

钢铁生产中的脱磷



冶金工业出版社

钢铁生产中的脱磷

汪大洲 编著

(三)

2.56



冶金工业出版社

内 容 提 要

本书论述钢铁生产过程中脱磷的理论和实践，共分七章。第一章总论中集中介绍了无机磷的各种性质和行为及其对钢铁性能的影响。第二、三、四章涉及脱磷过程热力学和动力学方面的基础研究和理论处理。第五章分析各种炼钢方法中实际的脱磷过程及其反应工程学。第六、七两章内容较新，涉及铁水预处理脱磷和不锈钢及各种铁合金的还原脱磷法，其中着重讨论了苏打灰精炼和“钙冶金”的各种理论和实践问题。全书始终将实际钢铁生产中的脱磷工程同脱磷过程的热力学、动力学和反应工程学的理论密切结合，进行讨论分析。

本书可供冶金专业及有关专业的工程技术人员、科研工作者和大专院校师生参考。

钢铁生产中的脱磷

汪 大 洲 编 著

责任编辑 王华宗

冶金工业出版社 出版

(北京北河沿大街嵩祝院北巷39号)

新华书店北京发行所 发行

冶金工业出版社印刷厂印刷

850×1168 1/32 印张 11 7/8 字数 311 千字

1986年4月第一版 1986年4月第一次印刷

印数00,001~2,350册

统一书号: 15062·4287 定价3.20元

出 版 说 明

近年来,随着科学技术水平的不断提高,炼钢工艺也在迅速发展,许多新技术不断涌现,使炼钢工艺——脱碳、脱氧、脱磷、脱硫及各种外加元素的作用机理从理论到实践都增添了新的内容,达到了新的深度。为了向我国炼钢工作者介绍和提供有关资料,我们组织编写了一套炼钢工艺理论丛书。

这套丛书包括《钢铁生产中的脱磷》、《钢铁生产中的脱硫》、《炼钢过程的脱氧》、《炼钢过程的脱碳》等,将分册陆续出版。各册内容包括该专题的历史发展;各阶段的主要研究成果及其评述;研究现状和最新成果等。

本丛书可供炼钢专业技术人员和高等院校有关专业师生参考。

本书为该丛书中的一本。

前 言

就我所知，目前，国内还没有一本专著系统介绍同脱磷有关的知识，在许多冶金学教科书中，脱磷问题一般占有一章或一节的篇幅，而且引用的资料往往都是很久以前发表的文献。现在每年各国都有大量脱磷方面的研究资料发表，提出新的概念、新的方法或者补充新的数据，有时简直使人应接不暇，新的脱磷精炼剂也层出不穷。随着科学技术和知识不断地更新换代，需要不断有新的出版物将新的知识加以综合，介绍给读者，这是很自然的事。

在本书编写过程中，力图根据历史的和最新的资料，尽可能详细地介绍和讨论与脱磷的理论和实践有关的各个方面，特别是在第六章和第七章着重介绍了铁水预处理以及不锈钢和各种铁合金的还原脱磷法。这两方面的内容都比较新。在第一章里，还集中介绍了作为无机界磷的各种性质和行为。我认为，这些知识无论对于实验研究工作者还是冶炼工作者都是有幫助的。

在行文中尽量做到言必有据，因此每章之后都附有大量的参考文献。限于篇幅，不可能逐一详细介绍每位工作者的贡献，读者欲知其详，可以去阅读所列参考文献的原文。希望这样做能方便有志于深入钻研该问题的读者。

这里，要向我研究工作的指导者邵象华老师表示衷心的感谢和敬意。本书第五章的内容，基本上是按照他已公开发表的一篇论文的思想编排的。书中多处引用了这篇论文的原文，是因为我完全同意他所阐明的观点，并认为文字表达也是最适当的。关于实现连续炼钢和铁水连续预处理的思想以及关于一个冶金问题的热力学方面和动力学方面相互关系的思想，都是五年来我在他的指导下从事研究工作期间，同他反复讨论过的，书中许多地方对这些思想进行了阐述和发挥。张叔和同志为我提供过他的论文，征

