

DOI: 10.13228/j.boyuan.issn0449-749x.20180139

## CaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Na<sub>2</sub>O-TiO<sub>2</sub>渣铁水脱硫动力学

张康晖, 张延玲, 吴 拓

(北京科技大学钢铁冶金新技术国家重点实验室, 北京 100083)

**摘要:** 为了研究炉渣铁水脱硫速率,在实验室条件下进行了温度为1 673~1 773 K时CaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Na<sub>2</sub>O-TiO<sub>2</sub>渣铁水脱硫的动力学试验。结果表明,随着温度的增加,脱硫速率加快,炉渣熔化效果更好。多数脱硫反应在约50 min后硫质量分数基本不变。通过建立铁水脱硫动力学的数学模型,计算脱硫过程中硫的传质系数和传质阻力。硫的传质系数范围为 $5.02 \times 10^{-7} \sim 18.69 \times 10^{-7}$  m/s。温度为1 673~1 723 K时活化能为464.06 kJ/mol,温度为1 723~1 773 K时活化能为176.35 kJ/mol。通过矿相解离分析仪(MLA)观察硫在渣铁界面附近的分布情况,结合MLA扫描图片,认为高温时硫在渣中的传质是脱硫过程的限制环节。

**关键词:** 铁水; 脱硫; 动力学; 活化能; 传质系数

**文献标志码:** A **文章编号:** 0449-749X(2018)11-0022-07

## Kinetics of hot metal desulfurization using CaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Na<sub>2</sub>O-TiO<sub>2</sub> slag

ZHANG Kang-hui, ZHANG Yan-ling, WU Tuo

(State Key Laboratory of Advanced Metallurgy, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

**Abstract:** Kinetic experiments of the hot metal desulfurization were carried out using the CaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Na<sub>2</sub>O-TiO<sub>2</sub> slag at 1 673 to 1 773 K in the laboratory to study the desulfurization rate. The results indicated that the desulfurization rate was accelerated and the melting effect of slag was enhanced with the temperature increasing. The sulfur content was changeless after about 50 min for most of desulfurization reactions. A mathematical model of kinetics of hot metal desulfurization was developed to calculate the mass transfer coefficients and the mass transfer resistance of the sulfur in the molten slag during the desulfurization process. The mass transfer coefficients of sulfur were in the range of  $5.02 \times 10^{-7} \sim 18.69 \times 10^{-7}$  m/s. The estimated activation energy was 464.06 kJ/mol at 1 673 to 1 723 K and 176.35 kJ/mol at 1 723 to 1 773 K. The distribution of the sulfur at the slag-metal interface was observed by the Mineral Liberation Analyzer (MLA). Combined with the image of MLA, it is finally concluded that the mass transfer of sulfur in molten slag was the restrictive step at a high temperature during the desulfurization process.

**Key words:** hot metal; desulfurization; kinetics; activation energy; mass transfer coefficient

铁水条件下,由于碳浓度较高,硫在铁水中活度系数大,具有较好的脱硫热力学条件。但由于温度较低,脱硫产物流动性不好,尤其在应用石灰基脱硫剂条件下,动力学因素往往是限制高效预脱硫的关键。因此,获得低熔点、高碱度的预脱硫渣系对于促进高效铁水预脱硫至关重要。有研究表明<sup>[1-8]</sup>,Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Na<sub>2</sub>O和TiO<sub>2</sub>能够降低炉渣熔点和黏度、改善脱硫动力学条件。Pak J J等<sup>[1]</sup>认为添加Na<sub>2</sub>O能降低石灰基渣的熔点,提高炉渣流动性。ZHANG Y等<sup>[2]</sup>的试验获得良好的熔渣流动性以及渣铁分离效果,原因在于

添加的Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>和Na<sub>2</sub>O起到助熔剂作用,降低了CaO-FeO-SiO<sub>2</sub>基渣的熔点。Pak J H等<sup>[4]</sup>实测了CaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>渣的黏度,当 $w(\text{Al}_2\text{O}_3)$ 大于10%时,随着 $w(\text{Al}_2\text{O}_3)$ 的增加,熔渣黏度降低。Yajima K等<sup>[5]</sup>通过化学平衡技术,在氧分压为 $1.8 \times 10^{-3}$  Pa下向CaO-SiO<sub>2</sub>-FeO<sub>x</sub>渣系添加Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,液相区面积增大。Park H等<sup>[7]</sup>直接测量了TiO<sub>2</sub>对高炉渣黏度的影响,当 $w(\text{TiO}_2)$ 为0~10%时,随着 $w(\text{TiO}_2)$ 的增加,高炉渣黏度降低;通过FTIR和拉曼光谱结果证实,TiO<sub>2</sub>能够解聚硅酸盐网络结构,从而降低高炉渣黏度。许仁泽等<sup>[8]</sup>通过

