

RH 冶炼超低碳钢内部脱碳机理及控制工艺

李崇巍¹✉ 成国光¹ 王新华¹ 朱国森² 崔爱民²

1) 北京科技大学冶金与生态学院, 北京 100083 2) 首钢迁钢有限责任公司, 唐山 064400

✉ 通信作者, E-mail: lichongwei_423@yahoo.com.cn

摘要 为了研究 RH 真空处理过程脱碳反应速率及其影响因素, 并有效地控制超低碳钢在 RH 真空处理过程中碳含量的变化, 根据热力学、动力学原理建立了 RH 真空处理脱碳数学模型, 通过 RH 真空处理脱碳数学模型研究了内部脱碳反应深度和脱碳速率之间的关系. 模型计算结果表明, 反应深度的变化和内部脱碳的反应速率是相对应的, 采取预真空操作, 提升了反应深度, 淡化了前期脱碳转折点的影响, 加速了前期的脱碳反应, 并在 RH 处理后期找到了内部脱碳向表面脱碳转变的时间临界点.

关键词 炼钢; 低碳钢; 脱碳; 数学模型

分类号 TF769.4

Internal decarburization mechanism and control technology of RH treatment for ultra low carbon steel

LI Chongwei¹✉, CHENG Guo-guang¹, WANG Xin-hua¹, ZHU Guo-sen², CUI Ai-min²

1) School of Metallurgical and Ecological Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China

2) Shougang Qian'an Iron and Steel Co. Ltd., Tangshan 064400, China

✉ Corresponding author, E-mail: lichongwei_423@yahoo.com.cn

ABSTRACT In order to study the reaction rate of RH vacuum decarburization and its influencing factors, and effectively control the change in carbon content of ultra low carbon steel in the RH vacuum treatment process, a mathematical model of RH vacuum decarburization was established on the basis of the kinetic and thermodynamic theories. A relationship between the reaction depth of internal decarburization and the decarburization reaction rate was studied by the RH vacuum decarburization model. The calculated results of this model show that the change in reaction depth is corresponding to the decarburization reaction rate. Taking a pre vacuum operation can increase the reaction depth, decrease the impact of the early decarburization turning point and accelerate the decarburization reaction in the early stage. The critical point of time from internal to surface decarburization is found out in the late of RH treatment.

KEY WORDS steelmaking; low carbon steel; decarburization; mathematical models

对于超低碳钢, 高效 IF 精炼要求碳质量分数 $\leq 0.003\%$, 精炼时间控制在 15 min 以内, RH 脱碳深处理作为最主要的精炼模式, 其脱碳反应一般考虑发生在四个地点: 真空室内钢液自由表面、氩气泡表面、真空槽钢液内部^[1]与飞溅液滴表面^[2]. 但是, 钢液内部脱碳在整个脱碳过程中的脱碳量所占比重最大^[3], 其反应速率与真空室内钢液面下钢水碳氧反应深度密切相关, 因此研究内部脱碳的反应深度对研究内部脱碳机理有重要意义. RH 处理前期主

要为内部脱碳, 后期转为表面脱碳, 如何确定转折点极为重要. 本文从内部脱碳反应深度角度出发, 找到了内部脱碳向表面脱碳转变的临界点.

Kuwahara 等^[4]认为内部脱碳深度是随时间延长而逐渐降低的, 期间不会出现波动性变化; Masamitsu 等^[1]认为脱碳深度随时间延长会出现一峰值, 没有考虑钢液中气泡克服表面张力的临界压力值, 所得到的脱碳反应深度偏大, 并且没有给出影响其深度变化的工艺参数. 本文针对以上缺陷, 进

一步考虑了钢液的表面张力, 得到了内部脱碳反应深度随时间的变化规律以及对脱碳速率的影响, 并且优化了工艺参数, 取得了较好的脱碳效果。

1 有关 RH 脱碳限制性环节的研究

进入 RH 炉内的钢水在通常情况下, 脱碳反应一般分为三个步骤: 液相中 C O 的质量传输; 液相中 C O 之间的化学反应; 生成的 CO 在气相中的质量传输。

