

环流式真空脱气装置的脱碳反应速率*

区 铁^{1,2)} 周文英²⁾ 张捷宇¹⁾ 刘建功²⁾ 李福荣¹⁾ 周国治¹⁾

1) 北京科技大学物理化学系, 北京 100083

2) 武汉钢铁(集团)公司技术中心, 武汉 430080

摘 要 在真空室内液相侧碳传质控速的基础上扩展了钢包内碳含量随时间变化的基本表达式, 考虑了脱碳反应实际停滞浓度和循环流动、湍流扩散传质的混合控制。研究表明, 模型计算和 80 t RH 多功能真空处理的试验数据一致, 在扩大循环流量和反应面积的同时采取快速减压的基本措施至关重要。通过真空顶吹氧操作与 RH 工艺的配合使脱碳速率得到改善。

关键词 RH 真空脱气方法, 真空脱碳反应速率, 二次精炼

中图法分类号 TF704.5, TF13

文献标识码 A

文章编号 0412-1961(1999)07-0735-04

DECARBONIZATION REACTION RATE OF CIRCULATING VACUUM DEGASSER

OU Tie^{1,2)}, ZHOU Wenyong²⁾, ZHANG Jieyu¹⁾, LIU Jianguo²⁾, LI Fushen¹⁾, ZHOU Guozhi¹⁾

1) Department of Physical Chemistry, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083

2) Technical Centre, Wuhan Iron & Steel (Group) Co., Wuhan 430080

Correspondent: OU Tie, senior engineer, Tel: (027)86804912-362, Fax: (027)86805809,

E-mail: outie@public.wh.hb.cn

Manuscript received 1999-01-22, in revised form 1999-04-20

ABSTRACT The general expression for the change of carbon concentration in the ladle with time is expanded on the base of rate controlling step in liquid phase mass transfer of carbon in the vacuum vessel. It considers the actual concentration at the time that decarbonization reaction is in stagnation, and the mixed control of mass transfer with circulating flow and turbulent flow diffusion. The obtained result agrees with the test data of 80 t RH vacuum treatment with multi-functions. It is very important to use the basic measures of reducing quickly pressure together with increasing circulation flow rate and reaction interface area at the meantime. Decarbonization rate has been improved under vacuum by oxygen top blowing operation matching RH process.

KEY WORDS RH vacuum degassing process, decarbonization reaction rate of vacuum, secondary refining

符号说明

a	反应界面面积, m^2	t	脱碳时间, min
D	插入管内径, m	W_l, W_v	处理过程钢包和真空室钢水量, t
G	驱动气体流量, NL/min	$w_{C,l}$	钢包内碳的含量(质量分数), %
k, k^*	脱碳及增碳表现速率系数, min^{-1}	$w_{C,v}, w_{O,v}$	真空室内碳和氧的含量(质量分数), %
k_C	碳的传质系数, m/min	$w_{C,\infty}$	脱碳实际停滞浓度(质量分数), %
p_1, p_2	吹入点静压力和真空室压力, Pa	$w_{C,0}, w_{C^*}$	初始碳和环境碳的含量(质量分数), %
Q	循环流量, t/min	ρ_l	钢水密度, t/m^3

采用传统真空循环脱气(RH)工艺生产超低碳钢的主要问题是达到合适碳含量所需要的时间过长、速度慢,使得转炉负荷增加和钢水过氧化。脱碳是精炼过程的基本反应,真空室压力降至 133 Pa 时能得到碳含量(质量分数)约为

