

钢铁脱硫译文集

冶金工业部情报研究总所

钢铁脱硫译文集



冶金工业部情报研究总所

一九八〇年八月

前 言

钢铁脱硫译文集是根据西德钢铁协会一九七九年五月访华时赠送给中国金属学会的资料译出。文章内容大体可分成三类，一类是有关脱硫机理，如硫的分布平衡系数、热力平衡、氧的活度问题、脱硫剂及脱硫合成渣的组成、温度的影响及脱硫效果；一类是铁水脱硫方法介绍，尤其对蒂森公司的鱼雷式铁水罐车喷吹电石脱硫方法作了详细介绍，论述了用石灰加萤石代替电石问题；一类是钢水喷吹法脱硫。译文集从理论到生产实践比较系统地论述了钢铁脱硫问题，对促进我国脱硫技术，改善钢铁质量，加快钢铁工业发展，早日实现四个现代化有一定参考价值。由于我们水平有限，译文中一定有不少缺点和错误，希望同志们给予批评和指正。

冶金部情报研究总所

一九八〇年八月

目 录

钢铁生产中硫的控制及脱硫方法.....	(1)
铁水脱硫冶金原理.....	(13)
钢水喷吹渣粉脱硫试验.....	(23)
CaO-Al ₂ O ₃ 渣中硫的可溶性评述.....	(30)
镁焦脱硫.....	(35)
碳化钙喷吹法铁水脱硫.....	(38)
钢水炉外脱硫.....	(47)
钢水吹碱土金属及其对钢的使用性能的影响.....	(52)

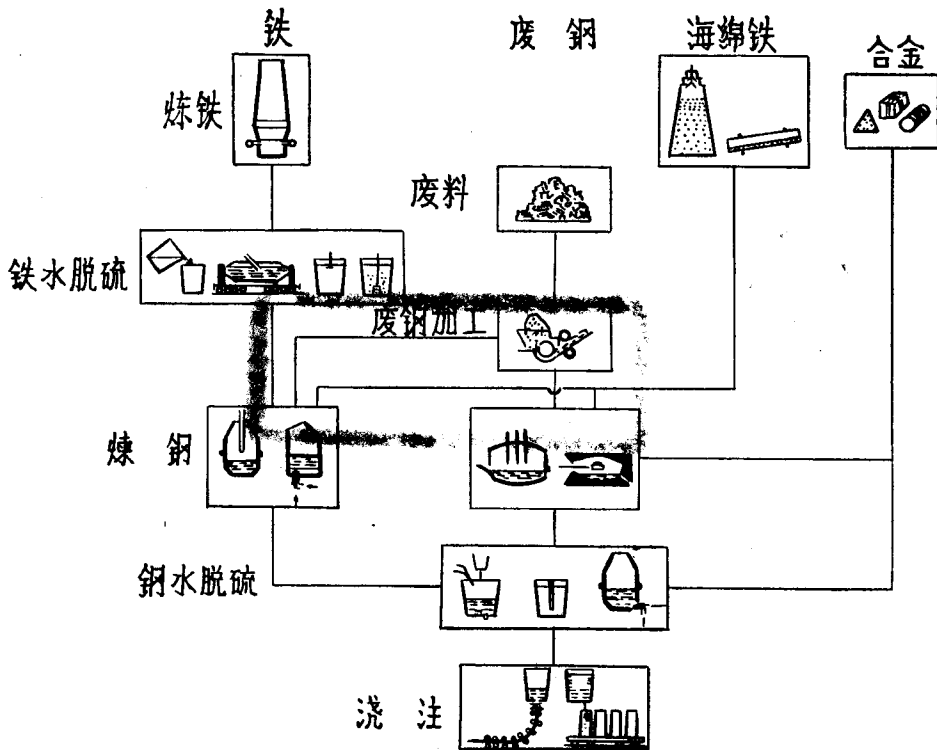
钢铁生产中硫的控制及脱硫方法

在钢铁冶炼中，硫不可避免地会渗杂在整个冶炼过程中并成为钢中一个元素。硫对钢的机械性能有较大影响。从切削加工上看，要求钢中含有一定量的硫，因钢中硫化物可改善钢的切削性能，使切削加工更经济。高压容器、核电站、输油管线及近海钻台等钢结构件要求钢中含硫量尽量低，硫对结构钢的机械等向性和韧性有较大影响。