I

39247

得他的同意，本书33节中引用了这篇论文的主要内容，也在此一并表示感谢。

限于本人的学术水平，失误和不妥处一定很多，敬希读者批评指正。

汪 大 洲

1983年4月22日 写于北京

6月3日 改于太原

目 录

前言

第一章 总论	1
§ 1 脱磷问题的重要性及脱磷研究现状	1
§ 2 磷在自然界的存在及其游离态的制备	13
§ 3 磷的各种变体及其性质	17
§ 4 含磷的无机化合物及其性质	19
§ 5 磷在钢铁中的存在形态及其对钢铁性能的影响	33
参考文献	38
第二章 液态铁中溶解的磷及其热力学	41
§ 6 磷在液态铁中的存在形式	41
§ 7 高温Fe—P熔体上方磷的蒸气压及真空下气化脱磷的可能性	45
§ 8 高温熔融Fe—P二元系的热力学	47
§ 9 高温熔融Fe—P—O三元系稀溶液的热力学	55
§ 10 Fe—P—C _{饱和} 三元系的热力学	59
§ 11 Fe—P—C三元系稀溶液的热力学和铁基稀溶液中P、C、O之间的平衡关系	62
§ 12 高温Fe—P—X三元系稀溶液的热力学	66
§ 13 磷在高温下溶于液体铁中的热力学小结	72
参考文献	72
第三章 铁液氧化脱磷的平衡研究及其热力学	75
§ 14 纯氧化磷与Fe—P—O系的平衡及其热力学	75
§ 15 纯氧化铁质炉渣与Fe—P—O系的平衡及其热力学	78
§ 16 纯氧化钙与Fe—P—O系的平衡及其热力学	84
§ 17 纯氧化镁与Fe—P—O系的平衡及其热力学	88
§ 18 其它氧化物及碳酸钠同Fe—P—O系的平衡及其热力学	90
§ 19 复杂碱性炉渣的脱磷平衡研究	95
参考文献	131

第四章 氧化脱磷反应的机理和动力学	134
§ 20 用高氧化铁炉渣对铁液进行脱磷的反应机理和动力学	134
§ 21 用固体石灰对铁液进行脱磷的反应机理和动力学	136
§ 22 用 CaO—FeO—SiO_2 炉渣对铁液进行脱磷的反应机理和 动力学	142
§ 23 由 $\text{CaO—FeO—SiO}_2\text{—P}_2\text{O}_5$ 炉渣向铁液回磷的反应机理和 动力学	153
参考文献	161
第五章 炼钢生产过程中的脱磷	163
§ 24 含碳铁液脱磷和脱碳的热力学关系	163
§ 25 托马斯转炉的脱磷	164
§ 26 氧气底吹转炉的脱磷	168
§ 27 平炉的脱磷	173
§ 28 氧气顶吹转炉的脱磷	177
§ 29 电弧炉的脱磷	197
§ 30 换渣操作和留渣操作	201
§ 31 回磷现象	204
§ 32 钢水的炉外脱磷	206
§ 33 炼钢脱磷工艺的反应工程学探讨	209
参考文献	214
第六章 铁水预处理脱磷（兼论苏打灰精炼）	216
§ 34 碳饱和铁水预处理脱磷的物理化学基础	216
§ 35 铁水预处理脱磷工艺的工程意义	235
§ 36 石灰渣系的铁水预处理脱磷	241
§ 37 苏打渣系的铁水预处理同时脱磷脱硫和苏打灰精炼 工程	259
参考文献	308
第七章 含铬不锈钢和各种铁合金的还原脱磷法和 “钙冶金”	312
§ 38 还原脱磷法和“钙冶金”的热力学基础	312
§ 39 含铬铁合金的脱磷	324
§ 40 含锰铁合金的脱磷	338

