

碱性耐火材料的脱硫作用

□ 李楠 匡加才

武汉科技大学高温陶瓷研究所 武汉 430081

摘要 在不同 CaO 含量的碱性耐火材料坩埚中加入不同硫含量的铁粉,于 1600 °C 保温不同时间,然后分析金属中残余硫含量。结果表明:碱性耐火材料,特别是 CaO 有脱硫作用,20% 的 CaO 即可取得明显的脱硫效果;保温时间超过 30 min 后,出现“回硫”现象;熔融金属中原始硫含量对脱硫率有一定的影响。

关键词 碱性耐火材料, CaO, 脱硫

传统耐火材料的功能是作为工业炉的内衬或部件以抵抗高温(含热震)及介质(熔体、气体及固体)的侵蚀,长寿是其唯一的追求目标。多功能化是近代材料科学的一个重要研究方向。近年来,高纯金属的发展(如钢水的净化作用)给耐火材料新功能的开发提供了一个机遇。音谷登平等人曾研究过含 CaO 耐火材料对高纯净金属熔炼过程的影响^[1]。Bannenberg^[2]及 Peqawa^[3]等人都曾报道过有关耐火材料对钢水的净化作用。我们也曾报道过含 CaO 中间包内衬的脱 Al₂O₃ 作用^[4]及碱性耐火材料的脱磷作用^[5]。本文介绍碱性耐火材料脱硫作用的一些实验结果。

1 试验方法

按文献[5]的方法制成 CaO 质量分数分别为 20%、45%、55% 和 60% 的 MgO - CaO 系试验坩埚。用高纯还原铁粉与硫铁合金粉(化学组成见表 1)配制成硫的质量分数分别为 0.2%、0.16% 和 0.08% 的试验金属粉。将金属粉试样放入试验坩埚中,以碱度为 1 的渣(由转炉终渣配制而成,总铁的质量分数为 15% 左右)覆盖,加热至 1600 °C 并分别保温 30 min、45 min、75 min 和 90 min,冷却后测定金属试样的残余硫含量。

表 1 硫铁及还原铁粉的化学组成 / %
Table 1 Chemical composition of iron powder / %

项目	P	S	Fe	C	Si	Al	Mn
硫铁粉	-	24.35	69.30	-	-	-	-
铁粉	0.076	<0.005	98.50	0.04	0.076	0.042	0.18

2 结果与讨论

2.1 CaO 含量对脱硫的影响

图 1 示出了试验后金属试样中残余硫含量与耐火材料中 CaO 含量的关系。试验条件为:金属粉中原始硫含量(质量分数)为 0.2%,保温时间为 30 min。由图可见,当 CaO 含量(质量分数)达 20% 时即有明显的脱硫作用,随 CaO 含量的提高,金属中残余硫含量继续降低,但降低幅度减小。

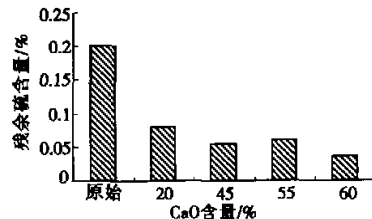


图 1 金属中残余硫含量与耐火材料中 CaO 含量的关系
Fig.1 Relationship between residual S content in metal and CaO content in refractories

2.2 处理时间对脱硫的影响

图 2 示出了金属试样中残余硫含量与处理时间的关系。试验条件为:耐火材料中 CaO 含量(质量分数)为 60%,金属粉中原始硫含量(质量分数)为 0.2%。由图可见,当保温时间为 30 min 时,金属试样中的残余硫含量最低,若继续延长保温时间,金属试样的残余硫含量反而增大,即出现了所谓的

* 国家自然科学基金资助项目(59874018)。

李楠,男,1938年生,教授。

收稿日期:2000-09-22

编辑 黄卫国

“回硫”现象。

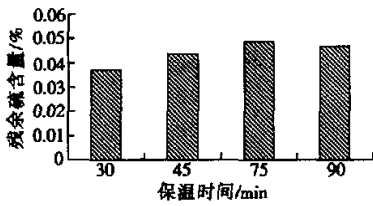


图2 金属中残余硫含量与1600℃下保温时间的关系
Fig.2 Dependence of S content in metals on soaking time at 1600 °C

2.3 金属中原始硫含量对脱硫率的影响

图3示出了脱硫率与金属中原始硫含量的关系。试验条件为：耐火材料中CaO含量(质量分数)为60%，保温时间为3h。脱硫率按下式计算：

$$\text{脱硫率} = \frac{\text{原始硫含量} - \text{残余硫含量}}{\text{原始硫含量}} \times 100\%$$

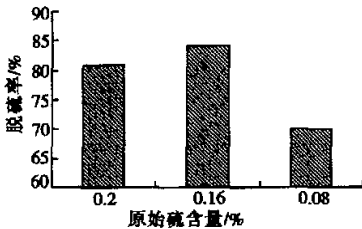
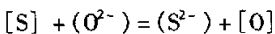


