

顶底复吹转炉底吹氢气冶金特性分析

彭宏博, 刘建华, 何杨*, 杨晓东, 徐浩, 侯耀斌, 尤大利

北京科技大学工程技术研究院, 北京 102206
莱奥本矿业大学黑色冶金系, 奥地利莱奥本 8700

Metallurgical Behavior of Hydrogen Bottom Blowing in Top-Bottom Combined Blowing Converter

Peng Hongbo, Liu Jianhua, He Yang*, Yang Xiaodong, Xu Hao, Hou Yaobin, You Dali
Institute of Engineering Technology, University of Science and Technology Beijing, Beijing 102206, China; Ferrous Metallurgy, Montanuniversitaet Leoben, 8700 Leoben, Austria

1. 前言

近年来温室气体排放对生态环境造成的影响越来越引起关注, 钢铁工业降碳减排势在必行^[1,2]。氢冶金技术作为绿色冶金新方向, 目前在炼铁领域已有诸如氢气熔融还原炼铁^[3]、富氢高炉冶铁^[4]等应用, 但在炼钢领域应用的研究报道较少。针对精炼环节, 张杰等提出通过增氢析氢技术促进钢中夹杂物深度去除^[5]。幸伟也提出了在 RH 深脱碳过程中通过 RH 上升管吹入氢气, 促进 RH 脱碳^[6]。但在这些研究中氢气主要发挥促进夹杂物去除作用和脱碳作用, 所用氢气量也较少, 对钢铁生产减少 CO₂ 排放的直接作用较小。另一方面, 目前转炉炼钢工艺中还存在底吹搅拌强度低、兑入废钢过量导致升温困难、终点碳含量控制困难等问题。针对以上问题, 本文提出一种在复吹转炉炼钢过程中以底吹氢气代替传统底吹氩气的新工艺。以攀钢集团西昌钢钒有限责任公司(CISDI GROUP CO., LTD, Chongqing, China) 210 t 炼钢转炉生产数据为基础, 研究底吹氢气的热效应和冶金特性, 探究吹氢对转炉炼钢过程的影响, 并通过 FactSage 软件模拟结果验证相关分析结论。

2. 底吹氢气热效应分析

2.1. 底吹氢气在转炉内的行为与作用

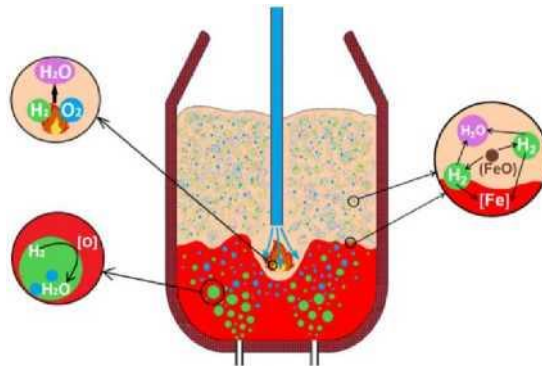


图 1 氢气在转炉内的冶金行为

Fig.1 Metallurgical behaviors of hydrogen in converter

底吹氢气在转炉炼钢过程中可能的冶金行为如图 1 所示。H₂ 通过大流量底吹进入钢液, 代替吹 Ar 搅拌

并混匀熔池，加速化学反应、传热和传质。氢气泡上浮到达火焰区时， H_2 与 O_2 燃烧生成水蒸气，大量的燃烧热用于吹炼过程补热提温或添加更多废钢。另一方面，氢气泡在上浮过程中也与钢液、特别是钢水中的 $[O]$ 发生反应，有助于控制钢液中溶解氧含量，抑制锰、铬等易氧化元素的氧化。钢水上方存在较厚的泡沫渣层，上浮气泡穿越泡沫渣时，其中的氢气将渣中部分 (FeO) 还原为 $[Fe]$ 并进入钢液，起到降低铁损作用。吹炼后期，钢液中的氢与 $[C]$ 在高温下发生竞争性氧化，有助于抑制后期剧烈脱碳反应导致的碳含量快速下降，有利于转炉冶炼终点碳含量控制。

