

高炉生铁的炉外脱硫

GAOLUSHENG
TIE DE LUWAI
TUOLIU



科学技术文献出版社重庆分社

高炉生铁的炉外脱硫

中国科学技术情报研究所重庆分所 编 辑
科学技术文献出版社重庆分社 出 版
重庆市市中区胜利路91号

四川新华书店重庆发行所 发 行
重 庆 新 华 印 刷 厂 印 刷

开本:787×1092毫米1/16 印张:3.25 字数:10万
1979年5月第1版 1979年5月第一次印刷
印数: 6400

统一书号: 15176·365 定价: 0.40元

前 言

高炉生铁炉外脱硫目前已在许多国家中广泛应用，经受炉外脱硫处理的铁水每年有几千万吨。由于炉外脱硫有很多优点，它必将得到更大的发展。作为常规操作对高炉铁水进行大量脱硫处理这项新技术，在我国还未广泛采用。为了加快我国钢铁工业的建设，早日实现四个现代化，本社特出版这本专集。其中第一篇文章是对国外脱硫技术的综合评述。其余七篇译文分别介绍了生铁脱硫的科学技术前提和几种较为有效的炉外脱硫方法。全部文章由阎庆甲同志编写和翻译。可供有关领导同志及科技人员参考。本书中可能有错误或欠妥之处，欢迎读者批评指正。来函请寄“四川重庆市第2104号邮政信箱第2分箱”。

一九七九年四月

目 录

高炉生铁的炉外脱硫.....	(1)
一、脱硫方法.....	(1)
二、脱硫剂与脱硫效率.....	(8)
三、设备与材料.....	(10)
四、费用与经济.....	(11)
五、结论与展望.....	(12)
产生铁水炉外脱硫的科学技术前提.....	(15)
铁水喷吹脱硫法的操作特点.....	(26)
新日铁的两种喷吹脱硫法.....	(32)
喷吹氰氨化钙的铁水脱硫法.....	(37)
亚速钢厂铁水的炉外处理.....	(41)
铁水在气升式混合反应器中脱硫的方法.....	(47)
铁水的镁锭脱硫.....	(49)

高炉生铁的炉外脱硫

高炉铁水的炉前处理, 早先只是作为一种补救措施临时性地应用于含硫量过高的生铁, 以避免产出号外铁。但是近年来铁水的炉外脱硫却正在逐渐演变成一项常规的炉前作业。各主要产钢国已开始在工业生产中应用各种能够快速处理大量铁水的脱硫方法和装置, 其中一些方法是比较成熟的。此外, 还在继续研究新的脱硫方法和改进原有的方法。炉外脱硫问题之所以受到越来越多的重视, 是和对钢铁质量要求的提高、钢铁生产工艺的改进与炼铁原料的变化分不开的。

要求采用炉外脱硫处理的原因如下^[1-4]:

(1) 能源(石油及天然气等)生产中所用钢管需要较高的切口韧性, 薄钢板需要更好的深冲性能; 这些都要求炼制超低硫钢(硫含量在0.005%以下), 因而要求进一步降低炼钢生铁的硫含量(降到0.010%以下)。

(2) 由于普遍采用顶吹转炉代替平炉来炼钢(日本和美国的平炉基本上已全部淘汰), 降低了炼钢阶段的脱硫能力(转炉炼钢时的脱硫效率只能达到30—50%), 从而要求降低炼钢生铁的硫含量(熔炼普通钢时, 铁水含硫量应为0.020—0.050%)。

(3) 对延性生铁(球墨铸铁)质量和数量的要求的提高, 需要高炉冶炼的铸造生铁具有较低的硫含量, 例如为了冶炼出低硅、低锰的超低硫生铁, 用作在电炉中炼制延性生铁的原料, 要求高炉生铁含硫量低于0.005%。

(4) 世界上低硫优质炼焦煤资源的日益短缺、高硫焦炭的使用和高硫重油的喷吹, 导致了焦炭硫分的增加和高炉生铁含硫量的增高。在此情况下, 如不进行炉外脱硫, 生铁含硫量就可能达不到规定的标准。

(5) 采用炉外脱硫, 可降低对高炉内脱硫反应的要求, 从而可以降低焦比、减少渣量并提高生产率。这在技术上和经济上都是有利的。加拿大多米尼翁钢铁公司曾在1973年8—9月进行了两个月的对比试验: 在操作条件基本相同的情况下, 以不同的碱度各操作了一个月。结果表明: 炉渣碱度为1.25时, 生铁含硫量平均为0.021%, 不需炉外脱硫处理; 而炉渣碱度为1.06时, 平均生铁含硫量为0.043%, 全部生铁需要进行炉外脱硫, 但焦比降低了36公斤/吨生铁, 生产率提高了13%, 生铁成本降低约0.6美元/吨。

炉外脱硫的基本原理, 是在铁水从高炉放出后到

运往炼钢车间兑入炼钢炉以前的一段时间内, 在流铁沟、铁水罐或混铁车(混铁炉)内添加脱硫剂, 使和铁水相互作用, 而将铁水中的硫转化成不溶的硫化物, 进入熔渣中, 加以除去, 以达到降低铁水中硫含量的目的。

较常用的脱硫剂有苏打(Na_2CO_3)、石灰(CaO)、碳化钙(CaC_2)、氰化钙(CaCN_2)、镁(Mg)以及它们的混合物。根据加入方式的不同, 脱硫剂可为不同的物理形态(粉末、细粒、团块、锭条、镁焦等)。为了加速脱硫反应, 有时还在脱硫剂中加入能分解成气体、产生搅拌作用的反应促进剂。

炉外脱硫的方法。按铁水的处理方式可分为连续法和分批法。按脱硫剂加入方式及铁水搅拌方式可分为撒放法(出铁前直接将脱硫剂撒放于流铁沟或铁水罐的底部), 摇动法(罐内脱硫时用机械方法摇动铁水罐), 转筒回转法(在水平安装在滚轮上、可以回转的圆筒内使铁水与脱硫剂混合), 机械搅拌法(利用机力搅拌器搅拌所处理的铁水), 吹气搅拌法(利用多孔塞砖从铁水罐底向铁水中吹入惰性气体, 并从上面将脱硫剂撒铺到铁水表面上; 也可从上面吹气), 气升式混合反应器法(利用气升泵使铁水在罐内循环流动), 喷吹法(以高压气体作载气利用插入式喷枪将粉状脱硫剂吹入铁水熔池中), 和插罩法(利用压下设备和插入钟罩将镁质脱硫剂沉放到铁水熔池中去)等。下面我们就从脱硫方法开始, 对高炉生铁炉外脱硫的有关问题进行一些讨论。

一、脱硫方法

1. 撒放法^[5,6]

最简单的炉外脱硫法是往高炉流铁沟或铁水罐车上的罐内撒放苏打。由于苏打的粒度大小对它和铁水的相互作用程度很少发生影响, 所以苏打可为粉末、细粒或团块的形状。这是因为苏打的熔点(852℃)比铁水温度(1400—1500℃)低得多, 苏打加入铁水后立即熔化, 而迅速发生脱硫反应的原故。可在出铁前将苏打撒放在流铁沟或铁水罐的底部, 也可在出铁后将苏打添加到铁流中或铁水表面上。当苏打分解时发生初

步的搅拌作用,在铁水流的冲击及湍流中达到最终的搅拌。因此,在最佳条件下,脱硫率可达到60—70%。例如在苏打用量为8—10公斤/吨时,铁水含硫量可从0.04%降低到0.015%。但脱硫率通常在50%以下。

这种脱硫法比较古老。因为它不需要特殊设备,操作简单,能进行大量处理,所以至今还有一些钢铁厂加以应用。

法国北部与东部钢铁公司在七十年代初新建的敦刻尔克钢铁厂,初期就是采用罐内苏打脱硫法。该厂系利用加料斗将苏打粉撒放在铁水罐底部,然后将铁水放入罐内,反应完毕后除渣。要求深度脱硫时,须进行两次处理,即将已处理一次的铁水转注到第二个已撒放有苏打粉的铁水罐中——这样可改善反应的动力学。但从该厂实际操作情况来看,苏打处理的脱硫率是相当有限的。由于效率低,而且不稳定,加上操作时要放出大量烟气,需采用除尘设备,因此该厂后来又改用镁焦(Galag法)脱硫。

2. 摇动法^[1,7]:

摇动法是用机械驱动铁水罐,使它围绕垂直中心线作偏心回转,以促进脱硫剂与铁水的混合搅拌。此法分为单向回转式摇动法和可逆回转式摇动法两种。前者是1959年瑞典人Eketorp Kalling在1959年发明的,并在瑞典大科帕尔贝里矿山公司多姆纳维特钢铁厂设置了这种铁水脱硫装置(3吨)。不久日本就引进了这种方法,在日本钢铁公司(“新日铁”)八幡钢铁厂投产了一座30吨左右的这种铁水脱硫装置。1962年日本神户钢铁公司尼崎厂对此法进行改进,研究出可逆回转式摇动法(称为“DM转炉法”)。后者是每隔适当时间交替改变回转方向,有效地使铁水产生旋涡状运动,促使 CaC_2 之类的脱硫剂与铁水更好混合,迅速反应。1966年尼崎厂设置了一座容量约40吨的DM转炉,其规格如下:

最大的铁水装入量	42吨
摇动转数	43转/分
摇动偏心值	175毫米
摇动用电动机容量	150千瓦,交流,440伏
倾动用电动机容量	40千瓦,交流,440伏
炉体砖衬内径	2350毫米

要设计100吨以上的摇动铁水罐,在结构上有困难。瑞典已制成处理能力近100吨的脱硫用摇动罐;南非则用60吨左右的摇动罐(摇包)对高钒生铁进行吹炼脱钒处理,以回收铁中的钒。

3. 转筒回转法^[1,7]:

此法是瑞典 Kalling 等人所发明,系使用安装在四个滚轮上的、类似于卡度炼钢炉的转筒(水平安装)对铁水进行脱硫处理,并已在1951年应用于工业生产。所用脱硫剂为石灰,转筒每分钟转30—40转。其优点是混合均匀,可充分发挥石灰的脱硫能力。缺点是处理量小,处理时间长。因此,以后采用此法的不多。

4. 机械搅拌法^[1,3,7-13]:

利用机械搅拌进行炉外脱硫的方法很多,可作为代表的比较成熟的方法有下列三种:

A. DO (Demag-östberg) 法:

这是西德德马格公司奥斯特堡厂的 Schulz 等人于1966年提出的一种脱硫法。它使用耐火材料制的T形管搅拌器。在铁水罐装满铁水,并在铁水表面上撒放了脱硫剂之后,将带有搅拌器、罐罩、传动机构和升降机构的搅拌装置安放到罐上。开动搅拌器后,搅拌器两侧管子(出口稍向上倾斜)内的铁水受离心力的作用向外抛出,同时罐内铁水则沿垂直管向上流动,从而使下部铁水连续循环流动到铁水表面,与脱硫剂接触混合,使铁水有效地脱硫。

B. RS(Rheinstahl)法:

是由西德莱茵钢铁公司的 Kraemer 等人发明的方法。系采用实心的倒T形搅拌棒,在铁水罐内进行脱硫处理。开动后搅拌棒下端的水平叶片在铁水表面内部旋转,搅动铁水。西德曼内斯曼钢铁公司引进了200吨的这种装置。西欧各国采用此法的也相当多。此法因系在铁水熔池上部搅拌,特别适用于50—60吨的铁水罐。

G. KR(Kambara Reactor)法:

这是日本钢铁公司广畑厂1965年投入工业生产的一种方法。改进后于1968年在新日铁名古屋钢铁厂第一炼钢车间加以采用,专门用来处理供熔炼超低硫钢用的铁水。这套KR脱硫装置包括五部分(图1): 1. 实心的搅拌器; 2. 搅拌器传动及升降机构; 3. 脱硫剂贮槽及分布装置; 4. 排气柜及收尘器; 5. 铁水罐。

KR法的脱硫原理如图2所示。在十字形的大型搅拌器的激烈搅拌作用下,铁水和脱硫剂紧密混合。因二者密度不同,当搅拌器停止搅动时,脱硫剂浮在铁水表面上;当搅拌器开动时,表面上看不到脱硫剂,这一事实证明二者已很好混合。此法的经济之点在于金属损失很小;因为是在铁水熔池深部进行搅拌,金属喷溅较少。

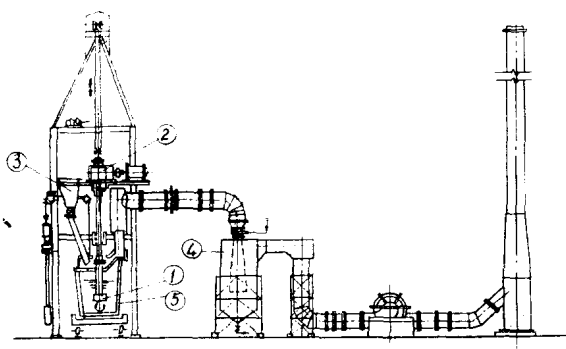


图1 KR脱硫装置

KR法所用脱硫剂为碳化钙(占70—80%)与一种辅助反应剂的混合物。处理时间为10—12分钟。脱硫率可达到80—98%。如果铁水原来含硫0.030%,在处理硫含量可降到0.001—0.005%。

所用铁水罐容量为120—160吨。搅拌器高700毫米,外径1300毫米,转速70—120转/分,浸入深度1200—1600毫米。

名古屋厂的KR脱硫装置是设在炼钢车间。新日铁的广畑、室兰、釜石等厂的KR装置则系设在单独的脱硫车间内。此法可应用于运输用铁水罐,也可应用于混铁车(鱼雷式铁水罐)。

意大利钢铁公司塔兰托钢铁厂已建设了处理能力为330吨的KR脱硫装置。

机械搅拌法的优点是脱硫率高,设备费低(不需专用的脱硫处理容器),可一次处理大量铁水。

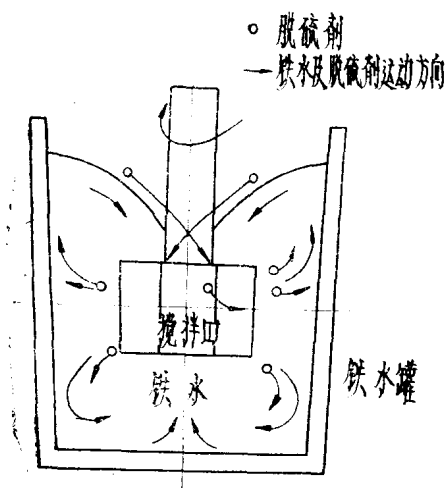


图2 KR法脱硫原理示意图

5. 吹气搅拌法:

这种方法和上一种方法相似,但改用吹入高压气

体的方法进行搅拌。此法也是在铁水罐内进行。预先把脱硫剂加到铁水表面,而后往铁水中吹入气体,利用与气泡上升同时产生的铁水搅拌运动来加速脱硫反应。可细分为底吹法、顶吹法和气升泵法三种。其中前两种方法已采用多年,而以底吹法用得较为广泛。顶吹法是利用喷枪吹入气体,底吹法(PDS法)是在罐底安设多孔耐火砖从底下吹入气体。这两种方法设备费用低,操作简便,但其脱硫效果不如机械搅拌法。日本有几家钢铁厂采用吹气法,并作了各种改进,努力提高脱硫效果。以新日铁广畑厂1971年改进了的底吹法为例^[14],系将出铁后装满铁水的输送罐用起重机运到脱硫处理罐附近,将铁水转注到处理罐内。处理罐上面安装有烟罩,罐底有三个供吹入氮气用的条孔塞砖,并安有滑动水口。在往处理罐内吹氮时从上面往罐内加入碳化钙。氮气流量为2—3标米³/分,吹氮时间为5分钟。吹氮结束后,铁水含硫量可降到0.005%以下。处过的铁水在打开滑动水口后放到输送罐内,运往炼钢车间。处理罐内余下的渣则排放到渣罐中去。用此法可自动排渣并一罐接一罐地连续处理大量铁水——因而在新日铁又称为连续铁水脱硫法(C LDS法)。

在吹气搅拌法基础上发展起来的是气升式混合反应器(GMR)脱硫法,简称气升泵法^[15]。此法系日本神户钢铁公司七十年代中期在加古川钢铁厂发展起来的。加古川厂脱硫站安装的GMR设备,容量为200吨,系半高架起重机型,由五个主要部分构成(图3): (1)圆筒形的GMR本体; (2)包括吹气管和喷嘴的气体管路系统; (3)GMR旋转及升降机构; (4)铁水罐烟罩; (5)脱硫剂加入装置。脱硫站还设有专用的附属设备:吹氮用气体压缩机, GMR预热炉和铁水罐倾动装置(处理后出渣用)。其废气处理系统与顶吹转炉所用的相同。

气升泵法的脱硫过程如下:当铁水罐进入脱硫站定位后,烟罩降下,盖在铁水罐上。随即把脱硫剂(碳化钙)加到铁水表面上。经由安装在可旋转(转速为6转/分)的气升式混合反应器壳壁内的管子向铁水中通入氮气(或氩气),在气流的作用下,罐内的铁水不断地从底部进入气升泵的筒体内。当泵室内铁水超过罐内液面时,铁水就从筒体上部的许多孔眼中喷射出来,撒落到覆盖着熔池表面的一层脱硫剂上。当铁水与脱硫剂碰撞并从其中穿过时,就发生脱硫作用。由于气流是连续的(约为400—600标米³/小时),铁水穿过泵室的环流也是恒定的。通过这种循环搅拌方式,可以获得有效的脱硫。实验确定^[16]: GMR法的脱硫效果在很大程度上取决于铁水的环流速度,为了获得高

的脱硫率，环流比必须大于0.5，即对200吨铁水而言，环流速度应大于100吨/分。在碳化钙用量约5公斤/吨的情况下，可以很容易地在15分钟内将炼钢生铁含硫量降到0.002%以下。

