大学副教授, 主要研究方向为钢铁冶金技术,

E-mail: hxpu2000@yahoo.com.cn

1 工艺流程与技术参数

1.1 工艺流程与装备

冷钢全套铁水预脱硫装置设于转炉车间加料跨和新扩建厂房内。铁水脱硫包括2个脱硫站, 每个站设1副挂2只工作喷枪的喷枪架、1副手动测温装置, 2个计量给料罐(安装在操作室上方专用平台上)、导镁管系统, 2台扒渣机、2套地下式铁水罐倾翻装置。2个脱硫站附近再布置1个喷枪维修站。

毗邻脱硫站布置1个颗粒镁料房, 料房内设有转装罐、带专用筛的装料漏斗和除尘器。转装罐确保快速、方便地将颗粒镁气力输送到计量给料罐内。铁水脱硫在脱硫室内进行, 在本位完成后向渣盘方向进行扒渣。采用干燥氮气作为载气往铁水中喷吹颗粒镁, 且所有其它使用颗粒镁的气力输送作业与辅助作业都用干燥氮气。为了使铁水预脱硫装置完成所有工序(包括颗粒镁料房), 带阀门和调节仪表的管路都是由铁水脱硫装置主操纵台监控。此外, 脱硫装置主要设备由直接设于设备旁边的操作箱控制, 以便进行检查、修理和调试工作。

整个预处理工艺流程(包括装料给料罐、铁水喷镁、移动铁水罐、组织喷枪架工作、接通排气系统等), 都是由主操纵台用微机和PLC实现的。工艺操作既可以用完全自动化方案, 也可采用间歇式半自动化方案。控制系统可与工厂外部控制相联。

冷钢铁水罐喷吹涂层颗粒镁预脱硫工艺流程见图1。高炉铁水运至铁水脱硫工位, 先对铁水测温、取样和称量, 操作人员将处理前铁水初始硫含量、终点硫、铁水量及温度等原始数据和要求输入控制系统, 系统即按要求自动计算并进行启动脱硫工序, 喷枪潜入铁水中进行喷镁脱硫。结束喷镁后, 提枪停氮, 驱动液压扒渣机进行扒渣, 并进行取样、测温, 然后用加料吊车将铁水罐吊至转炉炉前。

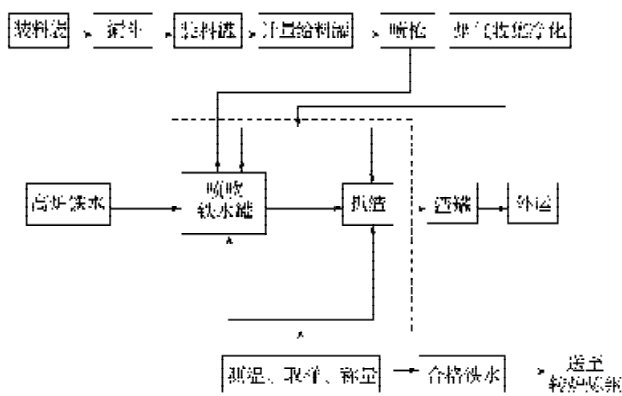


图1 喷吹颗粒镁脱硫工艺流程

Fig. 1 The process flow diagram of desulphurization by granulated magnesium

1.2 工艺条件与参数

若铁水初始硫含量较低($w(S) \leq 0.020\%$), 能满足品种质量需要, 就不预处理脱硫只扒渣处理。当初始硫较高时($w(S) > 0.020\%$), 品种对硫要求较严, 则喷镁脱硫, 分深脱和浅脱2种工艺, 处理后终点 $w(S)$ 分别为0.010%和0.015%左右。

该工艺的主要条件及参数控制如下:

1) 铁水: 初始 $w(S)$ 不稳定, 在0.080%~0.240%, 处理前温度平均在1300℃(1280~1344℃), 质量在65t左右。

2) 颗粒镁: 表面钝化处理, 球状, $w(Mg) \geq 92\%$, $w(S) \leq 0.020\%$, 粒径0.5~1.6mm, 针状颗粒比例 $\leq 8\%$ 。

