

降低 RH 脱碳终点活度氧的技术讨论

舒宏富*, 赵傲南

马鞍山钢铁股份有限公司技术中心, 马鞍山 243000

Technical Discussion on Reducing the end-point Activity Oxygen of RH Decarbonization

SHu Hongfu , ZHao Aonan

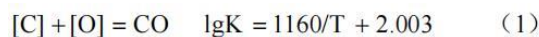
Technology Center of Maanshan Iron & Steel Co. Ltd., Maanshan, 243000, China

1. 前言

IF 钢夹杂物控制离不开氧的控制,降低铝脱氧前钢液的氧含量可以减少夹杂物的生成数量。早期的文献研究指出^[1-3],冶炼 IF 钢转炉终点[C]、[O]、T 的合适范围分别为 0.03~0.06%、900~500ppm 和 1680~1698℃。IF 钢夹杂物控制离不开氧的控制,降低 RH 脱碳结束时的钢水溶解氧是降低脱氧产物生成数量的前提^[4]。但是为了不影响冶炼 [C] 含量 10ppm 以下的极低碳钢时的 RH 脱碳速率,通常将 RH 脱碳终点的氧含量控制在 250ppm 比较适宜^[5]。然而,从多年实践结果看,尽管许多生产厂的转炉终点氧含量和温度呈下降趋势,但 RH 脱碳终点的活度氧下降幅度较小,仍然维持在 300~400ppm 的水平,难以达到 250ppm。从某厂的近 15 年生产实绩看,当转炉终点碳氧积达到 0.0015 以下时,RH 脱碳终点的活度氧才能够下降至 300ppm 以下。本文尝试从熔池碳氧反应平衡的角度阐述该现象,并探讨降低 RH 脱碳终点活度氧的技术措施。

2. 碳氧反应热力学分析

熔池碳氧反应主要是



$$K = \frac{P_{CO}}{a_{[C]} \cdot a_{[O]}} = \frac{P_{CO}}{(f_C w[C]\%) (f_O w[O]\%)} \quad (2)$$

式中: $a_{[C]}$, $a_{[O]}$ —分别为[C]、[O]的活度; P_{CO} 为 CO 气体的无量纲分压; f_C , f_O —分别为[C]、[O]的活度系数; $w[C]\%$, $w[O]\%$ —分别为 [C]、[O] 的质量百分数, %; K —反应平衡常数。

当钢液碳含量在 0.02%~0.2%范围内时, f_C 、 f_O 均接近于 1, 则在 1600℃、100Kpa 时, 碳氧浓度积为 0.0024。根据式 (3.2) 计算 1600℃时不同 CO 分压下的理论碳氧浓度积如表 1 所示。

表 1 在 1600℃不同 CO 分压下的碳氧浓度积

Table 1 Concentration product of carbon and oxygen at 1600℃ and different partial pressure of CO gas

P_{CO}	1.0	0.8	0.7	0.01	0.005
理论碳氧浓度积	0.0024	0.0019	0.0017	0.000024	0.000012
与 $w[C]=0.0010\%$ 平衡的 $w[O]\%$	-	-	-	0.0240	0.0120

P_{CO} 随着 RH 真空度的增加而逐渐降低, 促进碳氧反应进一步进行。由表 1 可以看出, 在 1600℃时, 当 RH 真空度为 1kpa 和 500pa 时与 $w[C] = 0.0010\%$ 的理论平衡氧含量分别为 240ppm 和 120ppm。即, 对于碳含量为 0.0010% 的 IF 钢而言, 与碳平衡的 RH 脱碳终点氧含量应该达到 240ppm 以下。然而, 从生产实践的统计结果看, RH 真空下碳氧反应远未达到反应平衡。IF 钢在 RH 真空度为 130pa 以下保持 12min 脱碳结束时的碳氧关系如图 1 所示。