§ 41 含硅铁合金的脱磷·····	358
§ 42 炼钢炉渣的脱磷·····	362
参考文献·····	364

第一章 总 论

§ 1 脱磷问题的重要性及脱磷研究现状

磷在地壳中以磷酸盐的形态存在,约占地壳总重量的0.12%,在所有一百多种化学元素中名列第十二位。炼铁生产中,矿石及熔剂内都不可避免地要将一定数量的磷酸盐带进高炉。在高炉生产条件下,磷酸盐中的磷几乎全部被还原进入金属;炼铁操作对金属中的磷含量不能作任何控制,生铁磷含量完全取决于所用原料的磷含量,因此,国家标准对生铁磷含量未作任何规定。国内外都有一些含磷高或较高的铁矿。

一般情况下磷在钢铁产品中是有害杂质,需在炼钢时设法将其尽可能多地去除掉;只有在个别场合,磷才被作为合金元素,在钢中要求有一定的含量。炼钢生铁根据其含磷量的高低分为:低磷生铁,含 $P < 0.3\%$;中磷生铁,含 $P 0.3 \sim 1.0\%$;高磷生铁,含 $P 1.0 \sim 2.0\%$ 。不同含磷等级的铁水要采用不同的精炼方案。因此,脱磷问题在钢铁冶炼中占有重要的地位。纵观炼钢工艺的发展历程,各种炼钢方法的变迁、兴衰都与脱磷问题有密切的关系^[1]。欧洲是高磷铁矿集中的地方,正因为如此,欧洲是许多炼钢方法的发源地。

鉴于脱磷问题的重要性,各国冶金工作者早就对它给予了足够的重视,开展了大量的研究工作。这些研究工作既有在实验里完成的基础研究,也有半工业规模或工业规模的发展研究。因为欧洲多用高磷生铁炼钢,所以大多数的脱磷研究是在欧洲完成的。近年来,随着高磷贫矿的开发利用,生铁中的磷含量有升高的趋势;而对钢材质量的要求却越来越苛刻,低磷钢的用途扩大了,低磷钢种有所发展,因此,脱磷一直是受到普遍关注的重要研究课题。

我国也有相当一部分含磷铁矿，有一部分钢厂就是以高、中磷铁水为原料进行炼钢生产的。内蒙古的铁矿则不但磷高而且含有贵重的共生元素，因此脱磷问题还同资源的综合利用联系在一起。我国的锰矿，同许多其它国家一样，不但一般品位较低而且大多含磷较高，因此，有一些铁合金厂生产的高炉锰铁磷含量过高，成为一个突出的问题。由此看来，脱磷问题对我国的钢铁冶金也是非常重要的。

一般认为脱磷反应的速度是很快的。实验室与工厂的研究工作都表明，无论哪一种炼钢方法，在精炼末期炉渣与金属间的脱磷反应都接近达到平衡，在脱氧、出钢和浇注等操作中，由于平衡条件被破坏，很快地发生回磷。因此，关于脱磷反应的热力学，即用炉渣自金属中脱磷的平衡条件的研究，远比关于脱磷反应动力学研究为多。在某些特定炼钢方法中，脱磷问题的热力学与动力学两者是密不可分的，具有同等的重要性，并且总是结合在一起进行分析讨论^[1]。

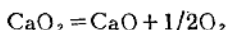
脱磷平衡的研究除脱磷反应本身的标准自由能变化（不同温度下的反应平衡常数可由此求得）之外，还涉及两个方面：一方面是金属中磷的热力学活度及金属中其它组分对它的影响；另一方面是脱磷产物在炉渣中的热力学活度及渣中其它成分对它的影响。对整个脱磷反应而言，一般后者要重要得多。已发表的研究工作的数量也是关于后者的比前者的为多。关于磷在液体铁中的热力学研究，由于液体铁中各种元素相互作用的复杂性，其数据的分歧还比较大。不过，在一般情况下，铁中磷的活度的变化幅度同炉渣中脱磷产物的活度的变化幅度相比要小得多，因此在多数脱磷平衡研究中，当金属液中的磷和其它杂质元素含量都比较低时，可以认为金属液服从亨利定律，可用重量百分浓度代替活度进行热力学处理。至于液体炉渣中脱磷产物的热力学活度，所发表的定性研究资料一般是一致的；但就其定量的数据而言，则各家的分歧仍然很大。这主要是由于液体炉渣成分、结构及组成成分之间相互作用的复杂性造成的。不同的研究工作者在各自的实

