

· 高职高专“十二五”规划教材 ·



炼铁工艺及设备

LIANTIE GONGYI JI SHEBEI

郑金星 主编



冶金工业出版社
Metallurgical Industry Press

内 容 提 要

本教材根据炼铁工业的发展,按高炉炼铁工艺系统分别介绍了高炉炼铁的原料及燃料、高炉冶炼的基本原理、高炉炼铁设备、工艺操作、炼铁技术新进展等方面的知识,力求反映现代高炉炼铁的新技术、新设备、新水平。教材内容是根据炼铁生产的实际情况和各岗位技能要求确定,注重职业技术教育的特点,强调了理论联系实际和现场的应用,便于学生对炼铁生产工艺及设备基本知识的掌握。

本书除作为高等职业技术学院冶金专业的教材外,也可供从事高炉炼铁生产的技术人员、管理人员及技术工人参考。

图书在版编目(CIP)数据

炼铁工艺及设备/郑金星主编. —北京:冶金工业出版社,
2011. 1

高职高专“十二五”规划教材

ISBN 978-7-5024- 5420-3

I. ①炼… II. ①郑… III. ①高炉炼铁—生产工艺—
高等学校:技术学校—教材 ②高炉炼铁—炼铁设备—
高等学校:技术学校—教材 IV. ①TF53 ②TF57

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2010)第 209947 号

出 版 人 曹胜利

地 址 北京北河沿大街嵩祝院北巷 39 号,邮编 100009

电 话 (010)64027926 电子信箱 yjchs@cnmip.com.cn

责任编辑 宋 良 王 优 美术编辑 李 新 版式设计 葛新霞

责任校对 王贺兰 责任印制 张祺鑫

ISBN 978-7-5024-5420-3

北京兴华印刷厂印刷;冶金工业出版社发行;各地新华书店经销

2011 年 1 月第 1 版,2011 年 1 月第 1 次印刷

787 mm × 1092 mm 1/16;25.5 印张;618 千字;395 页

49.00 元

冶金工业出版社发行部 电话:(010)64044283 传真:(010)64027893

冶金书店 地址:北京东四西大街 46 号(100010) 电话:(010)65289081(兼传真)

(本书如有印装质量问题,本社发行部负责退换)

6.2 高炉的造渣及脱硫

6.2.1 炉渣的形成

块状带内固相反应形成低熔点化合物是造渣过程的开始;在软熔带内,低熔点化合物首先呈现少量液相,开始软化黏结,随着温度的进一步升高,液相数量增多,产生流动进行渣铁分离,在软熔带内形成初渣。初渣的特点是 FeO 和 MnO 含量高,碱度(相当于天然矿和酸性氧化球团矿自身的碱度)偏低,成分不均匀;初渣从软熔带滴下后成为中间渣,在穿越滴落带时中间渣的成分变化很大: FeO 和 MnO 被还原而降低,熔剂的或高碱度烧结矿中的 CaO 进入使中间渣碱度升高,甚至超过终渣的碱度,直到接近风口中心线吸收随煤气上升的焦炭灰分后,碱度才逐步降低。中间渣穿过焦柱后进入炉缸聚集,在渣铁带内完成渣铁反应,吸收脱硫产生的 CaS 和硅氧化生成的 SiO_2 等而转化为终渣。

6.2.2 造渣过程对高炉冶炼的影响

造渣过程对高炉冶炼影响较大的两个因素是软熔带的厚度和高度,其次是渣量和造渣过程的稳定性。

6.2.2.1 软熔带的厚度和高度

造渣过程中,炉渣在软熔带中形成(故也把此带叫作成渣带),软熔带对高炉料柱透气性影响最大。

A 软熔带的厚度

软熔带是上升气流的最大阻力区,同时也决定着煤气流的分布状况。对高炉的解体研究表明,炉料在下降过程中始终保持着层状分布,只是层的厚度逐渐减小。因此,炉缸煤气在经过滴落带液相区之后,必须经过两个矿石软熔层之间的横向焦炭夹层,然后进入块状带固相区。焦炭夹层横向通道的长短取决于软熔带的厚度,它是影响煤气流压力降的主要因素。软熔带越厚,横向通道越长,造成的压力损失越大,对下降炉料的阻力越大,不利于高炉顺行。软熔带的厚度取决于矿石的软化特性。矿石软化区间越宽,软熔带越厚,对煤气流的阻力越大,对高炉顺行不利。一般含铁品位低、酸性脉石含量多和脉石成分分布不均匀的矿石,其软化区间宽,软熔带较厚。高品位的自熔性烧结矿,脉石量少,脉石分布均匀及还原性好,故软化温度高,而且软化区间窄,软熔带位置低而薄,这对减少煤气阻力是有利的。

