

# LF 炉底吹 CO<sub>2</sub> 气体对钢液质量影响及透气砖侵蚀的研究

董 凯<sup>1)✉</sup>, 朱 荣<sup>2)</sup>, 刘润藻<sup>2)</sup>, 王 欢<sup>2)</sup>, 周春芳<sup>3)</sup>

1) 北京科技大学机械工程学院, 北京 100083 2) 北京科技大学冶金与生态工程学院, 北京 100083

3) 北京中冶设备研究设计总院有限公司, 北京 100029

✉ 通信作者, E-mail: dongkaismanker@163.com

**摘 要** 为探索 LF 炉底吹 CO<sub>2</sub> 气体的冶金行为, 将 CO<sub>2</sub> 气体用于 LF 炉精炼过程中, 对 LF 炉底吹 CO<sub>2</sub> 气体工艺进行热力学分析, 并利用 75 t LF 炉进行底吹不同比例 CO<sub>2</sub> 与 Ar 混合气体的实验. 研究发现: 底吹 CO<sub>2</sub> 气体精炼过程中不会造成钢液大量脱碳, 平均每炉碳氧化量在 0.3 ~ 0.8 kg. 钢液中夹杂物的种类、形貌和组成变化较小, 夹杂物当量密度减小, 提高了钢液洁净度. 底吹 CO<sub>2</sub> 气体不会加重钢包透气砖的侵蚀, 实验表明 LF 炉可使用 CO<sub>2</sub> 气体进行精炼.

**关键词** LF; 二氧化碳; 洁净度; 侵蚀

**分类号** TF 769.2

## Influence of bottom blowing CO<sub>2</sub> in LF on molten steel quality and erosion of ventilated bricks

DONG Kai<sup>1)✉</sup>, ZHU Rong<sup>2)</sup>, LIU Run-zao<sup>2)</sup>, WANG Huan<sup>2)</sup>, ZHOU Chun-fang<sup>3)</sup>

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

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

3) Beijing Metallurgical Equipment Research & Design Corporation Ltd., China Metallurgical Group Corporation, Beijing 100029, China

✉ Corresponding author, E-mail: dongkaismanker@163.com

**ABSTRACT** In order to explore the metallurgical behavior of bottom blowing CO<sub>2</sub> in ladle furnace, CO<sub>2</sub> was used during the LF refining process, some thermodynamics calculation of bottom blowing CO<sub>2</sub> was studied, and some exploratory experiments were conducted with different proportions of CO<sub>2</sub> to Ar during the LF refining process in industry. The results show that it can cause the little oxidation of C in molten steel with the process of bottom blowing CO<sub>2</sub>, the average oxidation of C is from 0.3 to 0.8 kg. Compared with bottom blowing Ar, the types and composition of inclusions have less change and the equal yield density of inclusions decreases and the cleanness of steel is improved, it will not aggravate the erosion of ventilated bricks of LF. So it is possible to use CO<sub>2</sub> in LF for refining.

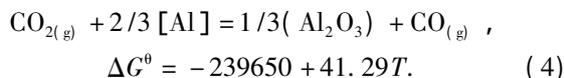
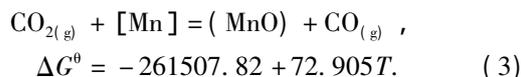
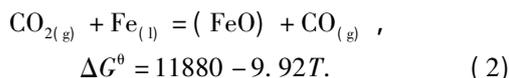
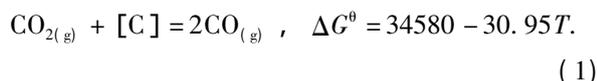
**KEY WORDS** ladle furnace; CO<sub>2</sub>; cleanness; erosion

钢铁工业是 CO<sub>2</sub> 排放的大户, 如何降低二氧化碳排放及将二氧化碳进行资源化利用已越来越引起钢铁工作者的重视<sup>[1-2]</sup>. 二氧化碳用于炼钢过程的研究, 主要集中在搅拌气及保护气方面, 研究发现少部分 CO<sub>2</sub> 气体能参与熔池反应, 其底吹搅拌能力强于 Ar 和 N<sub>2</sub>, 同时 CO<sub>2</sub> 不像底吹 N<sub>2</sub>/Ar 易使钢中 [N] 增加, 也不像底吹 O<sub>2</sub>/C<sub>x</sub>H<sub>y</sub> 易使钢中 [H] 增加, CO<sub>2</sub> 是费用较高的 Ar 和有潜在危害的 N<sub>2</sub> 的一种有

效的替代品<sup>[3-6]</sup>. 但有关二氧化碳在精炼过程的应用研究较少. 基于此, 利用 75 t LF 精炼炉探索底吹 CO<sub>2</sub> 气体对钢液质量及耐火材料侵蚀的影响.