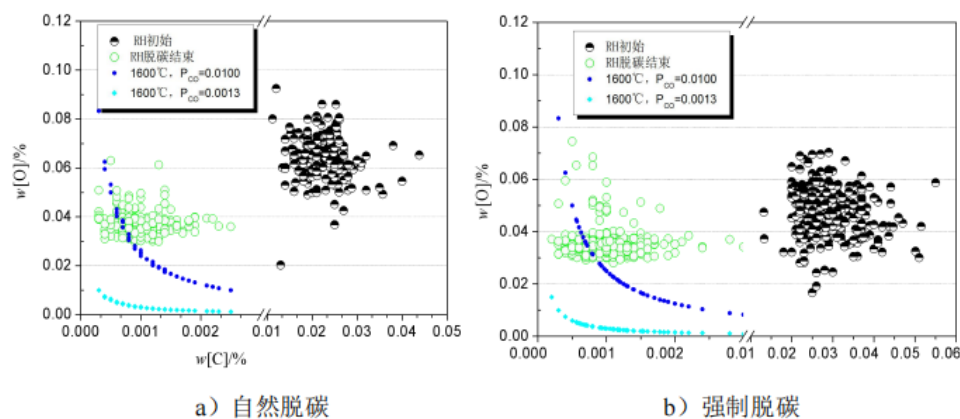


图 1RH 钢液初始及脱碳结束时的碳-氧含量(样本数 854 炉)

Fig.1 Initial and end $[C]$, $[O]$ content of liquid steel at different modes of RH decarburization

由图 1 可以看出: 在 RH 真空度为 130pa 进行 12min 的深脱碳, 至脱碳结束时的钢液氧含量远高于该真空度下与碳平衡的理论氧含量, 也还未达到真空度为 1000pa 时的平衡值。

3. 转炉-RH 初期-脱碳结束的碳氧变化关系

某厂 A、B、C 三个阶段的转炉辅吹和后搅期间的底吹强度分别为 0.03~0.04Nm³/(t.min)、0.04~0.05Nm³/(t.min)和 0.12~0.16Nm³/(t.min); A、B、C 三个阶段的转炉终点温度别为 1680~1698℃、1670~1690℃、1650~1665℃。各阶段转炉-RH 开抽 3min-脱碳结束的钢液平均活度氧、碳含量和平均碳氧积如表 2 所示。

表 2 转炉-RH 开抽 3min-脱碳结束的钢液活度氧、碳含量和碳氧积

Table 2 Activity oxygen, carbon content and product of carbon and oxygen during BOFend -RH 3min- the end decarbonization

脱碳 方式	阶段	样 本	活度氧, ppm			碳含量, %			碳氧浓度积, $\times 10^{-4}$		
			转炉	RH	脱碳	转炉	RH	脱碳	转炉	RH	脱碳
			终点	3min	结束	终点	3min	结束	终点	3min	结束
RH	阶段 C	128	427	451	224	0.030	0.022	0.0011	12.83	9.94	0.25
自然	阶段 B	141	589	527	332	0.041	0.027	0.0009	24.21	14.41	0.30
脱碳	阶段 A	96	701	588	359	0.040	0.025	0.0013	28.02	14.41	0.47
RH	阶段 C	159	366	388	218	0.038	0.030	0.0012	13.87	11.64	0.26
吹氧	阶段 B	106	524	440	328	0.047	0.031	0.0010	24.50	13.66	0.33
脱碳	阶段 A	161	562	450	345	0.050	0.031	0.0014	28.09	14.19	0.48