3) 气源: 以 N_2 为喷吹镁粒的载气, 喷吹压力在0.3MPa以上, 流量为40~50m³/h。

4) 终点硫: 所有需预处理铁水 $w(S) \leq 0.020\%$, 其中67%的铁水 $w(S) \leq 0.015\%$ 。

5) 喷吹参数: 镁单耗(kg/t铁)依铁水初始硫和给定终硫而定, 初始 $w(S)$ 为0.030%~0.080%条件下, 终点 $w(S)$ 为0.015%~0.020%时, 变化范围为0.27~0.83kg/t铁。

计量给料罐可达4~18kg/min, 铁水喷镁通常采用的强度范围为6~10kg/min。

6) 喷镁时间范围: 在初始 $w(S)$ 为0.030%、终点 $w(S)$ 为0.015%时, 最短喷镁时间为4min; 在初始 $w(S)$ 为0.080%, 终点 $w(S)$ 为0.015%时, 最短喷镁时间为9.5min。

7) 喷镁过程: 铁水温降为10~20℃。

8) 作业周期: 单吹颗粒镁铁水脱硫工艺包括以下主要工序(括号内为时间平均值)。

i) 测温取样: 3min(3min);

ii) 装置准备脱硫, 包括输入原始数据: 3min(3min);

iii) 铁水喷镁: 3.5~9min(8min);

iv) 结束铁水喷吹过程: 1min(1min);

v) 铁水取样测温: 2min(2min);

vi) 扒渣: 5~7min(6min);

总计时间: 17.5~25min(23min)。

9) 生产能力计算: 每包处理量, 65t; 单站日处理罐数, 55炉; 年作业天数, 330d; 站数, 2个; 日作业率=(23min/罐×55罐)/(24h×60min)=88%; 年生产能力=55×2×330×65=2.3595×10⁶t/a。

2 应用结果与分析

2010年1~3月脱硫站共接受铁水2516罐, 其中脱硫处理1516罐, 占总数的60.25%; 扒渣处理1000罐, 占总数的39.75%。脱硫处理中深脱硫920罐, 浅脱硫

596罐,分别占脱硫罐数的60.68%和39.32%。其中几项主要指标如表1所示。

表1 颗粒镁脱硫结果关键指标

Table 1 The key indicators of desulphurization results by granulated magnesium

脱硫工艺	$w_0(S)$ /%	$w_E(S)$ /%	脱硫率 /%	吨铁耗镁量 /kg	脱1 kg硫耗镁量 /kg	镁利用率 /%
深脱硫	0.080	0.008	90	0.554	0.77	56.3
浅脱硫	0.080	0.012	85	0.600	0.77	57.6

注: $w_0(S)$ 为铁水原始硫质量分数; $w_E(S)$ 为处理终点硫质量分数。

3 脱硫效果分析

3.1 脱硫量与耗镁量

在脱硫工艺应用中,每吨铁脱硫量与耗镁量是一对重要的关联指标,既反应镁脱硫能力,又决定脱硫的成本。以这对指标为脱硫工艺的目标参数,对脱硫的1516组数据进行回归分析,得出不同脱硫工艺(深脱硫、浅脱硫)的回归方程,见表2。

表2 颗粒镁脱硫回归方程

Table 2 Regression equation of desulphurization using granulated magnesium

脱硫工艺	统计量 /组	$w_E(S)$ /%	温度 / $^{\circ}C$	铁水量 /t	回归方程式	相关系数(R)
深脱硫	920	0.01	1300	65	$Y=0.0015X-0.0744$	0.922
浅脱硫	596	0.15	1300	65	$Y=0.0014X-0.0982$	0.931

注:式中, Y —每吨铁耗镁量,kg/t; X —处理前后 $w(S)$ 变化量。

回归方程式表明了每吨铁耗镁量与脱硫量的数量关系,即铁水处理前后 $w(S)$ 变化影响着每吨铁耗镁量的大小。

图2是实际耗镁量与设定耗镁量之间的比较。

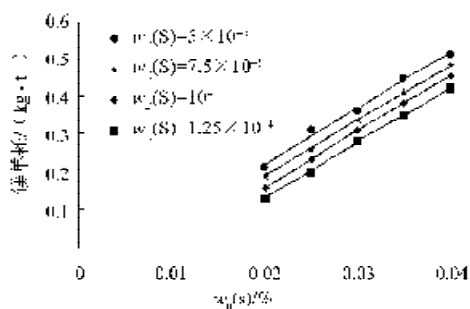


图2 实际耗镁量与设定耗镁量之间的关系

Fig. 2 The relation between actual magnesium consumption and supposed consumption

