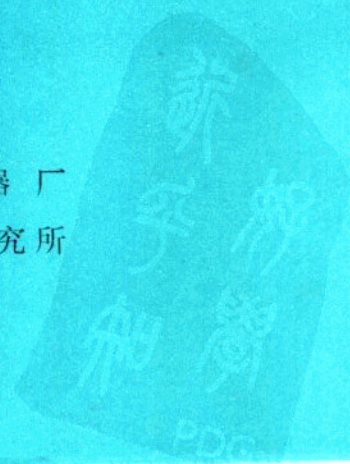


大型铸锻件文集

HEAVY CASTINGS AND FORGINGS COLLECTED WORKS

第 4 期

北京重型机器厂
北京重型机器研究所
一九八七年



目 录

- ① 中国和西欧赵紫阳 (1)
- ② 使用 CaC_2 系脱硫剂制造极低硫钢水和脱硫反应机构原義明 等 (4)
- ③ 粉末吹入条件对铁水脱 P、脱 S 的影响梅沢一誠 等 (13)
- ④ $\text{CaO}-\text{MgO}-\text{FeO}-\text{SiO}_2$ 炉渣和铁水间磷的分配曹定 等 (22)
- ⑤ 冶金炉渣硫容量同炉渣成分和温度的关系.....D.J.Sosinsky 等 (32)
- ⑥ 关于钢包脱硫的理论及工业实践综述.....P.Riboud 等 (44)
- ⑦ 铸钢件在砂型中冷却时间的计算.....В.В.КЛИМЕНКО 等 (54)
- ⑧ 防止铸钢件上形成钢包砂.....С.В.СВЯТОВ 等 (59)
- ⑨ 确定耐么蚀钢在砂型中的充填速度的诺模图.....В.В.ЧИСТЯКОВ 等 (62)
- ⑩ 铸钢件的发热冒口В.И.СПРАВНИК 等 (65)
- ⑪ 用电子束重熔钢锭所制造的锻件的质量.....В.Е.СОКОЛОВ 等 (70)
- ⑫ 轴类锻件生产工艺的改进.....Н.М.ЗОЛУТУХИН 等 (77)
- ⑬ 现代化开模锻中材料转运的计算机化.....Manfred Dango 等 (80)
- ⑭ 磷对 $2\frac{1}{4}\text{Cr}1\text{M}$ 钢显微组织及蠕变性能的影响R.A.Stevens 等 (82)
- ⑮ 304型及316型不锈钢晶界贫铬的研究.....S.M.Bruegger 等 (105)
- ⑯ 添加硅和镍对含碳量为0.4低合金钢硫化物间隔和断裂韧性的影响
.....W.M.Garrison 等 (111)
- ⑰ 温度对内部加 H_2 AISI 4340 钢中氢加速裂纹的影响T.Livne 等 (126)
- ⑱ 钢中裸露表面的电化学反应与腐蚀疲劳裂纹生长的关系
.....J.P.Thomas 等 (130)
- ⑲ 有关回火脆性的理论W.Kiwi 等 (134)
- ⑳ 显微组织对压力容器用钢解理断裂的影响.....P.Bowen 等 (139)

中国 和 西 欧

赵 紫 阳

1985年6月10日，中华人民共和国总理赵紫阳，在波恩对德意志联邦共和国工商大会发表演讲，支持中国和西欧之间进一步发展贸易往来。演讲的摘要如下。

经济的深刻变化

1979年以来，中国经济发生了巨大而深刻的变化。这个发展过程是渐进的，取得的成效却是显著的。连续六年，中国国内的生产总值以平均每年8.2%的速度向前发展。六年内，全民所有制单位的固定资产投资规模达五千亿元，其中有三分之一用于现有工厂的技术改造。基本建设的周期比过去大为缩短。这六年中，农业、轻工业、重工业的平均年增长率分别为9.4%、11.7%、6.6%，安排了城市新增劳动力五千一百万人就业。剔除物价变动的因素，农村居民的人均纯收入增加了一倍以上，城市居民的人均消费水平增加了60%。

随着人民购买力的提高，社会商品零售总额六年内翻了一番。城乡居民储蓄存款增加了四倍以上。城乡居民住宅增加了40多亿平方米。今年(1985)是我们第六个五年计划的最后一年，这一计划肯定将大大超额完成。

短期目标——消费品充分供应

现在已经可以作出这样的判断：从总体上说，十亿中国人民已开始过上温饱有余的生活，基本生活必需品的供应已有保证。

今后，主要是在发展生产的基础上，进一步提高人民的生活水平和生活质量，特别是要逐步解决住宅和耐用消费品的问题。

中国经济的这一发展，是同经济体制改革的进程交织在一起的。改革推动了经济的持续、稳定、协调发展，经济的发展又为进一步改革创造了更有利的条件。我们的改革，首先在农村中展开，现在重点已转到城市。赋予企业以充分的活力，是我们整个经济体制改革的出发点。我们鼓励企业在竞争中求得进步，并引导企业沿着有利于宏观经济的方向发展自己。

中国的社会主义经济，是在公有制基础上的有计划的商品经济。我们认为，把计划经济同商品经济对立起来是不足取的；同样，也不应当拒绝吸收当今世界各国所采取的反映现代生产规律的先进经营管理方法。

我们正在采取步骤，积极发展消费品市场和生产资料市场，逐步开辟技术市场、劳务市

场和金融市场。随着指定性计划范围的逐步缩小和指导性计划范围的逐步扩大，国家机关对企业的管理也将由直接控制为主过渡到间接控制为主。价格、利率、税率、汇率将成为调节宏观经济的重要杠杆。

