

钢铁生产中的脱硫

GANGTIE SHENGCHAN
ZHONG DE TUOLIU



冶金工业出版社

钢铁生产中的脱硫

张 荣 生 编著

杜 挺 审定

冶金工业出版社

钢铁生产中的脱硫

张 荣 生 编著

杜 挺 审定

*

冶金工业出版社出版

(北京北河沿大街崇文门北巷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 5 5/16 插页 1 字数 139 千字

1986年4月第一版 1986年4月第一次印刷

印数00,001~2,500册

统一书号: 15062·4288 定价 1.55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，许多新的技术不断涌现，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。

本书是这套丛书中的一本。

11074/04

前 言

随着工业和技术的发展,人们对钢材质量提出了更高的要求。如高寒地区的石油管道、天然气管道和海上采油平台,航空用钢,大断面钢件等,往往要求钢材中的含硫量小于0.005%。

科学家在1964年曾预言,由于人们将会逐渐弄清楚钢铁材料中杂质元素的作用机理,到1984年的时候,会出现新的强度高的、韧性好的钢材。到七十年代末期,实践已初步证实了这个预言。正是由于硫在钢材中的作用机理为人们了解得更清楚,为了得到质量更高的钢材,所以对钢材含硫量的控制比以往严格得多。

七十年代钢铁冶炼技术的发展为得到低含硫量或超低含硫量的钢材开辟了道路。铁水炉外处理的方法进一步成熟,钢水喷粉精炼的工艺也得到迅速发展,如此等等。现今冶金工作者要想得到低硫或超低硫的钢材已不乏其法了。

钢铁生产中的脱硫问题,深为我国冶金工作者重视。然而有关钢铁生产中脱硫问题的专题书册,目前在国内并不多见。为适应我国钢铁生产和研究在脱硫问题上的发展情况,为给有关科研和生产人员以及在校学生提供必要的资料和参考书,编写一本专门讨论钢铁脱硫问题的小册子是很值得的。

本书主要讲述炼钢过程脱硫的基本理论和实践,但为给某些同志提供一些方便,也简单叙述了有关的基础知识,如反应热力学和动力学的一些情况。

感谢邵象华同志对编写本书的关心和指导。他对初稿的写作提纲作了修改,审阅了书稿前五章的内容,并提出了修改意见。

此外,在本书写作过程中还有许多同志给予了作者支持和协助,在此一并致谢。

本书虽经几次审阅和修改,但不当之处仍在所难免,欢迎读者提出改进意见和批评。

目 录

第一章 硫对铁和钢的影响	1
第一节 硫在铁和钢中的状态	1
第二节 硫对铁熔体物理性质的影响	6
第三节 硫对钢的性能的影响	14
第二章 铁熔体脱硫反应热力学	17
第一节 硫在铁熔体中的活度	17
第二节 脱硫反应平衡	23
第三节 硫在熔渣-铁熔体和气体-铁熔体之间的平衡分配	26
第四节 铁碳熔体中重要脱硫反应的平衡	48
第五节 硫化物标准生成自由能	51
第六节 氧化物标准生成自由能	54
第七节 元素在铁中溶解反应的标准自由能	59
第三章 铁熔体脱硫反应动力学	60
第一节 冶金过程动力学的一般规律	60
第二节 影响脱硫速度的因素	64
第三节 脱硫过程相间接触方式	69
第四节 金属钙、镁脱硫动力学	71
第五节 碳化钙脱硫的动力学	74
第六节 氧化钙脱硫动力学	75
第七节 气体和渣之间的反应	76
第八节 含硫夹杂物的形态及其脱除	83
第九节 获得低硫铁液或钢液工艺的特点	88
第四章 铁水炉外脱硫	90
第一节 铁水炉外脱硫的意义和概况	90
第二节 用钙的化合物和氧化钙系物质脱硫	93
第三节 用镁脱硫	98
第四节 同时脱硫脱磷	104
第五章 炉内炼钢过程的脱硫	109

第一节	平炉炼钢过程脱硫	109
第二节	氧气转炉炼钢过程脱硫	114
第三节	底吹转炉炼钢脱硫	121
第四节	顶底混合吹炼过程脱硫	122
第五节	电弧炉炼钢过程脱硫	124
第六节	真空感应炉熔炼过程脱硫	129
第七节	电渣重熔过程脱硫	130
第八节	连续炼钢过程脱硫	132
第六章	钢水炉外脱硫	135
第一节	钢水炉外脱硫的一般情况	135
第二节	钢水炉外处理的几种方法	139
第三节	喷粉冶金过程中的粉粒熔化机制和传热、传质现象	147
第四节	钢包脱硫的数学模型研究	149
第五节	脱硫方法的总结	151
参考资料		157