关于脱硫的冶金机理和脱硫反应热动力学 E·Steinmetz 和 F·Oeters 两位先生曾作了详细阐述（见参考文选）。

一、高炉冶炼及铁水炉外脱硫

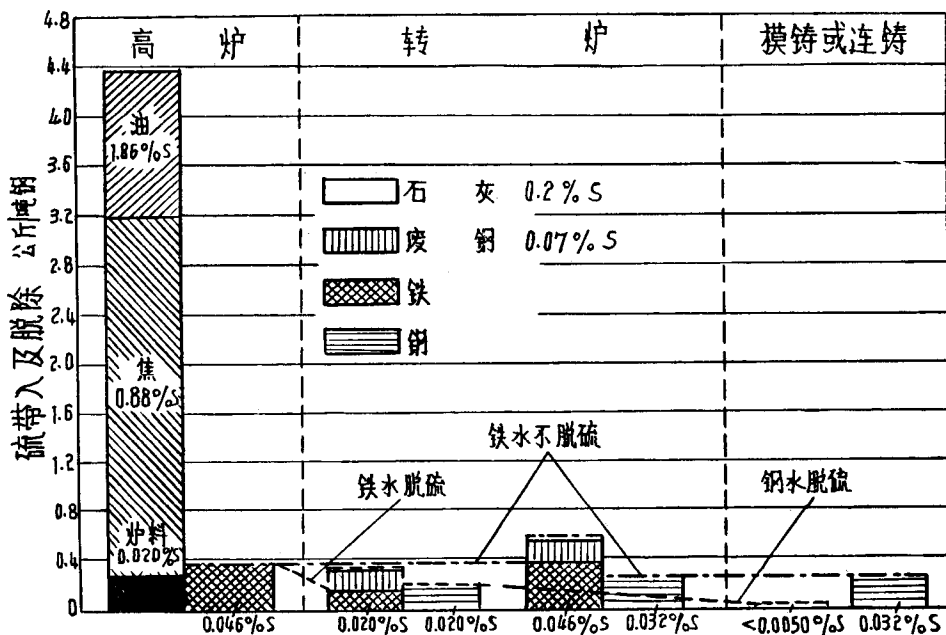
钢铁生产的主要方法及其流程参见图一，图中可知，钢铁生产方法基本上可分成两大类。一类是以铁水为原料，在氧气顶吹转炉中进一步吹炼成钢的方法；第二类流程是以废钢和海绵铁为原料，在平炉、电炉中进行冶炼的生产方法。图中还表出铁水脱硫工序和钢水脱硫工序。



图一 钢铁生产流程及脱硫工序

西德钢铁生产中各种炼钢方法所占比例：氧气顶吹转炉钢占70%、平炉钢占17%、电炉钢占13%。因转炉钢比重大西德对铁水脱硫和钢水脱硫问题给予极大重视。

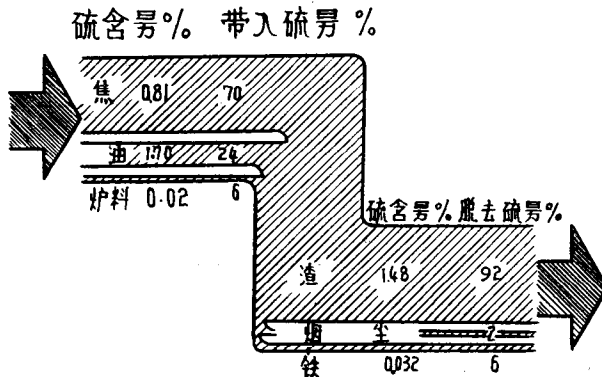
图二为钢铁生产中硫随原料、燃料带入炉内情况及硫的变化情况。图二中左侧是高炉的硫带入量，右侧为各工序的脱硫情况。高炉的硫带入量如为5.3公斤/吨铁，钢的硫带入量如为4.4公斤/吨钢，氧气顶吹转炉的铁水用量如按830公斤/吨钢计，石灰的硫带入量按0.02%计，废钢的硫带入量按0.07%计。这样得到的铁水最终含硫0.046%，铁水如不作脱硫处理，直接倒入转炉冶炼，最后得到的钢水含硫0.032%。如果铁水作脱硫处理，钢水也作脱硫处理，这样钢水中硫含量最终可降到0.005%。