这是我们正在进行的经济体制改革的若干重要内容。我们的目标是明确的，态度是坚定的，实施的步骤是审慎的，走一步，看一步，稳扎稳打，务求必胜。予期再有五年或者更多一点的时间，中国的社会主义经济体制就将基本上由旧的模式转变为新的模式，成为促进经济振兴的巨大动力。

长期经济目标

中国经济的振兴，需要几代人的努力。我们准备分两步走。第一步，到本世纪末，使人民生活达到小康水平，也就是说，使国民生产总值达到一万亿美元，每人平均八百美元。根据以往六年的经验，这一步是完全有可能做到的。

第二步，在这个基础上继续前进，争取再用五十年的时间，到二十一世纪中叶，接近世界发达国家水平。这里的关键，是要加强智力开发，迎接世界新的技术革命的挑战，尽力缩小我国目前在科学技术上同发达国家的差距。这是最大的后劲，需要及早准备。我们正在为此进行筹划。

对外开放

在谈到中国的建设和改革的时候，请允许我扼要地介绍一下我们的对外开放政策。这是我们的一项基本国策，也是改革的重要内容之一。扩大同国外的经济技术交流，是中国经济发展的客观要求。

闭关自守是和现代化建设不相容的。我们正在积极扩大对外贸易，并在引进资金、技术、设备、人才等方面实行优惠政策，努力创造良好的投资环境，确保国外合作者得到合理的利益。我们已经制定了并将继续制定必要的法规。

我们逐步扩大了某些地方和某些大型企业进行对外经济技术合作的权力。1980年，在广东和福建省开放了四个经济特区。去年开放了包括上海、天津、大连、青岛、广州在内的十四个沿海城市 and 海南岛。最近又决定开放长江三角洲、珠江三角洲和闽南三角地带。现在实行对外开放的地区共拥有一亿人口。1984年，我国进出口贸易总额近五百亿美元。

贸易总额的数目虽然还不小，但发展很快，六年来的平均增长率达22.5%。中外合资企业总数已有九百多个。我国同147个国家和地区建立了经济技术合作关系。中国已经向世界开放的大门正在越开越多，越开越大。

和平和发展

中国人民热爱和平，中国建设需要和平。在世界近代史上，中国曾多次沦为侵害的对象，从来没有侵略过别的国家。

对中国来说，和平和建设是不可分割的。国际和平环境越持久，对中国建设越有利。中

国是以和平共处五项原则，而不以社会制度和意识形态的异同作为指导对外关系的准则。同样，中国的对外开放政策是面向全世界的，对任何国家都不加歧视。

中国和西欧

西欧是经济发达国家密集的地区，具有雄厚的经济实力。中国是最大的发展中国家，拥有丰富的资源和广阔的市场。

中国经济和西欧经济各有优势，把双方的优势结合起来，可以互相取长补短，促进共同发展。

在今后相当长的时期内，中国经济建设将继续以能源、交通、通讯、电子、原材料为重点，并将有步骤地对四十多万个现有企业进行技术改造。中国和西欧国家进行经济技术合作的领域是很广泛的。在扩大进出口贸易、引进国外技术和设备、使用国外资金、取得咨询服务、培训技术人员和管理人员等方面，我们都愿意同西欧长期进行合作。

我们愿意逐步增加西欧各国在我国对外贸易中的比重，并使我们之间的合作能够稳定地发展下去。我们寄希望于西欧国家的是，在产品价格上具有竞争力，在技术转让上更加开放，在支付手段上更加优惠。需要指出，长期以来，中国在同西欧贸易中处于逆差，六年来已达四十亿美元，其中去年的逆差即达十亿美元，这就不能不影响到我们更多地进口西欧商品的支付能力。

因此，我们希望西欧各国在进口中国商品方面能提供便利。我相信，只要双方共同努力，不断增进了解，相互适应，我们之间的合作前景必将是十分光明的。

中——德关系

德意志联邦共和国是中国的友好国家和重要的贸易伙伴。我们之间正在进行着卓有成效的经济技术合作。

张正星 译自

《Metallurgical Plant and Technology》1/1986.

使用 CaCO_3 系脱硫剂制造极低硫 生铁和脱硫反应机构

原義明等

摘要

用将 CaCO_3 造渣剂吹入混铁炉式铁水罐车的方法,对钢水脱硫进行研究。

现已发现 CaCO_3 的脱硫效率较之 CaO 为高,这被认为是由于吹入 CaCO_3 粒子的热分解,导致反应界面的增加所致。在这个过程中视为脱硫反应决定性步骤的是当硫含量少于0.013%时液态物质的转换,以及当硫含量大于0.013%时固体颗粒的转换。

这同时也揭示出 CaCO_3 热分解的吸热量被 CaCO_3 分解时的产物 CO_2 气脱硅反应的发热量所补偿,因此比起 CaO 造渣剂不会产生液态金属大的温度下降。

1 前言

近年来,极低硫、极低磷等纯净钢的需求量越来越大,因此积极采取了引进钢水予处理技术和二次精炼设备的充实,炼钢工艺也有了很大的改革。

钢中硫含有量 $[\text{S}]$ 在10ppm以下的极低硫钢,一般是将 CaO 系造渣剂或硅化钙吹入钢包内的钢水中来进行熔炼的。但这种钢水脱硫法由于吹入造渣剂的显热和强烈的气搅拌,有使温度下降量增加的缺点。再者做为极低硫钢,对氢的含有量要求很低,所以必须补偿为了脱氢,采用的RH或DH脱气处理时所造成的温度下降量。因此需要提高转炉的出钢温度,其结果会造成转炉耐火材料原单位的增加和脱磷能力的下降。