* 武汉钢铁(集团)公司 1999 年重点科研计划资助项目

收到初稿日期: 1999-01-22, 收到修改稿日期: 1999-04-20

作者简介: 区 铁, 男, 1953 年生, 高级工程师, 博士生

1×10^{-6} % 的热力学平衡浓度, 但实际到达最低碳含量受到动力学因素的限制, 故改善脱碳速率的方法和技术依据变得至关重要. 不少研究者对钢包内混合钢水碳含量变化进行了研究^[1-11], Inoue 等^[3] 评估过搅拌能量对加速 RH 脱碳速率的影响; Kuwabara 等^[10] 在碳传质控速基础上考虑 CO 气泡形成压力建立了一种反应区模型; Yamaguchi 等^[11] 在真空室碳和氧传质混合控制的基础上提出了顶吹氧条件下的一种脱碳模型. 但联系反应实际停滞浓度, 同时考虑真空室与钢包内钢水环流和扩散混合传质的研究尚少见报道. 本文在环流和扩散混合传质的基础上考虑了反应实际停滞现象, 研究了一种脱碳反应速率方程, 通过 RH 装置的工业试验探讨了真空脱碳过程的传质特点和顶吹氧条件下减压对脱碳停滞的影响.

1 脱碳动力学模型的建立

1.1 反应模型的假设

- (1) 真空室和钢包内的钢水完全混合.
- (2) 真空度、循环流量处于稳态.
- (3) 脱碳反应产生于真空室.
- (4) 低碳区钢水中氧和碳含量相比充分过剩 ($w_{O,v} > w_{C,v}$), 脱碳为钢水侧碳传质控速.

图 1 为 RH 法环流过程脱碳示意图.

1.2 脱碳反应实际停滞浓度

考虑深脱碳过程可能存在环境增碳现象, 宏观上脱碳反应实际停滞时得出

$$-dw_{C,l}/dt = k(w_{C,l} - w_{C,\infty}) \quad (1)$$

脱碳反应的实际停滞浓度 $w_{C,\infty}$ 由式 (1) 定义.

1.3 反应传质控制模型的近似解

在钢包和真空室内碳的质量平衡关系^[10] 中引入反应的实际停滞浓度, 忽略反应界面碳的平衡浓度后, 建立钢包碳

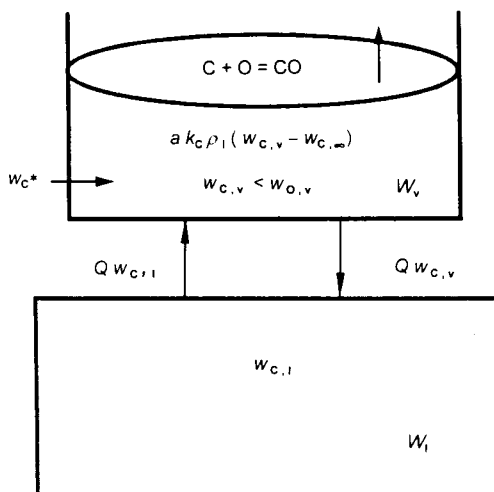


图 1 RH 环流过程脱碳示意图

Fig.1 Schematic representation of decarbonization for circulating flow in RH

浓度随时间变化的二阶非齐次微分方程

$$d^2w_{C,l}/dt^2 + Adw_{C,l}/dt + Bw_{C,l} = F \quad (2)$$

式中系数项分别为

$$A = \frac{Q}{W_l} + \frac{Q + ak_C\rho_l}{W_v},$$

$$B = \frac{Qak_C\rho_l}{W_vW_l}$$

$$F = \frac{Qak_C\rho_l}{W_vW_l}w_{C,\infty}$$

解微分方程, 由初始条件 $t = 0$ 和 $w_{C,l} = w_{C,v} = w_{C,0}$ 得出脱碳反应模型为

$$w_{C,l} = w_{C,\infty} + w_{C,0}\exp(-k \cdot t) \quad (3)$$

式中, $w_{C,\infty} = k^* \cdot w_{C,0} / k$, $k = Qak_C\rho_l / [W_vQ + W_l(Q + ak_C\rho_l)]$, ak_C 为脱碳体积传质系数.

与通常脱碳一级反应速率方程 $w_{C,l} = w_{C,0} \exp(-k \cdot t)$ 相比, 式 (3) 考虑了反应实际停滞浓度和钢水向反应界面的环流扩散混合传质.

