

VD 处理过程脱硫问题

王平¹⁾ 傅杰¹⁾ 屠宝洪¹⁾ 易继松²⁾ 周德光²⁾

1) 北京科技大学冶金学院, 北京 100083 2) 大冶特殊钢有限责任公司, 武汉

摘要 通过现有热力学数据计算证明, 一般的工作真空度 67 Pa 对含碳量大于 0.2%、铝含量大于 0.025% 的钢种进行 VD 精炼时, 钢中的溶解氧含量受碳含量的控制. 由于钢中硫含量与溶解氧含量存在确定关系, 硫含量亦受碳含量和真空度的控制. 计算也证明, 提高真空度和搅拌速度可以降低溶解氧含量, 为脱硫提供了热力学和动力学条件, 有利于真空处理过程的脱硫反应. 计算结果得到生产实际结果证实.

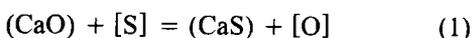
关键词 脱硫; 精炼; 真空处理

分类号 TF 704.3

提高钢液的纯净度脱硫, 降低钢中的总氧及 [S], [P], [N], [H] 等有害元素是现代炉外精炼的重要任务之一. 真空脱气法, 即 VD (Vacuum Degassing) 在炉外精炼流程的脱气操作中发挥着重要作用, 但是其脱硫功能往往被忽略. 本文试图从理论与实践两个方面探讨 VD 处理过程的脱硫问题.

1 VD 过程脱硫的热力学问题

钢液炼钢过程脱硫的热力学条件取决于炉渣的碱度和钢液中的氧含量. 脱硫反应可以用下式表示:



因此提高炉渣的碱度, 降低钢液中的氧含量都可以提高脱硫效果.

据计算, 常见四元渣系 $\text{CaO-MgO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 中 CaO 的作用浓度是随碱度的提高而提高的.

从工艺流程来看, 钢液经 LF 处理之后进入 VD 处理, 此时炉渣碱度一般较高, 钢液已经处于良好的脱氧状态. LF 处理过程一般采用铝脱氧, 因而进入 VD 处理的钢液中的溶解氧含量由铝决定, 其关系式为:

$$a_{[\text{Al}]}^2 \cdot a_{[\text{O}]}^3 = 4.3 \times 10^{-14} \quad (2)$$

由此关系, 可以算得钢液中 $a_{[\text{Al}]}$ 与 $a_{[\text{O}]}$ 的关系如表 1.

非真空处理过程中, 渣中的 CaO 与 [Al], [S] 之间的关系可以用下式表示为:

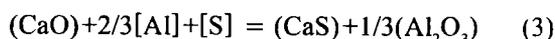
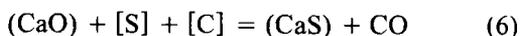
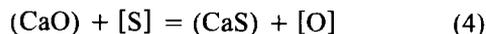


表 1 钢液中的 $a_{[\text{Al}]}$ 与 $a_{[\text{O}]}$ 关系

$a_{[\text{Al}]}$	0.01	0.02	0.03	0.04
$a_{[\text{O}]} / 10^{-6}$	7.5	4.8	3.6	3

在真空处理过程中, 钢中的溶解氧含量可能不受铝含量的控制, 转而受真空室内 CO 压强控制. 这种关系可以表示为:



由此可以看出, 降低钢渣反应处 CO 的压强可以提高炉渣的脱硫能力.

在钢渣界面处 CO 的压强等于真空室压强 P_v 与炉渣产生的净压强 P_s 之和, 即 $P_{\text{CO}} = P_v + P_s$. 取炉渣的密度为 3 kg/m^3 , 炉渣的厚度为 x/m , 则炉渣厚度与 P_{CO} 的关系为:

$$P_{\text{CO}} = P_v + 3.039 \times 10^5 x \quad (7)$$

在 VD 处理过程中, 真空室的压强变化范围为 $1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$ 至 67 Pa, 钢中 $a_{[\text{C}]}$, $a_{[\text{O}]}$, P_{CO} 的关系为:

$$a_{[\text{C}]} \cdot a_{[\text{O}]} / P_{\text{CO}} = 1.974 \times 10^{-5} \quad (8)$$

在一般情况下, VD 处理过程精炼渣的厚度在 0.05~0.15 m 之间变化. 取渣层厚度 0.10 m, 真空室压强为 67 Pa, 此时 CO 气泡所承受的静压强为 $0.0274 \times 10^5 \text{ Pa}$. 由此根据上式计算得到的 $a_{[\text{C}]}$ 与 $a_{[\text{O}]}$ 的关系如表 2.