2.2. 吹氢对废钢比、 CO_2 减排和炉温的影响

参考攀钢集团西昌钢钒转炉实际生产数据，冷废钢吹氩转炉每 100 kg 钢水每分钟底吹氩气 $0.01 m^3$ ，共吹炼 17 分钟。入炉铁水温度 $1310^\circ C$ ，出钢温度 $1700^\circ C$ ，炉气和烟尘温度 $1450^\circ C$ 。入炉铁水和废钢具体成分见表 1。

表 1 铁水和废钢成分 (wt %)

Elements					
	C	Si	Mn	P	S
Materials					
Hot metal	4.711	0.515	0.174	0.056	0.014
Scrap steel	0.18	0.25	0.55	0.03	0.03

经核算，吹氩转炉入炉废钢比为 11.41%，每生产 1t 钢水可回收 124.3 kg 废钢，对应的废钢吸热量(本文称为富余热量， ΔC_E)为 $183066.97 kJ \cdot t^{-1}$ 。考虑用氢气代替底吹氩气，氢气在火焰区附近与顶吹氧气相遇并充分燃烧，则吹氢相较于吹氩的富余热量可表述为氢气燃烧热与氩气消耗热之和：

$$\Delta H_{H_2-Ar} = \frac{Q}{0.0224} \times \Delta H_{H_2O,m} \times \frac{f}{0.1} + \Delta H_{Ar} \quad (1)$$

式中 ΔH_{H_2-Ar} 为吹氢相较于吹氩的富余热量，kJ。 $\Delta H_{HO,m}$ 为氢气的摩尔燃烧热，kJ。 f 为氢气底吹强度， $m^3 \cdot \min^{-1} \cdot t^{-1}$ 。

代入攀钢集团西昌钢钒 210t 转炉实际生产数据，可得将全部富余热量都用于熔化废钢时吹氢对转炉废钢比的影响。经计算，以 $0.1 m^3 \cdot \min^{-1} \cdot t^{-1}$ 强度底吹氩气代替底吹氩气，每吨钢可增加冷废钢加入量 11.38 kg，提高冷废钢比 0.89%。将吹氢强度提高到 $0.5 m^3 \cdot \min^{-1} \cdot t^{-1}$ ，每吨钢可增加冷废钢加入量 50.57kg，提高冷废钢比 3.80%。若采用废钢预热技术，将废钢预热至 $800^\circ C$ 再装入转炉，则以 $0.1 m^3 \cdot \min^{-1} \cdot t^{-1}$ 强度底吹氩气代替底吹氩气，每吨钢可增加预热废钢加入量 18.05 kg，提高预热废钢比 1.23%。将吹氢强度提高到 $0.5 m^3 \cdot \min^{-1} \cdot t^{-1}$ ，每吨钢可增加预热废钢加入量 80.26kg，提高预热废钢比 5.19%。

结合工业生产实际情况，转炉炼钢每提高 1% 废钢比，吨钢可减排 22.36 kg 二氧化碳^[7]。由此可计算吹氢对炼钢过程二氧化碳减排的影响：

$$M_{CO_2} = 22.36 \times \Delta R_S \quad (2)$$

式中 M 为为吨钢 CO_2 减排量， $kg \cdot t^{-1}$ 。 ΔR_S 为废钢比的提高值。

据此计算，当底吹强度为 $0.1 m^3 \cdot t^{-1} \cdot \min^{-1}$ 时，采用氢气比氩气可降低二氧化碳排放 $19.79 kg \cdot t^{-1}$ 。随着吹氢强度增加， CO_2 减排量还将进一步增加。当底吹氩气强度提高到 0.2, 0.3, 0.4 和 $0.5 m^3 \cdot t^{-1} \cdot \min^{-1}$ 时，与 $0.1 m^3 \cdot t^{-1} \cdot \min^{-1}$ 强度底吹氩气炼钢相比， CO_2 减排量分别为 36.45, 52.90, 69.05 和 $84.95 kg \cdot t^{-1}$ 。

¹。此外，若将废钢预热到 800°C。后再装入转炉，将实现更多的 CO₂ 减排。如图 5 所示，采用预热废钢且以 0.1, 0.2, 0.3, 0.4 和 0.5 m³ · t⁻¹ · min⁻¹ 强度底吹氢气时, CO₂ 减排量将分别达到 27.44, 50.40, 72.78, 94.63 和 115.96 kg · t⁻¹。