B 软熔带高度

软熔带高度对炉缸温度有很大的影响。通常成渣位置在炉腰附近,软熔带过高、过低都不利于顺行。软熔带过高的炉渣,由于加热不充分,流入炉缸时带入的热量少,且由于还原不充分,渣中的 FeO 含量高,这样下降过程中参加直接还原将吸收很多热量,导致炉缸热量不足。初渣中 FeO 含量高,对高炉冶炼是很不利的。采用天然矿的高炉,很容易产出 FeO

含量高的初渣。这些 FeO 在下降过程中被还原, 不仅吸收热量, 而且由于渣中 FeO 含量降低时, CaO 含量会上升, 从而使炉渣熔化温度和黏度提高。因此, 如果温度的提高跟不上熔化性能的变化, 就可能导致已熔化的炉渣重新凝结, 即出现现场常说的炉渣“反干”现象, 其结果是使高炉难行, 产生悬料、结瘤等事故。这也是天然矿冶炼容易结瘤的一个原因。用还原性好的烧结矿, 由于初渣中 FeO 含量小, 成分均匀稳定, 软熔带高度也比较低, 所以高炉运行状况会大大得到改善。但是, 软熔带过低也不利于高炉冶炼, 如果直到炉腹才开始熔化成渣, 则因炉腹形状是上大下小的圆锥, 与炉料受热膨胀不相适应, 会引起炉料在炉腹处于卡塞, 造成难行。因此在操作时, 希望保持适当低的软熔带。

软熔带高度决定矿石软化开始温度和炉内温度分布及矿石的还原性。矿石软化温度越低, 初渣出现得越早, 软熔带位置越高; 反之, 矿石软化温度越高, 初渣出现较晚, 软熔带位置越低。酸性脉石含量较多的矿石, 其软化开始温度较低, 位置较高。炉内沿高炉高度方向上的温度分布, 取决于焦比、风温、炉内煤气流的分布等因素。

所以, 一般希望矿石软化温度要高些, 软化区间要窄些。这样软熔带位置较低, 初渣温度较高, 软熔带较窄, 对煤气阻力较小。一般矿石软化温度在 $900 \sim 1200^{\circ}\text{C}$ 之间波动。

6.2.2.2 渣量对高炉运行的影响

渣量大, 软熔带厚, 煤气阻力将增加。同时渣量大, 在滴下带焦炭块之间的空隙中炉渣所占的体积增加, 而液相密度较小, 且煤气通过的截面积也缩小, 这样煤气阻力增大, 容易导致液泛现象, 造成高炉悬料。

6.2.2.3 造渣过程稳定性对高炉运行的影响

造渣过程的波动, 将导致软熔带高度和厚度的变化, 从而影响高炉顺行。因此在高炉操作中都希望造渣过程尽量稳定。引起波动的主要原因是原燃料成分和质量的波动、操作上的错误以及设备故障等。

一般说来, 矿石品位越高, 渣量越少, 矿石软化温度越高, 软化区间越小, 软熔带越薄。自熔性烧结矿和球团矿就具有这些性质, 用于高炉冶炼就比一般矿石效果好。

6.2.3 高炉渣成分和渣量的选择

6.2.3.1 高炉冶炼对炉渣性能和成渣过程的要求

高炉冶炼对炉渣性能和成渣过程有以下几点要求:

(1) 炉渣应具有适宜的熔化性、流动性和良好的稳定性。对炼钢生铁而言, 炉渣的熔化性温度应为 $1300 \sim 1350^{\circ}\text{C}$; 铸造生铁为 $1400 \sim 1450^{\circ}\text{C}$ 。通常, 要求炉渣在 1500°C 时的黏度为 $2 \sim 6 \text{ Pa} \cdot \text{s}$, 不超过 $20 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 。至于稳定性, 要求炉渣处于稳定性良好的成分范围内, 这样才能保证炉渣在高炉内充分熔化, 顺利与铁水分离和排出炉外, 并且不过分侵蚀和冲刷炉衬, 不恶化炉内料柱的透气性, 从而使高炉冶炼过程能正常稳定地进行。

(2) 具有足够的脱硫能力, 使冶炼的生铁含硫量合格。

(3) 促使生铁中有益元素的还原, 阻碍有害元素的还原。

(4) 软熔带(成渣带)在炉内的位置要适当低, 厚度要薄, 这样才能改善高炉料柱的透

气性,有利于炉况顺行。

(5) 成渣过程要稳定。成渣过程稳定不仅有利于炉况顺行,而且有利于炉渣生铁脱硫。

(6) 通常情况下要求渣量要少。渣量大,不仅燃料消耗大,而且将恶化炉料透气性,不利于炉况顺行。

6.2.3.2 炉渣成分的选择

在实际高炉生产中,要选择适合于具体冶炼条件和冶炼铁种所需要的炉渣成分,使炉渣具有流动性良好、脱硫能力强、热稳定性好等性能。在实际生产的配料计算中,应根据上述要求,结合具体的原料条件、冶炼的生铁品种和经济效益,选择炉渣成分。

A 炉渣的碱度

炉渣碱度是确定炉渣成分的主要指标,在选择炉渣成分时,总是首先选择炉渣的碱度,即 $w(\text{CaO})/w(\text{SiO}_2)$ 。硫负荷较低时,高炉常常采用较低碱度的炉渣;硫负荷较高时,高炉则采用较高碱度的炉渣。大、中型高炉碱度一般控制在 $w(\text{CaO})/w(\text{SiO}_2) = 1.0 \sim 1.15$ 范围内。随着科技水平和冶炼技术的提高,硫负荷越来越低,炉渣碱度有降低的趋势。我国一些炼铁厂冶炼各种生铁时的适宜炉渣性能见表 6-15。

表 6-15 我国一些炼铁厂冶炼各种生铁时的适宜炉渣性能

高炉产品	$w(\text{CaO})/w(\text{SiO}_2)$	$w(\text{CaO} + \text{MgO})/w(\text{SiO}_2)$	熔化性温度/℃	熔化温度/℃
制钢铁	1.0 ~ 1.12	1.2 ~ 1.4	1200 ~ 1350	1300 ~ 1600
铸造铁	0.95 ~ 1.1	1.15 ~ 1.3	1200 ~ 1450	1300 ~ 1600
锰铁 ^①	1.3 ~ 1.7			
硅铁 ^①	1 ~ 1.05			

① 取自《高炉炼铁》,张玉柱编著. 北京:冶金工业出版社,1995 年。

冶炼普通炼钢生铁时,炉渣碱度主要取决于脱硫任务。在保证生铁硫含量的前提下,通常总是选择尽可能低的炉渣碱度。这是因为炉渣的碱度高,则熔剂的消耗量(包括生产烧结矿和球团矿时消耗的熔剂量)大,因而渣量大;同时碱度高的炉渣稳定性差;再则,碱度高不利于排除对高炉冶炼有害的碱金属。

冶炼铸造生铁时,由于焦比高因而高炉的硫负荷大,同时为了促使硅的还原,要求炉渣的熔化性高,因此,20 世纪四五十年代采用的炉渣碱度较高。以后随着原料条件的改善,高炉硫负荷的降低和高风温、富氧鼓风的运用,就逐渐采用低碱度高 Al_2O_3 炉渣冶炼铸造生铁。

冶炼含锰高的生铁(如锰铁)和含钒生铁时,碱度高不仅有利于生铁脱硫,而且有利于锰和钒的还原,因此,要采用碱度较高的炉渣。

B MgO

为了提高炉渣的稳定性和流动性,渣中含 6% ~ 8% 的 MgO 是必要的,对于难熔炉渣尤其必要。但 MgO 过高也会使炉渣流动性变差,可保持 $w(\text{MgO})/w(\text{Al}_2\text{O}_3)$ 在 0.7 ~ 1.5 之间,渣中的 Al_2O_3 含量一般不超过 15% ~ 18%,否则炉渣变得难熔而且黏度增高。