验条件下将所得数据归纳为各种各样经验的或半经验的定量关系式。尽管不断有人企图用这样或那样的公式来统一这些相分歧的数据,但即使是最受赏识的式子也只能在一定的条件下方可应用。

尽管关于脱磷平衡研究的定量数据还有较大的分歧,各种脱磷的实践(实验室研究和工业及半工业规模的试验)仍在不断地发展。譬如,关于高碳铁水脱磷的禁区早就被突破了,并已给予了必要的理论说明^[2]。自己缺乏资源的日本,为了满足转炉钢品种质量的要求,也为了开发转炉无渣(或少渣)冶炼新工艺并且作为实现连续炼钢的一个预备性步骤,正在大力开展铁水同时脱硫脱磷的研究。另外,还发展了各种还原脱磷法,适用于不锈钢和一些铁合金的脱磷。表1-1归纳了文献中已发表的各种铁合金(包括钢水和铁水)的脱磷方法。其中大部分是实验室研究的成果,有待于通过一系列的发展研究择优推广至工业规模。表中划为氧化脱磷的一类,指脱磷处理在氧化气氛或在添加氧化剂的条件下进行,金属中的磷被氧化为正五价,以磷酸盐的形态固定在炉渣中。炉渣依所用熔剂分为石灰与苏打两大渣系,脱磷产物分别为 $3\text{CaO}\cdot\text{P}_2\text{O}_5$ 、 $4\text{CaO}\cdot\text{P}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$ 、 $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ 、 $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)\text{OH}$ 、 $3\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{P}_2\text{O}_5$ 及 $3\text{K}_2\text{O}\cdot\text{P}_2\text{O}_5$ 。

石灰是良好的脱磷固定剂,可以把磷氧化物牢固地结合在炉渣中,但需另有氧化剂,首先使金属中的磷氧化。石灰本身的熔点很高,又需另配各种助熔剂,其中除传统使用的 CaF_2 之外,最近还试验使用了 CaCl_2 ,其效果比 CaF_2 更好^[3,4]。另外,各种氟化物、氯化物与硼化物都已证明是有效的助熔剂。已证明 CaF_2 和 CaCl_2 除起助熔作用外,本身也参与脱磷,脱磷产物经X光衍射分析鉴定为 $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ 与 $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$ ^[5,6,7]。用 $\text{CaO}-\text{FeCl}_2$ 系脱磷剂,在氩气气氛下对铁液进行脱磷,经鉴定脱磷产物不是原先所期待的卤化磷,而仍是磷酸盐。实验与理论计算表明,这里作为氧源的竟是 CaO ^[5]。为了防止回磷,曾研究过用过氧化钙 CaO_2 代替石灰^[8]。约 400°C 左右时, CaO_2 在金属与熔渣界面

分解,



同时提高了熔渣的碱度和界面氧势,非常有利于脱磷。

在碱土金属氧化物系列中,理论分析与基础试验都已证实 SrO 与 BaO 应是比 CaO 更有效的脱磷剂^[9],只是不如使用 CaO 经济和取材方便。

$\text{CaCO}_3 - \text{CaSO}_4, \text{BaSO}_4 - \text{CaCO}_3$ 系是高熔点的固体渣,实验证明,它们对铁液有强的脱磷能力且不会发生回磷^[9,10,42]。

苏打脱磷的实验研究始于四十年代末^[11,12]。七十年代以前的研究^[13~16]仅把苏打作为固定剂使用(磷酸钠比磷酸钙更稳定),氧化剂需另加。七十年代以来,日本冶金界对苏打用于铁水同时脱硫脱磷开展了大量的研究,以致有人预言“苏打冶金”