图二 高、转炉冶炼中硫带入量和脱除量

(一) 高炉冶炼与硫

图三为高炉冶炼硫平衡图。随焦炭和重油带入高炉的硫占80%以上，冶炼过程中这

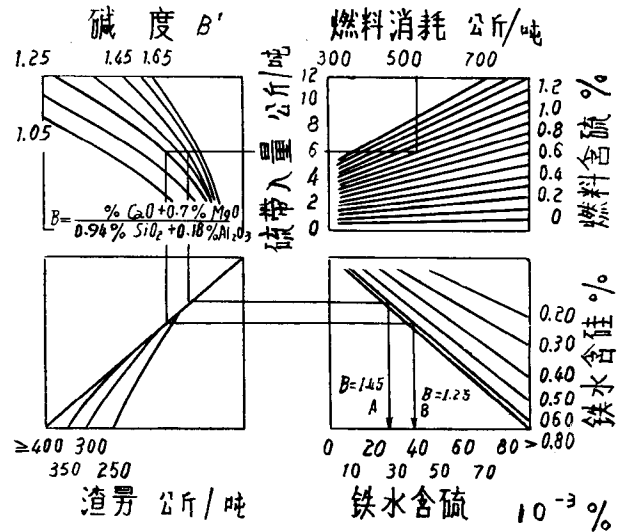


图三 高炉硫平衡图

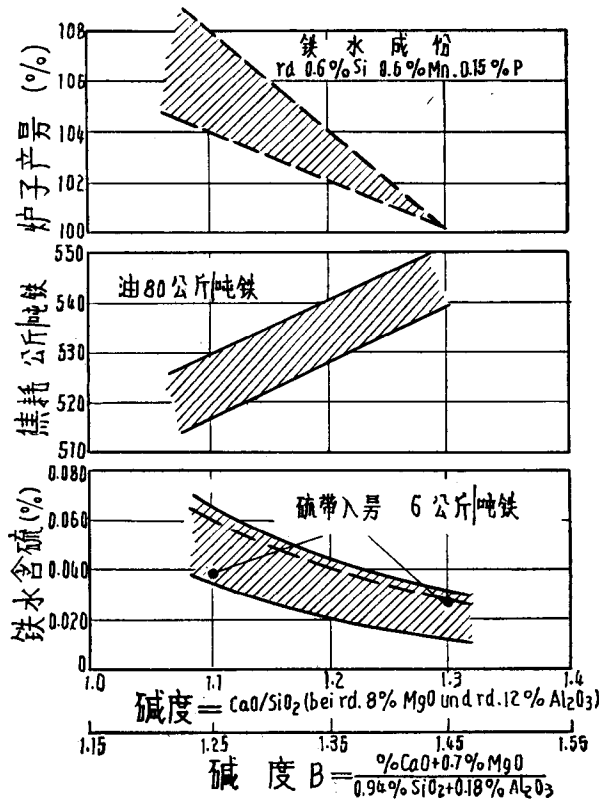
90%的硫又转入渣中，实际上铁水中所含的硫相当于矿石带入的硫量。

高炉冶炼中铁水含硫及其影响因素，详见图四。影响铁水硫含量的因素有：燃料带入的硫量、炉渣的碱度、渣量及铁水含硅量，铁水含硅量主要取决炉缸温度。

除带入炉内的硫数量外，渣碱度和炉温决定铁水含硫高低。当前高炉生产中渣量一般均控制在三百公斤左右，因而渣量对铁水含硫量的影响并不显著。提高高炉炉渣的碱度，渣变稠，从而造成高炉炉况难以顺行。碱性化合物因排出量减少，炉内碱性物越积越多。渣碱度的提高促使焦炭用量增加，焦炭用量增高，硫的带入量也增多。高炉提高碱度除上述缺点外还影响炉子产量，参见图五。



图四 铁水含硫及其因素



图五 碱度与铁水含硫、焦比、产量之间关系

脱硫处理为何不在高炉炉内进行，主要原因，炉内脱硫既影响产量又会增加焦比。

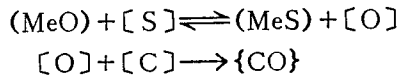
从硫这一点来看，高炉炼铁也要求实行精料，因为精料可以降低焦炭用量，减少随焦炭带入炉内的硫含量。节焦的另一措施是提高风温。

现代化大型高炉的日产量在万吨/日水平上，如果大高炉的含硫量控制在0.03%~0.04%这一范围内，既可确保大炉子长期顺行又能使铁水成份稳定。为了满足后面炼钢的要求，铁水再在炉外作脱硫处理。

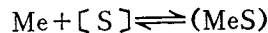
(二) 铁水炉外脱硫

钠、钙、镁、铈等与硫亲和力强的元素均可作为脱硫剂使用，脱硫反应用公式表示：

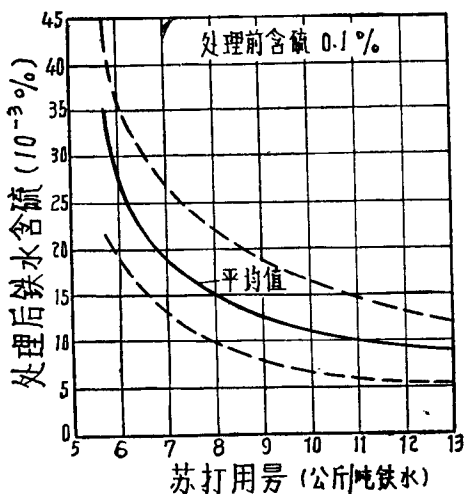
I、渣反应：



II、析出反应：



第一种脱硫反应为渣反应，该法所用的脱硫剂为石灰、苏打……等。第二种脱硫反应为析出反应，该法所用的脱硫剂为碳化钙、氰化钙……等固体脱硫剂以及铈、镁……等金属脱硫剂。第二种脱硫方法使用的脱硫剂在价格上比第一种脱硫方法的脱硫剂贵。



图六 苏打用量及脱硫效果

见参考文选二。含硫0.10%的高硫铁水最好用苏打法处理，苏打法的脱硫剂用量与脱硫效果可参见图六，苏打法脱硫的最好效果为0.008%，如果硫要求低于0.008%，苏打法就较困难。

图六曲线表明，苏打法脱硫的效果很不稳定，有时须作两次倒包处理，硫含量才能达到最终要求。苏打法的温度损失情况如下：

每倒一次包温度下降十五度。

苏打用量与温降关系为：1.7度/公斤苏打/吨铁

在不增加脱硫剂添加量的情况下，要想提高脱硫剂的利用率，必须增加铁水与脱硫剂之间的反应接触面积。按脱硫剂反应接触方式的不同，脱硫方法大致可以划分成下列四种方法：

- 倒包法
- 机械搅拌法
- 喷吹法
- 电磁搅拌法

1) 倒包法

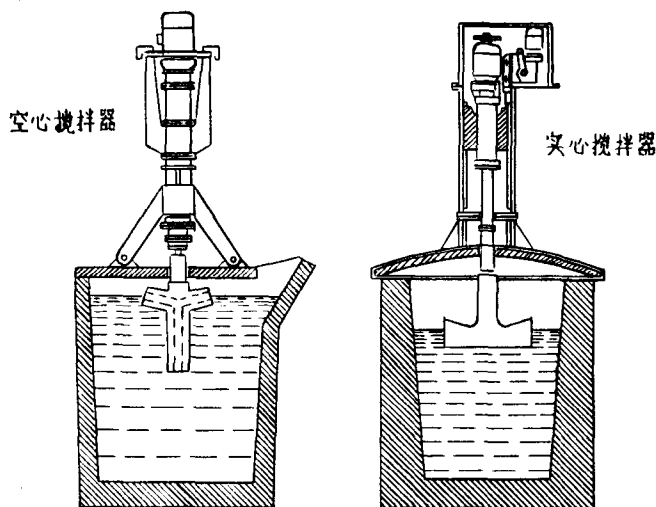
倒包法利用铁水倒入包中产生的动能使脱硫剂与铁水之间达到良好的反应接触。倒包法要求置换反应快，易溶性渣或预熔渣可加快物料置换。在倒包法中，最常用的一种是苏打法。苏打法的苏打用量、苏打反应和脱硫效率