### 1 热力学分析

二氧化碳属于弱氧化性气体, 与熔池中 [C]、[Al]、[Mn] 和 Fe 等元素反应的标准吉布斯自由能<sup>[7]</sup>为:



炼钢温度下反应(1)~(4)的标准自由能变化均为负值,说明[C]、[Al]、[Mn]和Fe元素的氧化反应均可进行,且反应在平衡状态下进行较完全.将CO<sub>2</sub>气体用于钢包搅拌不会影响钢液质量<sup>[8]</sup>,说明钢包炉底吹CO<sub>2</sub>气体反应是一个复杂的非稳态多相反应,反应并未达到平衡状态.由于气体在LF炉熔池中的停留时间较短,传质和界面反应均有可能影响反应进行.

## 2 实验方法及结果分析

### 2.1 实验方法

#### 2.1.1 实验装置

实验在75 t LF炉上进行,所用CO<sub>2</sub>气体由瓶装气体经过汇流排获得并通入分气包,实验所用Ar气经原有管道进入分气包和CO<sub>2</sub>气体混合,利用CO<sub>2</sub>气体流量计和Ar气流量计控制气体流量.

#### 2.1.2 实验材料

实验钢种选45钢,钢中元素含量如表1所示.

表1 钢中成分含量(质量分数)

C	Si	Mn	P	S	Al
0.42~0.48	0.15~0.30	0.55~0.70	≤0.02	≤0.01	≤0.03

实验所用气体纯度如表2所示.

表2 气体纯度

Table 2 Purity of gases

气体种类	纯度/%
Ar	99.9
CO <sub>2</sub>	99.9

#### 2.1.3 实验方案

为研究精炼炉底吹CO<sub>2</sub>气体的冶金效果,实验过程中在原有造渣制度及供电制度不变的条件下改变供气制度,探究底吹CO<sub>2</sub>气体对LF炉精炼工艺的影响,因此,制定供气制度如表3所示.

在LF炉进站及出站过程中分别取样测温,分析熔池碳含量及气体含量,并在轧制后的钢材上取

样分析夹杂物的形貌和数量.其中混合喷吹炉次使用同一钢包进行,实验结束后测量透气砖的侵蚀长度,以便研究喷吹CO<sub>2</sub>对钢包侵蚀的影响.进而研究CO<sub>2</sub>气体用于LF炉代替Ar气完成底吹的冶金效果.

表3 供气方案

Table 3 Gas supply scheme (L·min<sup>-1</sup>)

供气方案	气体	前期	中期	后期
		目的: 加热化渣	目的: 脱氧、脱硫	目的: 软吹、去夹杂
方案1	Ar	150~210	180~300	60~90
方案2	2/3Ar	100~140	120~200	40~60
	1/3CO <sub>2</sub>	50~70	60~100	20~30
方案3	1/3Ar	50~70	60~100	20~30
	2/3CO <sub>2</sub>	100~140	120~200	40~60
方案4	CO <sub>2</sub>	150~210	180~300	60~90

### 2.2 结果分析

实验采用不同比例CO<sub>2</sub>气体共进行20炉次,其中1/3比例CO<sub>2</sub>气体实验炉次为8炉,2/3比例CO<sub>2</sub>气体实验炉次为6炉,全吹CO<sub>2</sub>气体炉次为6炉,并与8炉次全吹Ar气精炼结果进行对比.

#### 2.2.1 碳元素分析

LF炉精炼过程中要对钢液进行增碳,出钢碳含量与钢种要求相匹配,因此可通过分析增碳剂的收得率来研究底吹CO<sub>2</sub>气体与钢液内碳元素的反应情况.

从图1中可看出实验炉次碳元素平均收得率略有降低,降低幅度达到0.6%~1.6%,平均每炉增碳量约为50 kg,平均每炉碳氧化量在0.3~0.8 kg,与增碳量相比较少,实验结果表明钢包底吹CO<sub>2</sub>气体不会大量脱碳而影响钢液质量.