Harashima 等^[5-6]和 Amano 等^[7]曾经研究过液相中 C O 之间的化学反应不是 RH 脱碳的速率控制环节。对于自然脱碳, 钢液中 O 含量远远高于 C 含量, 不是速率控制环节, 所以在发生内部脱碳的区域, 主要是 C 的扩散控速^[8]。

2 RH 内部脱碳数学模型的建立及讨论

针对 RH 处理时脱碳反应发生的四个地点, 即真空室内钢液自由表面、氩气泡表面、真空槽钢液内部与飞溅液滴表面^[9], 建立了 RH 真空处理自然脱碳的数学模型, 如图 1 所示。

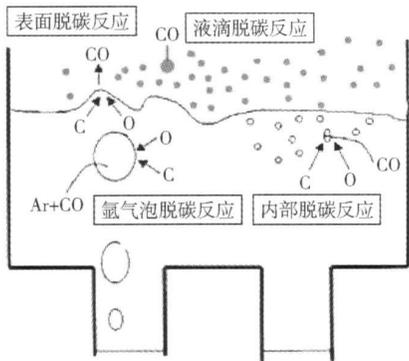


图 1 RH 脱碳地点示意图

Figure 1 Diagrammatic sketch of RH decarburization sites

自然脱碳数学模型的整体框架如下:

$$W(d Q_L/dt) = Q([Q_V] - [Q_L]) \quad (1)$$

$$W(d Q_L/dt) = Q([Q_V] - [Q_L]) \quad (2)$$

$$w(d Q_V/dt) =$$

$$Q([Q_L] - [Q_V]) - (d_r + d_n + d_{acc} + d_{pl}) \quad (3)$$

$$w(d Q_V/dt) = Q([Q_L] - [Q_V]) - \frac{M_O}{M_C} (d_r + d_n + d_{acc} + d_{pl}) \quad (4)$$

式中, 下标 L、V 分别代表钢包、真空室。

由式 (1) ~ (4) 可知, RH 的脱碳能力与循环流量以及四个脱碳地点的脱碳速率有关。在四个脱碳地点中, 钢液内部脱碳在整个脱碳过程中总脱碳量占有最大的比重, 宏观上考虑, 真空室内的真空度、

钢液中碳氧含量以及吹氩流量都会对内部脱碳产生影响, 并且其影响相互交叉, 具体机理并不清楚, 因此有必要建立具体的数学模型以找到内部脱碳的一些规律。

2.1 RH 内部脱碳数学模型的建立

在接近真空室表面的钢水内部区域, 当 CO 气体的分压超过钢水的静态压力时, 就会发生脱碳反应。反应条件表示为^[8]

$$P_{CO}^{eq} \geq P_{hydrostatic} + P_{critical} \quad (5)$$

设钢液中 CO 的平衡压力 $P_{CO}^{eq} \geq P_{hydrostatic} + P_{critical}$ 并且在满足该条件的最深点有一刚刚生成的气泡, 气泡直径为 r, 气泡顶部距离真空室表面的距离为 H, 则气泡内的压力为

$$P = P_V + \rho g(H + r) + \frac{2\sigma}{r} \quad (6)$$

整理得

$$\rho g r^2 - (P - P_V - \rho g H) r + 2\sigma = 0 \quad (7)$$

$$r = \frac{(P - P_V - \rho g H) \pm \sqrt{(P - P_V - \rho g H)^2 - 8\rho g \sigma}}{2\rho g} \quad (8)$$

当 $P - P_V - \rho g H \geq \sqrt{8\rho g \sigma}$ 时, 方程有两个实根, 分别表示气泡大小的上下限。当 $P - P_V - \rho g H < \sqrt{8\rho g \sigma}$ 时方程无实根, 说明此条件下不能生成气泡。

将 $P - P_V - \rho g H = \sqrt{8\rho g \sigma}$ 代入式 (8) 中, 可得

$$r = \frac{\sqrt{2\sigma}}{\sqrt{\rho g}} \quad (9)$$

$$P_{critical} = \frac{2\sigma}{r} = \sqrt{2\rho g \sigma} \quad (10)$$

把钢液的物性数据代入式 (9) 和式 (10) 中, 可以得到生成钢液气泡的临界半径和临界压力分别为 $r = 0.7 \times 10^{-2} \text{ m}$, $P_{critical} = 525 \text{ Pa}$