本研究的第1个目的,是确立在铁水阶段把 $[\text{S}]$ 尽可能降低到10ppm的高效率脱硫法。钢水脱硫时负荷的减轻,可以减少温度下降量。

本研究的第2个目的,是从 CaO 系造渣剂,开发更廉价的脱硫剂。

要实现上述的目的,做为脱硫剂来讲,要把价格便宜的 CaCO_3 做为主体原料,而且做为脱硫法来讲,要根据以下的理由,选择效率良好的气喷射法。即将 CaCO_3 吹入铁水后,热分解为 CaO 和 CO_2 。因此,吹入含有 CaCO_3 的造渣剂时,在 CO_2 气和铁水中Si的反应中所产生的 CO 气,可强化铁水的搅拌,促进脱硫反应。以上是我们所期待的。另外,假如在热分解中所产生的 CaO 成微细状,与铁水的反应界面就会变大,有利于脱硫反应。

2 实验方法

脱硫实验是用 $0.5\sim 0.7\text{Nm}^3/\text{min}$ 的气体,将 $90\sim 150\text{kg}/\text{min}$ 的脱硫剂吹入260~340t的混铁炉式铁水罐车内进行的。

表1 CaCO_3 和 CaO 造渣剂的组成(%)

造 渣 剂	CaCO_3	CaO	C	CaF_2
CaO 原单位	35	57	5	3
CaCO_3 原单位	70	22	5	3

表2 脱硫的操作条件

熔练量	260~340t
吹入速度	90~150kg/min
吹入气体速度	$\text{N}20.5 \sim 0.7 \text{Nm}^3/\text{min}$
喷管插入深度	1.6~2.0m
熔剂尺寸	—200(目)

首先,做为预备试验,采用含有 CaCO_3 92%的造渣剂的结果,与吹入 CaO 系造渣剂的场合相比较,得到了高脱硫效率。可是,由于该造渣剂的喷溅和发生的火焰大,不得不降低吹入速度,因此产生了处理时间变长的问题。

在此使用了将 CaCO_3 含量降低到70%的 CaCO_3 系造渣剂。为了比较还使用了 CaO 系造渣剂。表1表示造渣剂的组成,表2表示操作条件。

吹入脱硫造渣剂后,间隔30秒提取金属试料,调查[S]和[Si]的经时变化。脱硫处理前和结束后,要进行炉渣取样和测温。炉渣提供EPMA分析。还要提取排出气样,提供给分析。

3 结果

3.1 喷吹中铁水成份的动态

图1图2分别表示使用 CaO 系及 CaCO_3 系造渣剂时,铁水成份的动态。任何场合,[S]都是在造渣剂吹入量2kg/t以下和少的区域内缓慢的减少,然后从2kg/t前后直线的减少。而且在[S]<0.010%的范围内,再次缓慢的减少。如果在吹入造渣剂量7kg/t时,比较两种造渣剂, CaO 系造渣剂中,减少到[S]=0.009%, CaCO_3 系造渣剂中,减少到[S]=0.003%,在此可以看出 CaCO_3 系造渣剂的反应效率高。而且, CaCO_3 系造渣剂,用8.3kg/t的造渣剂吹入量,可得到[S]=0.001%。

图3表示整理后的造渣剂中Ca原单位与脱硫率的关系。但是,脱硫率及Ca原单位,分别用(1)(2)式定义。

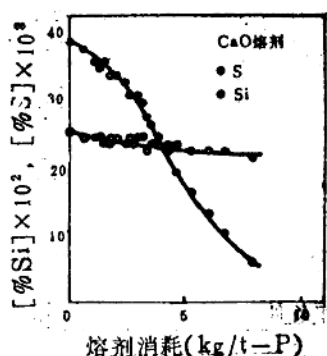


图1 对CaO造渣剂钢水S和Si含量的变化

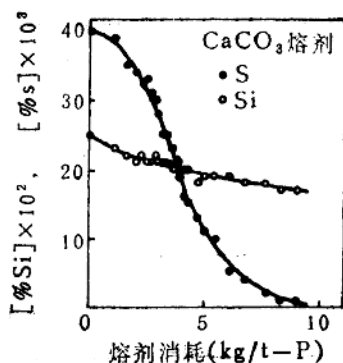


图2 对CaCO₃造渣剂钢水S和Si含量的变化

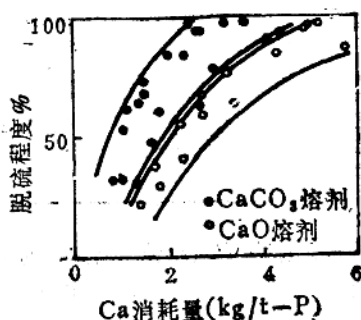


图3 Ca消耗和脱硫程度之间的关系

$$\text{脱硫率}(\%) = \frac{[\%S]_0 - [\%S]_f}{[\%S]_0} \times 100 \dots\dots\dots(1)$$

$$\text{Ca原单位}(\text{kg/t}) = \left\{ \frac{40}{100} \cdot \frac{(\% \text{CaCO}_3)}{100} + \frac{40}{56} \cdot \frac{(\% \text{CaO})}{100} \right\} \cdot W_{\text{flux}} \dots\dots\dots(2)$$

$[\%S]_0$: 处理前铁水中S浓度(Wt%)

$[\%S]_f$: 处理后铁水中S浓度(Wt%)

$(\% \text{CaCO}_3)$: 造渣剂中CaCO₃含有率(%)

$(\% \text{CaO})$: 造渣剂中CaO含有率(%)

W_{flux} : 造渣剂原单位(kg/t)

为确保脱硫率90%所需要的Ca原单位, 用CaO系造渣剂, 是4.5kg/t(造渣剂原单位82kg/t), 在CaCO₃系造渣剂中, 是3.0kg/t(造渣剂原单位7.0kg/t), 如果以Ca原单位比较, 对于脱硫的CaCO₃系造渣剂的优越性会更明显。