第一章 硫对铁和钢的影响

第一节 硫在铁和钢中的状态

一、铁-硫系统

为了解铁和钢中硫的存在状态，我们首先来看一看铁-硫二元系相图。从该系相图^[1]（图1-1）可见，硫能溶于液态铁中形

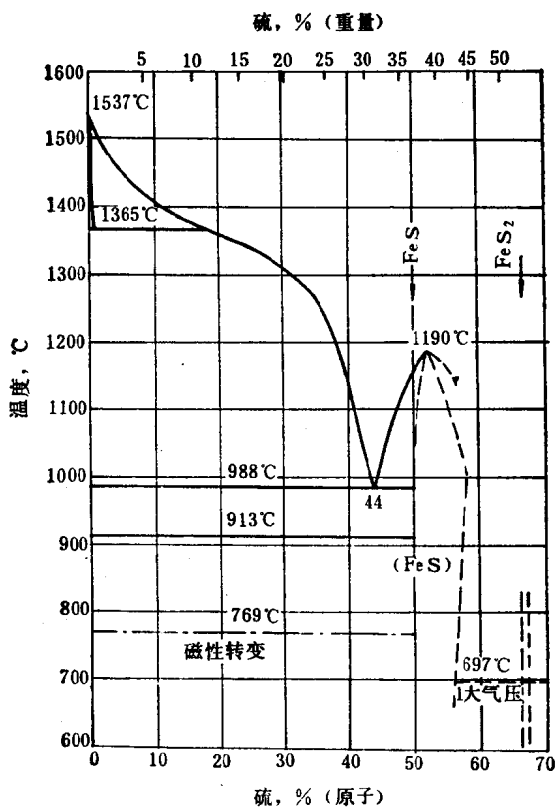


图 1-1 铁-硫二元相图^[1]

成无限溶液。但在工业生产中，硫在铁和钢中含量约为0.001~0.1%。硫在液态纯铁中，究竟以何种状态存在，到目前为止还不能完全确定。有一种观点认为，硫在液态铁中形成硫化铁^[2]，其理由是硫在铁中的溶解热较高，扩散系数较小。然而更多的研究者却找到证据说明硫以元素状态溶解于液态铁中。从铁硫系统低硫端的相图(图1-2)可见，硫在固态铁中确有一定的溶解度。在

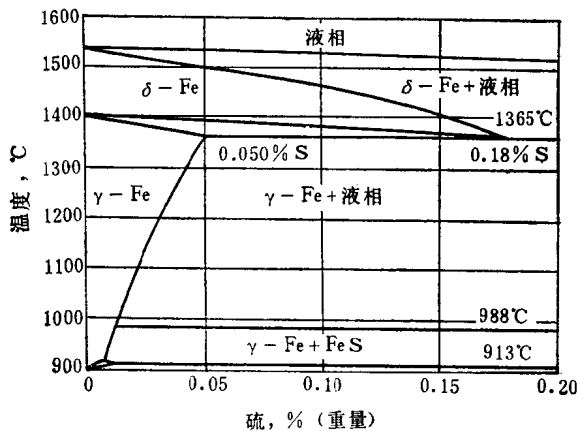


图 1-2 低硫含量时的铁-硫二元相图^[3, 4]

988~1365℃的温度区间内， γ -Fe和 γ -Fe+液相之间存在着平衡。同时在1365~1535℃之间，又有 δ -Fe和液相之间的平衡。 γ -Fe和液相之间的平衡线说明，当铁中的硫含量大于一定值时，在一定的温度下，铁中便会出现液相。这一现象会导致铁和钢的热脆。例如，当铁中硫含量大于0.02%，而温度又高于1100℃时，就会出现这种情况，在硫分布集中的晶界上，会有液相存在。

二、铁-硫-氧系统和铁-硫-锰-氧系统

铁和钢中的硫引起的热脆与铁和钢的成分有关，其中以氧和锰的影响最为显著。含氧使钢对热脆相当敏感，而当有少量锰存在于钢中时，则会使钢对热脆的敏感性得到改善。图1-3和图1-4分别是特克道根等人所做的结果^[5]。图1-3中有一条浮氏体饱和线，