(或所谓“钠冶金”)将会盛行^[17]。他们的研究证实^[18],苏打灰不仅是很好的固定剂而且本身也是氧化剂;加之熔点低、高温下流动性好,所以可以单独使用。而且精炼后的苏打渣是水溶性的,便于回收再用,因而存在工业应用的可能性。实际上,苏打冶金已在日本住友金属鹿岛厂工业化^[67]。从首次苏打铁水脱磷的基础研究工作的发表到实现工业化应用,其间经历了整整三十年。苏打灰在对已预脱硅的铁水脱磷脱硫的同时,对铁水中的钒和铌也有提取作用^[50,51,67,68],这对我国铁矿资源的综合利用是有重大借鉴意义的。苏打灰再配加各种氧化剂和其它添加剂,则效果会更好(见表1-1)。

石灰、苏打两大渣系还可以互相渗透,这方面也已取得了效果。例如,表1-1中 $\text{CaO} - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{CaF}_2 - \text{Na}_2\text{CO}_3$ 系^[19],在以 CaO 为主的渣系中配加苏打灰,加速渣料熔化,使磷在渣中结合得更稳定,能防止回磷。又如, $\text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{CaO} - \text{Fe}_2\text{O}_3$ 系^[20],主要靠苏打脱硫脱磷,加入石灰以减少苏打的气化损失。

为了使含有大量比磷更容易氧化的合金元素(Al、Si、Mn、Cr等)的金属(如含铬不锈钢及铝、硅、锰、铬质铁合金)脱磷,发展了完全是另外一种机制的还原脱磷法。这里,还原脱磷

表 1-1 已有的各种铁合金的脱磷法

分 类	脱 磷 剂	被脱磷的金属或合金
氧 化 脱 磷	石灰渣系 1. $\text{CaO}-\text{FeO}-\text{SiO}_2$ ① 2. $\text{CaO}-\text{CaF}_2-\text{Na}_2\text{B}_2\text{O}_7$ 3. $\text{CaO}-\text{CaF}_2-\text{Mn}_2\text{O}_3$ 4. $\text{CaO}-\text{FeO}-\text{SiO}_2$ ② 5. $\text{CaO}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{CaF}_2$ ③ 6. $\text{CaO}-\text{CaCl}_2-\text{MnO}$ 7. $\text{CaO}-\text{FeCl}_2$ 等 8. $\text{CaSO}_4-\text{CaCO}_3$ 9. $\text{CaO}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{CaF}_2-\text{Na}_2\text{CO}_3$ 10. $\text{Li}_2\text{CO}_3-\text{CaO}-\text{CaF}_2-\text{FeO}$ 11. $\text{CaO}_x-\text{FeO}-\text{CaF}_2$	炼钢过程 S、P 极低的含 Cr、Ni 钢 含 Mn (2~14%) 钢 可用于含 Cr (5~19%) 铁 用于碳饱和含 Cr (~18%) 铁 也可用于钢水脱磷 水
	苏打渣系 1. Na_2CO_3 2. $\text{Na}_2\text{CO}_3-\text{Na}_2\text{SO}_4$ 3. $\text{Na}_2\text{CO}_3-\text{Fe}_2\text{O}_3$ 4. $\text{Na}_2\text{CO}_3-\text{O}_2$ 5. $\text{Na}_2\text{CO}_3-\text{FeSO}_4$ 6. $\text{Na}_2\text{CO}_3-\text{K}_2\text{SO}_4$ 7. $\text{K}_2\text{CO}_3-\text{K}_2\text{SO}_4$ 8. K_2CO_3 9. Na_2SO_4 10. $\text{Na}_2\text{CO}_3-\text{CaO}-\text{Fe}_2\text{O}_3$	也用于钢水 (1600℃) 及高碳铬铁粒 (730~1200℃) 可用于含 Cr (~8%) 之铁水 可用于含 V 铁水 铁 水
		也用于固体铬铁 同 上