**基金项目:** 国家自然科学基金资助项目(51474021)

**作者简介:** 张康晖(1991—),男,硕士生; **E-mail:** kanghuiz@126.com; **收稿日期:** 2018-04-03

**通讯作者:** 张延玲(1972—),女,博士,教授; **E-mail:** zhangyanling@metall.ustb.edu.cn

测量高炉渣黏度, 同样认为 TiO<sub>2</sub> 能够降低熔渣黏度。Sohn I 等<sup>[9]</sup>通过 XPS 分析, 认为 TiO<sub>2</sub> 能够解聚硅酸盐网络结构, 从而降低熔渣黏度。因此, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Na<sub>2</sub>O 和 TiO<sub>2</sub> 具有降低炉渣熔点和黏度、改善脱硫效果的作用。对于温度较低的铁水阶段, 其助熔效果更加重要, 同时可避免 CaF<sub>2</sub> 的使用, 实现无氟炼钢。

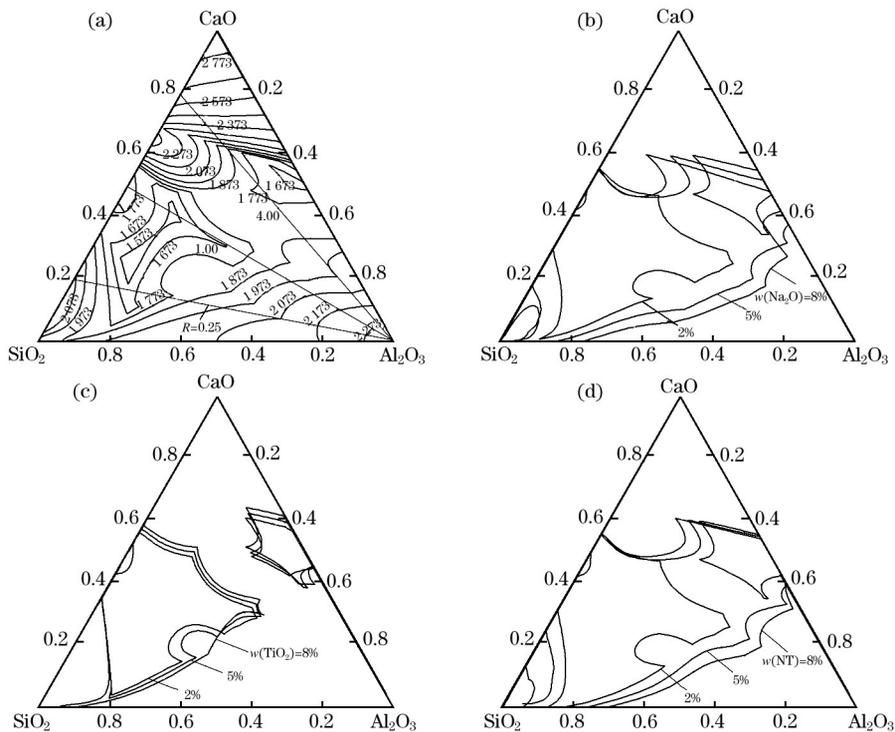
赤泥作为制铝工业提取氧化铝时排出的残渣, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Na<sub>2</sub>O 和 TiO<sub>2</sub> 质量分数丰富。赤泥回收利用率低, 堆积如山, 污染环境, 且加重企业负担。文中的脱硫渣参考赤泥成分, 来探讨 CaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Na<sub>2</sub>O-TiO<sub>2</sub> 基熔剂进行铁水脱硫的可行性。首先借助 FactSage7.0 软件研究 CaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 渣系液相区以及 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Na<sub>2</sub>O 和 TiO<sub>2</sub> 对液相区的影响; 然后通过实验室试验, 记录铁水中的硫质量分数随时间的变化, 研究温度对铁水脱硫速率的影响; 通过建立动力学模型, 计算相关动力学参数; 通过矿相解离分析仪 (MLA) 观察分析硫在渣铁界面附近的分布情况, 确定脱硫过程的限制环节。

### 1 CaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Na<sub>2</sub>O/TiO<sub>2</sub> 渣系的液相区

借助 FactSage7.0 软件绘制 CaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 基渣的液相区, 预测 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Na<sub>2</sub>O 和 TiO<sub>2</sub> 对 CaO-SiO<sub>2</sub>-

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 渣系熔化性能的影响, 结果如图 1 所示。图 1 (a) 中 CaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 渣在 1 673、1 773 和 1 873 K 时的液相区面积分别约占整个相图面积的 1/11、1/4 和 1/2。图 1 (a) 中有  $w(\text{CaO})/w(\text{SiO}_2)$  分别为 0.25、1 和 4 的 3 条线。当  $w(\text{CaO})/w(\text{SiO}_2)$  不变时, 随着 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的增加, 渣系熔点先降低后增加。这说明 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 在低浓度下, 增加 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 有利于促进渣系的熔化, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 达到一定质量分数时, 再增加 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 不利于渣系的熔化。当  $w(\text{CaO})/w(\text{SiO}_2)$  分别为 0.25、1 和 4 时,  $w(\text{Al}_2\text{O}_3)$  的临界值区间分别为 13.7%~19.3%、15.3%~19.1% 和 36.1%~43.4%。图 1 (b) 和 (c) 所示分别为 1 773 K 下不同 Na<sub>2</sub>O 和 TiO<sub>2</sub> 质量分数对 CaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 渣系液相区的影响。图 1 (d) 所示为 1 773 K 下不同质量分数的 Na<sub>2</sub>O 和 TiO<sub>2</sub> 混合物 (用 NT 表示) 对 CaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 渣系液相区的影响, 其中  $w(\text{Na}_2\text{O}):w(\text{TiO}_2)$  为 2:1。随着 Na<sub>2</sub>O、TiO<sub>2</sub> 和 NT 的增加, 液相区面积增大, 这说明它们都具有助熔效果, 但 Na<sub>2</sub>O 和 NT 的助熔效果比 TiO<sub>2</sub> 更明显。