CaO系造渣剂以及CaCO₃系造渣剂: 都是在脱硫处理时发生脱硅。但是如图4所示, 吹入造渣剂10kg/t时的脱硅量, 用CaCO₃系造渣剂是0.08%, 用CaO系造渣剂是0.05%, 和想像的一样, CaCO₃系造渣剂处理时的脱硅量大。

3.2 铁水温度下降量

由于 CaCO_3 的分解吸热,认为 CaCO_3 系造渣剂,在处理中的铁水温度下降量,比以前的 CaO 系造渣剂大。可是,温度下降量如图5所示,用 CaCO_3 系造渣剂和 CaO 系造渣剂处理几乎没有差别。

关于理由在4.1中讨论。

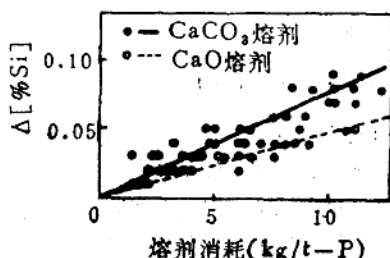


图4 造渣剂消耗和脱硅量之间的关系

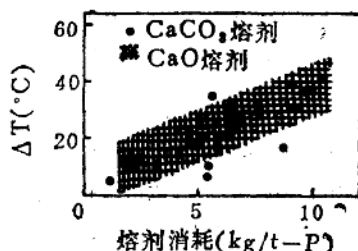
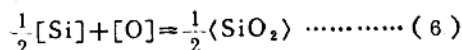
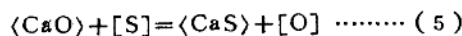
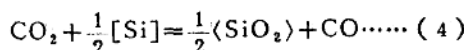
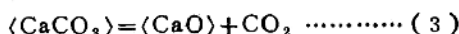


图5 处理期间温度的降低

4 考 察

4.1 铁水温度下降量

(3)~(6)式表示了用 CaCO_3 系造渣剂进行铁水脱硫时的脱硫、脱硅反应。



在(7)式定义的 CaO 的脱硫效率 η_{CaO} ,如图6所示,在 $[\text{S}] = 0.015\%$ 时,用 CaCO_3 系造渣剂为20%,用 CaO 系造渣剂为12%。

$$\eta_{\text{CaO}}(\%) = 1000 \cdot \frac{56}{32} \cdot \frac{\Delta[\% \text{S}]}{\Delta \text{WCaO}} \quad \dots\dots (7)$$

$A[\% \text{S}]$: S的浓度下降量(Wt%)

ΔWCaO : $\Delta[\% \text{S}]$ 降低时吹入的 CaO 原单位(kg/t)

即使用两种造渣剂的处理时,在配合的 CaO 以及 CaCO_3 的分解而生成的 CaO 中按(5)式的反应,脱硫率分别为20%、12%并生成氧。利用这样产生的 O 和(3)式而生成的所有 CO_2 ,依据(4)(6)式,假定和 Si 反应的话,吹入造渣剂原单位10kg/t时的脱硅量,用 CaCO_3 系造渣剂,计算为0.12%,用 CaO 系造

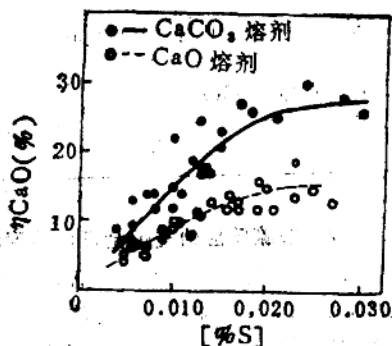
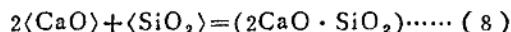


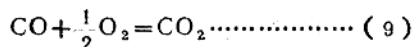
图6 S含量对脱硫效率的影响

渣剂计算为0.07%。实测的脱硅量如图4所示,每10kg/t造渣剂,用CaCO₃系造渣剂是0.08%,CaO系造渣剂是0.05%,所以对理论脱硅量的实测脱硅量之比,可推定为60~70%。可以认为残留的30~40%的CO₂和O₂,与C反应产生CO气体。

从处理后炉渣的EPMA的结果来看,炉渣母相的组成CaO/SiO₂近于2。因此,在(4)(6)式中产生的SiO₂,按照(8)式,进行渣化。



而且由于气相是大气,所以在液面上发生(9)式的反应。



根据上述的脱硅反应和排气分析,推定(3)~(9)式的反应效率,表3表示计算热平衡的结果。从表3看在CaCO₃系造渣剂和CaO系造渣剂处理中,每1kg/t造渣剂有28kcal发热量的差。如果把把这个差换算成每10kg/t造渣剂的温度差,就是1.3°C,是在实验误差范围内。关于温度下降量,用CaCO₃系造渣剂和CaO系造渣剂没有差别,与实验结果是一致的。

表3对1kg/t造渣剂的热平衡

反 应	反 应 热 (kcal/mol)	CaCO 造渣剂		CaO 造渣剂	
		克分子	热 值 (kcal)	克分子	热 值 (kcal)
造渣剂的显热	20°C→1350°C		-300		-300
$\langle\text{CaCO}_3\rangle = \langle\text{CaO}\rangle + \text{CO}_2$	-42.8	7.0	-300	3.5	-150
$\text{CO}_2 + 1/2\langle\text{Si}\rangle = 1/2\langle\text{SiO}_2\rangle + \text{CO}$	46.0	4.6	212	2.3	106
$\text{CO}_2 + \langle\text{C}\rangle = 2\text{CO}$	-35.9	1.8	-65	1.2	-43
$\langle\text{CaO}\rangle + \langle\text{S}\rangle = \langle\text{CaS}\rangle + \langle\text{O}\rangle$	-73.9	2.1	-155	1.6	-118
$\langle\text{Si}\rangle + 2\langle\text{O}\rangle = \langle\text{SiO}_2\rangle$	185.0	0.7	130	0.5	93
$\langle\text{C}\rangle + \langle\text{O}\rangle = \text{CO}$	31.8	0.7	22	0.5	16
$2\langle\text{CaO}\rangle + \langle\text{SiO}_2\rangle = (2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2)$	19.4	3.0	58	1.7	33
$\text{CO} + 1/2\text{O}_2 = \text{CO}_2$	67.7	0.45	30.5	0.36	24.4
合 计			-367		-339