图2曲线为耗镁量设定值,散点为实际值。由图2可见,脱硫实际耗量与预先设定值有着偏差,说明脱硫控制及操作稳定性较差,命中率不高。这是生产上必须重视解决的问题。

3.2 脱硫效果与影响因素的关系

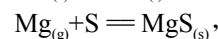
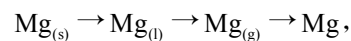
3.2.1 铁水温度对脱硫效果的影响

铁水初始温度影响镁的气化、溶解,镁的溶解度随压力增加而增大,随温度上升而大幅度下降,从而影响脱硫效率,直接反映在脱硫率和镁的利用率上。

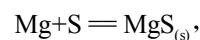
镁的熔点为651 $^{\circ}C$,沸点为1110 $^{\circ}C$ 。铁水炉外脱硫温度一般在1250~1450 $^{\circ}C$ 范围内,金属镁在此温度范围内会汽化,且镁蒸汽压的对数与绝对温度的倒数成线性关系。^[2]

计算表明,在1300~1450 $^{\circ}C$ 范围内,镁的蒸汽压达到0.405~0.993 MPa,如此高的蒸汽压必然会以高速汽化向外排出。所以,依靠镁蒸汽脱硫($Mg_{(g)}+S \rightarrow MgS_{(s)}$)是有限的。

研究表明,喷吹金属镁进行铁水脱硫的体系,脱硫的反应式为^[3]:



$$\Delta G_1^0 = -427367 + 180.67T, \text{单位J/mol}, \quad (1)$$



$$\Delta G_2^0 = -372648 + 146.29T, \text{单位J/mol}. \quad (2)$$

镁进入铁水后首先汽化,然后镁气泡逐渐溶解到铁水中。式(1)、式(2)2个脱硫反应式是同时进行的,但镁的蒸汽泡只能脱去铁水中硫的3%~8%,因此脱硫反应还是以式(2)为主。所以加快镁气泡向铁水中溶解的速度、提高铁水中镁的溶解度是关系到镁脱硫效果的关键。

镁在铁水中的溶解度取决于温度和镁的蒸汽压,与镁蒸汽压的对数及绝对温度的倒数成线性关系。^[4]如在一个标准大气压下,1300 $^{\circ}C$ 或1400 $^{\circ}C$ 时,镁的溶解度分别为0.22%和0.12%,这比铁水脱硫要求(每吨铁水溶入镁0.035%~0.050%)所需镁量要大得多。

镁脱硫为放热反应,温度高不利于反应。温度高,镁气泡大,铁水粘度降低,气泡上浮速度增大,逸出损失可能增大。温度高虽然增大传质系数,改善动力学条件,但从综合效果看,对提高脱硫率是不利的,镁的利用率明显降低。从生产实践的角度分析铁水温度在1300 $^{\circ}C$ 左右较为适宜。目前,国内外工业生产中,镁的利用率为52%左右,而乌克兰镁脱硫最佳工艺的镁利用率可达68%。

3.2.2 铁水初始硫含量对脱硫效果的影响

图3为铁水初始硫含量与脱硫率的关系图。

由图3可见,在喷镁量和温度相同的情况下,脱

硫率随初始硫 $w_0(S)$ 的升高而提高。当目标脱硫率要求一定时, 铁水初始硫 $w_0(S)$ 升高, 硫的活度越大, 脱硫反应越容易进行。于是, 单位脱硫量的耗镁量下降, 镁的利用率上升, 也就是铁水初始硫高有利于脱硫。

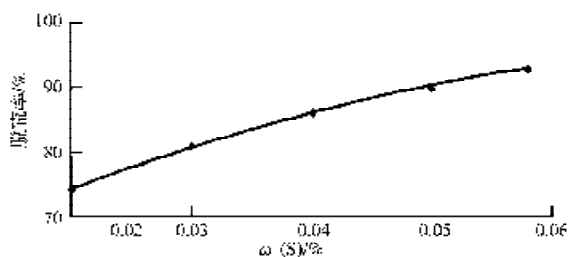


图3 铁水初始硫含量与脱硫率的关系

Fig. 3 The relation of the initial sulphur content in hot metal and desulphurization rate