C Al_2O_3

在实际生产中,通常不对炉渣中的 Al_2O_3 进行调节。在冶炼含硅高的生铁时,由于硅的还原要求炉渣有较高的温度,同时酸性渣有利于硅的还原,因此采用高 Al_2O_3 的酸性渣是有

利的。但这只在冶炼条件许可的情况下才能实现,同时还需考虑经济效益。

一般情况下要求炉渣中 $w(\text{Al}_2\text{O}_3) < 20\%$ 。在开炉时,由于焦比特别高,以致炉渣的 Al_2O_3 超过 20%。为了降低炉渣的熔化性温度和改善流动性,可以在开炉渣中加入含 Al_2O_3 低的普通高炉渣等来降低开炉渣中 Al_2O_3 的含量。

冶炼铸造生铁时,炉渣中 $w(\text{SiO}_2)/w(\text{Al}_2\text{O}_3)$ 的比值最好为 1.2 ~ 2.0;冶炼炼钢生铁时,该比值最好为 3 或更大。我国高炉渣中 Al_2O_3 含量一般为 7% ~ 15%。最后根据所选的炉渣主要成分 CaO 、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 MgO 的含量,按照前面引用的有关图表来检查炉渣性能是否符合要求。

6.2.3.3 渣量的选择

一般情况下,高炉冶炼生产总是希望渣量越少越好。只有在冶炼含硅高的生铁时稍有不同,为了促使硅的还原,减小因硅还原造成的炉渣成分的波动,因而要求有一合适的渣量。例如,冶炼铸造生铁时,渣铁比最好在 0.5 ~ 0.6 范围内。

渣量的多少主要决定于原料等冶炼条件和操作情况,高炉操作者无力任意调整,目前,国内外先进高炉的渣铁比为 0.3 ~ 0.4,甚至更低。

6.2.4 生铁去硫

硫是影响生铁质量的主要有害元素。如何提高冶炼过程中的脱硫效率,获得优质生铁是高炉冶炼的主要任务之一。在一定原燃料条件下,充分发挥炉渣的脱硫能力是冶金工作者努力的方向。

6.2.4.1 硫的来源、存在形态、循环富集和危害

高炉中的硫全部是由炉料带入的,炉内的硫大约有 70% ~ 80% 来自燃料(它包括焦炭和煤粉),其余为矿石、熔剂等带入。

炼铁炉料中天然矿以 Fe_2S_3 、 CaSO_4 、 BaSO_4 的方式,高碱度烧结矿以 CaS 和少量硫酸盐方式,焦炭以有机硫 C_nS_m 、灰分以 FeS 等方式,将硫带入炉内。每吨生铁炉料带入炉内的总硫量称为硫负荷,在我国,其值为 4 ~ 6 kg/t,其中 65% ~ 80% 是由焦炭带入的。

随着炉料在炉内下降受热,炉料中的硫逐步释放出来。焦炭的部分硫在炉身下部和炉腹以 CS 和 COS 形式挥发。矿石中的部分硫则分解和还原以硫蒸气或 SO_2 形式进入煤气,但主要还是在风口发生燃烧反应时,以气体化合物的形式进入煤气(燃烧和分解生成的 SO_2 经还原生成硫蒸气等)。所以,在炉缸煤气中有 CS 、 S 、 CS_2 、 COS 、 H_2S ,它们随煤气上升与下降的炉料和滴落的渣铁相遇而被吸收。最终,煤气在 1000℃ 及其以下区域中仅保留 COS 和 H_2S 。炉料中自由碱性氧化物多、炉渣量大、碱度高和流动性好时,吸收的硫就多。结果是软熔带处的总硫量大于炉料带入炉内硫量,这样在高温区和低温区之间形成了硫的循环富集。被炉料和渣铁吸收的硫少部分进入燃烧带再次氧化参加循环运动;大部分在渣铁反应时转入炉渣后排出炉外;也有极少部分硫随煤气逸出炉外,在冶炼炼钢生铁时大约有 5%,而在冶炼铸造生铁时可达 10% ~ 15%。