4.2 脱碳反应的支配全反应速度的主要因素

粉末随气体吹入铁水的场合,粉末和气体的气液混相领域(Plume zone)随着铁水上升到液面。大部分粉末被液面上的炉渣吸收,气体放到容器外。液流和粉末的一部分向外周,在器壁附近向下方转动,回到主体。

杂质元素x从主体钢水到炉渣的移动,有以下基本过程,

1. x从主体钢水向气液混相领域(Plume zone)的移动。
2. x从气液混相领域(Plume zone)中的钢水向钢水粒子界面的移动。
3. x从界面向粒子内部的移动。

脱硫反应, 假定液体界膜扩散为主要的因素, 即上述过程2是主要因素的话, 可构成(10)式。

$$-\frac{d[\%S]}{dt} = \frac{AK}{V} ([\%S] - [\%S]_e) \dots\dots (10)$$

A: 反应界面面积

K: 液体物质移动系数

V: 铁水体积

$[\%S]_e$: 平衡[S]浓度

当 $[\%S]_e = 0$, 将(10)式积分的话, 可得到(11)式。

$$[\%S] = [\%S]_e \exp(-\alpha W) \dots\dots (11)$$

$[\%S]_e$: 处理前[S]浓度

W: 吹入的CaO原单位(kg/t)

α : 速度常数(kh/t) $^{-1}$

在此, 如果将CaO的吹入速度做为 v' (kg/t·min), 可用 $\alpha = AK/Vv'$ 式提供 α 。

另一方面, 由于脱硫造渣剂粒内S的扩散, 脱硫反应的速度加快了。即假定上述过程3是支配反应速度的主要因素, 那么考虑图7表示的未反应原子核模型, 就成立(12)式。

$$\frac{dn_s}{dt} = -A \frac{D_s}{\delta} L_s C_s \dots\dots (12)$$

n_s : 脱硫量(g)

D_s : 固体粒内的S扩散系数(cm^2/min)

δ : 反应层厚度(cm)

L_s : S平衡分配比(—)

C_s : 液体[S]浓度(g/cm^3)

在此假定将反应层(CaS)中的S浓度 C_s^* 做为基准的反应层铁水表面过剩S浓度 C_s^0 和 C_s 的比为S平衡分配比, 并称为 L_s 。设定吹入的脱硫造渣剂是球形的话, (12)式就变成(13)式。

$$\frac{dn_s}{dt} = -4\pi r^2 D_s L_s \frac{dc_s}{dr} \dots\dots (13)$$

r: 从粒子的中心到反应界面的距离(cm)另外, r的时间变化在(14)式中提供。

$$\frac{dr}{dt} = -\frac{dn_s}{dt} \cdot \frac{1}{4\pi r^2 C_s^*} \dots\dots (14)$$

C_s^* : 反应层中的S浓度(g/cm^3)

从(13)(14)式中除去 dn_s/dt , 在 $t=0 \sim t(r=a \sim r)$ 的范围, 积分, 使用 $(a-r) \ll a$ (粒径)近似, 在CaO通过铁水内的时间t(min)时, 1个粒子带走的S量 $\Delta S(g)$ 以(15)式表示。

$$\Delta S = 4\pi a^2 (2L_s C_s C_s^* D_s \tau)^{1/2} \dots\dots (15)$$

使用喷射法的场合, 脱硫速度以(16)式表示。

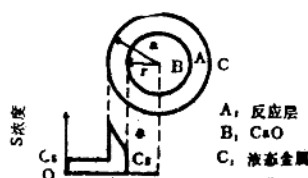


图7 未反应的中心部分

$$-\frac{dc_s}{dt} = \frac{n\Delta S}{W_{HM}/\rho_{Fe}} = \frac{3v\Delta S\rho_{Fe}}{4\pi a^3\rho_{CaO}/W_{HM}} \dots\dots (16)$$

n : 平均单位时间的脱硫造渣剂吹入个数(min^{-1})

W_{HM} : 铁水量(g)

ρ_{Fe} : 铁水密度(g/cm^3)

ρ_{CaO} : CaO 密度(g/cm^3)

v : CaO 吹入速度

在此 $n=3v/\pi a^3\rho_{CaO}$ 。依据(15)(16)式, 把 $C_s(\text{g}/\text{cm}^3)$ 变成 $[\%S]$ 的话, 可得到(17)(18)式。

$$\frac{d[\%S]}{dt} = -\beta'[\%S]^{1/2} \dots\dots (17)$$

$$\beta' = \frac{30v}{a\rho_{CaO}W_{HM}} (2L_s C_s^* D_s \rho_{Fe})^{1/2} \dots\dots (18)$$

把 t 分后的 CaO 原单位做为 $W(\text{kg}/t)$, 可得到(19)(20)式。

$$[\%S]^{1/2} = [\%S]_0^{1/2} - \beta W \dots\dots (19)$$

$$\beta = \frac{3}{100a\rho_{CaO}} (2\rho_{Fe} D_s L_s \tau)^{1/2} (\%^{1/2}(\text{kg}/t)^{-1}) \dots\dots (20)$$