各阶段转炉-RH 开抽 3min-脱碳结束时的碳-氧关系如图 2 所示。

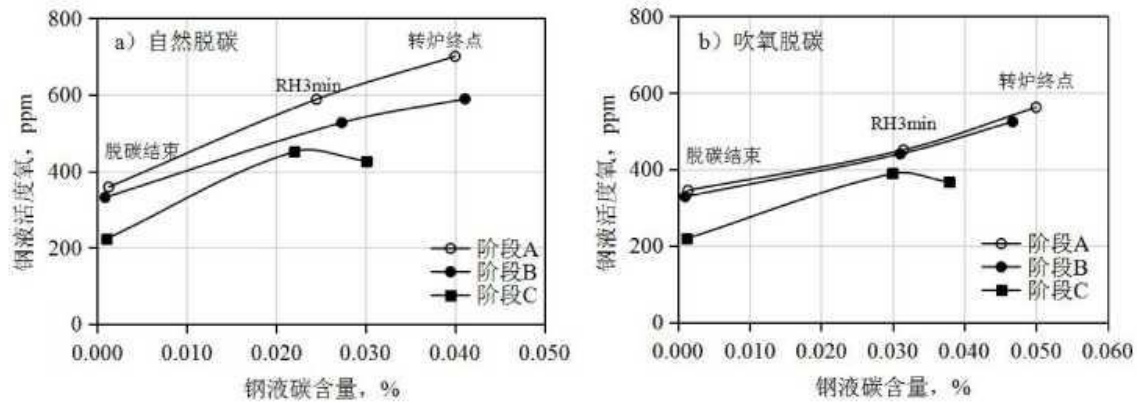


图 2 转炉-RH 开抽 3min-脱碳结束时的碳氧关系

Fig. 2. Carbon and oxygen relationship during BOF end -RH 3min- the end decarbonization

由表 2 和图 2 可以看出：

(1) 在 RH 自然脱碳方式下，阶段 A 和阶段 B 的转炉终点碳含量基本相同，但从碳氧积值看，阶段 B 的比阶段 A 更接近于理论平衡值。由于阶段 A 的底吹比较弱、转炉终点温度较高，熔池碳氧反应动力学条件较差，金属熔池内存在高于平衡氧的过剩氧量。因此，尽管 A、B 阶段的转炉终点碳含量基本相同，而阶段 A 的氧含量却更高。

(2) 随着底吹强度的提高和转炉终点温度的降低，能够改善熔池碳氧反应动力学条件而促进碳氧反应平衡。当底吹强度达到阶段 C 的 $0.12 \sim 0.16 \text{ Nm}^3/(\text{t} \cdot \text{min})$ 时，碳氧积值显著降低至 0.0013 以下。

(3) 阶段 A 和阶段 B 的转炉终点碳含量相同，但在 RH 开抽 3min 时的阶段 B 的初始氧含量较低。由此说明，增大底吹强度，尤其是阶段 C 的高底吹强度辅吹和后搅工艺下的转炉终点钢水成分均匀性更好。

3.1. 转炉终点碳氧积对 RH 碳氧反应平衡的影响

各阶段转炉-RH 开抽 3min-脱碳结束时的平均碳氧积如图 3 所示。

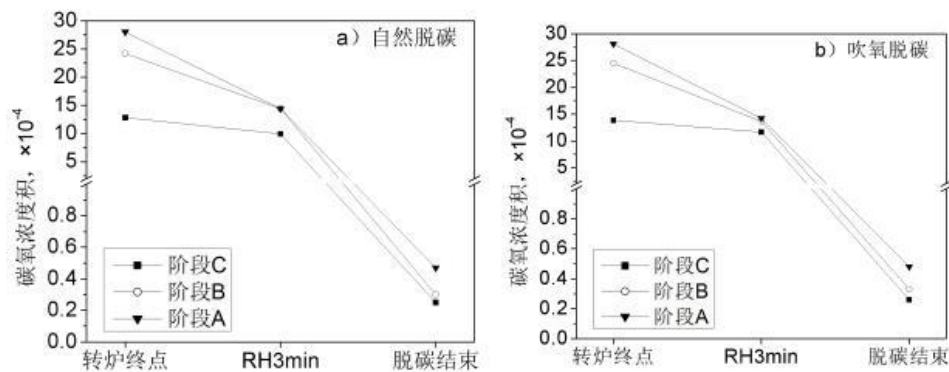


图 3 转炉-RH 开抽 3min-脱碳结束时的平均碳氧积

Figure 3. Average carbon and oxygen accumulation during BOF end -RH 3min- the end decarbonization

转炉终点碳氧积与 RH 脱碳结束时的平均碳氧积和活度氧的关系如图 4 和图 5 所示。

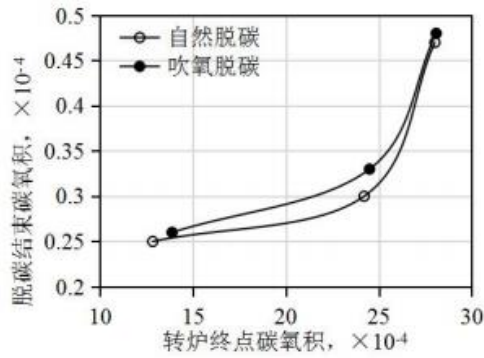


图 4 转炉终点碳氧积与 RH 脱碳结束的碳氧积关系

Figure 4. Relationship between carbon and oxygen accumulation at BOF end and the end of RH decarbonization