将此计算结果与铝脱氧结果比较可以看出, 在一般 VD 处理情况下, 即精炼渣的厚度为

0.1 m, 真空室压强为 67 Pa 的条件下, 当钢液中的 $a_{[C]}$ 大于 0.2 时, 钢液中 $a_{[O]}$ 受 $a_{[C]}$ 的控制.

表2 计算出 $a_{[C]}$ 和 $a_{[S]}$ 的关系

$a_{[C]}$	1.00	0.70	0.50	0.20	0.10
$a_{[O]} / \times 10^{-6}$	0.54	0.77	1.08	2.70	5.40

对于 (4) 式, 反应平衡时, 有:

$$K_{CaO/CaS} = \frac{[a_{[O]}]a_{(CaS)}}{[a_{[S]}]a_{(CaO)}}$$

当 $a_{(CaO)}$ 和 $a_{(CaS)}$ 等于 1 时, $[a_{[O]}]/[a_{[S]}] = 3.3 \times 10^{-2}$. 按照计算 C-O 平衡的条件, 可以得到有渣真空处理过程中 C-S 平衡的结果, 如表 3.

表3 C-S 平衡的结果

$a_{[C]}$	1.00	0.70	0.50	0.20	0.10
$a_{[S]} / \times 10^{-6}$	16.4	23.3	32.8	81.8	163.6

以上讨论可以看出, 真空处理过程中, 当炉渣已经完全脱氧, 由于真空度的提高, 在钢渣界面处由 C-O 平衡决定的 $a_{[O]}$ 很低, 因而此处的 $a_{[S]}$ 也很低, 而钢渣界面处正是脱硫反应进行的位置, 因此真空处理有利于脱硫的进行.

其次, 由于在真空处理过程中避免了钢液与空气接触, 防止了钢液的氧化, 也为降低 $a_{[O]}$ 提供了条件.

2 真空脱硫的动力学问题

在一定的热力学条件下, 加强搅拌是促进钢渣脱硫反应的重要手段. 但在非真空处理的条件下, 较强的搅拌能引起钢液吸气.

为了研究钢液非真空处理时的吸气问题, 以 N_2 作底吹气体, NaOH 作模拟钢液, 油层模拟炉渣, CO_2 模拟大气进行钢包底吹氩钢液吸气规律研究时发现, 底部吹入的 N_2 在油面溢出后不能防止 NaOH 对 CO_2 的吸收, 而且随搅拌强度的加大, CO_2 的吸收也增强. 分析其原因有两点: (1) 随搅拌加快, 搅拌产生的 NaOH 裸露区液体更换速度加快, 从而增大了 CO_2 向 NaOH 液体内部传质系数; (2) 随搅拌加快, 搅拌产生的 NaOH 裸露区的湍动, 增加了与 CO_2 接触面积. 因此非真空处理时不能进行大量吹气, 进行强搅拌以提供好的脱硫处理动力学条件为前提.

但在真空处理吹氩搅拌处理, 即 VD 处理过程中无需担忧吸气的问题. 根据 Sundburg 公式, 在底吹氩条件下:

$$\varepsilon = \frac{6.18 \times 10^{-3} T_1}{M} \left(1 - \frac{T_2}{T_1} + \ln \frac{P_b}{P_i}\right) Q \quad (9)$$

在 (9) 式中, 钢液质量 (M)、氩气温度 (T_1)、钢液温度 (T_2) 可以看成不变量, 此时影响钢液吹氩搅拌功率的因素除氩气流量之外就是 $\ln(P_b/P_i)$ 项. 其中 P_b 为钢包底部钢液的压强, P_i 为真空室的压强. $\ln(P_b/P_i)$ 在钢液深度 2.5 m 时, 随真空度的变化见图 2. 其中 P_i 为 1.013×10^5 Pa. 可见 $\ln(P_b/P_i)$ 对搅拌功率的影响是很大的.

