



# [12]发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 89102275.9

[51] Int.Cl<sup>4</sup>  
C21C 7/064

[43] 公开日 1989年11月29日

[22]申请日 89.4.14

[30]优先权

[32]88.4.14 [33]FR [31]8804927

[71]申请人 阿菲瓦尔

地址 法国索尔斯

[72]发明人 米基尔·道里查

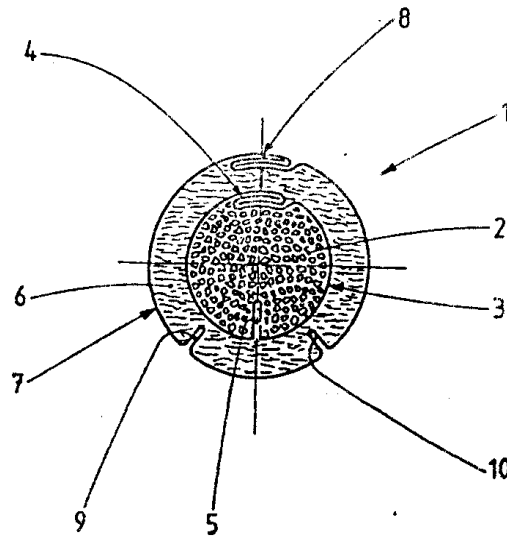
[74]专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利  
代理部  
代理人 吴大建

说明书页数: 7 附图页数: 1

[54]发明名称 生铁脱硫方法

[57]摘要

本发明方法涉及高炉生铁炼钢之前的脱硫。该法第一段用  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  等脱硫化合物处理生铁。然后将带管状外壳的细长复合品导入生铁中。复合品包括含粉状或粒状镁的轴心区和用含粉状或粒状材料的中间壁与轴心区分开的环状区。之后注入隋性气体并进行清洗操作。



<24>

## 权 利 要 求 书

---

1.生铁水脱硫方法，其中包括第一阶段，其中将铁与第一脱硫剂接触，第一脱硫剂中包括至少一种选自Na，K，Mg和Ca的金属氧化物或碳酸盐或碳化物，然后进行第二阶段，其中将细长复合品引入生铁中，复合品芯至少含合金态或合金态镁，其特征是复合品(1)包括轴心区(2)，其中至少含第一粉状或粒状，优选是压实材料，其镁含量为至少40%（重），呈合金或非合金态，该第一材料被中间管状金属壁(3)包住，还包括中间壁和管状金属外壳之间的环状区(6)，其中含第二粉状或粒状，优选是压实材料。

2.权利要求1的方法，其特征是管状中间金属壁(3)和管状金属外壳(7)的横截面基本上呈环状。

3.权利要求1或2的方法，其特征是中间壁和外壳均为金属或金属合金制成，其熔点低于加入复合品时的生铁温度。

4.权利要求1-3中任一项的方法，其特征是将要求量复合品加入生铁水中，在第三阶段向生铁中吹2-10分钟的惰性（中性）气体如氮气或氩气。

5.权利要求1-4中任一项的方法，其特征是最终阶段进行清洗操作，以在铁炼成钢之前除去富含硫的炉渣。

6.权利要求1-5中任一项的方法，其特征是第二阶段通过复合品向生铁中加0.1-1kg合金或非合金态Mg/吨生铁。

7.权利要求1-6中任一项的方法，其特征是复合品加入生铁中时，铁温度为1150-1400℃。

8.权利要求1-7中任一项的方法，其特征是第一阶段将

$\text{Na}_2\text{CO}_3$  以1-12kg/吨生铁的量与生铁水接触。

9. 权利要求1-9 中任一项的方法，其特征是第二阶段通过复合品向生铁中加0.1-2kg  $\text{Ca C}_2$ /吨生铁，并且至少是  $\text{Ca C}_2$  中的大部分含于复合品的环状空间中。

10. 权利要求1-9 中任一项的方法，其特征是复合品外壳和管状壁用合金或非合金铝制成。

11. 权利要求1-10中任一项的方法，其特征是至少是轴心和/或环状区两区之一中所含物质进行压实，其中在壁或壳在各区所含物质上闭合形成至少一个开口褶边后，沿至少一根母线使中间壁或外壳中至少一种变成凹形，并且至少一个开口褶边通过向内压而靠近以减小壳或壁的直径，而又不明显改变其周长，也不明显延长壳或壁。