硫是影响钢铁质量的重要因素。因为钢中含有超过规定限量的硫,会使钢产生热脆,在轧钢或锻造过程中,钢材易出现裂纹。铸造生铁中含有过量的硫,则不但易使铸件产生热

脆,同时还降低了铁水铸造时的填充性能。因此国家规定制钢生铁含硫不高于0.07%,铸造生铁含硫不高于0.06%,超过此含量的生铁均为等外铁即废品。所以,尽量降低生铁中的含硫量是冶炼优质生铁的关键,也是冶金工作者努力的目标。

6.2.4.2 硫在煤气、渣、铁中的分配及影响生铁含硫量的因素

炉料带入的硫在冶炼过程中一部分进入炉渣,一部分随煤气逸出,少量进入生铁。根据物质不灭定律,进入高炉中的硫应该与排出炉外的硫相等,即硫在各种物质中的分配存在下列平衡:

$$w(S)_{\text{料}} = w(S)_{\text{挥}} + w(S)_{\text{渣}} + w(S)_{\text{铁}} \quad (6-20)$$

若以1 kg 生铁为计算单位,则上式可写成:

$$w(S)_{\text{料}} = w(S)_{\text{挥}} + nw(S) + w[S] \quad (6-21)$$

式中 $w(S)_{\text{料}}$ ——炉料带入的总硫量,kg/kg-Fe;

$w(S)_{\text{挥}}$ ——随煤气挥发的硫量,kg/kg-Fe;

n ——相对渣量,kg/kg-Fe;

$w(S)$ ——炉渣中的含硫量,%;

$w[S]$ ——生铁中的含硫量,%。

因为硫的分配系数为:

$$L_s = w(S)/w[S] \quad (6-22)$$

将式6-21代入式6-20中,可得:

$$w(S)_{\text{料}} = w(S)_{\text{挥}} + nL_s w[S] + w[S] \quad (6-23)$$

$$w[S] = (w(S)_{\text{料}} - w(S)_{\text{挥}}) / (1 + nL_s) \quad (6-24)$$

从上式中可以看出,生铁含硫量决定于下列因素:

- (1) 冶炼单位生铁时炉料带入的总硫量;
- (2) 冶炼单位生铁挥发进入煤气中的硫量;
- (3) 冶炼单位生铁生成的渣量;
- (4) 硫在渣、铁间的分配系数。

为研究减少生铁含硫量的途径,下面对前述几个方面进行讨论。

A 冶炼单位生铁的炉料带入的总硫量(或称硫负荷)

冶炼单位生铁炉料带入的总硫量对生铁的质量有直接的影响,通常炉料带入的硫量越少,生铁的质量越有保证。

在生产中以每批料(焦炭+烧结矿+生矿+球团矿+熔剂)入炉硫的总量与每批料所生产的铁量(kg/t-Fe)之比来计算。其表达式为:

硫负荷 = 每批料入炉的总硫量/每批料的出铁量

举一计算实例如下,见表6-16。由表中计算的数据可得:

每批料产出的生铁量 = $3849.4 / 0.94 = 4095.11$ kg

硫负荷 = $20.608 / 4095.11 = 0.005032 = 5.03$ kg-S/t-Fe

硫负荷决定于所用炉料的含硫量及矿石品位的高低。为降低硫负荷,有条件时应选用低硫焦炭和矿石。但在用料紧张时,高炉在来什么料用什么料的情况下,操作人员对来料中硫量的变化应做到胸中有数:这一点对经常变料的中小高炉尤为重要。

表 6-16 硫负荷计算

(kg)

炉料名称	料批组成	成分/%		每一批料带入的铁量	每一批料带入的硫量
		Fe	S		
烧结矿	7000	50.8	0.028	$7000 \times 0.508 = 3556$	$7000 \times 0.00028 = 1.96$
海南矿	500	54.5	0.148	$500 \times 0.545 = 273$	$500 \times 0.00148 = 0.74$
锰矿	170	12.0		$170 \times 0.12 = 20.4$	
干焦	2420		0.74		$2420 \times 0.0074 = 17.908$
总计	10090			3849.4	20.608