苏打脱硫法的优点：经济效果好、适合于处理高硫铁水、设备简单，容易上马、脱硫速度快。该法的缺点：渣侵蚀性强，包衬损坏快、烟尘量大，公害严重。

2) 机械搅拌法和喷吹法

机械搅拌法采用固体脱硫剂，常用固体脱硫剂有：石灰、碳化钙、氰氨化钙、石灰加苏打混合脱硫剂。固体脱硫剂因反应速度慢，所以须借助搅拌器或喷吹气体来增加接触反应面积。

机械搅拌法是应用较广的一种方法，其原理见图七。机械搅拌法的搅拌器是用耐火材料制作而成，搅拌器分两种，一种为空心搅拌器，另一种为实心搅拌器。



图七 铁水包机械搅拌法脱硫

搅拌动作既可以在相界进行，也可以在铁水中进行。由于机械搅拌作用，使脱硫剂和铁水之间反应接触面积大大增加。机械搅拌法可用在铁水包和鱼雷式铁水罐脱硫方面，每次处理量约三百吨铁水。表 1 列出各种脱硫方法。

铁水脱硫方法

表 1

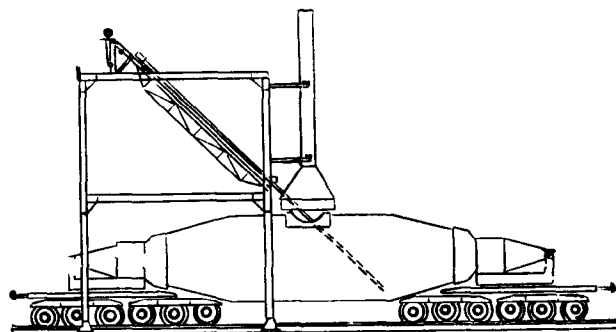
方 法	脱 硫 剂	脱 硫 剂 消 耗 单 位：公 斤 / 吨			脱 硫 时 间 (分 钟)	温 度 损 失
		0.1~0.02	0.04~0.01	0.03~0.005		
苏 打 法	苏 打	8~10	8	10	10~20 (10~15)	10~15
Rheinstahl 法	CaO (石灰粉) CaC ₂		3~5CaC ₂	5~8CaC ₂		
Oestberg法		Soda/石灰 (1:10)	1.5Soda			
KR法	CaC ₂		3	5	10~20 (10~15)	20
摇 包 法	Soda/石灰 (1:1)					
Hoesch法	CaO+(CH ₄)		10		6~30	5~10
ATH法	CaC ₂	3~6	2.5~3	2.5~4		
铁水罐喷 吹法 (苏联)	镁, 镁+(CaO)		0.7~1	0.8~1.1	8~20(10)	5~15
镁 焦 法	镁焦(45%)		0.7~1	0.8~1.2		
电磁搅拌法	预熔渣					

近年来，喷吹法在铁水处理中获得广泛应用。在喷吹法中，脱硫剂按一定数量连续地吹入包中，脱硫剂上浮过程中与铁水接触反应。喷吹法使用的脱硫剂与机械法相同，均采用固体脱硫剂。

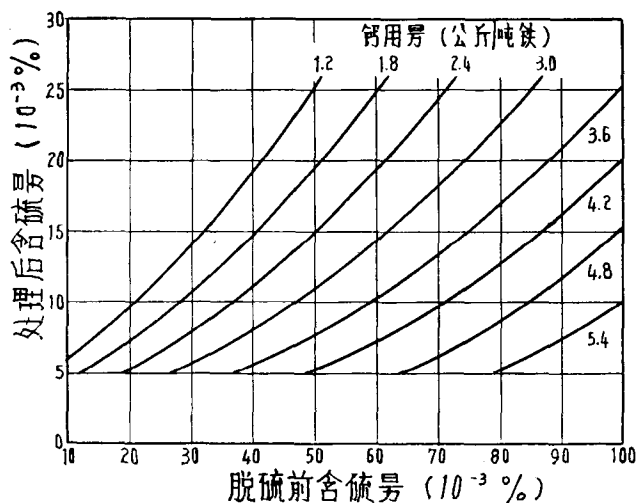
图八是鱼雷式铁水罐车喷吹法脱硫，该法是目前常用的一种喷吹脱硫法。

鱼雷式铁水罐喷吹法采用的脱硫剂为碳化钙混合脱硫剂，在喷吹碳化钙的同时再吹入

添加剂可增加熔池搅拌，减少压缩空气喷吹量。混合脱硫剂的喷吹量应根据铁水原始含硫量和最终含硫要求不同而进行调节。图九示出铁水原始含硫量、最终含硫量与脱硫剂消耗



图八 鱼雷式铁水罐喷吹法脱硫



图九 碳化钙用量及脱硫效果

量之间关系。从图中可知，铁水原始含硫量如为0.04%、碳化钙喷吹量为2.5公斤/吨铁、脱硫指标为0.01%时，碳化钙的脱硫效率为30%，如果将原始含硫量提高到0.10%，那末碳化钙的脱硫效率可以提高到50%。