吹入脱硫造渣剂后, 每隔30s间隔提取金属试样的分析结果, 用于(11)(19)式, 求出各 $[S]$ 浓度中的 α 、 β 值, 以图8图9分别表示。

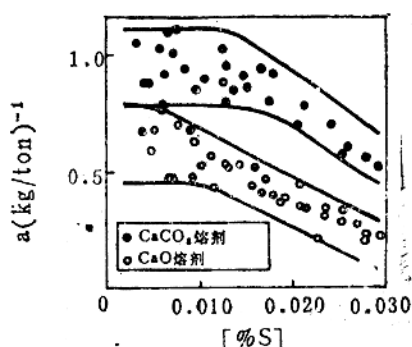


图8 S含量和速度常数 α 之间的关系

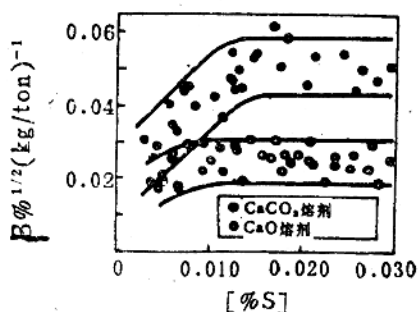


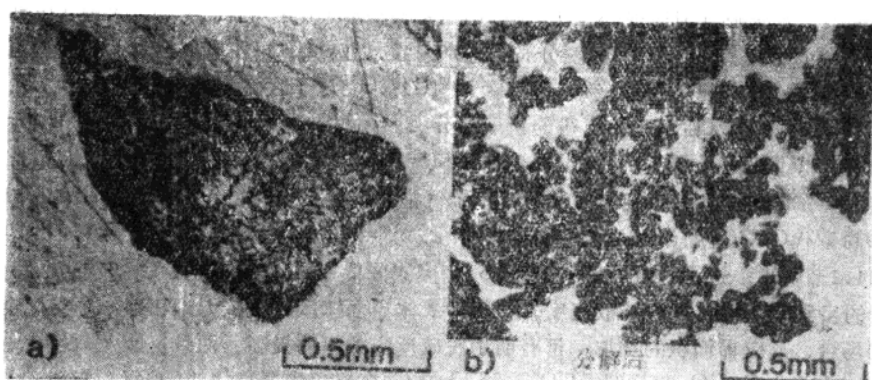
图9 S含量和速度常数 β 之间的关系

CaCO_3 系造渣剂的 α 、 β 值, 比 CaO 系造渣剂大。使用 CaCO_3 系造渣剂 的场合, 在 $[S] < 0.013\%$ 的范围, α 值大致一样, 在 $[S] > 0.013\%$ 的范围, β 值大致一样。因此可以推定使用 CaCO_3 系造渣剂进行脱硫处理, $[S]$ 浓度降低的时候, 把 $[S] = 0.013\%$ 做为境界, 脱硫反应的支配全反应速度的主要因素, 从固体粒内扩散速度, 向液体界面扩散速度变化。

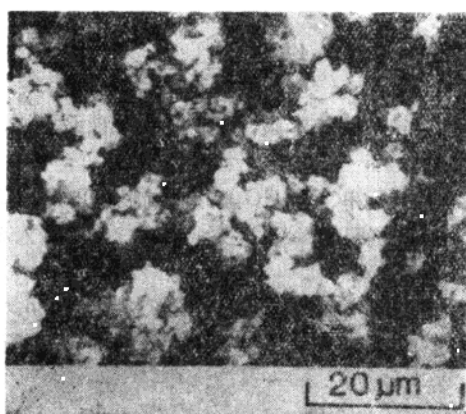
4.3 CaCO_3 对于脱硫反应的效果

为了调查 CaCO_3 吹入 $1350 \sim 1400^\circ\text{C}$ 铁水中所发生的 CaCO_3 粒变化, 把直径约 1mm 的 CaCO_3 的粒放入加热到 1400°C 的坩锅中, 观察其粒子的形状变化。如照片1所示, 温度迅速上升到 1400°C 后, CaCO_3 晶粒被分裂成更微细的晶粒。因此, 如果将 CaCO_3 粒吹入铁水中, 同样可以认为产生分裂。

事实上, 吹入的 CaCO_3 系造渣剂, 不象照片1a所示那样的粗粒, 而照片2所示, 是微粒



照片1 CaCO_3 粒子吹入保温在 1400°C 坩锅中形状的变化



照片2 CaCO_3 造渣剂的电子扫描显微照片

相互凝集的状态。可以推定， CaCO_3 的热分解，也具有使凝集粒子分散的效果。

很多研究人员都谈到随载气被吹入的细粒子，被包围在喷枪出口形成的气泡内，不能浸

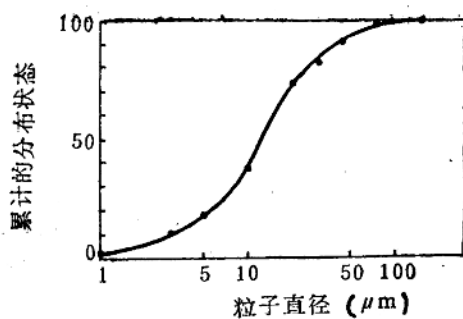


图10 CaCO_3 粒子尺寸的分布状态。

入到铁水内。发生被气泡捕捉的粒子的临界直径，依据成田等人提出的式， CaCO_3 粒子，计算为 $1.7\mu\text{m}$ 。从表示 CaCO_3 粒度分布的图10来看，在 CaCO_3 系造渣剂中，比临界直径更小的粒子重量比率，只不过是5%，所以吹入的 CaCO_3 粒子大部分能浸入铁水中。因此， CaCO_3 粒子浸入铁水后，产生上述的粒子的分裂。