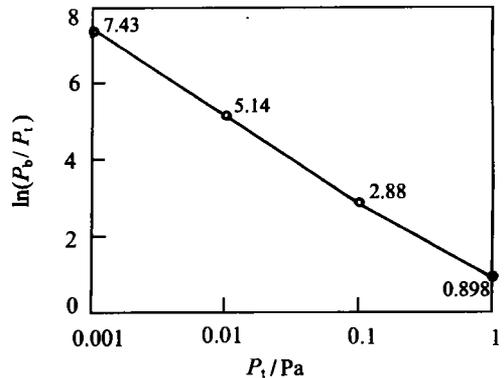


图2 真空度对搅拌功率的影响

VD 真空处理过程进行脱硫操作, 即可以通过提高真空度来提高搅拌功率, 也可以通过提高氩气流量来提高搅拌功率, 这样可以避免在较大搅拌功率下操作带来的钢液吸气及氧化问题. 因此 VD 过程的脱硫有比非真空处理更好的动力学条件.

3 典型的工艺操作及精炼效果

3.1 低碱度渣精炼

轴承钢精炼过程为了降低钢中的点状夹杂物, 一般采用低碱度还原渣精炼, 因此在 LF 处理过程中脱硫率较低. 但经过真空处理可以得到较好脱硫效果. 表 4 为低碱度渣真空条件下对轴承钢的脱硫效果.

表4 低碱度渣真空条件下对轴承钢的脱硫效果

真空度/ MPa	VD处理 时间/min	氩气消耗 量/ $m^3 \cdot t^{-1}$	处理前硫 含量/%	处理后硫 含量/%
0.100	62	0.078	0.025	0.014
0.400	63	0.075	0.024	0.010
0.200	61	0.077	0.025	0.008
0.065	59	0.079	0.023	0.006
<0.013	61	0.081	0.023	0.005

注: 硫含量值为质量分数

3.2 高碱度渣精炼

石油套管钢的质量, 保证该钢低的硫含量是精炼的关键. 在钢中夹杂物不能去除时应尽可能使其为球状形态($12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$). 因此从脱硫和保证夹杂物形态的角度出发, 应使用高碱度渣进行精炼. 炉渣成分如表 5.

表5 石油套管钢精炼用炉渣成分(质量分数) %

CaO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	MgO	CaF ₂	FeO+MnO
50~60	20~30	<10	<5	<10	<0.5

有精炼的实践证明, VD 过程比 LF 精炼过程有更快的脱硫速度. 不同时段的脱硫结果见表 6.

表6 高碱度炉渣精炼过程脱硫效果 %

电炉出钢	LF开始	LF结束	VD结束
0.015	0.010	0.008	0.002

4 结论

(1) 理论计算说明, VD 过程处理碳含量较高的铝脱氧钢时, 钢中的溶解氧含量受碳含量的控制, 同时平衡的硫含量也受碳含量控制;

(2) VD 处理过程通过降低钢中的溶解氧含量为降低硫含量提供了有利的热力学条件;

(3) VD 过程通过氩或提高真空度进行的搅拌为脱硫提供动力学条件;

(4) 真空处理实践时不管采用低碱度渣还是高碱度渣进行精炼都可以获得好的精炼效果.

参考文献

- 1 王平. CaO-MgO-SiO₂-Al₂O₃ 渣系的作用浓度模型及其应用. 钢铁, 1996, 31(6): 27
- 2 Fruehan R J. Activities in Liquid Fe-Al-O and Fe-Ti-O Alloys. Metallurgy Transaction, 1970(1): 3403

Study of Desulphurization in VD Process

Wang Ping¹⁾, Fu Jie¹⁾, Tu Baohong¹⁾, Yi Jisong²⁾, Zhou Deguang²⁾

1) Metallurgy School UST Beijing, Beijing 100083, China 2) Daye Steel Works.

ABSTRACT According to the calculation with current thermodynamics data, the oxygen content is controlled by the carbon content when the refining process is carried on in a condition of the vacuum degree being about 67 Pa and the carbon content being about 0.2% as well as aluminum content about being large than 0.025%. Because the sulfur content has a fixed relationship with soluble oxygen, the sulfur content is also controlled by vacuum degree and the carbon content. It is proved by the calculation that increasing vacuum degree is benefit for the increasing of stirring power and the decreasing of soluble oxygen content, so the conditions of thermodynamics and dynamics for desulphurization are provided. The results calculated are testified by the results of commercial refining of steel.

KEY WORDS desulphurization; secondary steelmaking; vacuum treatment