选择喷吹法脱硫的先决条件如下：第一铁水原始含硫量高、第二铁水最终含硫要求低于0.02%、第三铁水处理量相当大。喷吹法的经济效果取决于每吨铁水消耗的脱硫剂数量。

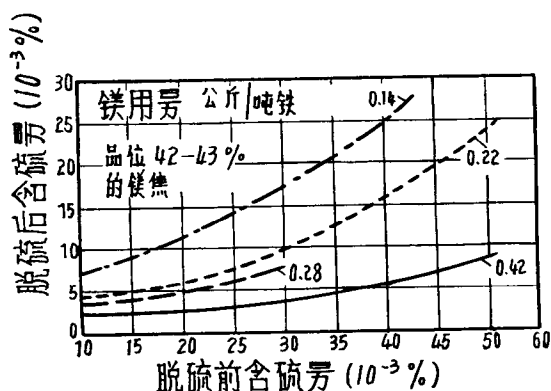
喷吹法也可用镁等金属元素作为脱硫剂。用镁粉、镁和石灰混合剂作脱硫剂时，因镁很容易气化，有助于熔池的搅拌，所以可不喷添加剂。镁利用率高取决于镁上升过程中镁的反应速度和时间。

在西德，镁一般不用在喷吹法中作脱硫剂，而将镁浸渍在焦炭中使用。将浸渍有镁的焦炭装在一个容器中，然后沉入铁水的脱硫方法叫镁焦脱硫法。影响镁焦脱硫速度和脱硫

效果的因素有：容器沉入深度、铁水温度、镁焦的含镁量、镁焦粒度。镁与硫之间反应为放热反应，所以镁焦脱硫法具有温度损失小的优点。图十为西德赫施钢铁公司镁焦脱硫的技术经济指标。

镁焦脱硫的优点：渣量少、设备简单、投资低。镁焦脱硫的缺点：费用高、适用于部份铁水脱硫处理。镁焦脱硫可脱到0.005%以下。镁焦脱硫法可以作为二次脱硫手段，即苏打法处理后再用镁焦作进一步处理，使硫脱到更低水平。

最后必须提到的一种方法是电磁搅拌法和电解法脱硫。可是这些方法均处在半工业性试验阶段，短期内不会有正式应用的可能性。



图十 镁焦用量及脱硫效果

二、氧气顶吹转炉、平炉和电炉的脱硫

高炉冶炼为还原过程，而转炉、平炉和电炉的冶炼过程为氧化过程，铁氧化进入钢渣中，含氧化铁高的渣不利于脱硫，见参考文选二。此外，钢水的碳和硅含量低于铁水，碳和硅能提高硫的活度。炼钢中硫分布数即指钢渣吸收硫的能力与金属熔池中硫含量之比，从硫分布数看，钢渣吸收硫的能力较差。

前面图三表示高炉冶炼中硫的平衡，从图中可知，高炉炉渣中硫占1.48%，铁水中硫占0.032%，高炉炉渣的硫分布数为50。与高炉渣硫分布数相比，转炉渣的硫分布数为4~10，钢渣脱硫效率远不如高炉渣好。

(一) 氧气顶吹转炉

图十一为氧气顶吹转炉冶炼过程中硫平衡图。

从转炉硫平衡图来看，如果钢中硫的总带入量为0.45公斤/吨钢，其中铁水含硫0.03%、废钢含硫0.07%。这样，废钢带入的硫占硫带入量的42.1%。如钢水最终含硫在0.026%，钢水含硫占硫带入量的57%，这样脱硫率为43%。图十一右侧中，因为铁水经脱硫处理，废钢则采用低硫废钢，这样钢中硫的总带入量降低到0.246公斤/吨钢，钢中最终含硫则降为0.014%。

转炉如采用增加渣量办法来实现脱硫，会产生类似在高炉上的后果，例如，废钢用量减少、铁进入渣中数量增加、金属收得率降低、炉衬蚀损加剧、产量下降、炉子的作业率降低。

转炉石灰用量一般为50~60公斤。降低转炉的硫带入量可降低钢中最终硫含量，其办法，铁水倒入转炉冶炼前先作脱硫处理，采用低硫废钢或海绵铁，采用含硫低于0.02%的石灰。图十二为氧气顶吹转炉冷却剂用量与脱硫效果。图中石灰用量为60公斤/吨钢，硫分布数为5.5，钢中最终含硫分别要求达到0.02%、0.01%和0.005%。