这样可以推断出 CaCO_3 粒子的微细化和凝集的粒子分散，对反应界面的增加是有效的。在此要强调的是，在微细的粒子中，由于气泡的捕捉现象，粒子和铁水不完全接触，就用 CaO 粉取代 CaCO_3 的作用是不行的。

如4.2节所述，进行脱硫处理，随着 $[\text{S}]$ 浓度的降低，脱硫反应的支配全反应速度的主要因素的步骤，从固体粒内扩散速度，变化为液体界面扩散速度。无论在那一个支配全反应速度的场合，反应界面面积的增加，都有助于脱硫反应效率的提高。而且反应过程中，达到 $[\text{S}] < 0.013\%$ 时 CaCO_3 的分解气 CO_2 与 $[\text{Si}]$ 、 $[\text{C}]$ 在反应中所产生的 CO 气的作用，其在气液混相领域(plume zone)中的紊流搅拌效果，也有助于脱硫效率的提高。

5 结论

把 CaCO_3 系造渣剂吹入混铁炉式铁水罐，进行铁水脱硫的方法，与 CaO 系造渣剂进行比较，所得结果如下。

(1) $[\text{S}]$ 接近 0.015% 的脱硫效率， CaCO_3 系造渣剂是 20% ， CaO 系造渣剂是 12% ， CaCO_3 系造渣剂的效率高。而且使用 CaCO_3 系造渣剂时，吹入 8.3kg/t 可得到 $[\text{S}] = 0.001\%$ 。

(2) 用造渣剂原单位 10kg/t 的脱硫量， CaCO_3 系造渣剂是 0.08% ， CaO 系造渣剂是 0.05% 。 CaCO_3 系造渣剂处理时脱硅量大，是因为 CaCO_3 的分解而产生的 CO_2 气和 $[\text{Si}]$ 的反应所至。

(3) 使用 CaCO_3 系造渣剂，不会使铁水温度的下降增加。这是因为 CO_2 气和 $[\text{Si}]$ 反应时所发生的热，补偿了 CaCO_3 分解所吸收的热。

(4) 根据 CaCO_3 系的脱硫反应，可以推断在 $[\text{S}] > 0.013\%$ 时主要为固体粒内扩散速度， $[\text{S}] < 0.013\%$ 时主要为液体界面扩散速度。

(5) CaCO_3 系造渣剂的脱硫效果好，是由于 CaCO_3 的热分解而生成的微细 CaO 粒子和凝集的粒子分散，增加反应界面面积的缘故。

将本研究的成果用于工程生产，脱硫成本与以前使用的 CaO 系造渣剂相比较，可降低约 20% ，大大有助于降低成本。

参考文献省略

周国强 译

朴善钟 校

译自《铁与钢》

1986年第1期p32-38

粉末吹入条件对铁水脱磷、脱硫的影响

梅沢一誠 田中武司、佐藤満、松永久

1. 绪言

以同时处理脱磷、脱硫为目的开发了各种预处理技术，作为有效的预处理方法，以粉末喷吹法的效果最好，这已在很多工厂中实用。

喷吹法是在反应部位将上浮中的粉末以及上浮后形成的熔渣和参与反应的铁水，用吹入的气体进行搅拌。依据粉末物质特性和反应特性，进行复杂反应。为了确立最佳作业条件，在正确理解冶金反应的同时，有必要尽可能地定量掌握作业因素对反应带来的影响。

对于利用生石灰熔剂进行喷吹时的脱磷、脱硫反应机构，已知有拜田等人的底吹转炉实验研究，之后也有几项研究结果的报告。其中很多是强调粉末上浮中的反应，即所谓暂时反应的作用效率高。

为了解喷吹反应，就要进行适当的主要因素的分離实验及其解析。在以前实际工艺过程中的实验分别进行对搅拌条件，供氧方法、粉末物性、组成等作业因素的效果的实验，不是很容易的。而小规模实验进行主要因素的分離是容易的，但考虑到由于粉末上浮时间短，粉末参与反应的传热过程、溶解过程的影响，或者由于炉内形成气沟现象减少接触效率等因素，担心不一定是实际工艺过程的模拟。

本文采用6吨铁水的中等规模实验，对反应带来影响的主要因素进行分离并解析其反应，把喷吹效果和作业因素对其影响进行了定量化。

2. 实验方法

进行预处理时，作为供氧源多数是用氧化铁。由于是6吨铁水量的规模实验考虑使用氧化铁会使温度下降很大，处理时的温度水准大幅度变化，对反应的变化影响很大。氧是采用

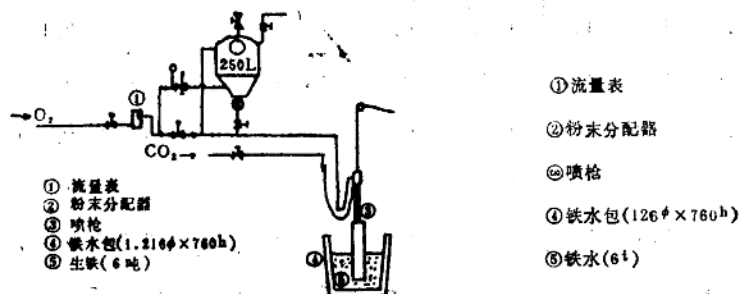


图1 试验装置

表 1 试验项目

试 验 项 目	条 件
①粉末供给方法	顶部供给喷射
②喷出深度	250mm 550mm
③粉末大小	<0.3mm 0.125~0.25mm 0.50~1.0mm
④粉末成分	CaO CaO—CaF ₂ CaO—CaF ₂ —CaCl ₂
⑤粉末供给率	0.960kg/min·t 1.351kg/min·t
⑤供氧率	0.186Nm ³ /min·t 0.366Nm ³ /min·t 0.573Nm ³ /min·t