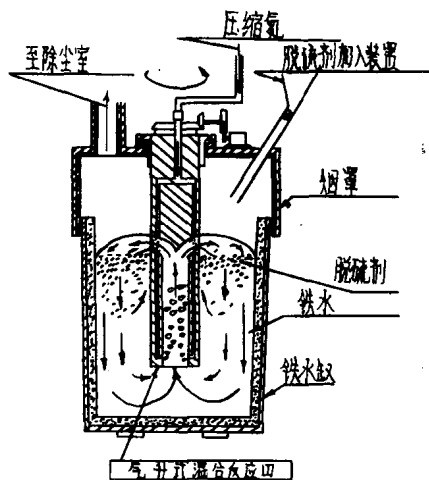


图3 气升式混合反应器脱硫装置

专利中还提出了一种从流铁槽两侧吹气搅拌的方法^[17]。该法是在铁水从流铁槽流向铁水罐时进行连续脱硫。提出将流铁槽作成两段式的，上段为普通型式的，下段为震动式。在上段流槽中加入脱硫剂，在下段从流槽两侧利用气管吹入压缩空气进行强制搅拌。

6. 喷吹法：

喷吹法精确点说应为脱硫剂吹入法，它是利用某种压缩气体作载运气体，通过插入式喷枪将粉状脱硫剂吹入铁水熔池深处，在搅拌混合的同时，进行脱硫反应。因此脱流效率高，处理时间短，适于处理大量铁水。也因此，它受到极大的重视，有了很大的发展。文献中报道的喷吹法有下列多种：

A. 新日铁混铁车顶吹脱硫法^[8-10,18-20]：

此法于1971年5月在新日铁名古屋钢铁厂第二炼钢车间正式采用。其设备由七个部分组成(图4)：(1)脱硫剂接受槽；(2)脱硫剂喷吹槽；(3)辅助反应剂喷吹槽；(4)药剂输送管道；(5)喷枪及其升降装置；(6)排气柜及收尘器；(7)鱼雷式铁水罐(混铁车)。

所用脱硫剂为碳化钙，用自卸汽车运来，倒入接受坑内，再利用压缩气体升运到接受槽，而后输送到喷吹槽中。操作时用氮气将碳化钙和辅助反应剂一起喷吹到铁水中。利用涂有耐火水泥、垂直插入鱼雷式铁水罐内的喷枪进行喷吹。在铁水初始含硫量为0.03%、碳化钙用量为1.8公斤/吨、辅助反应剂用量为0.2公

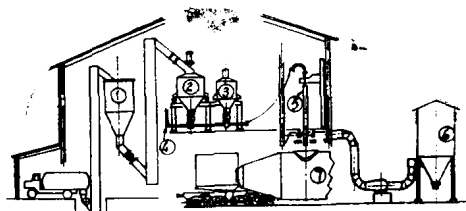


图4 混铁车顶吹脱硫装置

斤/吨的情况下，可将硫含量降到0.010%；如加大脱硫剂用量，可降至0.003%。

由于混铁车脱硫设备能设置在高炉和顶吹转炉之间的单独厂房内，可充分利用混铁车的优点，使脱硫设备本身不受外部干扰，充分发挥设备能力，同时也不会降低高炉和转炉的效率。因此混铁车顶吹法作为对大量铁水脱硫的工艺已能达到满意的效果。所以新日铁的大分厂、堺厂也采用此法来脱硫。目前日本各厂的混铁车脱硫设备每月能处理55万吨铁水。

混铁车的容量一般为150—200吨。在炼制普通钢时可以很容易地将铁水含硫量降到0.020%以下；炼优质钢时也易于降到0.005%以下。由于此法能快速处理大量铁水，美国恺撒钢铁公司已于1976年向新日铁购买了150吨的混铁车脱硫设备，1977年巴西一家钢铁公司也向新日铁订购了600吨混铁车处理设备。每处理200—600铁水，需时约10分钟。

B. 奥古斯特·蒂森混铁车脱硫法(ATH法)^[21-23]：

西德奥古斯特·蒂森公司于1970年底研究成功并开始工业应用的ATH法，系在265吨的鱼雷式铁水罐车(图5)中用倾斜插入罐内铁水中的喷枪以6个大气压的空气喷吹脱硫剂进行脱硫。其操作方式和新日铁混铁车顶吹脱硫法十分相似。所用脱硫剂也是碳化钙

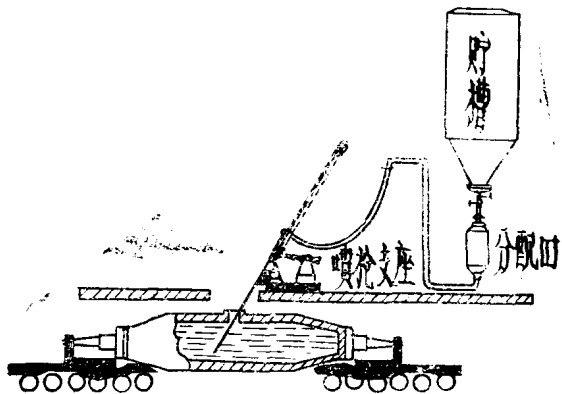


图5 ATH脱硫法

和辅助反应剂的混合物。在对初始硫含量为0.050%的250吨铁水处理8分钟后,可使其硫含量降到0.020%。脱硫剂用量为4—6公斤/吨。脱硫剂粒度为-1毫米。

C. 喷吹氰氨化钙脱硫法^[24]:

这是荷兰霍戈文钢铁公司艾莫伊登钢铁厂发明的方法,系在200吨及450吨的鱼雷式铁水罐(混铁车)内对铁水进行脱硫处理(图6)。所用脱硫剂为氰氨化钙(70%)和碳酸钙(30%)的混合物,其中加有一部分石墨和石灰,并夹带有一些杂质。这种混合物呈黑色细粉状,是由西德的南德钙氮公司特制的。使用倾斜45°的(在200吨罐上)和垂直的(在200及450吨罐上)插入式喷枪。使用倾斜喷枪时,脱硫剂是在流态化状态下喷吹的。其流态化装置如图7所示。该装置比较可靠,已使用几年未出故障。当开动时,由料斗下部的进风口进入的压缩空气使脱硫剂流态化,这时将料斗底部的塞头提起,脱硫剂即落入下面的输送管道内,由压缩空气把它输送到喷枪中。在喷枪插入铁水以后不久就开始吹入脱硫剂,喷枪仅靠空气流予以冷却。

该厂系在200吨罐内主要用倾斜喷枪处理供冶炼超低硫钢用的炼钢生铁,脱硫剂吹入速度为80—100公斤/分,脱硫剂平均用量为13.2—25.1公斤/吨,经过19—20分钟,可将铁水含硫量从0.023—0.055%降到0.002—0.003%。大量处理普通炼钢生铁(使其硫含量从0.057%降到0.020%以下),则是在450吨混铁车内进行,使用垂直喷枪;在脱硫剂吹入速度为130公斤/分和单位耗量为13.5公斤/吨的情况下,处理时间平均为19.5分钟。

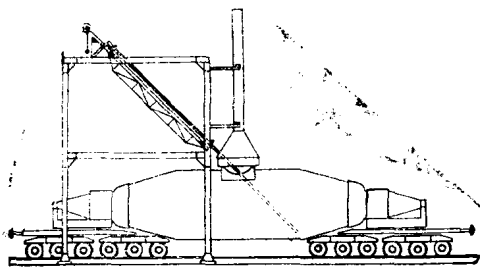


图6 霍戈文公司混铁车脱硫设备

霍戈文法的优点是脱硫效率高;烟尘少,不需专门的除尘设备(主要由CaO构成的少量白烟由烟囱排走)。其缺点是脱硫所产生的熔渣数量较多,大量处理铁水时处置这些熔渣的工作量很大。虽然由于氰氨化钙和碳酸钙都能很好地分解,脱硫所产生的熔渣比吹入的脱硫剂的重量的一半还稍微少一点,但因脱硫剂的单位耗量较多,所以熔渣量还是相当可观的。另一个缺点是氰氨化钙中的氮溶解于铁水中,使生铁含

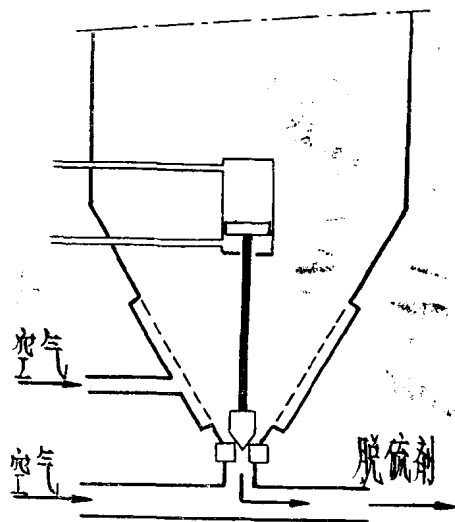


图7 脱硫剂流态化装置

氮量增加;当脱硫剂用量为12.5公斤/吨时,生铁含氮量增加了0.011%。

D. 喷吹石灰粉脱硫法^[3,25,36]:

最先研究这种方法的是法国钢铁研究院(IRSID)。该法是利用插入式喷枪往铁水罐、混铁车或混铁炉内喷吹带有石灰粉的空气流或氮气流。所用脱硫装置包括石灰贮槽、给料器和导向机构。IRSID法也可用碳化钙或氰氨化钙作脱硫剂。