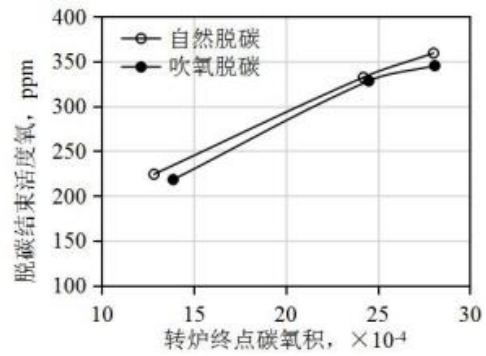


图 5 转炉终点碳氧积与 RH 脱碳结束活度氧的关系

Fig. 5 Relationship between product of carbon and oxygen at BOF end and activity oxygen at the end of RH decarbonization

由图 3~图 5 可以看出：转炉终点碳氧积越低，RH 脱碳结束时的平均碳氧积和活度氧也就越低。这是由于提高转炉底吹强度，能够降低转炉终点碳氧积，钢液 C-O 关系更接近于平衡值，并能遗传至 RH 脱碳反应过程，进一步使得 RH 真空下碳氧反应接近于 C-O 反应平衡，从而降低脱碳结束活度氧。

3.2. 碳氧反应层厚度对碳氧反应的影响

众所周知，熔池钢液内部产生气泡需克服气相压力 P 、炉渣压力 $P_{\text{渣}}$ 、钢液静压力 P_h 和表面张力所产生的压力 $2\sigma/r$ ，如式 3 所示^[6]：

$$P_{\text{CO}} \geq P_{\text{气相}} + P_{\text{渣}} + P_h + 2\sigma/r \quad (3)$$

在钢液表面和悬空液滴处，由于不仅无渣钢压力而且 $r \rightarrow 0$ ， $2\sigma/r \rightarrow 0$ ，碳氧反应主要取决于 $P_{\text{气相}}$ ，因此更容易达到平衡。钢液深度越浅、 $P_{\text{气相}}$ 越低，钢液表面愈大，则碳氧含量应当愈低。

碳氧反应平衡时应满足式 1，联立式 3 得钢液深度对碳氧平衡的影响如式 4 所示。

$$[C][O] = \frac{(P_{\text{co}} + P_h)}{P^\theta} / (10^{\frac{1160}{T} + 2.003}) \quad (4)$$

其中， $P_h = \rho gh$ 。

式中， $[C]$ 为钢液中碳含量，%； $[O]$ 为钢液中氧含量，%； P_{co} 为 CO 分压； P_h 为深度为 h 的钢液静压力，Pa； ρ 为钢液密度， kg/m^3 ； g 为重力加速度， m/s^2 ； h 为钢液深度（反应层厚度），m； K 为平衡常数。

由表 2 数据通过式 4 计算得到真空下各碳氧浓度积对应的反应层厚度，如表 3 所示。

表 3 不同真空度下的反应层厚度计算值

Table 3 Calculated values of reaction layer thickness under different vacuum pressure

脱碳方式	阶段	样本数	碳氧浓度积, $\times 10^{-4}$			反应层厚度, mm	
			转炉终点	RH3min (真空度 5kpa)	脱碳结束 (真空度 100pa)	RH3min (真空度 5kpa)	脱碳结束 (真空度 100pa)
RH	阶段 C	128	12.83	9.94	0.25	535.5	13.6
自然	阶段 B	141	24.21	14.41	0.30	809.3	16.8
脱碳	阶段 A	96	28.02	14.41	0.47	809.3	27.1
RH	阶段 C	159	13.87	11.64	0.26	639.7	14.6
吹氧	阶段 B	106	24.50	13.66	0.33	763.4	18.6
脱碳	阶段 A	161	28.09	14.19	0.48	795.7	28.1