12. 权利要求1-11中任一项的方法，其特征是至少是中间壁或外壳之一是通过咬边套接法进行封口的。

13. 带细长管状金属壳的复合品(1),可使至少一种合金或非合金镁加入生铁水中以进行脱硫，其特征是其中包括由基本上呈环状横截面的管状中间金属壁(3) 包括的轴心区(2),其中至少含第一粉状或粒状压实材料，其中呈合金或非合金态金属镁的含量为至少40% (重),还包括中间壁和管状金属外壳(7) 之间的环状区(6),截面基本上呈环状，环状区含第二粉状或粒状压实材料，而且至少是管状中间金属壁(3) 或管状金属外壳之一是采用封口件(4,8) 进行封口的且还有至少一个靠近褶边(5,9,10),褶边顶部处于密实材料内且其边缘与中间壁(3) 或外壳(7) 的周边区连接。

生 铁 脱 硫 方 法

本发明涉及生铁，特别是高炉产出用来炼钢的生铁脱硫方法。

最常见的高炉生铁脱硫方法采用可形成能固持铁中所含硫的炉渣或直接通过形成能从铁中分出的化合物而固持硫的化合物。因此将 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 加入生铁水中，形成可固持大量硫的炉渣。还加 $\text{CaO}$ 和/或 $\text{CaCO}_3$ 和/或 $\text{CaC}_2$ ；这直接或间接形成 $\text{CaS}$ ，该产物在铁中不溶并可按密度差而从中分出。

经验表面加这类化合物的作用相当低，而且不易达到极低硫含量。在装有约200吨或更多生铁的铸桶中，难于进行足够有效的搅拌，情况就更是如此。

铸桶中的第一脱硫方法已由M. BRAMMING和C. G. NILSSON进行说明 (Revue de Metallurgie CIT June 1987 pages 487-497)。

代替并不足够有效的 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ，该法采用含85%由75% $\text{CaC}_2$ 和25% $\text{CaCO}_3$ 组成的双组分混合物和15%粒状Mg（重）。

试验表明，若以2.9kg 脱硫剂/吨生铁水应用，则既使在约1250℃低温下也可有效地脱除铁中的硫。

因此可将最初1%的千分之60硫含量降至最终1%的千分之15硫含量。用炉管将脱硫剂注入生铁水铸桶中，炉管将氮液化脱硫混合物送入生铁水深部。

第二方法已由R. PIEPENBROCK和P. SCHIT

T. L. Y 进行说明 (Fachberichte Huetterpraxis Metallweiterverarbeitung Vol. 23 No 8-1985 pages 594-598) 涉及含硫 1 % 的千分之 14-60 (重) 的高炉生铁处理。

据该文件所述, 第一次脱硫处理是加 1-1.5kg  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  /吨铁到铸桶中, 其中装有约 200 吨高炉生铁水。 $\text{Na}_2\text{CO}_3$  的脱硫作用在从铸桶至钢厂的传送过程中发生, 其中于第二阶段将夹心线放入铁水中。夹心线外径 9mm, 钢皮厚 0.4mm 并含由 78% Mg 和 22%  $\text{CaC}_2$  组成的混合物。

0.15-0.49kg Mg/吨生铁水以约 8.75kg/ 分的速度加入, 相当于 175m 夹心线/ 分。

所得结果是令人鼓舞的, 最终硫含量低至 1 % 的千分之 3-10 (重); 但观察到以下特点:

结果变化很大

处理液反应大, 金属液飞溅, 这意味着线必须紧靠处理浴导入。结果发现导线轨损坏快

铸桶底部 Mg 加入量难于控制, 这说明了 Mg 作为脱硫剂的不规则性。

已对开发新脱硫方法的可能性进行了研究, 借此能用迅速的再现方法将高炉生铁完全脱硫至不高于 1 % 的千分之 12, 优选为 1 % 的千分之 10 硫含量, 设定初始含量高达 1 % 的 100 %。