2 脱碳试验方法

试验在武钢第二炼钢厂 80 t RH 多功能真空处理装置上进行. 装置的设计循环流量为 30 t / min, 插入管内直径为 0.3 m, 脱碳期间驱动气体流量 400 — 420 NL/min; 脱碳前期采用川铁顶吹氧 (Kawasaki steel top oxygen blowing, KTB) 顶枪真空吹氧, 单孔喷头, 枪位小于 3 m, 氧气流量小于 (20×10^3) NL/min; 真空排气能力为 400 kg/h (在 66.7 Pa 时), 脱碳中后期实际真空度达到 133 Pa. 为比较 KTB 真空吹氧和快速减压对脱碳速率的影响, 采用防溅型和高速排气型两种操作对超低碳钢进行脱碳处理. 试验过程按预定的时间间隔提取试样, 钢水中溶解氧含量用快速定氧探头在线测定, 微量碳试样送化验室用红外分析仪测定, 处理后的钢水连铸成板坯.

3 试验结果与讨论

3.1 模型计算与试验值的比较

图 2 为反应模型计算值和武钢 RH 脱气装置 (24 炉) 脱碳试验平均观测值的比较. 脱碳试验开始时 $w_{C,0}/w_{O,0} = 0.54$, 氧和碳含量相比充分过剩. 采用相同的减压操作和环流制度, 中后期真空度达到 133 Pa. 终点碳含量平均为 17.4×10^{-4} %, 氧含量平均为 321×10^{-4} %. 循环流量采用文献 [12] 得出的方程

$$Q = 169.57W_l^{-0.192}D^{2.33}[G \cdot \ln(p_1/p_2)]^{0.25} \quad (4)$$

按式 (6), $ak_C\rho_l/W_l$ 取 0.544 min^{-1} 时, $k = 0.243 \text{ min}^{-1}$. 环境增碳速率由 $w_{C,\infty} \cdot k = k^*w_{C,0}$ 估算为 $(2.71 \times 10^{-4}\%) \text{ min}^{-1}$; 脱碳模型计算值和图 2 中实际的

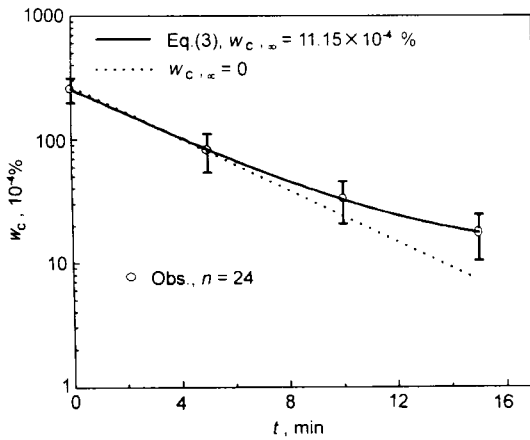


图 2 RH 脱碳期间碳含量随时间的变化

Fig.2 Change of carbon content with time during decarbonization of RH

平均观测值一致。考虑深脱碳过程的环境增碳现象时，即使脱碳体积传质系数设定为常数也能描述观察到的脱碳行为。若不考虑反应实际停滞浓度 ($w_{c,\infty} = 0$) 时，在碳含量低于 $80 \times 10^{-4}\%$ 范围内的计算曲线明显低于观测值。这表明，只要使脱碳速率大于增碳速率或消除环境增碳，在超低碳范围内亦可维持一定程度的反应速率。

3.2 脱碳传质过程的特点

当传质过程为扩散和循环流动混合控制时，由式 (3) 中

$$k = \frac{Qak_{c\rho_1}}{W_v Q + W_1(Q + ak_{c\rho_1})}$$

$$= 1 / \left[\frac{W_v}{ak_{c\rho_1}} + \frac{W_1}{ak_{c\rho_1}} + \frac{W_1}{Q} \right]$$

整理出

$$1/k = 1/(Q/W_1) + 1/(ak_{c\rho_1}/W_1) + 1/(ak_{c\rho_1}/W_v) \quad (5)$$

式中， $1/(Q/W_1)$ 代表反应物从钢包向真空室的钢水环流传质阻力， $1/(ak_{c\rho_1}/W_1)$ 和 $1/(ak_{c\rho_1}/W_v)$ 代表反应物从钢包以及从真空室向反应界面的扩散传质阻力。