分 类	脱 磷 剂	被脱磷的金属或合金
气化脱磷	真 空 或 氮 流	Fe-Si Fe-Si-Cr
还 原 脱 磷	Ca, Mg	1. Ca(Al高压下) 2. Mg 钢水 固体碳素铬铁与锰铁
	MSR	1. Mg-MgCl ₂ 2. Ca-CaCl ₂ 3. Ca-CaF ₂ 固体碳素锰铁 同上 不锈钢和铬铁
	CAR	1. CaC ₂ 2. CaC ₂ -CaF ₂ 碳素钢和高铬钢
	Si-Ca	1. Si-Ca 2. Si-Ca-CaF ₂ 高铬钢Fe-Cr、Fe-Si-Cr、Fe-Si
	CaO	1. CaO-Al ₂ O ₃ 2. CaO-Na ₂ O 3. CaO-K ₂ O 4. CaO-CaF ₂ 钢水、Si-Cr、Si-Mn 钢水、Fe-Si-Cr Si、Al质铁合金 高Si Si-Mn(Si20~40%) 同上 Si-Mn(Si>26%)
	Al	1. Al 2. Al-Mn、Al-Cr-Fe等 Fe-Si、Si-Cr Si-Mn

续表

分 类	脱 磷 方 式	主 要 特 点
氧 化	1. 直接加入, 接触反应 2. Ar或N₂底吹搅拌或叶片机械搅拌 3. 喷吹 4. 底吹转炉喷粉	1. 脱磷能力一般不如苏打, $L_p = [P]/(P) \approx 300$, 用量较多; 部分系列可赶上苏打 2. 一般 $TFe = 20 \sim 40\%$ 3. 一般不能同时脱硫脱磷, 部分系列可以 4. 本身熔点高, 需加助熔剂 5. 需另有氧源, 不能单独使用 6. 用后无水溶性 7. 对碱性耐火材料侵蚀较轻 8. 成本低廉, 取材方便
	石灰渣系	
脱 磷	1. 一次加入法 2. 分批加入法 3. 双层坩埚液体渣加入法 4. 薄钢板制容器渣上预热 5. 喷吹 6. 槽式连续炉 7. 和固体金属相湿升温熔渣	1. 脱磷能力强, $L_p \approx 650$, 比石灰系大一倍 2. $TFe \sim 5\%$, 铁损小 (渣中) 3. 可同时脱硫脱磷 4. 本身熔点低, 流动性好 5. 可同时兼作氧化剂与固定剂, 可单独使用 6. 脱磷后水溶可回收再用 7. 对任何耐火材料都有侵蚀性 8. 易于气化损失 9. 成本较高
	苏打渣系	

分 类	脱 磷 方 式	主 要 特 点
气化脱磷	悬 浮 熔 炼	
还 原 脱 磷	MSR、 CAR等	1. 压力容器 2. 管式炉 3. ESR 4. 等离子精炼炉 5. Ar保护气氛, 高频炉, MgO坩埚
		1. $L_p < 100$, 要求渣量较大 2. $TFe \approx 0$, 要求保证惰性气氛 3. 一般可同时使金属中P、S、O、N、As等不纯物降至相当低水平, 适用于高级合金精炼 4. 熔剂CaF₂用量往往较大, 对耐火材料侵蚀严重, 一般用于ESR, 等离子熔炼之水冷铜模中 5. 脱磷处理后的炉渣在空气中潮解, 会放出有害气体PH₃, 应采取相应措施 6. 成本较高
	CaO	1. $L_p < 5$, 要求很大的渣量, 例如为金属量的一倍 2. 适用于高Si、高Al铁合金的脱磷 3. 一般可利用铁合金废渣, 成本低廉
	Al 或两者	

① 高碱度、高氧化铁的CaO—FeO; —SiO₂系用于炼钢过程脱磷。
 ② 低碱度、高氧化铁、低SiO₂的CaO—FeO; —SiO₂系用于铁水预处理脱磷。
 ③ 如以Al₂O₃代替CaF₂, CaO—Fe₂O₃—Al₂O₃系可用于钢水脱磷。