因此, 当温度相对较低时, 随着 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Na<sub>2</sub>O 和 TiO<sub>2</sub> 的添加, 渣系同样能够获得良好的熔化效果, 这有利于改善铁水脱硫的动力学条件。为了研究熔渣的实际脱硫速率, 获得相关动力学参数, 故开展脱硫动力学试验。



(a) 温度为 1 473~2 873 K; (b) 温度为 1 773 K 时添加不同的  $w(\text{Na}_2\text{O})$ ;  
(c) 温度为 1 773 K 时添加不同的  $w(\text{TiO}_2)$ ; (d) 温度为 1 773 K 时添加不同的  $w(\text{NT})$ 。

图 1 CaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 渣系的液相区  
Fig. 1 Liquid areas of CaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> slag system

## 2 试验

### 2.1 试验原料

试验铁样由炼铁厂的生铁和高纯 FeS 试剂在感应炉中重熔制得,其化学成分见表 1。试验母渣采用分析纯的 CaO、SiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、TiO<sub>2</sub> 试剂配制,其中 Na<sub>2</sub>O 以 Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> 形式添加<sup>[1]</sup>。在试验前, CaO、SiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、TiO<sub>2</sub> 试剂用马弗炉在 1 273 K 下煅烧 2 h 以去除碳酸盐和氢氧化物, Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> 在 573 K 下烘干 2 h 以去除水分。国内某厂的低铁赤泥成分见表 2,渣样参考其成分进行配制,在玛瑙研钵中混合均匀,然后置于钼坩埚中,在 1 773 K 下保温 1 h 进行预熔,最终预熔渣的成分见表 3。

表 1 试验铁样的化学成分(质量分数)

Fe	C	Si	Mn	S	P
94.23	4.44	0.41	0.39	0.36	0.17

表 2 高铁赤泥的成分(质量分数)

CaO	SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	MgO	其他
36.95	23.96	13.88	13.48	4.25	4.73	1.86	0.89

表 3 预熔渣的成分(质量分数)

CaO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>
47.30	27.03	17.17	4.26	4.24

### 2.2 试验步骤

试验在竖式电阻炉中进行,其配备气体净化系统和水冷装置,试验装置图如图 2 所示。电阻炉作为加热设备,加热体为 MoSi<sub>2</sub>,控制模块为 PID 控制

器。通过 Pt-30%Rh/Pt-6%Rh 热电偶控制温度,温度控制范围为 298~1 973 K,温度精度为 ±2 K。水冷装置中通入循环水,控制炉管端部温度。试验采用高纯氩气 ( $w(\text{Ar}) > 99.99\%$ ),先经过变色硅胶和分子筛进行脱水,再经过加热到 773 K 的铜片和镁片进行脱氧,最后引入炉管。

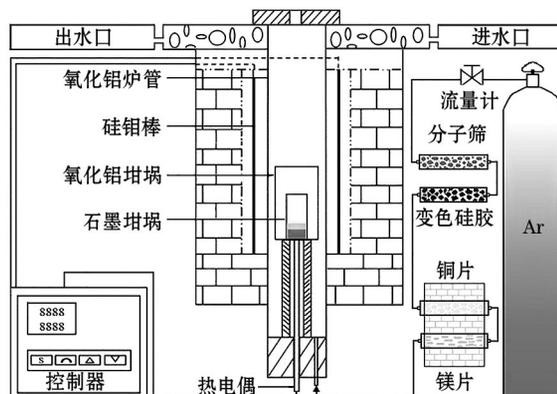


图 2 试验装置图

Fig. 2 Schematic diagram of experimental device

试验采用石墨坩埚(外径为 60 mm,内径为 50 mm,高度为 80 mm),每次装 200 g 铁样,置于电阻炉的加热区;然后氩气以 500 mL/min 的速率通入炉管,启动加热炉,以 5 K/min 的速率升温至目标温度;保温 5 min 后,用  $\phi 6$  mm 的石英管吸取初始铁样;随后立即加入 60 g 预熔渣,并保温 5 min 熔化渣样;保温结束后开始计时,按指定的时间取渣样和铁样;取出渣样进行空冷,铁样在冷水中进行淬火,然后钢刷打磨表面、超声波清洗,最后烘干、制样。渣样中的 Na<sub>2</sub>O 质量分数利用原子吸收光谱仪(MKIIM6)检测;终渣和铁样中的硫质量分数利用碳硫分析仪(EMIA-920V2)检测,试验结果见表 4。