脱气反应发生在真空室，当 $W_v \ll W_1$ ，反应界面足够大时， $W_v/ak_{c\rho_1}$ 项可以忽略

$$k \approx 1 / \left[\frac{1}{ak_{c\rho_1}/W_1} + \frac{1}{Q/W_1} \right] \quad (6)$$

式 (6) 由两项构成。如果钢水的混合由循环流动和湍流扩散共同促成，环流的传质影响可用 Q/W_1 表示， $ak_{c\rho_1}/W_1$ 可代表湍流扩散传质的作用，这种状态在环流系统的脱碳混合过程中起重要作用。

图 3 示出了标准循环流量、单位体积传质系数和脱碳表观速率系数的关系。在插入管内径 $D=0.3$ m 时，脱碳试验观测值 (\square, \circ, \bullet) 落入图中传质混合控制区 ($k=0.3 \text{ min}^{-1}$ 时环流传质临界实线与扩散传质临界实线夹角区)，为有利于元素向界面的迁移、提高反应速率，需同时采取扩大循环流量和反应面积的措施。

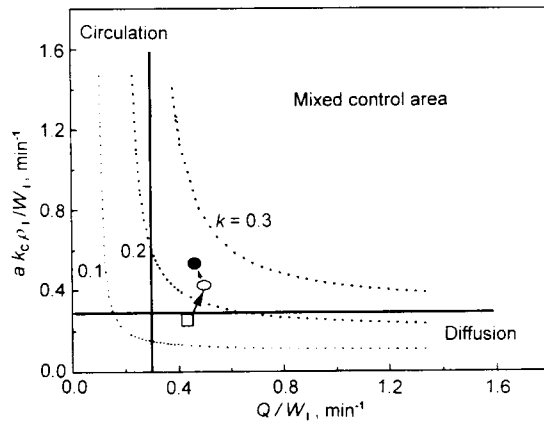


图 3 标准循环流量、单位体积传质系数和脱碳表观速率系数的关系

Fig.3 Relationship among the standardized circulation flow rate, volumetric mass transfer coefficient per unit and apparent decarbonization rate coefficient

- \square 8 furnaces obs. value, $G=400 \text{ NL/min}$, $p_2=300 \text{ Pa}$
- \circ 5 furnaces obs. value, $G=600 \text{ NL/min}$, $p_2=300 \text{ Pa}$
- \bullet 24 furnaces obs. value, $G=400 \text{ NL/min}$, $p_2=133 \text{ Pa}$

3.3 快速减压对脱碳停滞现象的影响

图 4 示出了本试验减压操作改进前后采用真空顶吹氧新工艺时碳含量随时间的变化，从中可以看出早期高真空化的作用。即使采用真空吹氧脱碳操作，飞溅型的低速排气脱碳速率仍然偏小，随碳含量降至 $27 \times 10^{-4}\%$ 附近脱碳反应出现了停滞，存在较大的动力学限制和环境增碳现象，影响超低碳钢生产。Yamaguchi 等^[11]报道，在真空室内超低碳区未发现脱碳反应的停滞；Kuwabara 等^[10]用一氧化碳气泡形成的压力计算了脱碳曲线，当碳氧积小于气泡形成压力 ($20.22 \times 10^2 \text{ Pa}$) 时，反应区没有脱碳反应发生。图 4 顶吹氧脱碳快速减压改进试验在脱氧前 (13 min, 真空度 133 Pa) 未观察到脱碳反应出现停滞，似表明反应停滞现象