此外，若将吹氢带来的富余热量用于钢水和炉渣升温，则底吹氢气带来的炉温提升可计算为：

$$\Delta T = \frac{\Delta H_{H_2-Ar}}{C_{Steel} \times 1000 + C_{Slag} \times M_{Slag}} \quad (3)$$

式中：ΔZ 为温度提升值，K。C_{steel} 为钢水热容，kJ · kg⁻¹ · K⁻¹。C_{slag} 为炉渣热容，kJ · kg⁻¹ · K⁻¹。M_{slag} 为每生产 1 t 钢产生的炉渣质量，kg。

经计算，吹氢对转炉熔池提温效果比较显著，以 0.1-0.5 m³ · t⁻¹ · min⁻¹ 强度底吹氢气，可较 0.1 m³ · t⁻¹ · min⁻¹ 强度底吹氩气提升钢液温度约 16-73°C

3. 吹氢反应热力学分析

为分析转炉底吹氢气化学反应热力学，选取攀钢集团西昌钢钒 210t 转炉炼钢工艺前、中、后期钢水成分进行分析，如表 2 所示。

表 2 熔炼过程钢水前、中、后期成分 (wt%)

Time	Elements						T/K
	[C]	[Si]	[Mn]	[P]	[S]	[Cr]	
Early period	4.711	0.515	0.174	0.056	0.014	-	1583
Middle period	2.735	0.01664	0.03814	0.04326	0.1719	0.01244	1690
Late period	0.060	0.014	0.060	0.020	0.020	-	1936

运用 Wagner 模型计算钢液中各组分活度。通过 FactSage 软件计算冶炼中、后期渣中各组分活度。转炉冶炼过程中顶吹氧气，不断有氧气溶入钢液形成游离氧。当氢气从炉底注入钢水时，会产生大量氢气泡，并随熔池搅拌向上漂浮。氢气中的一部分以 H₂+ [O]=H₂O 方式与溶解氧反生反应，降低钢水氧含量。该反应的吉布斯自由能为：

$$\Delta G_1 = \Delta G_1^0 + RT \ln \frac{P_{H_2O}}{P_{H_2} \cdot a_O} \quad (4)$$

式中 ΔG₁⁰ 为反应的标准吉布斯自由能，J。T 为反应温度，K。P_{H₂O} 为水蒸气分压，kPa。P_{H₂} 为氢气分压，kPa。a_O 为钢液中的 [O] 度。热力学常数 R 取 8.314 J · mol⁻¹ · K⁻¹。

由式(4)可知，钢液中氢气泡与 [O] 反应的可能性与反应程度主要取决于反应温度和 [O] 的活度。经计算，在冶炼前、中期钢水 [O] 含量在 100-300×10⁻⁶ 之间时，上浮气泡中的水氢平衡分压比于接近于零，表明此时钢液中氢气泡与 [O] 的反应程度较低，底吹氢气在炼钢前中期对钢水 [O] 含量影响不大。转炉后期 钢水 [O] 含量一般在 400-1200×10⁻⁶ 之间。当 [O] 含量达到 400×10⁻⁶ 时，反应的平衡水氢比为 0.10219，即反应若能达到平衡，气泡中将有约 9.27% 的 H₂ 被氧化成水蒸气。而当 [O] 含量达到 1000×10⁻⁶ 时，反应的平衡水氢比为 0.2968，即气泡中将有约 22.89% 的 H₂ 被氧化成水蒸气。因此，转炉底吹氢气在冶炼后期将大量与钢液

中的[O]反应,抑制氧含量的快速升高。这有利于控制冶炼末期钢中碳氧反应速率,防止出钢前钢中碳含量暴降,从而有利于转炉终点控制。

吹氢对脱碳反应也有影响。 $H_2+[O]=H_2O$ 对脱碳反应 $[C]+[O]=CO$ 的影响可用共轭反应 $H_2+CO=[C]+H_2O$ 表示。计算该反应的平衡水氢分压比,在冶炼前中后期分别为 1.12×10^{-3} 、 2.33×10^{-3} 和 9.65×10^{-2} 。这说明炼钢前、中期上浮气泡中生成的水蒸气较少,吹氢对脱碳反应的影响微乎其微。而后期若共轭反应能够达到平衡,气泡中将有8.80%的氢气反应生成水蒸气,脱碳反应被一定程度上抑制,从而有助于降低冶炼后期熔池的氧化性,抑制钢液中碳的快速氧化,有利于转炉终点碳含量控制。