苏联亚速钢厂从1964年起正式用石灰进行工业规模的生铁炉外脱硫。建立了专用的脱硫站。使用优质石灰,后者要在球磨机中磨碎,并添加约5%的高炉水渣,以防止结块。石灰在站内的运送全部利用压缩空气。在喷吹站附近设有一些容量各为30米³的贮灰槽,石灰由这里转运到可装1000公斤的供灰斗中,再给入装有称量设备、上部出料的气室泵中。而后通过插入式喷枪将石灰吹入75吨铁水罐内的铁水溶池中。铁水罐的装满度为80—85%。据该厂经验,石灰在载运气体中的浓度高达400公斤/米³,喷枪插入深度达1.5—1.6米时,脱硫过程进行得很平静,不发生铁水飞溅和喷枪振动的情况;并且由气体带走的石灰损失最少,为1.0—1.5%。每次处理60吨铁水,所需时间为4—6分钟,石灰用量为9.3公斤/吨,铁水含硫量从0.045%降至0.23%,脱硫率约50%。如在同样条件下进行第二次及第三次喷吹处理,硫含量可进一步降低到0.012%和0.009%。

西德波鸿铸钢联合公司多特蒙德厂也采用喷吹石灰法进行脱硫处理。

7. 连续脱硫法^[1,3,7,27-29]:

前述六大类方法基本上是分批进行的。另外也发展了一些连续脱硫法。如:

A. 出铁沟内搅拌脱硫法:

这是西德莱茵公司在RS法的基础上发展起来的,亦称Rheinstahl-Quirl法。此法可直接在高炉出铁口附近的出铁沟内进行。搅拌铁水和添加脱硫剂的装置就安装在出铁沟内。铁水切向进入装置,其中的搅拌器与进入的铁水流成反向地旋转。装置内铁水的深度用装置后面的“挡板”来调节。在装置与“挡板”之间设置有挡渣板,用以进行渣铁分离。溶渣用机械或人工方法经由出铁场上的放渣孔导入渣罐中。搅拌器的使用寿命为5—10次(每隔3小时出铁一次)。由于生铁同脱硫剂的接触时间有限,建议使用具有较高脱硫能力的碳化钙来代替苏打或石灰。在碳化钙耗量为8公斤/吨的情况下,铁水含硫量可从0.05%降低到0.02%,即脱硫率为60%。

专利^[27]中提出了一种类似的脱硫装置,系安装在出铁主沟内,呈圆筒形,带有拱顶,筒壁及拱顶均用耐火砖砌衬。在每分钟出铁6吨时,装置的内径应为2米。据称可将铁水含硫量降到0.005%。

B. 倾斜圆筒法:

系将内衬有耐火材料的圆形回转筒安放在可倾斜的滚轮上,使之转动。在倾斜圆筒上方加入铁水和脱硫剂,使在筒内搅拌混合,再从下方排出。将此装置安设在出铁场上,就可在铁水流入铁水罐之前连续进行脱硫。此法是日本住友金属工业公司研究的。

C. 涡流搅拌法:

系将涡流装置与高炉出铁沟连接,并投入碳化钙,利用涡流进行搅拌,使铁水连续脱硫。此法的缺点是脱硫率低,约为50%。

D. 平面流动法:

即苏联研究的杜布伦切夫法。系安设在高炉和混铁炉之间的连续脱硫装置。装置本身为流槽式,由铁水罐运来的铁水可依次连续兑入脱硫装置中,同时连续加入脱硫剂。处理后的铁水流入混铁炉。此法的脱硫率也只有50%左右。

类似于此法的还有虹吸式装置脱硫法^[28]。在这种装置中三次改变铁水流道截面,两次改变铁水流动方向,从而剧烈地改变铁水的流速和流向,造成铁水和脱硫剂的强烈搅拌。同时液体渣的循环流动保证了它的脱硫能力较完全地得到利用。因此可达到较高的脱硫率。

上述各种连续脱硫法都不够十分完善,所以在工

业生产中采用的还不多。

8. 镁脱硫法^[2,5,9,30-41]:

传统上是用镁对铸铁进行处理,以生产球墨铸铁。在使片状石墨球化的过程中,镁和硫发生的反应(生成MgS后从铁水中分离除去)是一种主要的化学反应。由于镁的脱硫反应迅速,适于处理大量铁水,近年来镁在高炉生铁的炉外脱硫方面得到了很大的发展。在北美、西欧和苏联应用得比较多。由于镁的密度仅为铁的四分之一左右,镁的沸点(1100℃)大大低于铁水温度,加上镁在铁水中的溶解度极为有限,所以如果把块状镁直接浸入装在敞口罐里的铁水中时,急剧产生的大量镁蒸气会发生爆炸,并将铁水喷溅到罐外。因此,实际可行的加镁方法都必须控制镁蒸气产生速率。

用镁脱硫的方法有下列多种:

A. 镁焦脱硫法:

这是目前采用得较多的一种方法,系美国铸铁管公司所发明。镁焦的制法如下:将预热过的焦炭投入已熔化的镁水中,使焦炭的孔隙中浸透镁水。这样制得的镁焦含金属镁40—45%,可利用插入式钟罩(简称插罩)加入到铁水罐内进行脱硫处理。

用镁焦脱硫时,因为镁是逐渐参加反应,所以避免了爆炸式的激烈反应。以意大利塔兰托钢铁厂的脱硫设备(图8、9)为例,其镁焦给入设备主要由钟罩、钟杆和压下设备(配重)组成^[30]。钟罩外壁上有许多小孔,其中装着成桶的镁焦,利用钟杆顶端的配重抵消铁水的浮力,使钟罩沉入铁水中。于是镁就逐渐地从焦炭中挥发出来,与铁水作用,发生脱硫反应。钟罩插入深度从钟底距罐底50厘米左右为佳。该厂系在310吨的鱼雷式铁水罐内进行脱硫处理,每次加入150公斤镁焦,处理15分钟,可使生铁含硫量从0.023—0.013%降至0.008—0.004%。如插入镁焦两次(处理

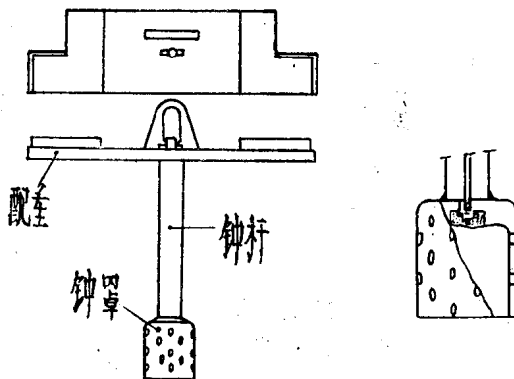


图8 塔兰托厂早期用的钟罩

30分钟, 镁焦用量为 1.2 公斤/吨), 则硫含量可从 0.020% 降到 0.005% 以下, 即脱硫率为 75% 以上。

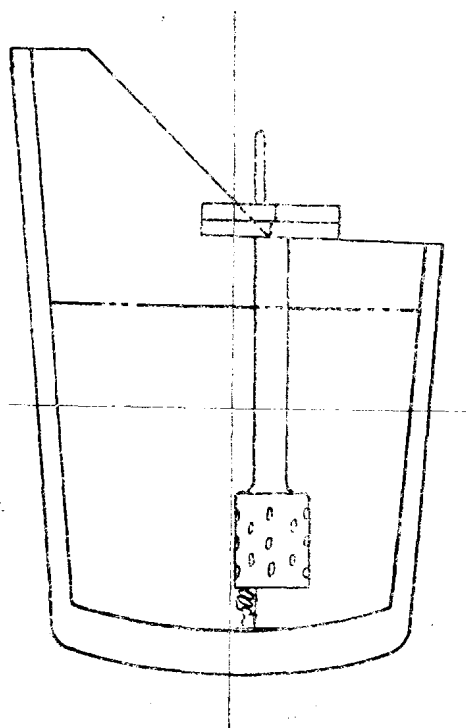


图9 塔兰托厂现时使用的供镁装置

在美国和加拿大有不少钢铁厂采用镁焦脱硫^[31]。它们平均可将生铁含硫量从 0.045% 降到 0.020%。每插入一次的处理时间为 10—15 分钟。镁焦用量为 0.63—1.35 公斤/吨铁水。

法国敦刻尔克钢铁厂采用的 Galag 法, 也是用镁焦作脱硫剂。该厂镁焦用量为 0.8 公斤/吨, 处理时间为 10 分钟, 铁水含硫量可由 0.062% 降至 0.021%。