表 4 试验结果

编号	温度/K	铁样中 $w(\text{S})$								$w(\text{S})$
		0 min	5 min	10 min	20 min	30 min	40 min	50 min	180 min	
T-1	1 673	0.370 6	0.328 1	0.289 8	0.234 3	0.189 7	0.149 1	0.129 5	0.040 4	1.164 7
T-2	1 703	0.365 4	0.307 3	0.235 6	0.161 4	0.095 0	0.068 6	0.034 7	0.034 6	1.156 8
T-3	1 723	0.351 6	0.232 3	0.171 9	0.080 3	0.053 4	0.036 4	0.032 8	0.033 8	1.258 6
T-4	1 743	0.358 0	0.227 7	0.154 6	0.056 1	0.036 2	0.031 9	0.032 0	0.032 4	1.273 6
T-5	1 773	0.377 7	0.202 4	0.126 6	0.038 4	0.033 3	0.035 6	0.031 6	0.030 1	1.248 3

## 3 结果与讨论

### 3.1 温度对铁水脱硫速率的影响

不同温度下铁水中硫质量分数  $w([\text{S}])$  随时间

的变化规律如图 3 所示。可以看出,温度越高,同一时间下铁水中硫质量分数越低,这说明温度升高,脱硫速率增大。温度在 1 703 K 及以上,铁水中硫质量分数在约 50 min 后基本不变。脱硫反应是吸

热反应,高温有利于金属相中的硫向渣相中迁移。同时温度越高,固相率越低,熔渣中硫的传质阻力越小,脱硫速率越大。

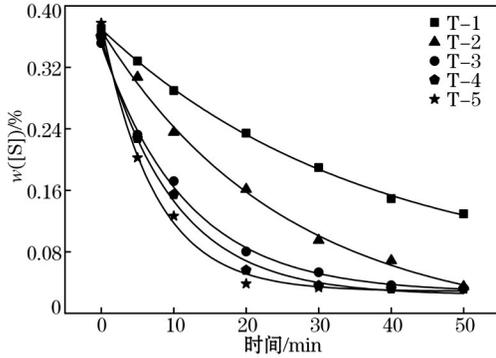
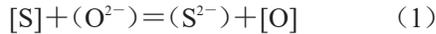


图3 温度对脱硫速率的影响

Fig. 3 Effect of temperature on desulfurization rate

### 3.2 铁水脱硫的动力学模型

根据熔渣离子结构理论,炉渣脱硫反应见式(1)。



铁水脱硫反应在高温下进行,界面化学反应速率大,通常不会是限制环节。铁水中的硫质量分数随时间的变化可用式(2)表示<sup>[10]</sup>。

$$-\frac{dw([S])}{dt} = \frac{A}{W_m} \cdot \frac{L_s w([S]) - w(S)}{L_s / (\rho_m k_m) + 1 / (\rho_s k_s)} \quad (2)$$

式中:  $L_s$  为渣铁界面平衡硫分配比;  $A$  为渣铁反应界面面积,  $m^2$ ;  $w([S])$ 、 $w(S)$  分别为  $t$  时刻铁液和熔渣中硫的质量分数;  $k_m$ 、 $k_s$  分别为硫在铁液和熔渣中的传质系数,  $m/s$ ;  $W_m$ 、 $W_s$  分别为铁液和熔渣的质量,  $kg$ ;  $\rho_m$ 、 $\rho_s$  分别为铁液和熔渣的密度,  $kg/m^3$ ;  $L_s / (\rho_m k_m)$  为硫在铁水中的传质阻力;  $1 / (\rho_s k_s)$  为硫在熔渣中的传质阻力。

在铁水脱硫温度下,铁水黏度比熔渣低 1~2 个数量级,因此熔渣中的传质往往是限制环节<sup>[11]</sup>。熔渣中氧的扩散系数高于硫的扩散系数,即熔渣中氧的传质速率大于硫的传质速率<sup>[12]</sup>。因此,硫在熔渣中的传质往往是限制环节。相比硫在熔渣中的传质阻力,硫在铁水中的传质阻力可忽略不计。

因此,式(2)可以简化为式(3)。

$$-\frac{dw([S])}{dt} = \frac{A}{W_m} \cdot \frac{L_s w([S]) - w(S)}{1 / (\rho_s k_s)} = \frac{A}{W_m} \rho_s k_s (L_s w([S]) - w(S)) \quad (3)$$

根据质量守恒原理,在任意  $t$  时刻均有式(4)成立。

$$W_m (w([S]_0) - w([S])) = W_s (w(S) - w(S)_0) \quad (4)$$

即

$$w(S) = \frac{W_m}{W_s} (w([S]_0) - w([S])) + w(S)_0 \quad (5)$$

式中:  $w([S]_0)$ 、 $w(S)_0$  分别为铁液和熔渣中初始硫的质量分数。

式(5)代入式(3),并从  $w([S]_0)$  到  $w([S])$  积分,可以得到铁液中硫质量分数随时间变化的动力学方程见式(6)。

$$w([S]) = \frac{\frac{W_m}{W_s} w([S]_0) + w(S)_0}{L_s + \frac{W_m}{W_s}} + \frac{L_s w([S]_0) - w(S)_0}{L_s + \frac{W_m}{W_s}} e^{-\frac{A}{W_m} \rho_s k_s (L_s + \frac{W_m}{W_s}) t} \quad (6)$$