表 2 实验条件

试验号	粉末供给方法	粉 末 量			粉末供给率(kg/t·min) ***	O ₂ 供给率(Nm ³ /t·min) *	喷射深度(mm)	粉末大小(mmφ)	最终温度(°C)	原 始 量	
		CaO	CaCl ₂	CaF ₂						[P] (%)	[S] (%)
20	喷射	18.0	1.7	1.7	1.14	0.366	550	<0.3	1335	0.124	0.038
25	喷射	18.0	1.7	1.7	1.14	0.386	550	0.5~1.0	1350	0.130	0.033
27	喷射	18.0	1.7	1.7	1.05	0.386	550	0.125~0.25	1325	0.137	0.039
28	喷射	25.3	2.3	2.3	1.60	0.386	550	<0.3	1345	0.123	0.041
30	喷射	18.0	—	—	0.97	0.386	550	<0.3	1340	0.118	0.035
31	喷射	17.4	—	1.6	1.04	0.386	550	<0.3	1325	0.132	0.036
33	喷射	19.3	1.8	1.8	1.22	0.406	—	<0.3	1330	0.125	0.039
36	喷射	18.0	1.7	1.7	1.26	0.380	250	<0.3	1360	0.110	0.035
39	喷射	19.6	1.8	1.8	1.24	0.400	—	<0.3	1325	0.124	0.032
41	喷射	18.6	1.7	1.7	1.12	0.573	550	<0.3	1325	0.095	0.033
42	喷射	28.4	2.6	2.6	1.13	0.186	550	<0.3	1290**	0.115	0.033

*O₂+1/2CO₂ **喷射时期很长 ***在所有情况下处理之前, 4-6kg/t 额外的 CaO 被排出。

全部纯氧气形式供给。其结果除去大幅度变更粉末吹入量和供氧量的热量，处理前后温度变化控制在 $0\sim 25^{\circ}\text{C}$ 的范围内。处理温度水准大略在 $1315\sim 1360^{\circ}\text{C}$ 范围之内。

图 1 是装置概要。喷枪管是 CO_2 气体冷却方式的逆 T 字型二重管，氧气作为输送气体吹入粉末。作为比较实验用喷吹法和相同速度在铁水包上部添加粉末，为尽可能使供氧方法、搅拌力相同，以氧气进行喷吹。铁水预先脱硅到 $[\text{Si}]\leq 0.05\%$ 。粉末是以生石灰为基础，加入 CaF_2 、 CaCl_2 的一种混合物。表 1 为实验项目的一览表，表 2 为实验条件。

3. 实验结果

图 2 是连续向铁水包内添加粉末时和用喷枪吹入粉末时 P, S 的时间变化。由于气体吹入条件相同，如果忽略对吹入粉末搅拌的影响，可以认为熔液搅拌条件两者大致相等。因而 No20 和 No33、No39 的反应变化差别是由于粉末喷吹效果而造成的。喷吹效果产生的原因是熔剂上浮中的反应的促进和熔液搅拌效果的双重结果。吹入深度越深，效果就越显著。图 3 是改变吹入深度时的反应变化，发现有明显的效果差别。但是，有必要把上述反应变化的差分开为上浮中的反应和由于搅拌力的差别而产生的渣面反应效果进行研究。此问题在下一差进行考查。

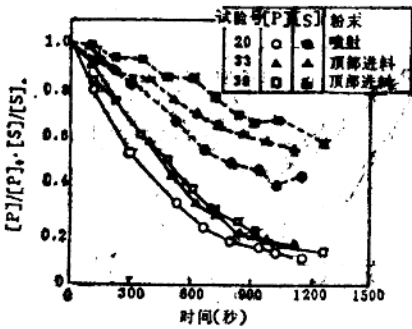


图 2 粉末供给方法对脱磷和脱硫的影响

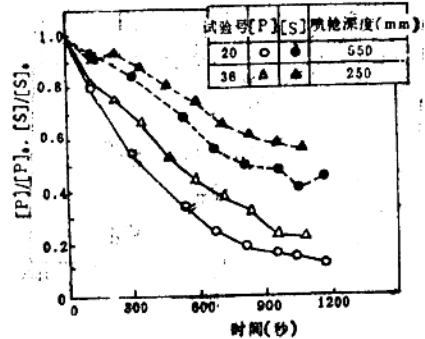


图 3 喷枪深度对脱磷和脱硫的影响

图 4 是变更生石灰粒度时脱磷、脱硫的变化。在 No20 使用的生石灰粒度在 0.3mm 以下，并且 0.125mm 以下占 36% 以上为微粒生石灰。随着粉末颗粒变小脱硫速度变大。对于脱磷来说， $0.125\sim 0.25\text{mm}$ 粉末和 $0.5\sim 1.0\text{mm}$ 粉末之间没有明显的差别。No25 和 No27 以外的热能，全部使用 0.3mm 以下的微粒生石灰。使用的 CaF_2 、 CaCl_2 全部是 100 目以下。

图 5 是添加 CaF_2 和 CaCl_2 后反应变化差异的结果。No30 是以 CaO 单独为基体，No31 是添加 10% CaF_2 ，No20 是进一步添加 10% CaCl_2 的结果。由于使用添加剂，脱磷、脱硫的速度明显加大。关于 CaF_2 和 CaCl_2 的效果已经很明了，它具有促进生石灰渣化的增大 Feo 活性的作用。本实验结果也表明，添加量越多效果越大。

图 6 是供氧速度一定时，改变粉末吹入速度的结果。图 7 是粉末吹入速度一定时，改变供氧速度的结果。粉末供给速度越大，脱硫速度越大，而脱磷速度没有大的变化。