B. 镁锭脱硫法^[32]:

这是苏联顿涅茨钢铁厂于 1973 年开始工业应用的脱硫法。所建造的脱硫装置如图 10 所示。该装置可保证同时处理铁水罐车上的四罐铁水, 其计算处理能力为 100 万吨/年。它由两套相同的设备组成。每套有一个不大的栈桥, 栈桥上装有移动式小车, 每个小车上安装有两个蒸发器和两个罐罩 (以后经过改进, 取消了罐罩), 可同时处理两罐铁水。每次可同时处理四罐铁水。在蒸发器的空心杆内悬挂有镁锭。操作时将罐罩及蒸发器降下, 使装有镁锭的蒸发器沉入到铁水熔池深部。为了防止镁蒸气和生铁蒸气进入蒸发器的空心杆内, 往杆中供入空气。脱硫后将铁水运送到混铁炉中。

铁水初始含硫量为 0.035—0.080%, 兑入混铁炉的铁水的平均含硫量为 0.019%, 从混铁炉倒出的铁水的平均含硫量为 0.029%, 即从从熔渣返回生铁中的硫为 0.010%。平均镁用量为 0.43 公斤/吨。在脱硫的同时, 铁水含碳量降低了 0.1—0.3, 锰降低了 0.01—0.04%。

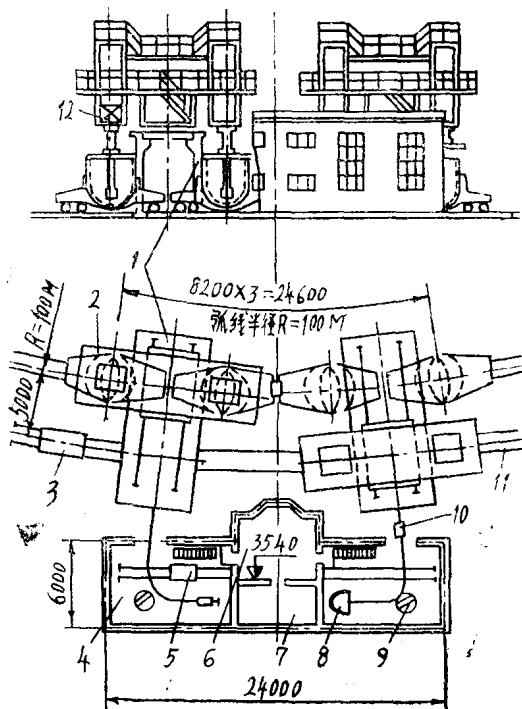


图10 镁锭脱硫装置:

1—栈桥; 2—蒸发器小车; 3—更换蒸发器用小车; 4—准备工段; 5—转运小车; 6—操纵台; 7—配电盘室; 8—蒸发器烘干炉; 9—蒸发器旋转栏; 10—电动小吊车; 11—辅助铁路线; 12—装有定量给料器的滑架

C. 吹镁脱硫法:

苏联亚速钢厂在生产优质精炼铸造生铁 (含硫量 $< 0.010\%$) 时采用喷吹粒状纯镁 (不加充填剂) 的方法^[17]。镁的粒度为 0.6—1.6 毫米, 含金属镁 85—93%。镁粒在压缩空气的压力下经由插入铁水深部的钟罩式喷枪吹入装满度为 80—85% 的铁水罐中。在镁的用量为 0.6—0.7 公斤/吨、每罐 60 吨铁水处理 3—5 分钟的情况下, 铁水含硫量可由 0.046% 降到 0.003—0.004%。

自五十年代以来, 已发展了多种利用纯镁处理铁水的方法。所用设备除以上所述者外, 还有可倾罐^[2]、T-Nock 流槽^[2]和压力室^[34]。压力室法系将整罐铁水

放入密封室内加压至镁的汽化压力，然后搅入镁锭，进行脱硫。此外，也可用氮气^[35]或氩气^[36]吹入镁粉使生铁脱硫。

D. 镁合金脱硫法：

为了控制镁的蒸发速率，也发展了几种镁合金法。例如镍85—镁15合金、镁硅铁(含Mg2.5—15%)^[2]和镁50—铝50合金^[31]。其加入方法有所谓“三明治”法，系将铝硅铁放在已预热的铁水罐罐底上，并覆盖一层铸铁车屑，然后兑入铁水，这样可使放出镁蒸气的时间持续数分钟之久。

E. 其他方法：

其他镁基脱硫剂有：①浸镁钢屑团块(商品名为Desulf)，由钢屑压制团块并浸渍镁水而成。团块为圆片状，直径13—15厘米，厚2.5—5厘米，单重2.2—3.3公斤，含Mg25%，比重4.5公斤/分米³。装在直径36厘米、高71厘米的桶内备用，每桶装125公斤，含Mg31公斤。在美国伯利恒公司雀点厂试用结果是满意的。②镁—白云石团块，用60%镁粉和40%白云石粉的混合物压制而成，为棒状，长约10厘米，直径4厘米。加拿大阿尔戈马钢铁公司苏圣玛丽钢铁厂用这种团块进行脱硫。试验证明，要达到相同的脱硫效果，使用镁—白云石团块比使用镁焦要多耗用镁约0.063公斤/吨生铁。以上两种团块都适合用插罩法加入铁水中。③镁—白云石环片(商品名为Galag 2)，系由镁粉、树脂、石棉和煅烧白云石的粉状混合物的泥料浇注而成，可穿在耐火杆上插入到铁水中。由于它反应缓慢和效率低，使用效果不佳。

此外，也有将西德莱茵钢铁公司的机械搅拌法应用于镁脱硫的。

二、脱硫剂与脱硫效率

上述各种脱硫方法都是采用固体的脱硫剂。这些脱硫剂在不同程度上需要进行预处理(包括添加各种加入剂)，以增强脱硫效果或保证脱硫剂的安全使用或减少脱硫操作的烟尘污染。不同脱硫剂和不同脱硫方法的脱硫效果各不相同。

1. 脱硫剂的预处理

A. 石灰：

一般须经过焙烧^[42]，去除水分。在喷吹法中^[25]，所用石灰在球磨机中磨碎，并添加约5%的高炉水渣，以防止结块。其化学成分为CaO82.7—89.5(其中活性CaO69.8—83.7%)，MgO1.8—2.4，SiO₂3.6—4.2，R₂O₃2.1—2.9%，烧损1.4—9.1%。粒度组成：

94%为—0.63毫米，45%为—0.1毫米，6%为—0.05毫米。

为了改善脱硫效果，也可将石灰和固体碳氢化合物制成均质混合物^[43,44]，在混拌器中利用摩擦产生的热以及补加的热使细粒石灰包上一层碳氧化合物外壳。也可往混合物中添加萤石。

在用石灰作脱硫剂时，为了防止罐壁上粘附的石灰渣生成渣瘤，专利^[45]中提出了往铁水罐内添加占铁水重量0.1—0.8%的硼氧化物(例如往一罐铁水中添加500公斤硼酸钙)，用以溶解石灰渣。

B. 碳酸钠(苏打)：

单独使用时，一般不需特殊处理，只须保持干燥即可。为了提高脱硫效果和减少公害，新日铁采用苏打粉和氧化铁的混合物来脱硫。此外，专利中提出了制备以苏打为基的各种混合脱硫剂的方法。一种是用苏打(35—53%)、波特兰水泥(5—18%)、氢氧化钠(3—10%)和水玻璃(余量)制备成混合物^[46]。另一种是先往铁水罐内放置一、二装(聚乙烯袋)絮片状或粒状氢氧化钠，然后袋入由苏打(40—60%)、氢氧化钠(5—20%)、波特兰水泥(5—18%)、碳酸钙(5%)、水玻璃(3%)和结晶水(20—35%)组成混合物^[47]。

C. 碳化钙和氰化钙：

碳化钙的反应能力和脱硫速度比苏打和石灰都高，适合于快速处理大量铁水。喷吹碳化钙时，一般须加以磨细。为了进一步提高脱硫效率，新日铁混铁车顶吹脱硫法和西德ATH法都各自添加一种专利的辅助反应剂，后者能在铁水温度下分解而释放出气体成分。所产生的气体相当激烈地搅动铁水，从而使碳化钙粉均匀地分布在铁水中，达到很高的脱硫效果。一种商品名称为CaD7525的脱硫剂也是碳化钙和某种辅助反应剂的混合物^[48]，喷吹这种脱硫剂时产生的烟尘不多。专利中还提出将碳化钙、氢氧化钙及硬硼钙石(2CaO·3B₂O₃·5H₂O)制成混合物^[49]，用来处理铁水。这种混合脱硫剂所含的结晶水在铁水温度下分解出水蒸汽，产生强烈的搅拌作用，可加速脱硫过程。在制备和贮存这种混合物时，由于吸湿水和碳化钙相互作用而放出乙炔，后者有较高的爆炸危险。因此建议将混合物在50°—250℃下的惰气流下予以干燥，去除其中的吸湿水，以保证安全使用。另一种脱硫法^[50]则是在碳化钙细粉(—200微米)中添加一种成粒剂，利用N₂或其他干燥气体作载运气体，进行喷吹。