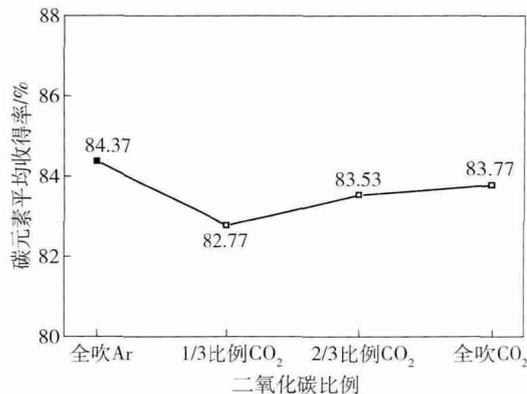


图1 不同CO<sub>2</sub>比例下碳元素平均收得率

Fig. 1 Average yield of C at different bottom blowing proportions of CO<sub>2</sub>

### 2.2.2 钢液气体分析

图 2 所示不同喷吹条件下钢液增氧增氮情况, 反映出在相同喷吹条件下, CO<sub>2</sub> 气体的搅拌能力略强于 Ar 气, 导致精炼过程中将渣层吹开钢液吸 [N] 和吸 [O] 略有增加, 从上图中可看出实验炉次钢液的 [N] 含量略高于全吹 Ar 炉次约  $(0.5 \sim 3.3) \times 10^{-4} \%$ , 总体氧含量仍很低, 也进一步说明了在炼钢温度下 CO<sub>2</sub> 分解量较小, LF 炉精炼过程吹 CO<sub>2</sub> 不会使钢液大量增氧增氮而影响钢液质量。

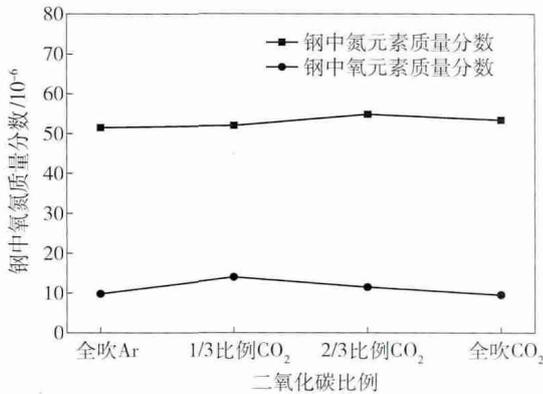


图 2 钢液 T[O] 和 T[N] 含量

Fig. 2 Element content of T[O] and T[N] in the liquid steel

### 2.2.3 夹杂物分析

利用光学显微镜观察和统计夹杂物的数量和尺寸分布, 并计算夹杂物的当量密度, 如图 3 所示。

从图 3 中实验炉次与对比炉次可以看出, 常规吹 Ar 工艺、底吹 1/3 比例 CO<sub>2</sub>、底吹 2/3 比例 CO<sub>2</sub> 和全吹 CO<sub>2</sub> 气体进行精炼时, LF 炉出站钢液中的夹杂物的当量密度分别为 10.94、10.92、10.68 和

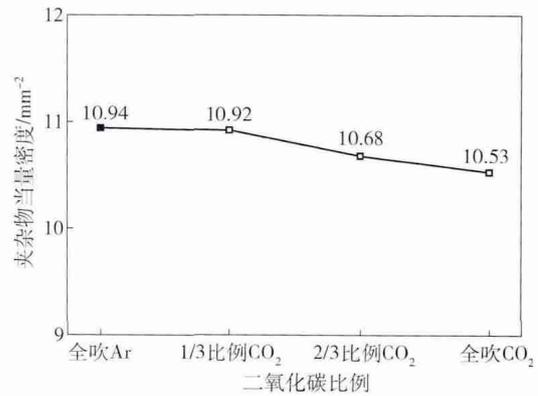


图 3 不同 CO<sub>2</sub> 比例下夹杂物的平均当量密度

Fig. 3 Equal yield density of inclusions in steel at different bottom blowing proportions of CO<sub>2</sub>

10.53 mm<sup>-2</sup>, 其中全吹 CO<sub>2</sub> 气体夹杂物当量密度降低了 3.75%, 说明精炼炉底吹 CO<sub>2</sub> 气体不但不会影响钢液质量, 反而有利于夹杂物去除。

对典型夹杂物进行能谱分析, 研究夹杂物的成分及种类。实验炉次与对比炉次所取样品的夹杂物主要为硫化物类、镁铝尖晶石类以及铝酸钙类夹杂物, 同时部分炉次还发现了少量的氧化铝类夹杂物。采用底吹部分或全吹 CO<sub>2</sub> 气体工艺和底吹 Ar 气工艺冶炼得到的产品中的夹杂物种类、形貌和组成变化较小, 底吹 CO<sub>2</sub> 气体工艺不会改变钢液洁净度。