图3 脱硫率与金属中原始硫含量的关系
Fig.3 Relationship between desulfuration rate and original S content in metals

由图可见，金属中原始硫含量(质量分数)为0.16%及0.2%时脱硫率较大，0.08%时则较小。

2.4 讨论

钢铁冶金中熔渣的脱硫反应可表示如下^[6]：



由此可导出平衡常数 K_S ：

$$K_S = \frac{\alpha_{S^{2-}} \cdot \alpha_{[O]}}{\alpha_{[S]} \alpha_{O^{2-}}} = \frac{x_{S^{2-}} \cdot \gamma_{S^{2-}} \cdot [O]}{f_S [S] \alpha_{O^{2-}}} \quad (1)$$

式中 $\alpha_{[S]}$ 、 $\alpha_{[O]}$ 分别为熔铁中硫与氧的活度， $\alpha_{S^{2-}}$ 、 $\alpha_{O^{2-}}$ 为渣中硫与氧的活度。 $x_{S^{2-}}$ 为渣中硫的物质的量分数， $\gamma_{S^{2-}}$ 为其活度因子。 $[S]$ 为熔铁中硫的浓度， f_S 为其活度因子。 $[O]$ 为熔铁中氧的浓度。由于铁中氧的活度系数以质量分数1%为其标准态，且氧在熔铁中形成稀溶液，故可取 $\alpha_{[O]} = [O]$ 。

由(1)式可得硫在渣与熔铁中的分配系数 L_S ：

$$L_S = \frac{[S]}{[S]} = K'_S \frac{\alpha_{O^{2-}}}{[O]} \times \frac{f_S}{\gamma_{S^{2-}}} \quad (2)$$

式中 K'_S 为包括了渣中硫的物质的量分数转换为

质量分数的换算系数在内的平衡常数。

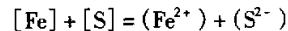
由(2)式可见， $\alpha_{O^{2-}}$ 增大，脱硫率提高。碱性氧化物是 O^{2-} 的提供源，特别是 CaO 中阳离子的电荷离子半径比 (Z/r) 小，带入的 $\alpha_{O^{2-}}$ 大；同时，由于 Ca^{2+} 可与 S^{2-} 形成弱离子对，降低了 $\gamma_{S^{2-}}$ 。以上两点均可提高脱硫率，因而渣的碱度对脱硫有重要的意义。由于脱硫及脱磷与渣中自由 CaO 含量有关，常用超额碱 N_b 来表示碱度：

$$N_b = \sum X_{CaO} - 2X_{SiO_2} - 4X_{P_2O_5} + X_{Fe_2O_3} - 3X_{Al_2O_3}$$

式中系数均为 1 mol 酸性氧化物形成复合化合物时消耗的碱性氧化物的量。

我们认为耐火材料的脱硫主要是通过液相来完成的，因而其脱硫机制与冶金中的渣脱硫相似。所不同的是，碱性耐火材料中有大量的固体 CaO 存在，当液相中的 CaO 消耗后，它可以不断地溶入液相中使液相保持较高的超额碱。耐火材料中含 20% CaO 即可保证足够大的超额碱，从而取得明显的脱硫效果。进一步提高 CaO 的含量，对液相中超额碱的影响有限，因而对脱硫的贡献也有限。

回硫现象也许可以从渣中 FeO 对硫分配系数的影响得到解释。炼钢渣中 FeO 对脱硫作用的影响有正反两方面：一方面，将 O^{2-} 引入渣中，提高 $\alpha_{O^{2-}}$ ，按式(2)可提高分配系数，有利于脱硫。但渣中 Fe^{2+} 浓度的增加却可以使 L_S 降低。按熔渣的离子结构理论，脱硫反应可用 FeS 在熔融金属与炉渣之间的转移表示为：



按前述相似的方法可得到硫在渣与熔铁之间的分配系数 L_S ：

$$L_S = \frac{x_{S^{2-}}}{[S]} = K_S \frac{f_S}{x_{Fe^{2+}} \cdot \gamma_{Fe^{2+}} \cdot \gamma_{S^{2-}}} \quad (3)$$

式中 $x_{S^{2-}}$ 和 $x_{Fe^{2+}}$ 分别为 S^{2-} 和 Fe^{2+} 在熔渣中的浓度， $[S]$ 为 S 在熔铁中的浓度， $\gamma_{Fe^{2+}}$ 、 $\gamma_{S^{2-}}$ 及 f_S 分别为相应的活度系数。由此可见， L_S 与 $x_{Fe^{2+}}$ 成反比，随 $x_{Fe^{2+}}$ 的增大， L_S 下降。