由表 3 可以看出：转炉终点的碳氧浓度积越小，则在 RH 真空下的碳氧反应层厚度越小，如图 6 所示。

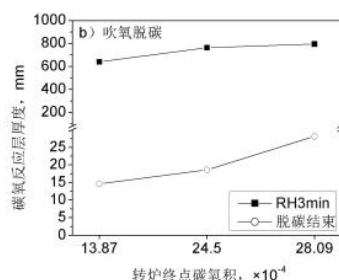
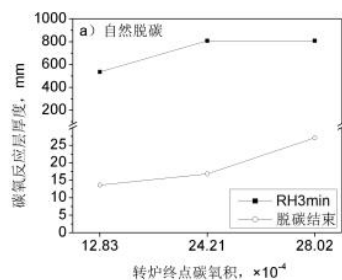


图 6 转炉终点碳氧积与 RH 碳氧反应层厚度的关系

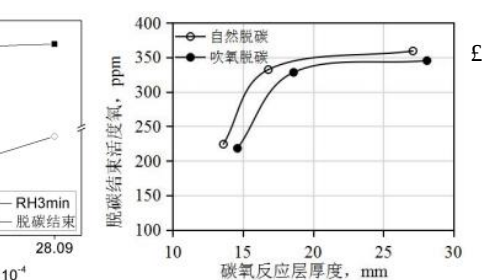


图 7 RH 碳氧反应层厚度与脱碳终点氧含量的关系

Fig. 6 Relation between $[C] \times [O]$ at the end of BOF and thickness of RH carbon and oxygen reaction layer

Fig. 7 Relation between the thickness of RH carbon-oxygen reaction layer and oxygen content at the end point of decarbonization

RH 碳氧反应层厚度与脱碳终点氧含量的关系如图 7 所示。

由图 7 可以看出：RH 碳氧反应层厚度越小，脱碳终点氧含量也就越低。当反应层厚由 30mm 左右下降至 15mm 以下时，脱碳终点氧含量能够降至 200~250ppm 之间，接近于理论平衡值。这是由于在 RH 真空下的脱氧反应层厚度越小，则反应层内所受的钢液静压力也就越小，脱碳反应层越薄越接近气相平衡。平衡 $[C][O]$ 浓度积降低，不仅可进一步降低 $[C]$ ，还同时减少钢水 $[O]$ 。

4. 结论

- (1) 提高顶底复吹转炉的底吹强度，既可以降低 CO 分压改善 C-O 反应热力学条件，又可以提高熔池搅拌能改善反应动力学条件，从而降低了转炉终点活度氧和碳氧浓度积。
- (2) 降低转炉终点的碳氧浓度积使得 RH 真空下碳氧反应层厚度变薄，促进碳氧反应平衡。将转炉辅吹和后搅期间的底吹强度提高至 $0.12 \sim 0.16 \text{ Nm}^3 / (\text{t} \cdot \text{min})$ 是显著降低 RH 脱碳终点活度氧的技术措施之一。

参考文献

- [1]朱立新, 蒋晓放, 许春雷. 宝钢纯净钢生产技术进展[J]. 钢铁, 2000, 35(11): 15-18.
- [2]Takechi T. Metallurgical aspects on interstitial-free sheet steel from industrial viewpoint [J]. ISIJ. Int., 1994, 34(1): 1-8.
- [3]唐德池, 季晨曦, 崔阳, 等. 首钢京唐 300tRH 脱碳工艺探究[C]. 第十八届全国炼钢学术会议, 中国·西安, 2014.
- [4]Tanizawa K, Yamaguchi F, Inaoka K, et al. Influence of the Steelmaking Conditions on Nonmetallic Inclusions and Product Defects [A]. In: 1st European Conference on Continuous Casting, Florence, Italy [C]. Milan: Metallurgia Italiana, 1991: 1491-1500.
- [5]Demaglie G R, Tangari P, Fera S, et al. Improving Manufacturing of ULC Steel Grades by Revamping of RH Degasser in Steelmaking Shop No. 2 of ILVA, Taranto Works[J]. Ironmaking and Steelmaking, 2010, 37(4): 257-261.
- [6]张鉴. 炉外精炼的理论与实践[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1993, 5-6.