还对开发这样一种方法的可能性进行了研究, 该法易于快速应用并且排除了强烈释放气体或某些成分相互接触时过渡反应的危险性。

另一项要求是不必采用流化气来将 Mg 基金属试剂注入生铁水中, 因为这会引起飞溅而造成损

本发明能达到这些目的。特别是可从上述高硫含量且有时定义不确切的硫含量开始而最终到1%的千分之12或更低的含量，其中采用可再现方法且不必在每一步经常分析测算。

该法包括第一阶段，其中将直接或间接来自高炉的生铁水注入铸桶，在其中与至少一种选自Na, K, Mg 和Ca 的金属氧化物，碳酸盐或碳化物接触。

优选至少一种以下化合物：

$\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{CaC}_2$ ,  $\text{CaO}$  或  $\text{MgO}$ 。

铸桶中生铁水和选定的一种或多种化合物重复接触可用已知方式加强如可将一种或多种化合物和铁同时注入，或在采用  $\text{CaC}_2$ ,  $\text{CaO}$  或  $\text{MgO}$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{CaCO}_3$  等化合物的情况下用炉管直接注入铁水中，或本领域已知的任何其它方式。

特别优选采用  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ，因为可形成能固持大量硫的炉渣。

$\text{Na}_2\text{CO}_3$  或至少一种其它化合物量优选在约1-12kg，更优选为1-8kg/吨生铁水范围内。

第二阶段将带细长管状壳的复合品，也称为夹心线送入约1150-1400 °C 的生铁水中。复合品包括轴心区，主要含粉状或粒状，优选为密实金属材料，其中含至少40%（重）Mg，呈合金或非合金态；轴心区被中间管状金属壁包柱；以及中间壁和外层金属壳之间的环状区，其中含至少一种第二粉状或粒状，优选为密实材料。

环状区含的粉状或粒状材料优选包括至少一种该法第一阶段所用化合物。为此可有效地采用  $\text{CaC}_2$ ,  $\text{CaO}$  或  $\text{MgO}$ 。同样可用绝缘化合物如低导热率耐火化合物颗粒。每吨生铁水引入的Mg量取决于处理中初始硫含量，可为约0.1-1kg。环状区化合物量优选为0.1-2kg/吨生铁。

在该三阶段中优选进行硫的倾析，大部分硫以硫化镁固相颗粒固持下来了。为此可用埋入铸桶底部附近的炉管或底部附近的多孔板向生铁水中注入氮气或氩气等气体，所需时间优选不超过约12分钟；一般2-10分钟，更佳选为2-4分钟。

该法第四阶段可有利地进行清洗以除去富含硫的炉渣，从而避免生铁再次硫化。

复合品外壳优选由熔点基本上不高于铁水的金属或合金制成，特别是采用合金或非合金铝。中间管状壁可为熔点不高于外壳金属或合金的金属或合金。

至少是外壳可以不会影响其内部所含材料质量的任何方式，如咬边套接法进行封口。中间壁可仅将其拉扣在一起或重叠封口，或再以咬边套接法或不会影响轴心区所含材料质量的任何方式进行。

轴心区和环状区所含粉状或粒状材料可用任何方法如压制，拉制或其它方法进行压实。特别有效的是按86年2月24日提交的专利申请F R 86 03295并以2594850号公开的方法进行。

所述方法可用来封住两壁，即含粉状或粒状材料的中间壁或外壳之一，其中在闭合后变成凹形以形成至少一个褶边。褶边处向内压即可靠近，从而缩小外壳直径而又不明显改变其周边或使其伸长。特别有利的是在中间壁已以咬边套接等方法封口时首先用上述方法将轴心区压实。然后沿中间壁将环状区填充材料放到位并以咬边套接法将外壳连接起来进行封口。最终压实可以同样方法进行。

本发明还涉及带细长管状金属壳的复合品，该制品可将合金或非合金镁加入铁水中以使其脱硫。该产品特别有利于进行本发明方法。

该制品包括由基本上呈环状截面的中间管状金属壁包住的轴心

区，其中至少含第一粉状或粒状压实的材料，其镁含量为至少40%（重），呈合金态或非合金态。复合品还包括中间壁和基本上呈环状截面的金属外壳之间的环状区，其中含第二粉状或粒状，压实的材料。按本发明至少中间管状金属壁或管状金属外壳由封口设备进行封口并且包括至少一个本身凹陷形成的褶边。