B 随煤气挥发的硫及影响硫挥发的因素

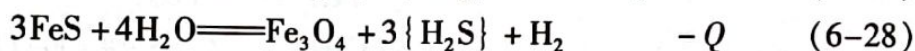
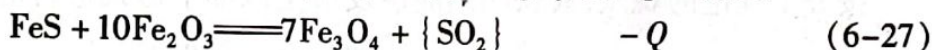
焦炭中有机硫约有 $1/3 \sim 1/2$ 在达到风口前就以 S 、 SO_2 、 H_2S 等形态挥发进入煤气,其余部分在风口前燃烧生成 SO_2 。 SO_2 在炉缸高温区的还原气氛中,立即会被固定碳还原生成硫蒸气,反应如下:



矿石中的 FeS_2 , 在下降过程中, 至 $565^\circ C$ 以上时开始分解:



分解生成的 FeS 大部分进入生铁, 少部分在高炉上部被 Fe_2O_3 或 H_2O 氧化:



炉料中的硫酸盐在与 SiO_2 、 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 接触时, 也会进行热分解:



上述生成的气体 S 、 SO_2 、 H_2S 等, 在随煤气上升过程中, 有一部分又会被石灰石和已还原的金属铁等吸收, 又转入炉料中, 挥发逸出高炉的硫实际上只占气体中的一部分。影响硫挥发的因素主要有:

(1) 焦比和炉温。焦比增高, 炉温也随之升高, 生成的煤气量也增多, 煤气流速加快, 煤气在炉内的停留时间缩短, 减少了被吸收的硫量, 增加了随煤气挥发的硫量。

(2) 碱度和渣量。因为石灰石吸硫能力很强, 所以提高碱度, 增加了炉料的吸硫量。当碱度不变而渣量增加时, 也增加了吸收的硫量而减少了挥发硫量。根据生产统计, 冶炼不同品种的生铁时, 挥发的硫量比例如表 6-17 所示。

表 6-17 冶炼不同品种的生铁时挥发的硫量比例

(%)

生铁品种	炼钢生铁	铸造生铁	硅铁和锰铁
挥发硫	<10	15~20	40~60

由此看出, 影响硫挥发的因素主要是焦比和炉温, 碱度和渣量是次要的。这是因为冶炼锰铁时, 焦比高 (1.5 t/t-Fe 左右)、碱度高 ($R = 1.5$)、渣量大 (1 t/t-Fe), 对冶炼同一铁品种来说, 硫的挥发量变动不大。所以说, 虽然高炉生产中应尽量设法使挥发的硫量增多, 但毕竟有一定的限度, 因而高炉主要是依靠炉渣进行脱硫。

C 渣量对去硫的影响

增大渣量有利于去硫, 但一般不采用这种措施来脱硫。因为增大渣量必然引起焦比升高, 使炉料带入的总硫量增加。它削弱了增加渣量去硫的效果, 同时也使得焦比与熔剂的消

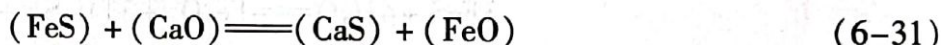
耗量增加,增加了炼铁的成本。而增加渣量还会恶化料柱透气性,造成炉况难行与减产。因此,这个办法在实际生产中很少采用。

6.2.4.3 炉渣脱硫

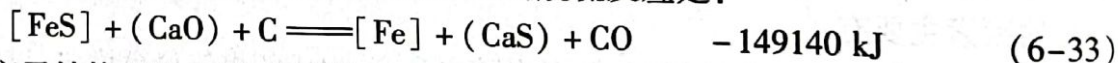
在一定的原燃料条件下,生铁去硫主要依靠提高炉渣脱硫能力,即提高硫在渣铁间的分配系数 L_s 来实现。硫在炉渣中的质量分数 $w(S)$ 与在铁水中的质量分数 $w[S]$ 之比,称为硫分配系数,用 $L_s = w(S)/w[S]$ 表示。它说明炉渣脱硫后,硫在渣与铁间达到的分配比例。它分为理论分配系数 L_s^0 和实际分配系数 L_s' 。炉缸内渣铁间脱硫反应达到平衡状态时的分配系数称为理论分配系数,研究计算结果是 L_s^0 可高达 200 以上;而高炉内的实际脱硫反应因动力学条件差而达不到平衡状态,所以 L_s' 远比 L_s^0 小,一般低的只有 20 ~ 25,而高的也不会超过 80。