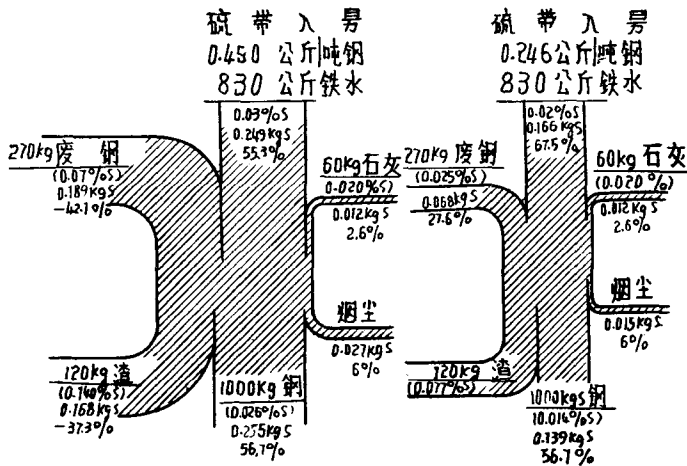


图 十一 LD 转炉硫平衡图

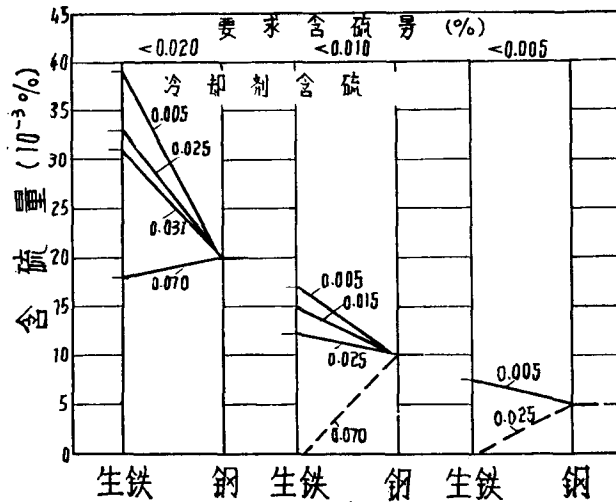


图 12 冷却剂含硫与转炉脱硫

当最终含硫要求在0.02%时，所用的废钢含硫为0.07%，那末铁水含硫绝对不能超过0.018%。反过来，当铁水含硫超过0.018%，那末冷却剂必须采用低硫冷却剂。当最终含硫要求在0.01%时，含硫0.07%的废钢就不能使用，铁水一定要作脱硫处理，使其低于0.012%。当最终含硫要求在0.005%时，铁水必须作脱硫处理，冷却剂只能用海绵铁。

(二) 平 炉

西德平炉使用的重油含硫1.8%，外来废钢入炉量占60%，所以西德平炉随重油和废钢带入炉内的硫比较高。

平炉硫平衡计算比高炉和转炉难些，因为随平炉烟尘带走的硫，其中一部重新降落在烟道和除尘系统中。平炉钢硫主要来自于燃料和废钢，增加铁水的配比量，可以减少硫吸收量。

含一定量的铝和硅。

最简单的倒包法是，利用电炉造的白色还原渣在出钢前或出钢时进行脱硫的方法，此外，也可以用石灰或石灰混合剂加入钢流中或出钢前加入的办法进行脱硫。倒包法各按操作工艺和渣成份不同，渣量的多少，要求钢水温度提高。钢水脱硫一般不以苏打作脱硫剂，因为苏打在高温下分解过程难以控制。选择倒包法的操作工艺应根据包衬材料、水口情况、处理时间长短等进行全面考虑。

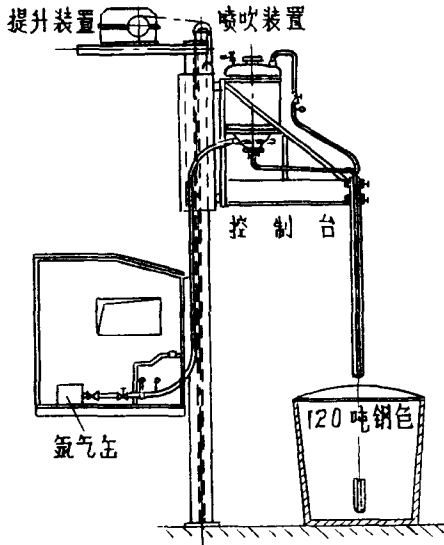


图 13 CAB脱硫法

CAB法是西德蒂森公司研究成功的一种喷吹法，经西德国内一些钢铁公司和其它国家的钢铁公司使用后，得到的反应比较好。图十三为CAB法的示意图。CAB法采用的脱硫剂为碳化钙(也可用镁粉)。脱硫剂的粒度要求在一个毫米以下，喷吹气体采用氩气。除蒂森公司的CAB法，西德克勒克纳公司也研究成功一种喷吹法脱硫。

喷吹碳化钙脱硫的反应原理见公式(2)。碳化钙喷入熔池与钢水接触立刻融解，钙气化上升产生搅拌作用，钙蒸发上升过程将硫带走。碳化钙的逗留时间和上升速度决定钙的利用率。图十四列出碳化钙喷吹量及其脱硫效果。

图中可知，每吨钢水的碳化钙喷吹量为1.2公斤时，硫可以从0.03%脱到0.002%，当然复盖渣是个重要因素。

西德曼内斯曼方法采用的脱硫剂为石灰和萤石混合剂，该法的喷吹系统与CAB法没太大差别。曼内斯曼法用铝作脱氧剂，钢包吹净化气体，以提高脱硫效果。曼内斯曼法的脱硫效果参见下图。在曼内斯曼法中，如果脱硫剂的单位喷吹量为：3.5公斤石灰粉，0.35公斤萤石粉，脱硫处理时间在八分钟到十分钟之间，硫含量可以从0.03%降到0.002%。曼内斯曼法也采用复盖渣。该法的脱硫效果好坏主要取决于渣的组份，即 CaO/SiO_2 ：