霍戈文公司喷吹氰化钙脱硫时混入碳酸钙、石墨和石灰的情况，与使用碳化钙时添加其他辅助脱硫剂相类似。这种混合脱硫剂为黑色细粉(60%<63微

米, $0.1\% > 1$ 毫米), 其近似化学成分为 $\text{CaCN}_2 45\%$ 、 $\text{CaCO}_3 22\%$ 、石墨 12% 、 $\text{CaO} 11\%$ 、 $\text{Ca(OH)}_2 3.5\%$, 其余 65% 由少量 SiO_2 、 Fe_2O_3 、 Al_2O_3 、 MgO 、 CaS 、 CaF_2 及痕量 CaC_2 组成。据认为其脱硫反应是由氰氨化钙中的钙产生的, 而 CaCO_3 在铁水温度下立即分解, 放出 CO_2 , 使熔池产生强烈的泡沸作用, 并使铁水罐发生轻微的垂直运动(几厘米的震动), 从而提高了脱硫效果。并且一般只有少量白烟。

D. 镁:

为了防止镁的迅速汽化, 可将其稀释(例如作成合金)或钝化(即采用充填剂, 例如制成镁焦、浸镁钢屑团块、镁—白云石团块等)。除了上面已经谈到的几种镁基脱硫剂外, 专利中还介绍了多种镁钝化方法^[51-53]: 一种是在浇注镁锭之前, 往锭模中添加传热性低的块状充填剂。一种是将镁充填到多孔的金属壳体内(类似镁焦), 而金属壳体是由任意放置的废铁块压制成的 17 毫米、直径 44 毫米的疏松圆片, 其气孔率为 $50-85\%$, 在镁水中浸泡 5 分钟后含镁 44% 。另一种是在镁锭连铸装置上安装往模内给入块状充填剂的流槽, 可铸得混有充填剂的镁锭。

2. 脱硫效率

生铁炉外处理时的脱硫效率随铁水性质、操作工艺、脱硫剂类别而不同, 因而在具体情况下可采用不同的经验方程式加以表示。比较简便的办法是按下式确定脱硫率:

$$\text{脱硫率} = \frac{\text{铁水原始含硫量} - \text{最终含硫量}}{\text{铁水原始含硫量}}$$

例如铁水原始含硫量为 0.040% , 脱硫处理后含硫量降至 0.016% , 则其脱硫率为 60% 。对一定的脱硫工艺而言, 脱硫率随脱硫剂用量的增大而增大。KR法、混铁车顶吹法及撒放苏打粉法所可达到的脱硫率如图11所示。

$$\text{镁利用率} = \frac{\text{由于溶解在铁水中的硫同镁反应而消耗的镁}}{\text{添加到铁水中的镁}}$$

在美国和加拿大使用镁基脱硫剂处理铁水的各厂中, 镁利用率大多为 $50-70\%$, 有的达到 84% 以上, 这些都应当认为是满意的。

评价镁利用率, 也可使用系数 $K_{\text{MgS}}(\%)$ 。该系数表示在镁的单位耗量 Q_{Mg} 下, 为去除硫分 ΔS 所消耗的镁的份数:

$$K_{\text{MgS}} = 76 \cdot \Delta S / Q_{\text{Mg}}$$

比较方便的办法是利用系数 β ——镁耗量与脱硫量之比(公斤/公斤)——来评价脱硫效率。按现时各厂用镁脱硫所达到的指标来说, 远未达到最大的镁利用率,

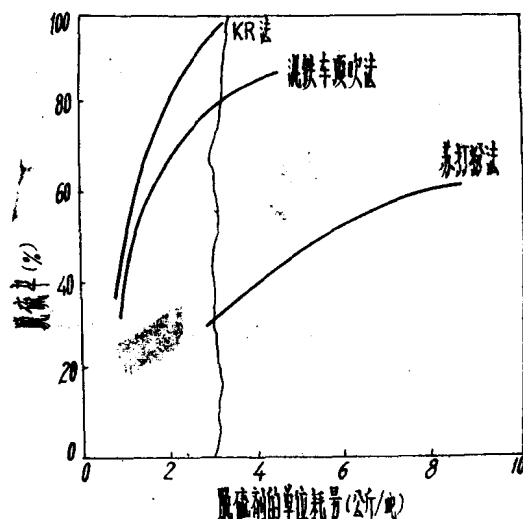


图11 不同脱硫方法达到的脱硫率

KR法的脱硫率在脱硫剂用量为 2 公斤/吨时可达 80% , 继续增大脱硫剂用量, 则脱硫率可达到 $97-98\%$ 。GMR法的脱硫率在脱硫剂用量为 5 公斤/吨时可达 80% 。新日铁混铁车顶吹脱硫法, 在脱硫剂用量为 2 公斤/吨时, 脱硫率为 67% 。ATH法的脱硫率平均为 60% (脱硫剂用量为 $4-6$ 公斤/吨)。霍戈文公司喷吹氰氨化钙法的脱硫率平均为 65% (脱硫剂用量为 13.5 公斤/吨)。亚速钢厂喷吹石灰脱硫法的脱硫率为 50% (石灰用量 9.3 公斤/吨; 用量增加一倍时脱硫率可达 76%)。用镁焦脱硫时, 在镁焦用量约为 1 公斤/吨的情况下, 脱硫率可达 60% 左右。用纯镁处理铁水时, 在镁耗量为 0.6 公斤/吨时, 脱硫率可达 90% 以上。

由于镁比较贵, 要求尽量达到较高的镁利用率, 其计算公式如下:

还有很大的潜力。因此, 有必要采取各种措施来降低镁的损失。这些措施包括: 加大插罩及喷枪插入深度, 用非氧化性载运气体代替空气, 限制供镁强度, 降低铁水温度和计算罐内的熔渣的影响^[54]。

和苏打、石灰等脱硫剂相比, 镁作为脱硫剂具有下列的优点:

- (1) 脱硫反应迅速, 实质上是瞬时的;
- (2) 脱硫能力强, 可使硫含量降到较低的水平;
- (3) 在铁水温度降低时, 反应效率不是减小, 而是增大;

(4) 产生的渣量较少,从而缩短了除渣时间,并且减少了渣中夹带的铁的损失;

(5) 烟气污染问题最小。

镁的缺点是在安全而经济地使用方面还有一些技术问题,并且价格比较昂贵。

从使用效果来看,在除镁以外的各种脱硫剂中,以碳化钙为最好。因此,一些较为有效的脱硫方法——如KR法,GMR法,新日铁混铁车顶吹法,ATH法——都是采用碳化钙。现将碳化钙与苏打粉的特性列示于表1中,以资比较。

表1 脱硫剂特性的比较

	碳化钙	苏打粉
熔点·····	2300℃	852℃
发烟情况·····	发烟少	发烟多
铁水成分变化·····	几乎无影响	使硅含量降低
铁水温度·····	温降小	温降大
脱硫能力·····	较高	较低
成本·····	约为苏打粉两倍	约为碳化钙之半
对耐火材料的影响	小	大

在某些方面,碳化钙甚至比镁焦优越:除了价格较低外,碳化钙脱硫操作较为简单,每次处理所用的脱硫剂数量可随时调整(用钟罩插入镁焦的数量较难调整),处理时间也比较短(特别是用镁焦脱硫时需要用插罩插入两三次的话)。

三、设备与材料

脱硫装置一般不是很复杂的。不论用何种方法,脱硫设备主要由铁水容器(包括搅拌和除尘设备)和脱硫剂给入装置(包括喷枪及其附属设备)组成。就铁水容器而言,有专用的铁水处理罐、一般运输用铁水罐、大型鱼雷式铁水罐(混铁车)和混铁炉。为了延长脱硫设备的寿命,降低操作费用,这些容器的耐火材料要选择适当。至于制作搅拌器、喷枪和插罩的材料,更须妥为选用,大力研究。

1. 铁水容器内衬材料:

目前采用的有硅石质、叶蜡石质、熟耐火粘土质、高铝质、锆质、氧化镁质等耐火材料。从这些材料的耐崩裂性、耐腐蚀性和成本综合考虑,大多数工厂采用高硅质叶蜡石砖。但是随着脱硫方法的发展,用苏打粉作脱硫剂时可考虑采用氧化镁质、镁铬质及白云石质耐火材料;在采用碳化钙作脱硫剂时,最好采用机

械强度高的耐火材料。对于后一类耐火材料一直在大力研制。例如,莱茵钢铁公司采用机械搅拌法处理铁水时,铁水罐的耐火内衬采用含 Al_2O_3 80%以上的高铝砖,使用寿命可达40—80次。KR法用粘土砖,平均寿命为100次。铁水罐的密封罩盖一般使用不定形浇注耐火材料,也有用粘土砖的。西德莱茵钢铁公司RS法脱硫装置的罩盖使用含 Al_2O_3 40%的浇注耐火材料,其使用寿命为半年。GMR本体耐火材料的寿命为70—100次处理。

2. 搅拌器材料:

机械搅拌所用的搅拌器,在脱硫剂的化学腐蚀作用和高温铁水的机械磨蚀作用下很易损坏。现在使用的耐火材料是以高铝水泥作为粘合剂的浇注耐火材料,后者可为叶蜡石质,熟耐火粘土质,高铝质等。RS法用含 Al_2O_3 40%的浇注耐火材料作搅拌棒,寿命为50—60次。KR法采用日本播磨耐火材料公司特制的浇注耐火材料(H127号或N207—1号),在用碳化钙作脱硫剂时,寿命可达60—120次;而用苏打粉作脱硫剂,寿命只有18—22次,这是因为苏打的化学腐蚀性强所致。在出铁沟内连续搅拌脱硫时,搅拌叶片的寿命特别短,因为每次出铁时处理的时间长得多(比分批脱硫法长3—6倍),铁水温度高,并且要使用与铁水流反向的搅拌力,所以磨损得特别厉害。这是今后的主要研究课题之一。目前最好的办法是用捣锤把高铝(含 Al_2O_3 60%)混合材料捣实制成连续法的搅拌叶片,其寿命按出铁次数计为6—10次。文献^[55]中提出了一种带导向板的搅拌器,可达到较长的寿命。

3. 喷枪和多孔塞砖的材料:

吹气喷枪用石墨质材料制成;而喷吹脱硫剂用的喷枪则是用钢管制造并包覆以耐火材料,所包覆的耐火材料的材质大体上与搅拌棒的相同。耐火材料的使用寿命也取决于脱硫剂的种类,与搅拌棒的情况大致相同,即用钠系脱硫剂(以苏打为代表)时耐火材料的寿命约为用钙系脱硫剂(以碳化钙为代表)时的三分之一。苏联亚速钢厂喷吹石灰用的喷枪,据称寿命很长,但所用材质不详。荷兰霍戈文公司喷吹氟化钙,在使用倾斜喷枪时,采用内径25毫米、长6米的软钢管,涂以5毫米厚的高铝耐火泥保护层,每支喷枪只使用一次。在采用垂直喷枪时,使用内径50毫米、长4米的软钢管,涂以50毫米厚的高铝耐火泥保护层,寿命平均为4次喷吹。西德奥古斯特·蒂森公司也采用内径25毫米的普通钢管作喷枪,其插入熔池中的部分(约3米长)涂有较薄的陶瓷保护层。喷枪寿命平均为两次,

在喷吹过程中损坏时，可随时将喷枪抽出，将其水平放置后，更换其带保护层部分，更换时间只用1分钟。此外，专利^[56]中提出了一种改进的喷枪，其寿命可达12—16次。

底吹法采用的吹气用多孔塞砖的材质，目前大多是高铝质，但是其寿命只有几次。也有用氧化镁质的和镁铬质的。从耐崩裂性和铁水脱硫处理罐内衬耐火材料的角度来看，高铝质和锆石质的使用寿命较为稳定。

4. 插罩的材料：

加入各种镁基脱硫剂，一般要使用插罩设备。图12示出了在鱼雷式铁水罐内用镁焦脱硫时的插罩设备。后者包括：A. 压下扁钢(约9吨重)；B. 在压下

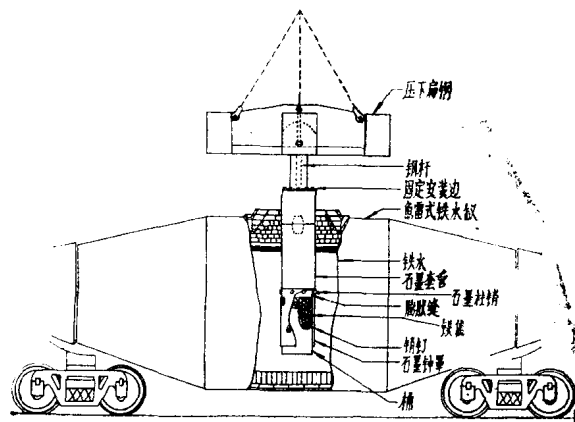


图12 Weaver公司发明的镁焦浸入设备

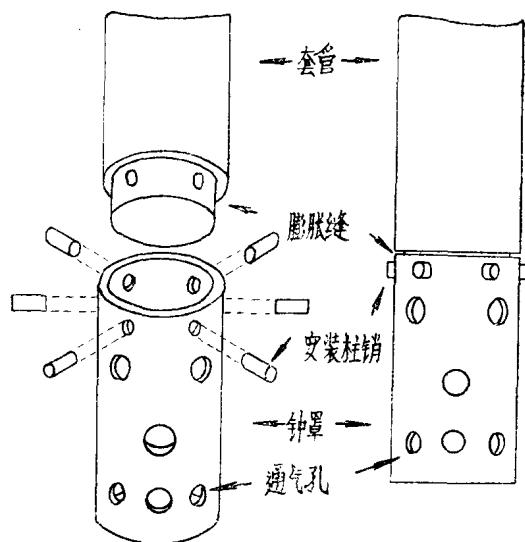


图13 石墨钟罩在石墨套管上的固定

扁钢下面固定的钢杆，后者用最大直径为610毫米的石墨套管加以保护；C. 用六个石墨柱销(图13)固定在石墨套管上的石墨钟罩(钟罩与钢捍的不同连接法见图14)。

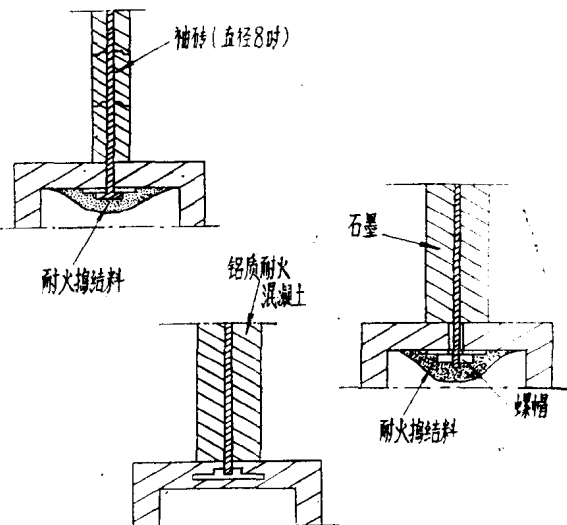


图14 加入镁基脱硫剂用的插罩的各种连接系统

石墨钟罩的寿命原为6—10次(平均7次)，增设膨胀缝后，达到14—31次。钟罩也有用石墨质粘土(可用8次)、碳化硅(可用9—14次)、铝质耐火材料(可用16—30次)制作的。

石墨套管的寿命为100—200次。

专利^[57-59]中也提出了一些特殊的镁供入装置。

四、费用与经济

脱硫费用主要由所需求的脱硫程度来决定，即由脱硫剂的单位用量和要处理的铁水量来决定。显然，采用较有效的脱硫工艺和脱硫剂进行大规模的处理，将降低单位脱硫费用。而由于脱硫剂费用在总脱硫费用构成中占很大的比重，所以脱硫剂本身的价格也有很大的影响。但脱硫操作本身取决于初始含硫量(即高炉操作)和炼钢厂的技术条件。因此在分析脱硫费用时，不能单纯根据脱硫过程，而应当将炼铁炼钢也考虑在内。在这种费用分析中，有些因素是难于决定的；另一方面，各地区的费用(如劳力、药剂、材料等费用)也有所不同，所以很难进行比较。现以西德奥古斯特·蒂森(ATH)公司的情况为例，对其脱硫费用加以分析。

图15示出了ATH公司汉博恩厂的脱硫费用分析。

该图是按脱硫剂用量为4.5公斤/吨铁水作出的。从图中可以看出，主要的是混合脱硫剂的费用——占月处理20万吨铁水总费用的80%左右，而包括喷枪和劳力在内的其他费用则较少。混合脱硫剂的价格，按碳化钙块料计算，在欧洲每吨约500西德马克。

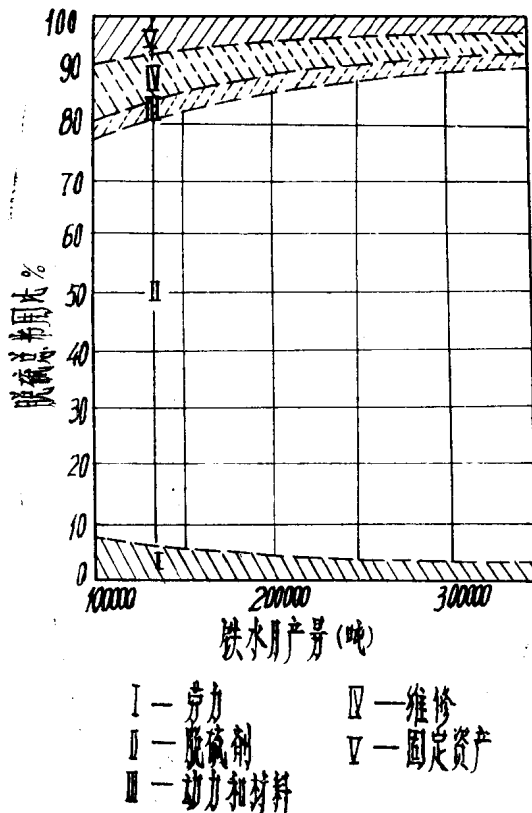


图15 ATH脱硫法费用的分析

从汉博恩厂的高炉操作来看，将熔渣碱度降低0.2左右会导致铁水含量增加大约0.025%，同时可使焦比降低20公斤，铁水产量增加5—7%。高炉冶炼工艺的这种改变，使得有可能大量喷吹重油。在采用铁水脱硫处理的情况下，若碱度不太低的话，可从使用含硫量高的油，而不致对铁水含硫量产生较大的影响。从该厂的炼钢操作来看，提供含硫量合适的铁水会使生产效率提高。此外，试验表明，在碱性氧气顶吹转炉中使用经过脱硫处理的铁水，可以少加石灰，多加废钢，其经济效益可绰绰有余地抵销铁水脱硫的费用。