说明在 γ -Fe和液态硫氧化物及浮氏体之间存在平衡,这使得热脆会在更低的含硫量和温度下发生。然而少量的锰存在于铁中,却有利于阻止固体金属中出现和硫化物有关的液相。在Fe-Mn-S-O系统中,锰能够生成固态的氧化物和硫化物,从而阻止液态硫氧化物生成。图1-4是该系中有 γ -Fe和Mn(Fe)O相并存时的单变量平衡。当锰的含量高于图中的*j*线时,在 γ -Fe中就不会生成液相。相反,锰含量低于*j*线时,就会出现液态硫氧化物,即发生热脆。当然,在Fe-Mn-S系统中,为阻止生成液相所需要的含锰量要低得多。

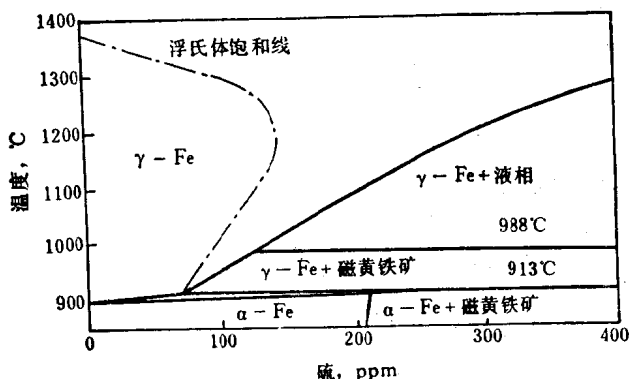
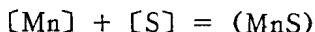


图 1-3 与浮氏体和液态硫氧化物平衡的 γ -Fe中的硫含量^[5]

锰在铁液中不仅有上述的阻止热脆发生的有利作用,而且还能影响硫在液态生铁中的溶解度(图1-5)^[6]。

图1-5说明,液态生铁中含锰量越高,则铁水中硫的溶解度越小。这是由于锰有脱硫作用,在锰和硫之间有下列反应:



锰的脱硫常数为 $K = a_{(\text{MnS})} / a_{[\text{Mn}]} \cdot a_{[\text{S}]}$ 。 $a_{(\text{MnS})}$ 和 $a_{[\text{S}]}$ 分别是锰和硫在金属熔体中的活度。

三、铁和钢中的含硫夹杂物

在固态的铁和钢中,硫除了部分固溶外,还有部分存在于夹杂物中。硫化物夹杂可能有几个来源: 1) 残留在钢中的脱硫产

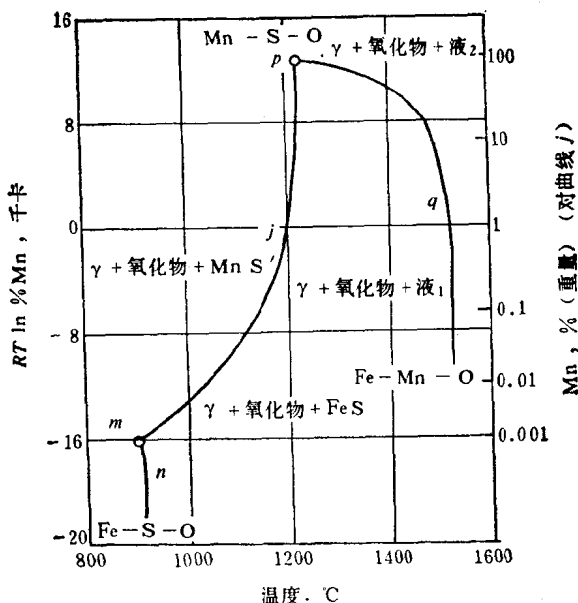


图 1-4 Fe-Mn-S-O系统中有 γ -Fe和Mn(Fe)O相并存时的单变量平衡^[5]

j — γ -Fe + 氧化物 + 'MnS' + 液₁; m — γ -Fe + 氧化物 + 'MnS' + 'FeS'; n — γ -Fe + 氧化物 + 'FeS' + 液₁; p — γ -Fe + 氧化物 + 'MnS' + 液₂; q — γ -Fe + 氧化物 + 液₁ + 液₂

物,如CaS、MnS和CeS等;2)溶解于液态铁或钢中的硫,当温度降低到液相线以下和更低的时候,会以硫化物形态析出;3)由于一般在钢液中存在氧化物之类的夹杂物,它们能起硫化物析出的核心作用,所以常常在钢中发现氧化物外面包着一层硫化物的夹杂物。