3.2.3 镁颗粒粒度对脱硫效果的影响

颗粒镁的质量、粒度组成及均匀性影响着脱硫率。研究表明, 单吹镁脱硫用的涂层颗粒镁要求: $w(Mg) \geq 92\%$, 粒度为 $0.5 \sim 1.6 \text{ mm}$, 其中粒度大于 3 mm 以上的针状不规则颗粒少于 8% 。从图4可分析出这种关系, 即适当增加 $0.6 \sim 0.9 \text{ mm}$ 镁粒的比例、减少过粗过细镁粒的比例有利于提高脱硫率。

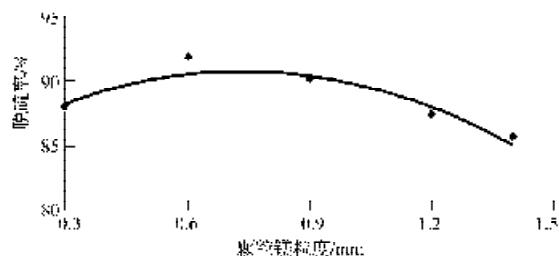


图4 颗粒镁粒度与脱硫率的关系

Fig. 4 The relation of the grain size of granulated magnesium and desulphurization rate

3.2.4 镁耗量对脱硫效果的影响

当初始 $w_0(S)$ 确定时, 脱硫率随单位铁量的喷镁量增加而升高, 由图2可得出此结论。但是当每吨铁喷镁量增加时, 镁的利用率是降低的。这是因为单位时间喷镁量增加, 虽然能加快脱硫反应速度, 但镁在铁水中不能均匀分布, 脱硫反应不充分, 于是镁的利用率下降。因此, 为降低成本不能通过增加耗镁量来追求过高的脱硫率。

3.2.5 枪位对脱硫效果的影响

喷枪插入深度(枪位)影响着镁的汽化和溶解, 如果喷枪插入深度过浅, 镁气泡上浮距离缩短, 镁将来不及溶解和反应就可能逸出甚至产生喷溅, 造成浪费。而且插入过浅, 熔池的搅拌能力也减弱, 使 Mg ,

S 在铁液中的扩散速度降低, 脱硫速度减缓, 从而降低脱硫率和镁的利用率。因此在喷枪寿命允许和不对罐底耐材造成冲刷的前提下, 应尽可能加大插入深度, 只有尽可能靠近罐底部汽化、溶解, 保持最大的反应活跃区, 才能提高脱硫率, 减少镁的消耗。

图5为枪位与脱硫率的关系, 研究认为喷枪枪位下限为距罐底 25 cm 。

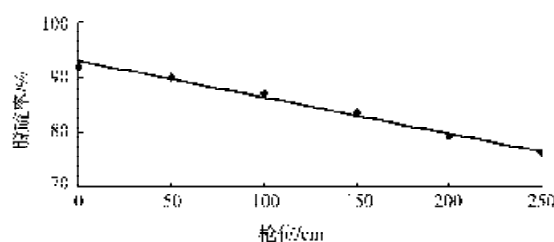
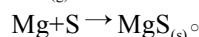
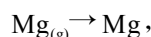


图5 枪位与脱硫率关系

Fig. 5 The relation of injector location and desulphurization rate

3.2.6 喷吹压力和喷吹速度对脱硫效果的影响

铁液中镁脱硫的主要途径是, 镁蒸汽先溶解于铁液中, 溶解镁再与铁液中的硫发生脱硫反应, 即:



因此, 镁蒸汽溶解在铁液中是关键一步, 而喷吹压力和喷吹速度对镁蒸汽的溶解有影响, 故其对脱硫效果及镁的消耗有影响。适当的喷吹压力有利于镁蒸汽的溶解, 使其均匀分布, 加快脱硫反应。但若压力过大, 镁在铁液中停留时间缩短, 与硫反应不充分, 会增加镁的损耗, 降低镁的脱硫率, 严重时甚至产生喷溅。本研究认为, 将喷吹压力控制在 0.35 MPa , 喷吹速度控制在 $6 \sim 8 \text{ kg/min}$, 可保证脱硫反应更充分, 避免反应不完全造成浪费, 从而减少镁的消耗。