由此可以根据是否发生内部脱碳的原则把真空室内钢水划分为两个区域, 边界点为临界钢水高度。根据各个时间点操作条件的不同, 内部脱碳反应的临界钢水高度是不同的, 其具体数值可以表示如下:

$$H = \frac{K [Q] [Q] P_V - P_V - 525}{\rho g} \quad (11)$$

如果内部脱碳模型的结构仅限于此, 那么其脱碳速率应该为^[4]

$$d_n = \frac{A_s \rho_m k}{w} \int_0^H ([Q] - [Q_n]) dh \quad (12)$$

$$[Q]_n = \frac{P_V + \rho g H + 525}{K [Q] P_V} \quad (13)$$

但是, 在 RH 脱碳的整个过程中, 由于所吹入氩

气的影响, 存在一个气液两相区, 所以内部脱碳的脱碳速率公式应该再乘以一个系数 $\eta^{[9]}$. η 可以表示为

$$\eta = 1 - \frac{V_j}{\pi R^2 H} \quad (14)$$

由以上讨论可以得到内部脱碳的反应速率

$$d_h = -\frac{A_s \rho_m k_f}{w} \left(1 - \frac{V_j}{\pi R^2 H} \right) \int_0^H ([C] - [C]_n) dh \quad (15)$$

把式 (11) 代入到式 (15) 可得

$$d_h = -\frac{A_s \rho_m^2 g k_f}{w} \left(1 - \frac{V_j}{\pi R^2 H} \right) \frac{H^2}{2K [C] \cdot p_0} \quad (16)$$

由式 (16) 可以看出, 内部脱碳的反应速率和脱碳深度之间成二次方的关系, 因此了解脱碳深度随时间的变化关系就间接得到了脱碳速率的变化规律. 由式 (11) 可得脱碳深度随钢液中碳氧含量的增加而增加, 随真空度的提高而增大. 在初始碳、氧一定的情况下, 真空度的高低就是影响内部脱碳大小的最直接的因素.

2.2 模型计算结果的讨论分析

图 2~图 4 分别描述了迁钢 08203131 炉次、08303643 炉次以及 08102177 炉次实际碳含量与模型碳含量的对比^[9]. 由图可以看出模型计算值与实验实测值吻合较好, 说明所建立的模型符合实际生产情况. 以下讨论均以此模型计算为基础.

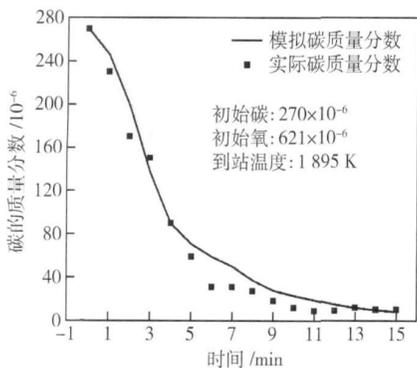


图 2 08203131 炉次模型计算值与实测值的比较
Fig 2 Comparison between calculated results by model with observed values of the 08203131 heat

由式 (11) 可得, 钢液中碳、氧含量以及外界真空度的大小是影响内部脱碳反应深度的主要因素, 其脱碳反应深度会随着碳、氧含量的降低而减小, 随着真空度的提高而增加. RH 自然脱碳的过程是碳、氧含量逐渐降低并且真空度逐渐提高的一个过程. 所以脱碳反应深度的具体变化并不明确, 有待进一步探索.