汉顶恩厂第一套脱硫装置在1970年底开始工业应用，到1974年，该厂大部分生铁脱硫到含硫0.020%。在此期间，出炉铁水含硫量从0.030—0.040%升高到0.050%，而炼钢车间要求的生铁平均含硫量从0.030%降到0.018%。该厂对大量铁水进行脱硫处

理的经验表明，喷吹法是一种大规模脱硫的安全可靠而经济的方法。因此，该厂后来又决定修建第二套脱硫装置，其能力为每月处理约28.5万吨铁水。

苏联顿涅茨钢铁厂1974及1975年用镁使生铁脱硫的经济效果分别为1.94及2.2卢布/吨生铁，而脱硫费用则分别为0.52及0.60卢布/吨。

根据美国1974年估计数字，建设一套ATH法脱硫装置的费用约为130万美元；而建设一座镁焦脱硫站（包括除尘设备）的费用约为120万美元。1974年8月美国镁焦的价格为0.625—0.7225美元/磅，浸镁钢屑团块比镁焦贵5—20%，镁—白云石团块比镁焦便宜15—20%。

五、结论与展望

从上述可以得出下列结论：

1. 随着钢铁生产工艺和炼铁原料构成的演变，随着高炉的日益采用酸性操作，高炉铁水的炉外脱硫处理即将成为现代化钢铁厂一道不可缺少的工序。

2. 目前世界上已发展了许多种可在工业上应用的铁水脱硫法。较为有效的方法有PDS法，CLDS法，RS法，KR法，GMR法，混铁车预吹法（包括新日铁的、ATH公司的和霍戈文公司的），铁水罐顶吹法（亚速厂的和霍戈文公司的）和镁焦脱硫法等。其中每次处理量在200吨以上、最适合于大量铁水脱硫的方法是各种混铁车顶吹法。单从脱硫效率来看，KR法和喷吹粒状纯镁法的效果最好。仅就脱硫费用而言，似以喷吹石灰法最为便宜。

3. 在各种脱硫剂中，从脱硫能力和其他因素综合考虑，碳化钙比较合宜，虽然它比苏打贵，但有许多优点。象新日铁、ATH公司及霍戈文公司那样往脱硫剂中添加某种辅助反应剂是可取的。用镁脱硫的效果很好，但其价格高昂，而且操作比较困难，看来只有在一定地区和特定场合才加以应用。

从目前的研究动向看，未来的发展趋势可能有以下几点：

(1) 为适应钢铁生产设备（高炉与转炉）大型化的发展趋势，脱硫装置也将朝大型化的方向发展。现时混铁车顶吹脱硫法的设备容量——一次处理能力已达600吨，几年内可能会增加到800—1000吨。

(2) 从脱硫操作和耐火材料损耗等方面考虑，适合于处理大量铁水的喷吹法将获得较大的发展。机械搅拌法（KR法，RS法，）虽有搅拌器腐蚀较快的问题，但因为效率很高，所以仍将有相应的发展；GMR法也是这样。

(3)在镁的价格较为便宜的美国等国家,镁脱硫法仍将有所发展。其试验研究着重在两个方面。第一是改进加镁方式,以克服采用插罩法时每次添加量较为固定的缺点。除本文已经提到的喷吹粒状纯镁和插入镁锭蒸发器外,美国也在试验加入镁线和用插入式喷枪喷吹镁粉与石灰粉的混合物。看来喷吹镁粉可能是一个发展方向。第二是继续研制新型的经过稀释或钝化的镁基脱硫剂,例如琼斯·劳林钢铁公司试用涂有较厚耐火保护层的厚壁钢管作喷枪,来喷吹含Mg、Al各50%的镁铝合金粉,后者比纯镁较难燃烧。

(4)进一步研究适用于脱硫装置各部件的耐火材料,以延长其使用寿命。

参 考 文 献

1. 铁水预处理方法——(青山 芳正等),《铁と钢》,1975, 61, №5, 558—661.
2. 铁水的镁脱硫——《Light Metal Age》1973, 31, №5—6, 19—20.
3. 现代钢铁炉外脱硫法——《Metalurgija》, 1976, 15, №1, 11—18 (PЖМ 1976-12B49).
4. 铁水脱硫问题——(Cavallini M. 等),《Fonderia ital.》, 1975, 24, №10, 317—324 (PЖМ 1976—6B265).
5. 低硫LD钢的生产——(Beurotte M. 等),《Rev. Mét.》, 1974, 71, №4, 377—382.
6. 生产镜铁、炼钢生铁和优质生铁时脱硫的研究——(Erich E. 等),《Stahl u. Eisen》, 1972, 92, №7, 315—318.
7. 铁水连续脱硫及其耐火材料——(永井 敏),《播磨耐火技报》, 1974, №14, 1417—1425.
8. 铁的脱硫——《Rev. Mét.》, 1974, 71, №4, 361—368.
9. 1974年高炉发展概况——《冶金科技参考》, 1975, №11, 7—9.
10. 日本钢铁公司在铁水罐车内脱硫的方法——《Nippon Steel News》, 1976, №4, 3.
11. 铁水的脱硫——美国专利, №3915694, 公布: 75.10.23, (PЖМ 1976-8B304).
12. 通过在罐内强制搅拌使生铁脱硫——日本专利, 特公昭47-1072 (PЖМ 1976-10B324).
13. 铁及铁基合金连续精炼的方法和装置——日本专利, 特公昭 50-17326 (PЖМ 1976-11B320).
14. 新脱硫法——《铁と钢》, 1974, 60, №11, 440.
15. 气升式脱硫反应器——《33/Mag. Metals

Prod.》, 1977, №2.

16. 气升式混合反应器中的循环流动速度和铁水的脱硫——《Trans. Iron & Steel Inst. Jap.》, 1976, №9, 504—512.
17. 生铁炉外脱硫法——日本专利, 特公昭 50-33010 (PЖМ 1976-10B320).
18. 日本钢铁公司在混铁车中进行生铁脱硫——《Nippon Steel News》, 1975, №59, 3.
19. 铁水脱硫新法——《Technocrat》, 1975, 8, №11, 43.
20. 混铁车顶吹脱硫法——《冶金科技参考》, 1975, №10, 37.
21. 铁水喷吹脱硫法的操作特点——(Haastert H. P. 等),《Iron & Steel Engineer》, 1975, 52, №10, 71—77.
22. 生铁的脱硫和硫含量的变化: 改善钢的性能的措施——(Meichsner W. 等),《Rev. Mét.》, 1974, 71, №4, 369—375.
23. 用碳化钙使生铁脱硫——《Stahl u. Eisen》, 1975, 95, №5, 200.
24. 喷吹氟氮化钙的生铁脱硫法——(Schokkenbroek J.),《Rev. Mét.》, 1974, 71, №4, 355—359.
25. 亚速钢厂铁水的炉外处理——《Сталь》, 1977, №4, 292—297.
26. 用气动法往液体熔泄中供送试剂时化学过程进程的调节——(Hans K.),《VDI-Z》, 1974, 116, №14, 1185—1190.
27. 在高炉出铁口附近主沟内脱硫的装置及其应用方法——西德专利, №19452275, 公布: 74. 7.11 (PЖМ 1975-4B199).
28. 生铁脱硫用的方法和装置——西德专利, №2246615, 公布: 74.3.28 (PЖМ 1975-1B170).
29. 使用不同脱硫剂的连续式与分批式脱硫法的比较——(Langhammer H.-J.),《Radex Rundschau》, 1972, Mar., №1 (MA 1973-1-43-0012).
30. 用脱硫生铁制造低硫LD钢——(Civallero M. 等),《Rev. Mét.》, 1974, 71, №4, 383—393.
31. 北美用镁基脱硫剂进行生铁炉外脱硫的情况——《Circ. Inform. Techn. Cent. Docum. Sidér.》, 1976, 33, №3, 643—658.
32. 镁焦脱硫法——(Diamond T. C.),《Iron Age》, 1972, 211, №24, 75—77.
33. 转炉钢水的新脱硫法——《冶金科技参考》, 1975, №6, 8.