硫在铁水和炉渣中以元素 S、FeS、MnS、MgS、CaS 等形态存在,其稳定程度依次是后者大于前者,其中 MgS 和 CaS 只能溶于渣中;MnS 少量溶于铁中,大量溶于渣中;FeS 既溶于铁水,也溶于炉渣。炉渣的脱硫作用就是渣中的 MgO、CaO 等碱性氧化物与生铁中的硫反应生成只溶于渣中的稳定化合物 MgS、CaS 等,从而减少生铁中的硫。

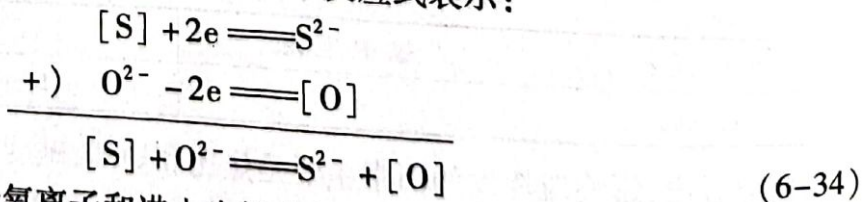
按分子理论的观点,渣铁间的脱硫反应是以如下形式进行的:



即渣铁界面上生铁中的 $[FeS]$ 向渣面扩散并融入渣中,然后与渣中的 (CaO) 作用生成 CaS 、 FeO ,由于 CaS 只溶于渣而不溶于铁, FeO 则被固体碳还原,生成 CO 离开反应界面,生成铁进入生铁中,从而脱硫反应可以不断进行。总的脱硫反应是:



现代炉渣离子结构理论认为,熔融炉渣不是由分子构成而是由离子构成的,因此,脱硫反应实际上是离子反映而不是分子反应。渣铁之间的脱硫反应是通过渣铁界面上离子扩散的形式进行的,即渣中的 O^{2-} 离子向铁水面扩散,把自己所带的两个电子传给硫,使铁水中的硫原子成为 S^{2-} 离子进入渣中。而由于失去电子变成中性原子的氧与碳作用形成 CO 进入煤气中,进入渣中的 S^{2-} 离子则与渣中的 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等正离子保持平衡。因此,脱硫反应实际上是渣铁界面上氧和硫的离子交换,可用如下离子反应式表示:



渣中的碱性氧化物不断供给氧离子和进入生铁中的氧原子与固定碳作用形成 CO ,不断离开反应面,使上述脱硫反应继续进行。

生铁去硫主要是使 FeS 变成 CaS 。由于炉渣和铁水互不相溶,所以去硫作用只能在渣铁界面上进行。含 FeS 的铁水滴穿过炉缸渣层,增加了渣铁间的相间接触面,改善了硫的扩散条件而有利于去硫。铁水积存在炉缸中与其上面的渣层相对接触面积虽小,但接触时间长,对脱硫也是有利的。生成的 CO 气体在上升过程中,产生搅动作用,将聚集在

渣铁界面上的生成物 CaO 带到上面的渣层内,加速 CaO 在渣内的扩散,从而加速了炉渣脱硫反应的进行。从上述脱硫反应式可以看出,要使脱硫反应易于进行,提高 L_s ,必须满足以下条件:

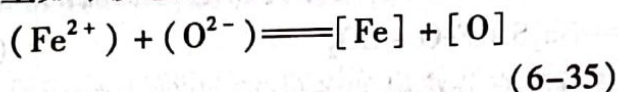
- (1) 要有足够数量的自由的 CaO ,要求炉渣有适当高的碱度;
- (2) 因脱硫反应吸热,所以要有足够的热量,促进反应进行;
- (3) 生成的 CaS 能很快脱离反应的接触面,这要求炉渣黏度低,以利于扩散;
- (4) 稳定炉内操作,保证炉缸中碱度稳定,热量稳定,炉渣黏度稳定,使反应能稳定地向右进行。