褶边头在密实材料内部，褶边边缘与中间壁或外壳的周边区域联结。

下述非限制性实例表明本发明生铁脱硫方法的实施例。

约200吨铁水从高炉，埋入铸桶或混合装置倒入转换铸桶中，其底部装有1.5吨 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 。

然后将铸桶送到Mg处理台。

在此平均铸铁温度为 $1250^\circ\text{C}$ 。

之后从卷轴上松开细长复合品并以已知方式向下垂直引入生铁水中。复合品截面如附图所示。

复合品1包括轴心区2，其中含密实粒状镁；粒径为例如1mm。中间管状壁3由非合金铝制成，约0.4mm厚，外径约9mm。壁3在4处咬接并有闭合褶边5沿母线形成。褶边能使镁粒压实（见上述FR86 03295）。环状区6含粉状 $\text{CaC}_2$ 。

外壳7在8处咬接，仍是用非合金铝制成，约0.4mm厚，外径约13mm。 $\text{CaC}_2$ 粉通过两个闭合褶边9,10压实。与中间壳3一样，这也是直接向内压形成的，不会大量延长外壳，也不会对周长产生任何影响。

在另一实施方案中仅有一个而不是两个闭合褶边可用于压实环状区中的粉。轴心区含54g Mg/米长度，而环状区90g  $\text{CaC}_2$ 。复合品以300m/分钟加入生铁中。

在这些条件下将镁与生铁水接触，基本上沿垂直进行，从其插入生铁至约2.5-3m深度处开始。

然后将氩气或氮气从铸桶底部装的多孔塞注入或通过埋入炉管进行，以足使生成的硫化镁和硫化钙析。注入时间为约4分钟，流速500-600升/分钟。脱硫处理以清洗步骤结束，用以除去富含硫的炉渣，避免后续再次硫化。

分析结果如下：

	硫含量，1 %的千分之数（重）
生铁初始硫含量	90 (0.090 %)
加 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 后生铁硫含量	34 (0.034 %)
加Mg 后生铁硫含量	11 (0.011 %)
加氮气后生铁硫含量	7 (0.007 %)

可看出该法可除去约90%初始硫含量，并将硫含量降至1 %千分之10以下，设定初始硫含量为1 %的千分之90。

有许多试验已表明该法易于再现。这主要是由于采用了可下降入生铁中的双壁复合品。用熔点低于生铁水的金属制成每一壁可进一步使镁被完全释放，一旦达到中间壁的熔点，短时间内就可深降入浴中。

因此，如果初始硫含量为1 %的千分之40-110并且加入镁量根据初始硫含量定为0.1-0.6kg/吨铁水，并且如果上述该法的第1 和第2 阶段用于直接或间接来自高炉的生铁，那么脱硫程度可达到初始硫含量的60-90 %，平均77%。

在注入惰性（中性）气体的补充步骤之后，脱硫程度可达到初

始硫量的82-93 %，平均87%。

还进行了比较试验，其中采用带单一钢制外壳的复合品（或夹心线）进行该法的第二阶段，外壳含与上述试验相同比例的Mg 和  $\text{Ca C}_2$  混合物。结果表明平均脱硫率相当低（13%），结果相当分散，60-83 %，而不是本发明的82-93 %。当用铝代替钢作为单一外壳时，结果更坏，因为镁不能在铁中达到任意深度，也就不能进行有效的脱硫。

应注意到环状区中的  $\text{Ca C}_2$  粉，如图所示，既作为脱硫剂，又作为绝热材料。部分或全部  $\text{Ca C}_2$  可用不同的脱硫化合物或绝热材料如渣粒代替。在这种情况下希望稍微提高所用镁量。

总加入量为0.4kg Mg/吨水铁水，即80kgMg。因此加入1480 m 复合品，相应量碳化钙量为133kg。加料所需时间稍低于5 分钟。