在固态的钢中,钙、锰和铁的硫化物夹杂有时不是单独存在的,因为CaS、MnS和FeS等直接和相应的氧化物接触时是稳定的,它们在CaO、MnO和FeO等夹杂物中亦能以单独的相并存而成为复合的夹杂物。

此外,在钢中还发现有(Mn,Cr)S和(Mn,Fe)S等类型的夹杂物以及某些硫氧化物类型的夹杂物。

硫可和钢中的各种合金元素生成非金属夹杂物，现将常见的一些钢中含硫化物夹杂及其熔点列于下表（表1-1）。

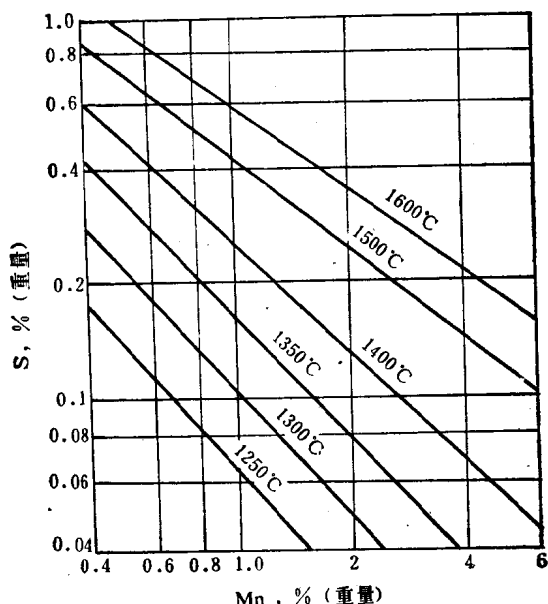


图 1-5 锰对硫在生铁中溶解度的影响

表 1-1 常见含硫化物夹杂及其熔点

夹杂物	FeS	MnS	CaS	YS	LaS
熔点, ℃	1190	1610	—	2060	2200
资 料	[1]	[7]		[8]	[8]

夹杂物	CeS	Y ₂ O ₃ S	La ₂ O ₃ S	Ce ₂ O ₃ S
熔点, ℃	2450	2120	1940	1950
资 料	[8]	[8]	[8]	[8]

硫化物夹杂按其形状可分为四类。通常的Ⅰ类夹杂也可称为球状夹杂，这种夹杂物呈大小不同的球状存在于钢中。这一类夹杂物在脱氧不好的情况下容易产生，在钢中氧化物夹杂的周围结上一层硫化物的壳，从而形成复合夹杂物。当用铝对钢进行脱氧，但没有使用过剩铝的情况下，MnS会和刚玉一起在钢中的晶

界上以链状结构析出，这是第Ⅱ类夹杂物。Ⅱ类硫化物是不规则的点状夹杂物，和Ⅰ类夹杂物很相似，但是这类夹杂物是单相的，而Ⅰ类夹杂物则是以复合夹杂物为主。Ⅱ类硫化物夹杂形成通常是在钢中含有过量的用于脱氧的铝的情况下。Ⅳ类硫化物夹杂呈片状。

还有一个很重要的情况，就是像 MnS 这样的塑性夹杂物，在钢件变形的时候，会被拉成条状或片状。当硫化物和硅酸盐夹杂物复合共存时，则硅酸盐显得更易于变形，所以在夹杂物中硫化物部分伸长的同时，其两端常有硅酸盐。相反，若硫化物和刚玉复合生成夹杂物，当其变形时，刚玉则保持不变形，并存在于硫化物中。

硫化物夹杂的不同形状给钢材性能带来不同的影响。例如片状或链状夹杂物会比球状夹杂物给钢材带来更为不利的影响，因此人们也在为控制夹杂物的形状而作出努力。如向钢中加入稀土金属或喷入金属钙就会使钢中硫化物夹杂从长条状变成较短的或球状的硫氧化物夹杂。

第二节 硫对铁溶体物理性质的影响

硫对液态纯铁性质的影响中最为重要的是对表面性质的影响。在冶金过程中，大多数反应都是在界面上发生的，因而表面现象在这里起着极为重要的作用。现分别叙述硫对铁溶体几个重要物理性质的影响。