(二) 喷吹法

喷吹法脱硫反应速度快，因为脱硫剂吹入熔池深处，接触反应面大。喷吹法温度高，搅拌激烈，包衬要求用碱性衬，水口要求用滑动水口，脱硫剂从插入熔池深部的喷枪吹入包中，喷吹气体的压力应根据脱硫剂不同、粒度大小不同进行调节。喷吹系统能否保证均匀地喷吹是喷吹法的关键。

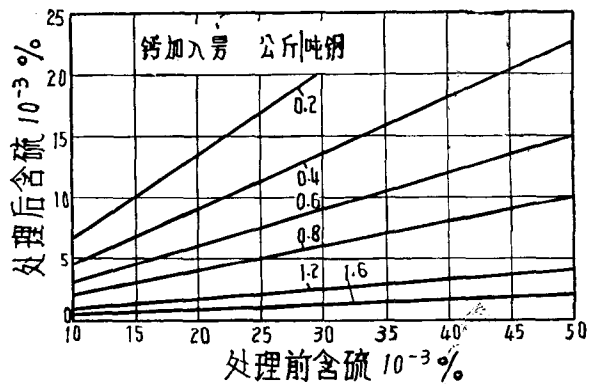


图 14 CAB法脱硫剂用量与脱硫效果

Al₂O₃之比。当CaO/SiO₂与Al₂O₃之比值为0.35时，脱硫效果最佳。

AOD 法因在炉中作吹氩搅拌，接触反应充分可以算在喷吹法脱硫行列中，在 AOD 炉中，处理三分钟，硫就可以从0.06%降到0.005%以下。

钙、镁对硫有很强的亲和力，但钙和镁不容易溶解在钢水中，而锆和铈这两种金属，既是硫的亲元素，又能溶解于钢中。铈混合稀土是良好的脱硫剂，0.1%的铈与0.002%的硫可以保持平衡，但铈脱硫反应产生的硫化物不容易析出，为了将这些硫化物从钢水中析出，既可采用吹气搅拌也可用电磁搅拌办法。瑞典 ASEA-SKF 法就属于上述类型的一种冶炼方法，加入 2 公斤铈混合稀土 (55%)，硫可从0.05%降到0.005%

最后需提到的方法，电磁搅拌和电解法脱硫，苏联和法国正从事这方面研究工作，目前处于试验阶段。

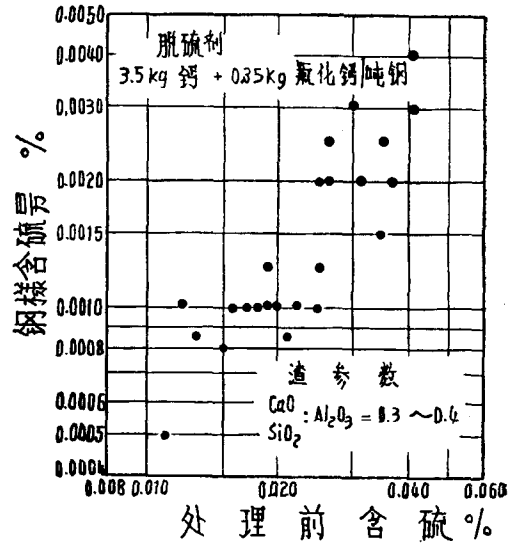


图 15 钢水喷吹石灰粉脱硫

四、含硫不同钢种的冶炼途径

前三节对铁水脱硫、钢水脱硫作了全面阐述，本节将讨论含硫量不同钢种的冶炼方法

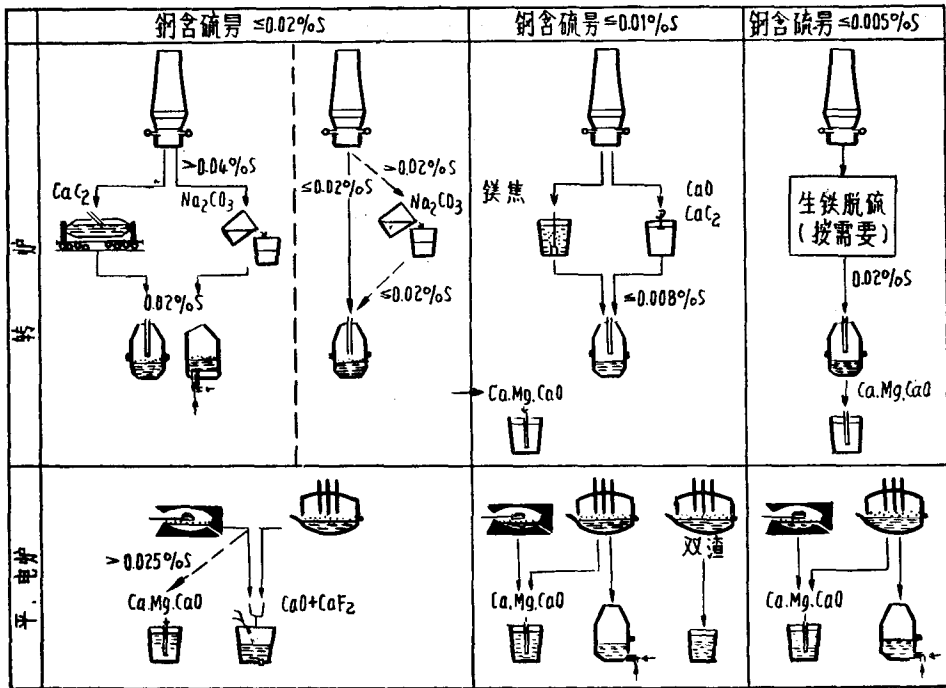


图 16 含硫不同钢种的冶炼途径

及脱硫问题。讨论按三种含硫量进行，第一档含硫为0.02%、第二档含硫为0.01%、第三档含硫为0.005%，见图十六。

(一) 含硫0.02%钢种的冶炼途径

从高炉增产节焦角度看，高炉冶炼中硫最好控制在0.04%这水平，接着铁水再在炉外作脱硫处理，以满足0.02%的要求。合适的铁水炉外脱硫方法有：喷吹碳化钙法和苏打脱硫法，这两种方法的好处是，铁水处理量大、跟现有生产流程配合容易。