碱性耐火材料液相中原始 Fe^{2+} 浓度很低。随着保温时间的延长，熔融金属及覆盖渣中的 Fe_2O_3 和 FeO 会扩散到耐火材料液相中，同时增加 Fe^{2+} 和 O^{2-} 的浓度。但他们对 L_S 的影响大小却很不相同。因为在耐火材料的液相中原始 Fe^{2+} 浓度很低，而 O^{2-} 的浓度很高。例如 FeO 的物质的量分数从

0.1%增加到1%时, Fe^{2+} 浓度增加10倍, 而 O^{2-} 浓度增加很小, 因为液相中由其他碱性氧化物带入的 O^{2-} 浓度很高, FeO 对 O^{2-} 浓度增加的份额非常有限, 因而总的效果是 L_s 下降。这就是“回硫”现象出现的原因。进一步的研究, 目前正在进行中。

3 结论

碱性耐火材料特别是 CaO 有明显的脱除熔融金属中硫的作用, 含20% (质量分数) CaO 的碱性耐火材料即可取得显著的效果。脱硫时间过长时出现“回硫”现象。熔融金属中原始硫含量对碱性耐火材料脱硫有一定程度的影响。

参考文献

- 1 音谷登平. 高纯净金属の溶制ベヤス, カルシウム系セラツクス耐火火の応用. 东京: 丸善株式会社, 1994
- 2 Banneberg N. Demands on refractory materials for clean steel production. Proceedings of Unitec'95, Kyoto, Japan, 1995
- 3 Pegawa T, Vohida S and Ototani T. Development of $\text{CaO}-\text{MgO}$ refractories and their effects on refined mechanism of extremely clean steel. Proceedings of Unitec'93, Sao Paulo, Brazil, 1993
- 4 Ke Changming, Li Nan, Mo Jining. Contribution of lime based turkish working lining to clean steel making, Advance in refractories for metallurgical industries III. Proceedings of 38th annual conference of metallurgists of CIM, Edited by Allerie C, Rigard M, Quebec, 1999
- 5 李楠, 匡加才. 碱性耐火材料脱磷作用的研究. 耐火材料, 2000, 34(5): 249-251
- 6 黄希祐. 钢铁冶金原理. 北京: 冶金工业出版社, 1997: 118

Desulfurization of basic refractories / Li Nan, Kuang Jiakai // *Naihuo Cailiao*. - 2001, 35(2): 63

Iron powders with sulfur content of 0.08%, 0.16% and 0.2% were put into crucibles made of basic refractories with CaO content of 20%, 45%, 55% and 60%, and then heated at 1600 °C for 30 min, 45 min, 75 min and 90 min respectively. After heating, the residual sulfur contents in the iron powders were analyzed. It was found that basic refractories, especially CaO can reduce the sulfur content in metals. The refractory with 20% CaO has considerable desulfurization effect for molten metals. When the soaking time at 1600 °C was more than 30 min, "resulfurizing" was found in this study. The reason might be the transfer of FeO from slag and molten metal to the liquid in the refractory. The original S content of the metals gave a certain effects on desulfurization.

Key words: Basic refractories, CaO , Desulfurization

Author's address: High Temperature Ceramics Institute, Wuhan University of Science and Technology, Wuhan 430081

·研究动态·

耐火材料的抗损毁性

耐火材料的抗损毁性是指耐火材料原料、产品及构件在使用过程中的可靠性和使用寿命, 是耐火材料抵抗各种破坏因素的能力。俄罗斯研究者对耐火材料的损毁原因及改善途径进行了系统研究, 并且举例说明了各种工业窑炉使用优化设计的耐火材料后所达到的最高使用寿命。

耐火材料的损毁分为8种基本类型: (1)耐火材料与渣、熔融金属或其他熔融物、灰分、气体等进行的化学作用所引起的渣蚀(大约占整个损毁量的70%); (2)温度波动导致的热剥落(大约占整个损毁量的20%); (3)多晶转化及热膨胀引起的结构松散; (4)使用温度超过其软化点或耐火度时引起的熔融; (5)使用温度达到熔化温度的50%~70%时发生的热塑性损毁; (6)熔融金属冲刷造成的机械性损毁; (7)在气相介质或真空中耐火材料的升华; (8)被加热的固体工件对耐火材料的机械磨损。