一、表面性质

在两相接触的相界面上，分子处在力场不均匀的条件下，这时液体的表面总是向最小面积的方向自动变化。缩小表面积是能量自动减小的过程。形成一平方厘米的表面所做的功叫表面能，也叫表面张力。其单位应为尔格/厘米²或达因/厘米。周期表中的副族元素，即非金属元素，一般能降低铁熔体的表面张力，硫也具有这样的性质。如图1-6所示，各非金属元素的存在均导致铁熔体表面张力下降，其中硫的作用是很明显的。

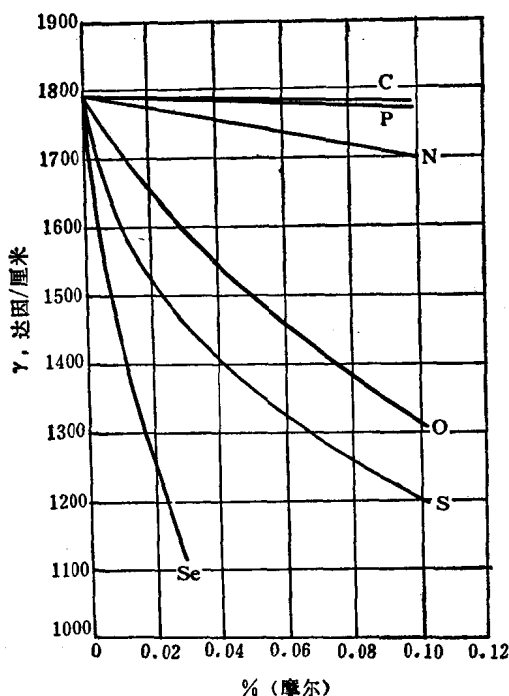


图 1-6 1550°C时有关元素对铁熔体表面张力的影响^[9]

吸附是表面现象的一种。对能降低液体的表面张力的物质来说，在液体表面形成正吸附现象。也就是说，该物质在液体表面的浓度要高于其在液体中的平均浓度。对二元系来说，这个现象可用吉布斯公式来描述：

$$\Gamma = -\frac{1}{RT} \left(\frac{\partial \gamma}{\partial \ln a} \right)_T$$

式中 Γ ——溶质在表面的过量浓度，克分子/厘米²；

a ——溶质在溶液中的活度；

γ ——表面张力，尔格/厘米²；

R ——气体常数，尔格/克分子·K；

T ——温度，K。

应该注意， Γ 是过量浓度，是该元素在表面层内和溶液总体内的

浓度差，它的符号决定于 $\frac{\partial \gamma}{\partial \ln a}$ 的符号。在溶液含有表面活性物质时，溶质的浓度超过一定值，温度升高总是导致表面张力升高。但对纯物质来说，温度升高总是使其液体的表面张力降低。图1-7是硫在铁熔体表面的吸附情况，为了比较，将氧在铁熔体中的吸附情况也示于同一图中。

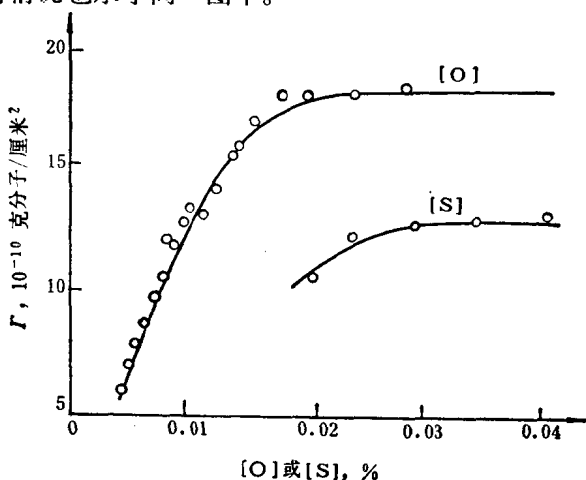


图 1-7 1550°C时硫和氧在铁熔体表面的吸附^[10]

从图1-7可看出，表面活性元素在表面的吸附最终要达到饱和。对硫来说，这一饱和现象发生在S为0.03%（重量）左右。由于硫的表面吸附现象，金属液-气相之间的反应可能会受到影响，如界面吸氮的动力学受阻就是一个例子。