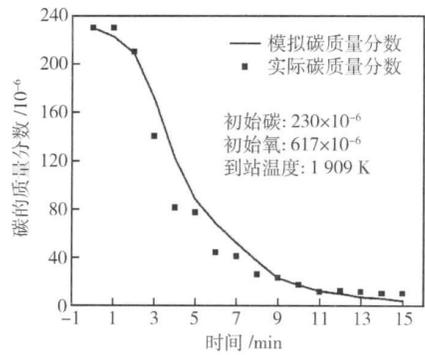


图 3 08303643 炉次模型计算值与实测值的比较
Fig 3 Comparison between calculated results by model with observed values of the 08303643 heat

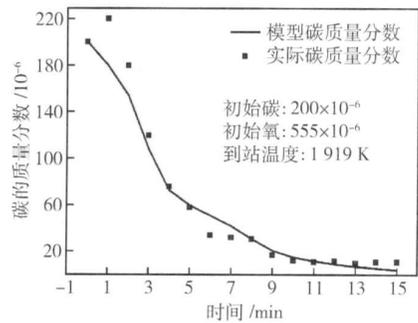


图 4 08102177 炉次模型计算值与实测值的比较
Fig 4 Comparison between calculated results by model with observed values of the 08102177 heat

图 5 描述了 08203131 炉次冶炼过程中真空度以及吹氩流量随时间的变化, 模型以此参数为基础来进行计算. 图 6 根据式 (11) 描述了 08203131 炉次内部脱碳反应深度随时间的变化. 与模拟碳含量相对比可以看出, 在 08203131 炉次的工况条件下, 内部脱碳反应深度出现了两个峰值的变化, 其峰值对应时间点分别为 3 min 和 7 min. 在 3 min 以前, 碳的质量分数在 $1.94 \times 10^4 \sim 2.70 \times 10^4$ 区间内, 脱碳深度随时间逐渐增加; 3~6 min 碳的质量分数在 $7.4 \times 10^5 \sim 1.94 \times 10^4$ 区间内, 脱碳深度随时间逐渐降低; 在 6~7.5 min 之间, 脱碳深度又出现另一峰值的变化; 7.5 min 以后, 脱碳深度随时间的变化开始降低, 脱碳速率越来越慢, 此时对应的碳的质量分数为 4.8×10^5 .

为了进一步得到内部脱碳反应深度和脱碳速率之间的对应关系, 作图 7. 由图 7 可以看出: 对应反应深度的变化, 内部脱碳反应速率也出现了两个峰值, 前期随着抽真空操作的进行, 内部脱碳反应速率逐渐增大; 在 3.5 min 左右, 真空度的变化出现平台, 内部脱碳速率达到最大; 之后随着碳、氧浓度的

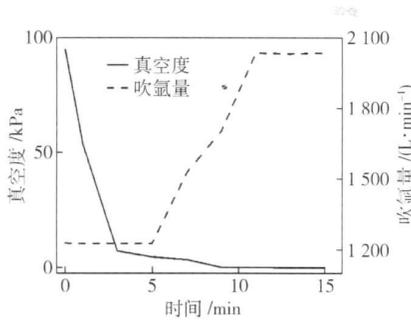


图 5 RH处理相关的工艺参数(08203131炉次)

Fig 5 Related Parameters of RH treatment(the 08203131 heat)

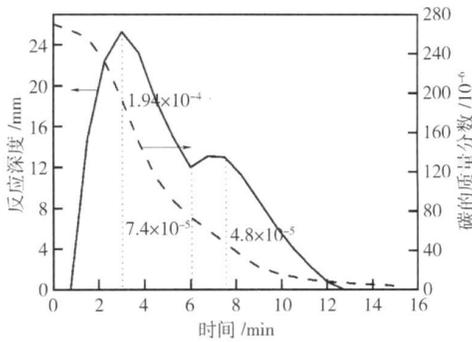


图 6 模型碳含量与脱碳深度随时间的变化(08203131炉次)

Fig 6 Changes of calculated carbon content and reaction depth with time (the 08203131 heat)

降低, 反应深度急剧减薄; 7 mⁱⁿ时, 真空室进行深抽操作, 8.5 mⁱⁿ达到极限真空, 期间反应深度和脱碳速率出现另一峰值的变化; 10.5 mⁱⁿ之后, 内部脱碳速率变为 0 RH脱碳逐渐转变为表面脱碳。