3.2.7 镁预脱硫技术经济指标

目前, 国内外钢厂计算脱硫成本主要包括喷枪、脱硫剂、铁损3项费用^[5]。应用此种算法, 冷钢喷吹颗粒镁铁水深脱硫的3项费用合计为 18.1 元/t , 与国内先进厂计算的脱硫费用有一定差距, 各经济技术指标比较见表3。可见, 冷钢在消化引进技术、提升工艺效果方面还有许多工作待做。

4 结论

1) 冷钢引进乌克兰颗粒钝化镁预脱硫技术, 在生产优质钢方面取得了一定进展, 创造了良好的经济效益。但是, 与先进企业比较, 在引进技术的消化吸收上存在一定差距, 脱硫成本偏高, 必须尽快找出对策加以解决。

2) 铁水初始条件、颗粒镁质量和喷吹工艺参数对

脱硫率和镁的利用率有重大影响, 应优化工艺参数, 满足生产需要并降低成本。

3) 积极采用新的工艺技术, 如喷吹气体尝试采

用氩气或天然气, 减少镁的氮化损失; 采用镁基复合脱硫剂脱硫工艺; 尽量减少铁水罐高炉渣量等等。积极采用新技术和新工艺, 将有利于更有效提高经济效益。

表3 颗粒镁脱硫技术主要经济指标比较

Table 3 Comparison of major technical and economic indicators of desulphurization using granulated magnesium

厂家	$w(S_E)$ /%	镁单耗 /($\text{kg} \cdot \text{t}^{-1}$)	N_2 单耗/ ($\text{m}^3 \cdot \text{t}^{-1}$)	喷吹温降 / $^\circ\text{C}$	喷吹时间 /min	新渣铁损失 /($\text{kg} \cdot \text{t}^{-1}$)	脱除每吨硫 耗镁/kg	脱硫成本 /($\text{元} \cdot \text{t}^{-1}$)
冷钢	0.010	0.392	0.18	15	5.5	0.45	1.57	18.1
湘钢	0.010	0.351	0.034	6.36	3.18	0.42	1.37	16.2
乌克兰担保承诺值	0.010	0.34~0.40	0.15~0.25	7~9	4~6	0.15~0.35	1.41	2.52 ($\text{\$} \cdot \text{t}^{-1}$)

注: 表中原始条件为 $w_0(S)$ 为 0.035%, 温度为 1 280~1 344 $^\circ\text{C}$ 。

参考文献:

- [1] 程 煌, 任 彤. 铁水深脱硫及其发展趋势[J]. 钢铁, 2001, 36(4): 17-19.
Cheng Huang, Ren Tong. Deep Desulphurization of Hot Metal and Its Development Tendency[J]. Iron and Steel, 2001, 36(4): 17-19.
- [2] 闫占辉, 刘东业, 邱世中, 等. 铁水包单吹颗粒镁脱硫的工艺研究与实绩[C]//2003中国钢铁年会论文集(3). 北京: 冶金工业出版社, 2003: 149-153.
Yan Zhanhui, Liu Dongye, Qiu Shizhong, et al. The Technical Study and Achievements of Desulphurization by Granulated Magnesium Injection in Ladle[C]//The Proceedings of Annual Conference for China Iron and Steel in 2003(3). Beijing: Metallurgical Industry Publishing House, 2003: 149-153.
- [3] 高泽平. 炼钢工艺学[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2006: 40-46.
Gao Zeping. Steelmaking Technology[M]. Beijing: Metallurgical Industry Publishing House, 2006: 40-46.
- [4] 章奉山, 阮建波, 刘 捷, 等. 罐喷吹颗粒镁高效化脱硫的研究[J]. 炼钢, 2005(3): 29-32.
Zhang Fengshan, Ruan Jianbo, Liu Jie, et al. Study on High Efficiency Hot Metal Desulphurization by Granulated Magnesium in Ladle[J]. Steelmaking, 2005(3): 29-32.
- [5] 尹卫平, 李中洋. 提高铁水脱硫喷枪寿命的实践[J]. 炼钢, 2008(3): 7-9.
Yin Weiping, Li Zhongyang. Practice of Improvement in Life of Hot Metal Desulfurization Lance[J]. Steelmaking, 2008(3): 7-9.

(责任编辑: 罗立宇)