6.2.4.4 影响炉渣脱硫能力的因素

A 炉渣化学成分

(1) 炉渣碱度。碱度高,游离 CaO 多,从离子理论看, O^{2-} 增加,有利于去硫,但实践经验指出,在一定炉温下有一个最佳的碱度,超过此最佳值,脱硫效率反而降低了。这是由于随炉渣碱度增高,炉渣的熔化温度也增高。在液相中将出现 $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 固体颗粒,使炉渣黏度升高,不利于 CaS 向渣铁界面的扩散。图 6-19 说明高碱度炉渣只有在保证具有良好流动性的前提下才能发挥较强的脱硫能力。

(2) FeO 的影响。 FeO 对脱硫极为不利,因为会发生如下反应:



从而使铁中氧的浓度增加,对脱硫反应不利。生产实践也证明,当炉冷时,渣中 FeO 升高,生铁含硫量也随之升高,因此,渣中 FeO 要尽量少。只有在还原气氛下,才能最大限度地降低渣中的 FeO 。这就是高炉炼铁脱硫条件优于炼钢的原因之一。

(3) MgO 、 MnO 等碱性氧化物。 MgO 、 MnO 的去硫能力都比 CaO 弱,但在渣中加入少量的这些物质,能降低炉渣溶化温度,降低黏度,有利于去硫。但加入量过多时,又会冲淡 CaO 的浓度,使脱硫能力降低。

(4) Al_2O_3 的影响。 Al_2O_3 不利于脱硫,因为它与 O^{2-} 离子结合形成铝氧复合负离子 $\text{Al}_2\text{O}_4^{2-}$,降低了渣中氧离子的浓度。因此,当渣碱度一定时,增加渣中 Al_2O_3 含量,会降低炉渣的脱硫能力,但用 Al_2O_3 代替 SiO_2 时,渣的脱硫能力则有所提高。

B 温度的影响

提高温度能提高炉渣的脱硫能力。这是因为:

- (1) 由于脱硫反应是吸热反应,提高温度有利于脱硫反应的进行;
- (2) 提高温度能降低炉渣的黏度,促进氧离子的扩散,可加快脱硫反应的进行;
- (3) 提高温度,能使 FeO 加速还原,降低渣中 FeO 含量,对脱硫反应是有利的。

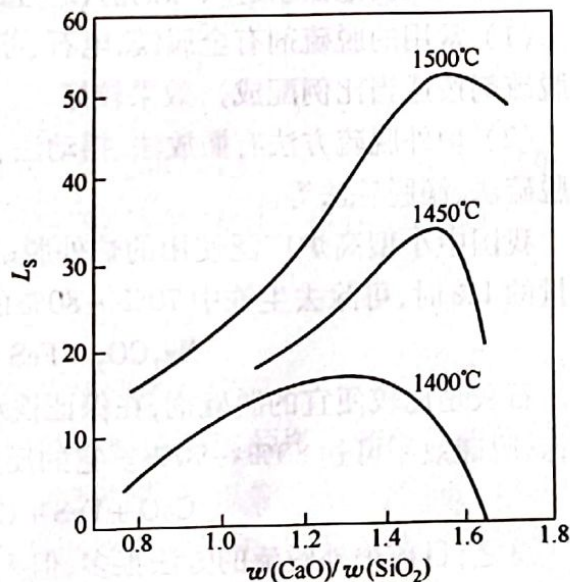


图 6-19 不同温度下碱度对 L_s 的影响

C 炉渣的黏度

炉渣黏度大小对脱硫反应影响很大,特别是当反应处于扩散速度范围时,改善炉渣黏度,改善 CaO 、 CaS 的扩散条件,都有利于去硫。

D 高炉操作

高炉操作的稳定与否影响着脱硫的效率。当高炉难行,煤气流分布失常,炉缸工作不均匀,出现堆积、结瘤时,都会导致生铁含硫量增高;热制度的波动,特别是冶炼炼钢生铁时炉温大幅度的下降,都会导致高炉脱硫效率的降低,生铁含硫量升高。因此,正确选用各种调剂措施,保证高炉顺行,是充分发挥炉渣脱硫能力,降低生铁含硫量的重要条件。