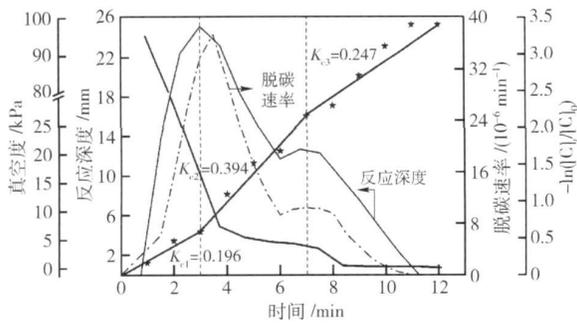


图 7 内部脱碳反应速率与反应深度之间的关系(08203131炉次)

Fig 7 Relationship between the reaction rate of internal decarburization and the reaction depth (the 08203131 heat)

由此可得: 反应深度的变化和内部脱碳的反应速率是相对应的, 在初始碳、氧含量一定的情况下, 真空度的变化是影响内部脱碳速率的最主要的因素。由于内部脱碳在总体的脱碳量效果中所占比重最大, 所以其脱碳速率的变化基本上反映了整体脱碳的变化趋势。如图 7 所示, 整体脱碳的变化趋势

可以分为三个阶段: 0 ~ 3 mⁱⁿ速率常数为 $K_1 = 0.196 \text{ m}^{-1}$, 3 ~ 7 mⁱⁿ $K_2 = 0.394 \text{ m}^{-1}$; 7 ~ 12 mⁱⁿ $K_3 = 0.247 \text{ m}^{-1}$ 。

3 模型的实际应用

如上所述, 初始碳、氧含量一定的情况下, 外界真空度的高低决定了反应深度的大小, 为了提高内部脱碳的反应速率, 采取预真空的操作, 模型计算预真空操作条件下反应深度以及脱碳速率的变化趋势, 如图 8 所示。采取预真空操作, 加速了前期的脱碳反应, 并且达到反应深度最高值的时间提前了 1 mⁱⁿ 3 mⁱⁿ之后, 由于内部脱碳消耗了大量的碳、氧, 内部脱碳的反应速率明显低于没有预真空操作的脱碳速率。

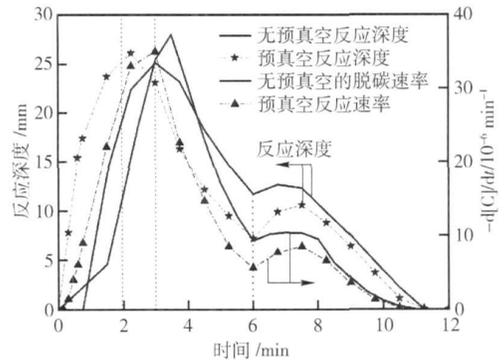


图 8 预真空操作对反应速率和反应深度的影响

Fig 8 Effect of the Pre vacuum operation on the reaction rate and depth

图 9 描述了预真空操作条件下碳含量以及脱碳速率的变化情况。在 7 mⁱⁿ以前, 碳含量明显低于没有预真空的情况。尤其在 3 mⁱⁿ左右, 碳含量的变化前后相差 4.9×10^{-5} 。在常规操作条件下, 脱碳速率在 3 mⁱⁿ左右会出现由低到高的转变, 但在采取预真空操作之后, 淡化了该转折点的影响, 使得脱碳速率一开始就保持在一较高值, 从而在前期达到了较

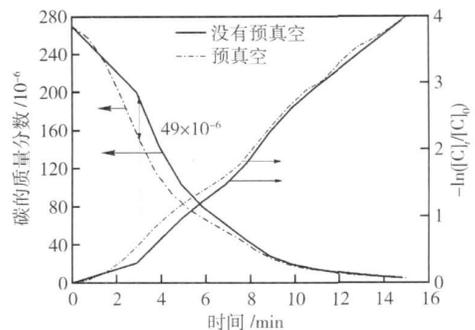


图 9 预真空操作对碳含量的影响

Fig 9 Effect of pre vacuum operation on carbon content

好的脱碳效果.