分析氢气与渣中(FeO)的反应 $H_2+(FeO)=[Fe]+H_2O$,经计算,该反应在冶炼中、后期的平衡水氢比分别为0.41和0.11,说明氢气在转炉冶炼中后期能够一定程度上降低渣中(FeO)含量,控制炉渣氧化性,起到降低铁损的作用。另外,(FeO)含量与钢水[O]含量之间存在平衡关系,[O]含量变化会导致渣中(FeO)含量的相应改变。因此底吹氢气可通过与钢水中的[O]反应间接降低渣中(FeO)的含量。

此外氢气还可能通过改善 $[C]+(MnO)=[Mn]+CO$ 反应的热力学和动力学条件在一定程度上促进脱碳保锰,同时加强炼钢过程中的炉渣气化脱磷。

通过 FactSage 软件分析了转炉内各组分在冶炼不同阶段的变化情况,模拟结果与前述热力学计算结果吻合较好。在传统顶底复吹转炉炼钢过程中应用底吹氢气技术具有相当的应用潜力。

4. 结论

(1)以攀钢集团西昌钢钒 210t 转炉炼钢工艺为参考,以 $0.1-0.5m^3 \cdot min^{-1} \cdot t^{-1}$ 强度底吹氢气替代传统底吹氩气,可提高废钢/铁水装料比0.89%-3.80%,减少 CO_2 排放量19.79-84.95 $kg \cdot t^{-1}$ 。若同时采用预热废钢技术,则可提高废钢比1.23%-5.19%,减少 CO_2 排放量27.44-115.96 $kg \cdot t^{-1}$ 。在保持废钢比不变的情况下,采用底吹氢气可使炉温提高16-73 K。

(2)吹氢对终点钢水氧含量快速上升有抑制作用,有利于转炉炼钢终点钢水成分控制。底吹氢气对吹炼前期和中期钢水[O]含量影响不大。但冶炼后期氢气与钢中[O]反应较显著,反应的平衡水氢分压比较高。

(3)在转炉冶炼中、后期,氢气能在一定程度上降低渣中 FeO 含量,有助于控制炉渣氧化性,降低转炉炼钢过程的铁损。

(4)在冶炼前、中期,氢气对脱碳反应的影响极轻微。但到冶炼后期,当共轭反应 $H_2+CO=[C]+H_2O$ 达到平衡时,气泡中将有8.80%的氢气反应生成水蒸气。氢气的还原性有助于抑制碳的快速氧化,进而有利于精确控制转炉终点碳含量。

致谢

感谢国家重点研发计划“政府间国际科技创新合作”重点专项,2021YFE0113200,炼钢-精炼-连铸过程控制的混合增强智能优化技术的支持。

参考文献

- [1] 马光宇, 蔡秋野, 李卫东, 等. 碳中和背景下鞍钢低碳技术展望[A]. 中国金属学会能源与热工分会. 第十一届全国能源与热工学术年会论文集[C]. 中国金属学会能源与热工分会: 中国金属学会能源与热工分会, 2021: 6.
- [2] 王国栋, 储满生. 低碳减排的绿色钢铁冶金技术[J]. 科技导报, 2020, 38(14): 68.
- [3] 郑少波, 孙克强, 郝学彬, 等. 氢碳熔融还原动力学试验研究[J]. 中国冶金, 2013, 23(01): 15.
- [4] Qie Y, Lyu Q, Liu, X, et al. Effect of Hydrogen Addition on Softening and Melting Reduction Behaviors of Ferrous Burden in Gas-Injection Blast Furnace. Metall. Mater. Trans. 2018, 49, 1.
- [5] 张杰, 刘建华, 闫柏军, 等. 增氮析氮法去除硅锰脱氧钢中夹杂物的研究[J]. 工程科学学报, 2018, 40(08): 937.
- [6] 幸伟. 氢气和天然气用于钢液脱氧的研究[D]. 武汉: 武汉科技大学, 2009.
- [7] 孙建新, 张继强. 提高转炉废钢比的整体解决方案[J]. 炼钢, 2018, 34(05): 15.