除上述办法外，另一途径是，精料方针，加强高炉炉料准备，严格控制硫带入量；提高渣碱度。用精料和提高碱度办法，平均含硫量可以做到0.02%，如部份铁水超过这数字，可用苏打处理一下。

平炉和电炉生产法，只要采取一定的措施，硫可以控制在0.02%，如控制燃料、造渣剂的硫带入量；废钢采用低硫废钢。当上述条件不具备时，钢水在出钢时可作脱硫处理或者作倒包处理。

(二) 含硫0.01%钢种的冶炼途径

含硫0.01%钢水要求供应的铁水含硫也相应要低，高炉炉内将硫控制在这水平在技术上和经济上均有一定困难，铁水只有作炉外脱硫处理才能满足炼钢要求，炉外脱硫既可用机械搅拌法，也可用喷吹碳化钙办法或用石灰粉作脱硫剂。如采用机械搅拌法处理，铁水原始含硫较高，在25~30分钟内硫可降到0.01%。此外，可用镁焦法或用镁、石灰粉混合剂作为脱硫剂。

在平炉和电炉中，硫要求在0.01%只有用钢水炉外脱硫办法才能做到。如冶炼钢种为普钢和低合金钢时，采取喷吹碳化钙、镁、石灰粉等可以满足要求；如冶炼的产品是合金钢，那么脱硫工作只能放在精炼设备上进行。

(三) 含硫0.005%钢种的冶炼途径

硫要求在0.005%，铁水一定要炉外处理，废钢一定要用低硫原料，钢水必须在炉外进行处理。各种钢水脱硫法均取得了较好成果，硫可以做到0.002%。

最后必须提到的是电渣重熔法。电渣法既可以将硫脱到很低水平，还能提高钢的纯度，改善各方面的性能。

结 论

钢铁生产过程中，硫随原料、辅助原料、还原剂带入炉内。有些钢种要求硫含量很低。从技术上、经济上看，炉内脱硫不能满足人们要求，必须走炉外脱硫道路。用机械搅拌、喷吹和电磁搅拌办法可增加熔池循环，扩大渣与金属接触反应。喷吹法，特别是碳化钙喷吹法是目前应用较广的一种方法。

搞脱硫手段，当然要付出经济代价。钢水中硫要求越低，花出的经济代价越高。

王锦发译 吴培宁校

资料来源：西德《Stahl u. Eisen》77. 8

铁水脱硫冶金原理

一般地讲，钢水中的硫是有害夹杂，而要去掉硫必须采取特殊措施。本文着重从热力学、动力学和化学反应的角度分析探讨铁水脱硫并从中得出有益的启示。

一、热力学原理

(一) 热力学平衡

根据下面的公式可以看出不断释放生成热焓保持热力学平衡就能不断地使硫分解：



和

$$\Delta G^\circ = -RT \ln \frac{a_{\text{Me}_x\text{S}}^2}{a_{\text{Me}}^{2x} \cdot P_{\text{S}_2}} \quad (2)$$

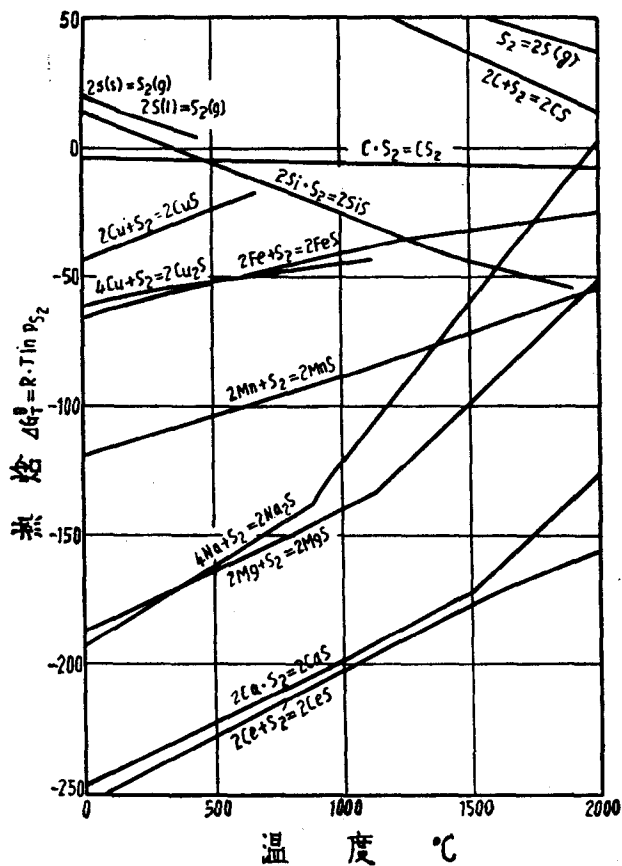


图 1 硫化物的生成热焓