4 结论

(1)建立了 RH内部脱碳的数学模型, 得出钢液中生成 CO气泡的临界半径、临界压力分别为 0.7 mm, 525 Pa

(2)碳含量的模型计算值与实验实测值吻合较好.

(3)反应深度的变化是和内部脱碳的反应速率相对应的, 其峰值的变化基本上反映了整体脱碳的变化趋势.

(4)在首钢迁钢有限公司现有的操作条件下, 内部脱碳向表面脱碳转变的临界点大概在 10 min左右.

(5)初始碳、氧含量一定的条件下, 外界真空度的高低决定了反应深度的大小.

(6)采取预真空操作, 加速了前期的脱碳反应, 淡化了其脱碳转折点的影响, 使得脱碳速率一开始就保持在一较高值, 从而达到了较好的脱碳效果.

符号表

- [C]、[O]—钢水中碳、氧的质量分数, %;
- [C]_n—反应地点与外界压强相平衡时碳的质量分数, %;
- d_A—A气泡表面单位时间的脱碳量, t m⁻¹;
- d_{face}—真空室自由表面单位时间的脱碳量, t m⁻¹;
- d_{in}—内部脱碳单位时间的脱碳量, t m⁻¹;
- d_{sp}—真空室内飞溅液滴单位时间的脱碳量, t m⁻¹;
- g—自由落体加速度, 9.8 m s⁻¹;
- H—脱碳反应临界钢液高度, m;
- H₁—真空室内钢液高度, m;
- K—脱碳反应的平衡常数;
- k—待拟和参数, m⁻¹;
- M—原子的摩尔质量, g mol⁻¹;
- P—钢液内气泡的压强、半径, Pa, m;
- P₀、P₁—分别为大气压强以及真空室压强, Pa

P_{CO}^{eq}—平衡的 CO分压, 取决于溶解的 C O浓度以及钢液温度, Pa

P_{critical}—临界压力, 其大小和 CO气泡的稳定形核有关, Pa

P_{hydrostatic}—钢水的静态压强, Pa

Q—环流量, t m⁻¹;

R, A—真空室半径及横截面积, m, m²;

V_l—气液两相区体积, m³;

W, w—钢包内、真空室内的钢水质量, t

参 考 文 献

- [1] Takahashi M, Matsumoto H, Saijo T. Mechanism of decarburization in RH degasser. ISIJ Int 1995, 35(12): 1452
- [2] Yu NW. Mathematical and Physical Modeling of Multifunction RH Refining Process [Dissertation]. Shanghai: Shanghai University, 2001
(郁能文. 多功能 RH精炼过程的数学和物理模拟 [学位论文]. 上海: 上海大学, 2001)
- [3] Liu B. S. Decarburization Model and Improvement of RH-MFB Process [Dissertation]. Hebei: Hebei Polytechnic University, 2005
(刘柏松. RH-MFB脱碳过程模型与工艺优化 [学位论文]. 河北: 河北理工大学, 2005)
- [4] Kuwabara T, Umezawa K, Mori K, et al. Investigation of decarburization behavior in RH-reactor and its operation improvement. Trans Iron Steel Inst Jpn 1988, 28: 305
- [5] Harashina K, Mizoguchi S, Kajikawa H. Kinetics of decarburization of low carbon liquid iron under reduced pressures. Tetsu to Hagane 1988, 74: 449
- [6] Harashina K, Mizoguchi S, Matsuo M, et al. Rates of nitrogen and carbon removal from liquid iron in low content region under reduce pressures. ISIJ Int 1992, 32: 111
- [7] Amano K, Ito K, Sakao H, et al. Kinetics of carbon and oxygen degassing from liquid iron by argon stream. Tetsu to Hagane 1976, 63: 344
- [8] Park Y G, Yi K W. A new numerical model for predicting carbon concentration during RH degassing treatment. ISIJ Int 2003, 43(9): 1403
- [9] Li C W, Cheng G G. The construction of RH natural decarburization mathematical model and the study of mechanism of decarburization. J Chin Rare Earth Soc 2010, 28: 112
(李崇巍, 成国光. RH自然脱碳数学模型的建立以及脱碳机理研究. 中国稀土学报, 2010, 28: 112)