式(6)可以写成式(7)的形式。

$$y = y_0 + a e^{bx} \quad (7)$$

式中:  $y$  为  $w([S])$ ;  $x$  为时间  $t$ , 其他 3 个系数见式(8)~式(10)。

$$y_0 = \frac{\frac{W_m}{W_s} w([S]_0) + w(S)_0}{L_s + \frac{W_m}{W_s}} \quad (8)$$

$$a = \frac{L_s w([S]_0) - w(S)_0}{L_s + \frac{W_m}{W_s}} \quad (9)$$

$$b = -\frac{A}{W_m} \rho_s k_s (L_s + \frac{W_m}{W_s}) \quad (10)$$

通过 origin 软件对试验数据进行拟合,由  $b$  值可以计算传质系数  $k_s$ 。由图 3 可知,硫质量分数的试验值与拟合值吻合较好,两者之间的拟合度均大于 0.99,这说明建立的动力学模型是合理的。动力学模型的相关试验参数见表 5。

表 5 动力学模型的试验参数

Table 5 Experimental parameters used in kinetic model

编号	$L_s$	$\rho_s / (kg \cdot m^{-3})$	$A / mm^2$	$W_m / kg$	$W_s / kg$	$b$	$k_s / (m \cdot s^{-1})$
T-1	28.83	2 780	1 963.495	0.2	0.06	2 271.25	$5.02 \times 10^{-7}$
T-2	33.43	2 780	1 963.495	0.2	0.06	1 198.31	$8.32 \times 10^{-7}$
T-3	37.24	2 780	1 963.495	0.2	0.06	683.78	$13.21 \times 10^{-7}$
T-4	39.31	2 780	1 963.495	0.2	0.06	580.80	$14.79 \times 10^{-7}$
T-5	41.47	2 780	1 963.495	0.2	0.06	437.60	$18.69 \times 10^{-7}$

### 3.3 温度对传质系数和传质阻力的影响

温度对传质系数和传质阻力的影响如表 5 和图 4 所示。可以看出,温度越高,脱硫反应的传质系数越大,传质阻力越小。本试验条件下, CaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Na<sub>2</sub>O-TiO<sub>2</sub>渣中硫的传质系数范围为  $5.02 \times 10^{-7} \sim 18.69 \times 10^{-7}$  m/s。Jung J K 等<sup>[13]</sup>研究了 CaO-CaF<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>渣铁水脱硫动力学,渣中硫的传质系数约为  $3.3 \times 10^{-7} \sim 8.3 \times 10^{-7}$  m/s。Jayong C 等<sup>[14]</sup>研究了 CaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Na<sub>2</sub>O 渣铁水脱硫动力学,渣中硫的传质系数约为  $15 \times 10^{-7} \sim 30 \times 10^{-7}$  m/s。

当温度由 1 673 增加到 1 723 K 时,传质阻力明显降低,而温度由 1 723 增加到 1 773 K 时,传质阻力缓慢降低。因此对于本文渣系,1 723 K 是一个比较理想的温度,既能降低硫的传质阻力,保持较大的脱硫速率,又能避免追求过高温,节约资源。

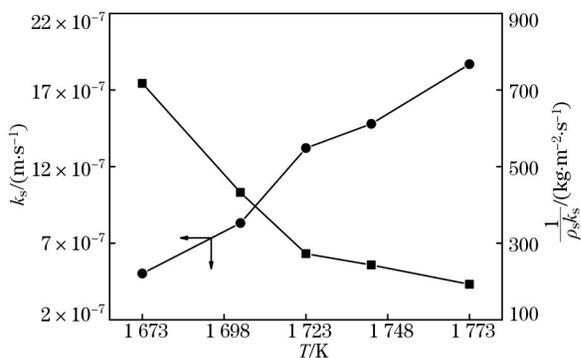


图 4 温度对传质系数和传质阻力的影响

Fig. 4 Effect of temperature on mass transfer coefficient and mass transfer resistance

### 3.4 活化能的计算

根据 Arrhenius 公式:

$$k_s = k e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (11)$$

根据式(11)可以推导出式(12)。

$$\ln k_s = -\frac{E_a}{RT} + \ln k \quad (12)$$

式中:  $E_a$  为活化能;  $T$  为温度, K;  $R$  为气体常数,  $8.314 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$ ;  $k$  为指前因子, 与温度无关。

以  $\ln k_s$  对  $1/T$  作图, 通过直线的斜率可以计算活化能的值, 如图 5 所示。温度在 1 673~1 723 K 内, 活化能为 464.06 kJ/mol, 温度升高, 脱硫速率明显增大。而温度在 1 723~1 773 K 内, 活化能为 176.35 kJ/mol, 温度对脱硫速率的影响较小, 这与渣的性能有关。低温条件下, 渣黏度较大, 硫传质阻力大。随温度升高, 渣黏度明显降低, 因此该条件下, 温度对传质系数、传质阻力等具有显著的影响, 表现为活化能值较大。而在高温区间, 熔渣黏度已