1. 硫的表面吸附层的性质

据文献[10]报道，硫在铁液表面的吸附反应可用一个方程来表示：



式中 $\square$ 是铁熔体表面的空位，带下标的方括号分别表示铁熔体体积内和表面上的浓度。由此可列出此反应的平衡常数：

$$K = \frac{[S]_{\text{面}}}{[S]_{\text{体}} \cdot \square_{\text{面}}} = \frac{\theta}{[S]_{\text{体}}(1-\theta)} \quad (1-2)$$

式中 θ 是被覆盖的表面比率。有理由可把溶液表面的活性原子的行为近似看成气体状态^[10], 则

$$F(A-B) = \chi KT \quad (1-3)$$

式中 F ——纯态溶剂和溶液表面张力之差, $F = \gamma^0 - \gamma$;

A ——活性原子在表面所占的平均面积;

B ——表面活性原子本身所占的面积;

K ——波尔茨曼常数;

T ——温度;

χ ——常数, 接近 1。

对硫在铁熔体中的情况, 计算结果是 $A = 12.8 \sim 15.6 \text{ \AA}^2$, 这很接近于硫离子 S^{2-} 紧密排列时的数值 10.6, 也接近于 FeS 分子紧密排列时的值 11.6~12.0 (010 面)。对于其它很多表面活性的元素计算结果也指出同样的结论, 即表面活性元素在液态溶液表面以离子形式存在, 而在其下面紧挨着一层金属的阳离子, 这实际上就是一个电双层。

2. 硫的表面吸附动力学

如果被吸附的分子通过处在静止状态的溶液扩散到新鲜表面^[10], 则传质公式应为:

$$\dot{n} = \left(\frac{D}{\pi t} \right)^{1/2} \cdot \Delta C \quad (1-4)$$

式中 $\dot{n}$ ——传质速度;

D ——扩散系数;

t ——时间;

ΔC ——体积和表面溶质浓度差。

粗略计算时可把 ΔC 看成常数, 并等于体积浓度。因此传质量

$$n = 2 \left(\frac{D}{\pi} \right)^{1/2} \cdot t^{1/2} \cdot C \quad (1-5)$$

将下列各值代入式 1-5: $C = 6.56 \times 10^{-5}$ 克分子/厘米³ (硫含量为 0.03% 重量), $D = 5 \times 10^{-5}$ 厘米²/秒, $n = 13 \times 10^{-10}$ 克分子/厘米² (见图 1-7), 则得到硫从溶液体积内吸附至新鲜表面并

达到饱和状态所需的时间 $t \approx 6 \times 10^{-6}$ 秒。如果考虑到此过程中 ΔC 值下降, 那么 t 亦在 10^{-4} 秒左右。可以认为, 表面吸附过程发生在瞬间。

3. Fe-C-S系统

对此系统的表面张力作过测定。碳的表面活性比硫小得多, 但碳对硫的活度有显著影响。如果把硫在该系统中的活度和表面张力的关系作成图 (图1-8), 可见不同碳含量的液态合金的表面张力数值都在一根曲线上。这说明碳对Fe-S液态合金的表面张力没有明显影响, 但由于它对硫在Fe-S液态合金中活度的影响, 如提高碳含量能增加硫的活度, 因而也就降低了液态合金的表面张力。

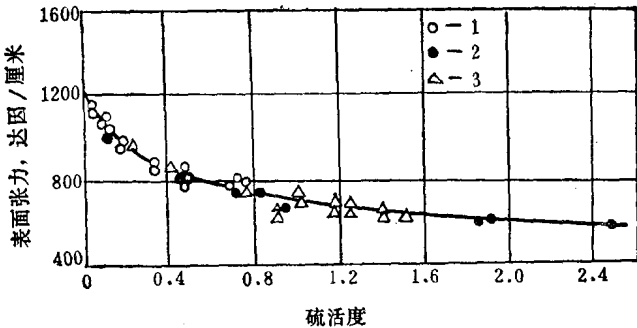


图 1-8 Fe-C-S合金在1450°C时的表面张力和硫活度的关系

1—1.25% C; 2—2.5% C; 3—4.0% C⁽⁹⁾

4. 界面传质和表面张力

当一个化学反应在两个液相之间进行时, 由于在反应过程中生成活化分子, 化学键趋向透过界面, 引起两液相间的粘着增加, 相间张力减小。这一现象对乳化冶金过程中的钢-渣系统颇具意义, 因为相间张力减小, 乳化过程变得容易。不过应该指出, 这里所说的相间张力降低现象是暂时的。随着反应过程接近平衡, 传质速度变慢, 界面张力也就逐渐达到正常值。在这一现