对所取大样进行电解, 并运用电子显微镜对电解所得夹杂物进行观测及能谱分析。如图 4 所示大型夹杂物形态及能谱图, 从能谱图中可知大型夹杂物主要由 CaO、MgO、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SiO<sub>2</sub> 及少量 Na<sub>2</sub>O 和 K<sub>2</sub>O 组成, 对电解所得夹杂物进行称重可知, 全吹

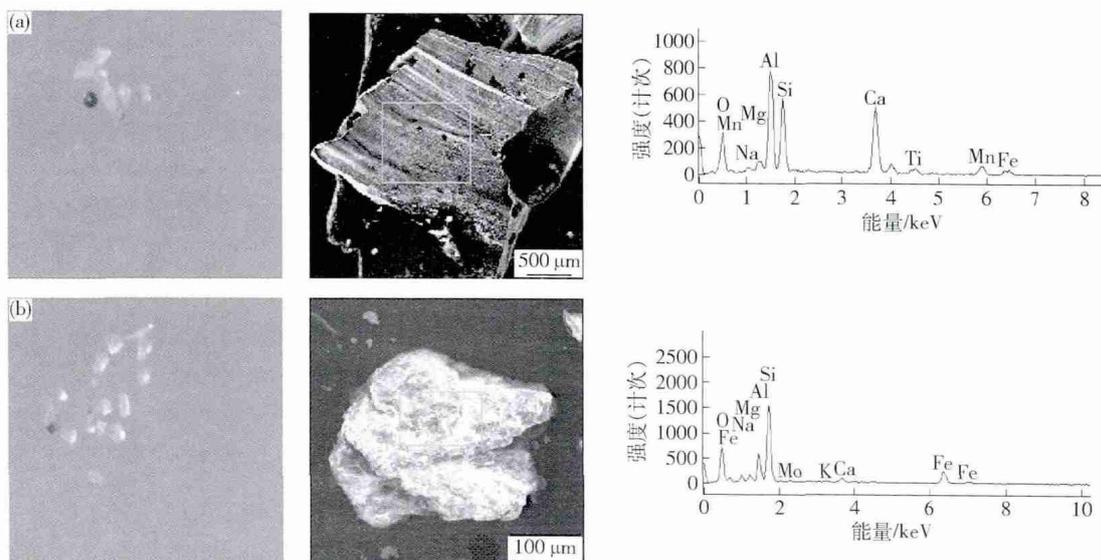


图 4 典型大型夹杂物的形貌及能谱图. (a) 混合喷吹炉次; (b) 纯 Ar 炉次

Fig. 4 Representative pictures of large inclusions and EDS under different gas conditions: (a) mixed gas injection; (b) pure Ar injection

Ar 炉次平均每 10 kg 钢中含有夹杂物为 128.21 mg, 而 Ar 和 CO<sub>2</sub> 气体混合喷吹炉次平均每 10 kg 钢中含有夹杂物为 50.83 mg, 夹杂物重量减少 60.3%, 实验结果表明混合喷吹更有利于夹杂物的去除。

#### 2.2.4 透气砖使用情况

采用 2/3 比例的 CO<sub>2</sub> 气体和 Ar 气混吹实验采用同一钢包共冶炼 6 炉次, 混合气体通过两条管路分别与两块底吹透气砖连接, 加上该钢包实验前冶炼的 4 炉, 共计 10 炉次, 观察并测量透气砖的使用情况如图 5 所示。

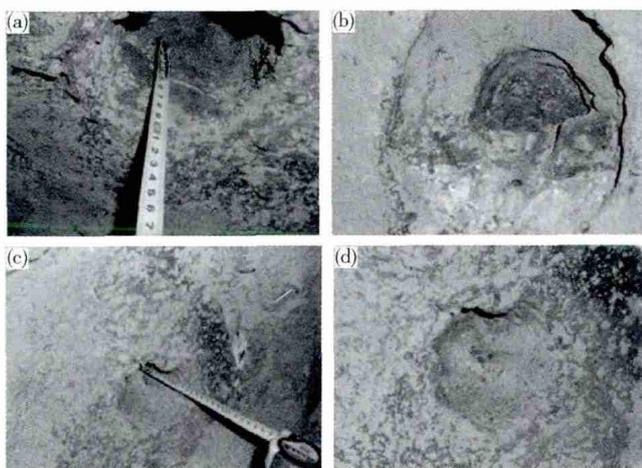


图 5 透气砖侵蚀情况。(a) 上透气砖侵蚀高度(95 mm); (b) 上透气砖侵蚀表面; (c) 下透气砖侵蚀高度(106 mm); (d) 下透气砖侵蚀表面