相对较低, 流动性好, 温度升高对传质阻力的促进作用降低, 表现为活化能值较低。

黄希祜<sup>[11]</sup>认为, 金属相传质为限制环节时, 活化能约为 17~85 kJ/mol, 渣相传质为限制环节时, 活化能约为 170~180 kJ/mol。Deo B 等<sup>[15]</sup>认为, 化学反应为限制环节时, 活化能约为 2 400~3 600 kJ/mol。当温度为 1 673~1 723 K 时, 活化能为 464.06 kJ/mol, 大于传质限制环节的活化能范围。原因在于温度为 1 673 和 1 703 K 时, 渣的熔化效果不好, 渣中还存在固体小颗粒。脱硫限制环节可能介于渣相传质和界面化学反应之间, 因此活化能值大于传质限制环节的活化能范围。TONG Z 等<sup>[16]</sup>研究了温度为 1 773~1 833 K 时 CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-MgO-TiO<sub>2</sub>-Na<sub>2</sub>O 渣铁水脱硫动力学, 活化能为 172.58 kJ/mol, 认为硫在渣中的传质为限制环节, 这与本文高温阶段的研究结果一致。

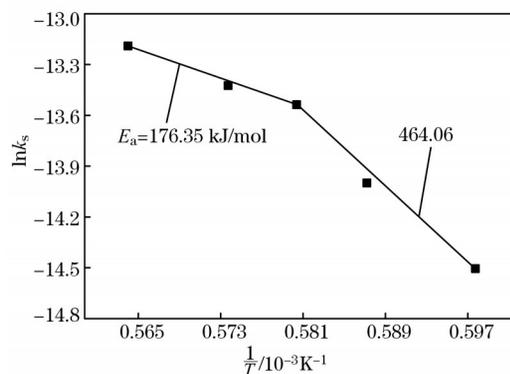
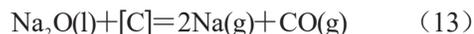


图 5  $\ln k_s$  与  $1/T$  的关系

Fig. 5 Relationship between  $\ln k_s$  and  $1/T$

### 3.5 渣中 Na<sub>2</sub>O 的挥发情况

渣中 Na<sub>2</sub>O 质量分数随时间的变化如图 6 所示。随着时间的进行, 渣中 Na<sub>2</sub>O 质量分数不断减少。由于铁水中还原势较强, Na<sub>2</sub>O 极易还原成金属钠而剧烈挥发, 尤其在高温条件下, 反应见式(13)。



假设上述反应为一级反应, 则 Na<sub>2</sub>O 的变化速率方程见式(14)。

$$dw(\text{Na}_2\text{O})/dt = -k_{\text{Na}_2\text{O}} \times w(\text{Na}_2\text{O}) \quad (14)$$

式中:  $w(\text{Na}_2\text{O})$  为  $t$  时刻渣中 Na<sub>2</sub>O 质量分数;  $k_{\text{Na}_2\text{O}}$  为表观速率常数,  $\text{s}^{-1}$ 。

对式(14)从  $w(\text{Na}_2\text{O})_0$  到  $w(\text{Na}_2\text{O})$  积分, 可以得到渣中  $w(\text{Na}_2\text{O})$  随时间变化的方程, 见式(15)。

$$\ln[w(\text{Na}_2\text{O})/w(\text{Na}_2\text{O})_0] = -k_{\text{Na}_2\text{O}} \times t \quad (15)$$

图 6 中  $\ln[w(\text{Na}_2\text{O})/w(\text{Na}_2\text{O})_0]$  与时间  $t$  基本呈一条直线, 通过直线斜率可计算  $k_{\text{Na}_2\text{O}}$  值约为

$2.85 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ 。TONG Z 等<sup>[16]</sup>研究了 1 773 K 下 CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-MgO-TiO<sub>2</sub>-Na<sub>2</sub>O 渣中 Na<sub>2</sub>O 的挥发情况,  $k_{\text{Na}_2\text{O}}$  值为  $4.02 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ 。与本文相比,文献[16]中计算得到的  $k_{\text{Na}_2\text{O}}$  值较大,原因在于其试验温度较高,导致 Na<sub>2</sub>O 的挥发更加强烈。

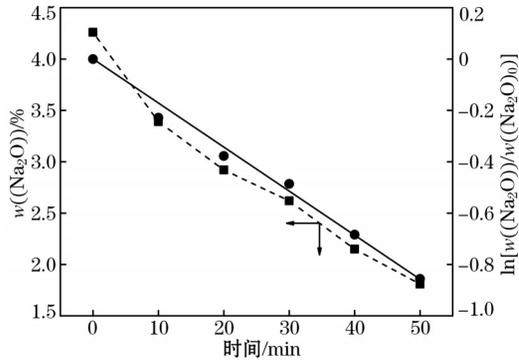
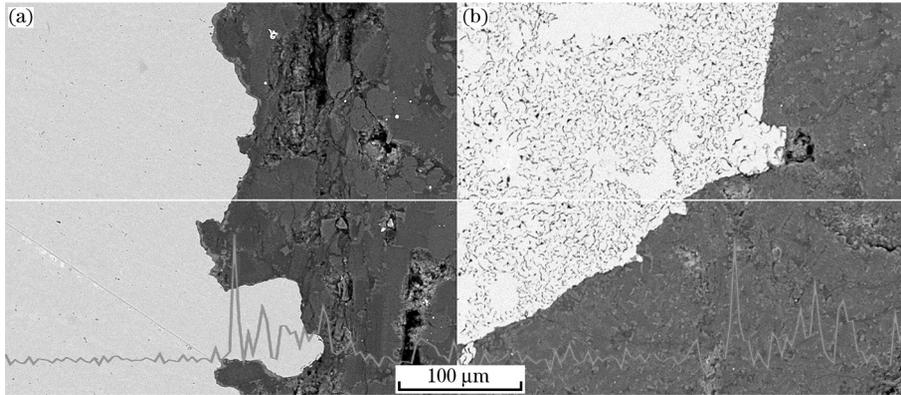