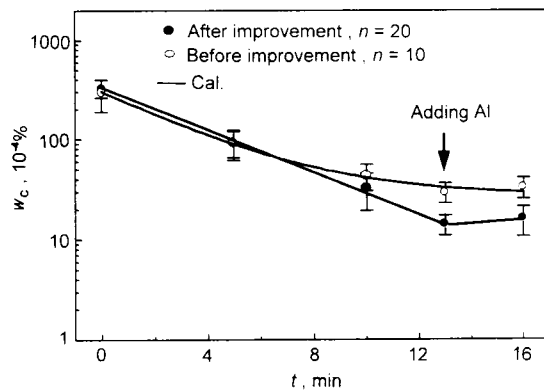


图 4 RH-KTB 排气操作改进前后碳含量随时间的变化

Fig.4 Change of carbon content with time before and after improvement of exhaust operation in RH-KTB

出现的时间还与降压速率有关。高速排气可保持真空室超低碳区域内化学反应的驱动力,降低气泡形成压力,抑制脱碳速率降低。在碳含量高于 $10 \times 10^{-4}\%$ 的范围内不大可能存在一氧化碳气泡的临界析出压力,合理的快速减压是改善(包括顶吹氧在内)脱碳反应速率的关键环节之一。

4 结论

RH 反应器的脱碳反应行为可以用钢包内碳含量随时间变化的二阶非齐次微分方程近似解来说明

$$w_{C,t} = w_{C,\infty} + w_{C,0} \exp(-k \cdot t)$$

$$k = Q a k_C \rho_1 / [W_v Q + W_1(Q + a k_C \rho_1)]$$

$$w_{C,\infty} = k^* w_{C^*} / k$$

该式考虑了动力学过程反应的实际停滞浓度和将传质划分为循环流动、湍流扩散的混合控制。

脱碳试验观测值落入传质混合控制区,观测到降低反应停滞浓度和改善顶吹氧的脱碳作用与降压速率有关,在扩大循环流量和反应界面积的同时采取快速减压的基本措施至关重要。

通过真空顶吹氧与 RH 工艺制度的合理配合使脱碳速率得到提高,在降低转炉负荷、缩短处理时间的同时稳定地生产出了碳含量低于 $20 \times 10^{-4}\%$ 的超低碳钢。

参考文献

- [1] Deo B, Gupta S. *Steel Res*, 1996; 67(1): 7
- [2] Kondo H, Kameyama K, Nishikawa H, Hamagami K, Fujii T. In: Iron & Steel Society (USA) ed., *Steelmaking Conference Proceedings (72)*, Chicago, USA, Iron & Steel Society, 1989: 191
- [3] Inoue S, Furuno Y, Usui T, Miyahara S. *ISIJ Int*, 1992; 32: 120
- [4] Ou T. *Iron Steel*, 1996; (5): 17
(区铁. 钢铁, 1996; (5): 17)
- [5] Sorimachi K, Kato Y, Yamaguchi K, Ohmiya S. *The 7th China-Japan Symposium on Science and Technology of Iron and Steel*, Hainan, China, Beijing: The Chinese Society for Metals, 1995: 161
- [6] Ou T. *Sino-American Technology and Engineering Conference. Telecommunications-Metallurgy*. Beijing: China Association of International Exchange for Personnel and Chinese Institute of Engineer in UAS, 1997: 196
- [7] Sakaguchi K, Ito K. *ISIJ Int*, 1995, 35: 1348
- [8] Takahashi M, Matsumoto H, Saito T. *ISIJ Int*, 1995; 35: 1452
- [9] Ahn S B, Park J M, Shin G, Lee K K, Yoo B O. In: Iron & Steel Society (USA) ed., *Steelmaking Conference Proceedings (78)*, Nashville, USA, Iron & Steel Society, 1995: 579
- [10] Kuwabara T, Umezawa K, Mori K, Watanabe H. *Trans Iron Steel Inst Jpn*, 1988; 28: 305
- [11] Yamaguchi K, Kishimoto Y, Sakuraga T, Fujii T, Aratani M, Nishikawa H. *ISIJ Int*, 1992; 32: 126
- [12] Ou T, Liu J G, Zhang J Y, Zhou W Y, Li F S, Zhou G Z. *Acta Metall Sin*, 1999; 35: 411
(区铁, 刘建功, 张捷宇, 周文英, 李福荣, 周国治. 金属学报, 1999; 35: 411)