Fig. 5 Erosion condition of the porous plug brick: (a) erosion amount of upper brick (95 mm); (b) erosive surface of upper brick; (c) erosion amount of under brick (106 mm); (d) erosive surface of under brick

观察使用后的透气砖表面侵蚀情况差异较大, 分析其原因是西钢采用 1 座转炉配备 4 个工位的 LF 炉, 对钢水的洁净度要求高, 所以精炼周期较长约为 60 min, 且底吹流量分布不均匀和吹扫强度不同导致表面侵蚀不平整。从侵蚀量分析, 钢包使用 10 炉(非实验 4 炉 + 实验 6 炉), 上透气砖侵蚀量为 95 mm, 下透气砖侵蚀量为 106 mm, 平均每炉透气砖侵蚀量约为 10 mm, 与现场日常使用纯 Ar 气进行底吹时侵蚀量相当。发现底吹部分 CO<sub>2</sub> 气体不会加快透气砖的侵蚀, 分析原因主要是因为钢包透气砖材质为铬刚玉质, 主要成分为 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 还有少量 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 这两种氧化物均不与 CO<sub>2</sub> 气体发生反应, 因此, 钢包透气砖的侵蚀主要是通过钢水侵蚀、气体与钢液

温差造成的热震脱落、氧气清理吹扫等造成的, 与 CO<sub>2</sub> 气体和 Ar 气的种类无关。

### 3 结论

(1) 初步实验表明 LF 炉底吹 CO<sub>2</sub> 气体精炼过程中不会造成钢液大量脱碳, 平均每炉碳氧化量在 0.3 ~ 0.8 kg。

(2) 实验炉次产品中的夹杂物种类、形貌和组成变化较小, 夹杂物当量密度减小, 其中全吹 CO<sub>2</sub> 气体夹杂物当量密度降低了 3.75%, 钢中增氧及增氮较少。

(3) 底吹 CO<sub>2</sub> 气体不会加重钢包透气砖的侵蚀, 实验过程平均每炉透气砖侵蚀量约为 9.5 ~ 10.6 mm, 与现场日常使用纯 Ar 气进行底吹时侵蚀量相同, CO<sub>2</sub> 气体可用于精炼炉进行精炼。

### 参 考 文 献

- [1] Liu K X. Some ideas on iron and steel enterprises to develop low carbon economy. *Recycl Res*, 2010, 3(4): 11  
(柳克勋. 关于钢铁企业发展低碳经济的思考. 再生资源与循环经济, 2010, 3(4): 11)
- [2] Zhang J. *Analysis on Influencing Factors of CO<sub>2</sub> and Mitigative Measures in Iron and Steel Industry* [Dissertation]. Dalian: Dalian University of Technology, 2008: 1  
(张敬. 中国钢铁行业 CO<sub>2</sub> 排放影响因素及减排途径研究[学位论文]. 大连: 大连理工大学, 2008: 1)
- [3] Song S C. Metallurgical effect of combined blowing oxygen converter. *Steelmaking*, 1986(1): 54  
(宋士超. 转炉顶底复合吹炼效果分析. 炼钢, 1986(1): 54)
- [4] Guo M X, Chen X W. Action mechanism of bottom-blown CO<sub>2</sub> in the bath of combined-blown converter. *J Iron Steel Res*, 1993, 5(1): 9  
(郭木星, 陈襄武. 底吹 CO<sub>2</sub> 气体在复吹转炉熔池中的作用机理. 钢铁研究学报, 1993, 5(1): 9)
- [5] O'Hara R D, Spence A G R, Eisenwasser J D. Carbon dioxide shrouding and purging at Ipsco's melt shop. *Iron Steelmak*, 1986, 13(3): 24
- [6] Paules J R. Ladle stirring & stream shrouding with CO<sub>2</sub> at Armco's midwestern steel division // *70th Steelmaking Conference Proceedings*. Pittsburgh, 1987: 129
- [7] Noel J S, Lee H G, Peter C H. Decarburization of liquid Fe-C-S drops using multiple oxidants of O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O. *ISIJ Int*, 1999, 39(12): 12
- [8] Bruce T, Weisang F, Allibert M, et al. Effects of CO<sub>2</sub> stirring in a ladle // *Proceedings of Electric Furnace Conference*. Chicago, 1987: 293