图 6 渣中  $w(\text{Na}_2\text{O})$  随时间的变化

Fig. 6 Variation of  $w(\text{Na}_2\text{O})$  in slag with time



(a) 2 min; (b) 40 min。

图 7 渣铁界面上硫分布的 MLA 照片

Fig. 7 MLA image of sulfur distribution at interface between slag and metal

### 3.7 渣的熔化效果及渣铁分离效果

图 8 所示分别为温度为 1 673、1 703、1 723、1 743 和 1 773 K 量渣的熔化效果及渣铁分离效果。在 1 673 和 1 703 K 下,分别出现炉渣粉化和渣铁难分离现象,炉渣熔化效果一般。但随着温度的增加,渣的熔化效果及渣铁分离效果均更好。当温度在 1 723 K 及以上时,炉渣液化明显,并在前 20 min 内保持较大的脱硫速率。试验结束后,渣铁界面完整光滑,渣铁分离效果好。

## 4 结论

(1) 热力学计算表明,在温度相对较低时,添加适当的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Na<sub>2</sub>O 和 TiO<sub>2</sub>,石灰基脱硫渣能够获得

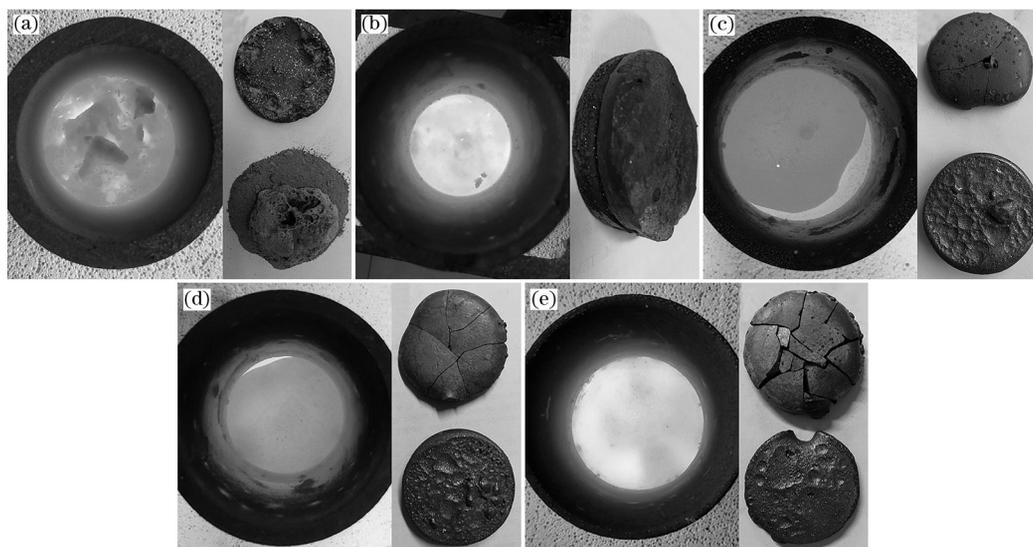
### 3.6 硫在渣中传质为限制环节

预熔渣和铁样的渣金比为 0.3,加热到 1723 K 并分别保温 2 和 40 min。保温结束后,将样品从高温区取出进行空冷。制备样品后,通过矿相解离分析仪(MLA250),观察硫在渣铁界面附近的分布情况。图 7(a)所示为保温 2 min 时渣铁界面微区的扫描图片。左面灰色区域为铁,右面黑色区域为渣,中间的细横线为扫描线。在渣铁界面的渣侧硫质量分数突起,并由左向右逐渐降低。图 7(b)所示为保温 40 min 时渣铁界面微区的扫描图片。左边灰色区域为铁,右边黑色区域为渣,中间的细横线为扫描线。扫描线在渣铁界面的渣侧硫质量分数也突起,然后由左向右逐渐降低。由此可见,渣铁界面的渣侧存在硫的扩散层,硫在穿过这一扩散层时存在明显的阻力而大量积累,成为脱硫反应的限制环节。

良好的熔化效果。

(2) 动力学试验表明,随着温度的增加,脱硫速率增大,炉渣熔化效果及渣铁分离效果更好。当温度在 1 723 K 及以上时,炉渣液化明显,并在前 20 min 内保持较大的脱硫速率,试验结束后,渣铁界面完整光滑,渣金分离效果好。