提高耐火材料抗损毁性的主要途径有: (1)提高各组成成分的化学稳定性以提高材料的抗渣性; (2)增加耐火材料的相成分及提高耐火制品的烧成温度可以限制热塑性损毁的发生; (3)提高耐火材料的致密化程度及使用热力学稳定性高的组成成分以减少耐火材料的升华; (4)在耐火材料的组织结构中引入交叉生长的高硬度晶状物质可以提高抗熔融金属冲刷的能力; (5)使用耐磨性高的材料则可以解决被加热的固体工件对耐火材料的机械磨损问题。

使用优化设计的耐火材料后, 一些工业窑炉均达到了其最高使用寿命。

(黄卫国)

碱性耐火材料的脱硫作用

作者: [李楠](#), [匡加才](#)
 作者单位: [武汉科技大学高温陶瓷研究所](#)
 刊名: [耐火材料](#) **ISTIC** **PKU**
 英文刊名: [NAIHUO CAILIAO](#)
 年, 卷(期): 2001, 35(2)
 被引用次数: 8次

参考文献(6条)

1. 音谷登平 [高纯净金属の溶制ベヤス, カルシウム系セラツクス耐火の应用](#) 1994
2. Banneberg N [Demands on refractory materials for clean steel production](#) 1995
3. Pegawa T;Vohida S;Ototani T [Development of CaO- MgO refractories and their effects on refined mechanism of extremely clean steel](#) 1993
4. Ke Changming;Li Nan;Mo Jining [Contribution of lime based tundish working lining to clean steel making, Advance in refractories for metallurgical industries III](#) 1999
5. 李楠;匡加才 [碱性耐火材料脱磷作用的研究](#)[期刊论文]-[耐火材料](#) 2000(05)
6. 黄希祐 [钢铁冶金原理](#) 1997

本文读者也读过(10条)

1. 崔立青 [硫化氢燃烧炉炉衬损坏原因分析及改进办法](#)[期刊论文]-[江苏纺织A版](#)2010(6)
2. 李楠. 匡加才. Li Nan. Kuang Jiakai [碱性耐火材料脱磷作用的研究](#)[期刊论文]-[耐火材料](#)2000, 34(5)
3. 陈照峰. 张显. 张立同. 成来飞 [氧化铝-莫来石复合粉对莫来石烧结行为的影响](#)[期刊论文]-[耐火材料](#)2001, 35(3)
4. 吴文辉. 施飞 [大型卧式硫磺回收炉内衬结构的改进及材料选择](#)[期刊论文]-[耐火材料](#)2003, 37(2)
5. 刘景林 [陶瓷材料抗酸侵蚀的特点](#)[期刊论文]-[国外耐火材料](#)2005, 30(5)
6. 郑新兵. 何宇蓉 [硫磺回收反应炉衬里失效原因及防范措施](#)[期刊论文]-[耐火材料](#)2011, 45(3)
7. 袁林. 王杰曾. 陈雪峰. 张林林 [碱性耐火材料的最新进展](#)[会议论文]-2006
8. 李震. 高延晨 [耐磨耐火材料在循环流化床锅炉中应用的探讨](#)[期刊论文]-[耐火材料](#)2008, 42(4)
9. 陶绍平. 钟香崇. Tao Shaoping. Zhong Xiangchong [MgO基和Al2O3基耐火材料对钢中S的影响](#)[期刊论文]-[硅酸盐通报](#)2006, 25(2)
10. 袁建国 [中间包组合碱性耐火材料的生产与使用](#)[会议论文]-2001

引证文献(8条)

1. 窦刚. 李友胜. 李胜. 李楠 [含石灰石的镁橄榄石质中间包涂料的性能研究](#)[期刊论文]-[耐火材料](#) 2010(2)
2. 白晨. 顾华志. 汪厚植. 张文杰 [H2C2O4表面处理镁钙砂及其浇注料性能研究](#)[期刊论文]-[炼钢](#) 2005(5)
3. 顾华志. 汪厚植. 洪彦若. 张文杰. 孙加林. 欧阳军华 [H2C2O4和CO2复合表面处理镁钙砂及其浇注料的性能](#)[期刊论文]-[耐火材料](#) 2005(3)
4. LIN Yulian [Roles and Progress of Refractories for Clean Steel Technology](#)[期刊论文]-[中国耐火材料\(英文版\)](#) 2011(2)
5. 林育炼 [洁净钢生产技术的发展与耐火材料的相互关系](#)[期刊论文]-[耐火材料](#) 2010(5)
6. 李远兵. 李楠. 黄青. 阮国智 [耐火材料设计的现状与发展](#)[期刊论文]-[耐火材料](#) 2002(6)
7. 钱跃进 [中间包干式振动料的研制及蚀损机理研究](#)[学位论文]硕士 2005
8. 王学达 [镁钙耐火材料与钢液作用及机理的研究](#)[学位论文]博士 2006

本文链接: http://d.g.wanfangdata.com.cn/Periodical_nhcl200102001.aspx