(3) 通过建立铁水脱硫动力学模型,可以计算脱硫过程中硫的传质系数和传质阻力。硫质量分数试验值与拟合值之间的拟合度均大于 0.99,这说明建立的动力学模型是合理的。随着温度的增加,硫在熔渣中的传质系数增大,传质阻力减小。硫的传质系数范围为  $5.02 \times 10^{-7} \sim 18.69 \times 10^{-7} \text{ m/s}$ ,温度为 1 673 ~ 1 723 K 时活化能为 464.06 kJ/mol,温度为 1 723 ~



(a) 1 673 K; (b) 1 703 K; (c) 1 723 K; (d) 1 743 K; (e) 1 773 K。

图8 渣的熔化效果及渣铁分离效果

Fig. 8 Melting effect of slag and separation effect of metal from slag

1 773 K 时活化能为 176.35 kJ/mol。

(4) 通过 MLA 观察硫在渣铁界面附近的分布情况, 结果证明, 高温下硫在熔渣中的传质为脱硫过程的限制环节。

#### 参考文献:

- [ 1 ] Pak J J, Fruehan R J. The effect of Na<sub>2</sub>O on dephosphorization by CaO-based steelmaking slags[J]. Metallurgical and Materials Transactions B, 1991, 22(1): 39.
- [ 2 ] ZHANG Y, LI F, WANG R, et al. Application of bayer red mud-based flux in the steelmaking process[J]. Steel Research International, 2017, 88(2): 304.
- [ 3 ] 孙亮, 朱良, 赵晓东. 3种铁水脱硫工艺的应用实践[J]. 中国冶金, 2018, 28(3): 50. (SUN Liang, ZHU Liang, ZHAO Xiaodong. Application practice of three kinds of hot metal desulfurization process[J]. China Metallurgy, 2018, 28(3): 50.)
- [ 4 ] Park J H, Min D J, Song H S. Amphoteric behavior of alumina in viscous flow and structure of CaO-SiO<sub>2</sub>(-MgO)-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> slags[J]. Metallurgical and Materials Transactions B, 2004, 35(2): 269.
- [ 5 ] Yajima K, Matsuura H, Tsukihashi F. Effect of simultaneous addition of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and MgO on the liquidus of the CaO-SiO<sub>2</sub>-FeO<sub>x</sub> system with various oxygen partial pressures at 1 573 K[J]. ISIJ International, 2010, 50(2): 191.
- [ 6 ] 吴启帆, 包燕平, 林路. KR 脱硫渣矿物学特征及渣中硫行为[J]. 中国冶金, 2015, 25(8): 44. (WU Qi-fan, BAO Yan-ping, LIN Lu, et al. Mineralogy characteristics and sulfur behavior of KR desulfuration slag[J]. China Metallurgy, 2015, 25(8): 44.)
- [ 7 ] Park H, Park J Y, Kim G H, et al. Effect of TiO<sub>2</sub> on the viscosity and slag structure in blast furnace type slags[J]. Steel Research International, 2012, 83(2): 150.
- [ 8 ] 许仁泽, 张建良, 张贺顺, 等. TiO<sub>2</sub>对京唐高炉渣性能的影响及热力学分析[J]. 钢铁, 2017, 52(9): 104. (XU Ren-ze, ZHANG Jian-liang, ZHANG He-shun, et al. Influence of TiO<sub>2</sub> on properties of Jingtang blast furnace slag and thermodynamic analysis[J]. Iron and Steel, 2017, 52(9): 104.)
- [ 9 ] Sohn I, Wang W, Matsuura H, et al. Influence of TiO<sub>2</sub> on the viscous behavior of calcium silicate melts containing 17 mass% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and 10 mass% MgO[J]. ISIJ International, 2012, 52(1): 158.
- [ 10 ] 高泽平. 钢铁冶金学[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2016. (GAO Ze-ping. Steel Metallurgy[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2016.)
- [ 11 ] 黄希祜. 钢铁冶金原理[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2013. (HUANG Xi-hu. Iron and Steel Metallurgical Principles[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2013.)
- [ 12 ] 韩其勇. 冶金过程动力学[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1983. (HAN Qi-yong. Kinetics of Metallurgical Process[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1983.)
- [ 13 ] Jung J K, Pak J J. A kinetic study on desulfurization of molten iron by CaO based slags[J]. Journal of the Korean Institute of Metals and Materials(South Korea), 2000, 38(4): 585.
- [ 14 ] Jayong C, Daejung K, Haegeon L. Reaction kinetics of desulfurization of molten pig iron using CaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Na<sub>2</sub>O slag systems[J]. Transactions of the Iron and Steel Institute of Japan, 2001, 41(3): 216.
- [ 15 ] Deo B, Boom R. Fundamentals of Steelmaking Metallurgy[M]. [S.l.]: Prentice Hall, 1993.
- [ 16 ] TONG Z, QIAO J, JIANG X. Hot metal desulfurization kinetics by CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-MgO-TiO<sub>2</sub>-Na<sub>2</sub>O slags[J]. ISIJ International, 2016, 57(2): 245.