

DOI:10.13228/j.boyuan.issn0449-749x.20180401

低铁水比下钢水中氮的控制

刘 彭, 隋亚飞, 徐刚军, 邓之勋

(湖南华菱涟源钢铁公司技术中心, 湖南 娄底 417009)

摘 要: 湖南华菱涟源钢铁公司在降低铁水比的过程中,为控制氮含量,通过转炉加发热剂进行补热,优化氧枪枪位,减少转炉补吹、过吹、控制终点碳质量分数为 0.03%~0.06%,终点温度不低于 1 580 ℃;优化转炉出钢过程钢包底吹流量,采用非镇静出钢;LF 炉首次送电 1 档电流起弧时间 1 min 以上,钢包底吹流量小于 320 L/min、优化 LF 处理过程中钢包底吹流量,最终控制铁水比在 72% 以下,控制转炉氩站钢水 $w([N]) \leq 0.0035\%$,LF 增氮量 $w([N]) \leq 0.0020\%$,中间包钢水 $w([N]) \leq 0.0060\%$ 的比例由 83.9% 提高到 99.8%,满足控氮钢种对氮的控制要求。

关键词: 低铁水比; 控氮; 转炉; 精炼; 工艺优化

文献标志码: A **文章编号:** 0449-749X(2019)06-0121-06

Control of nitrogen in steel under low hot metal ratio

LIU Peng, SUI Ya-fei, XU Gang-jun, DENG Zhi-xun

(Technical Center, Hunan Valin Lianyuan Iron and Steel Co., Ltd., Loudi 417009, Hunan, China)

Abstract: During the process of reducing the hot metal ratio at the 210 ton converter in Hunan Valin Lianyuan Iron and Steel Co Ltd, through adding compensation heating in the BOF, optimizing the oxygen lance position, decreasing the reblowing and over-blowing, controlling the end carbon during 0.03%-0.06% and control the end temperature no less than 1 580 ℃ to prevent the nitrogen content beyond the upper limit. Optimizing the bottom blow flow of the ladle during the tapping, and adopt non-skilled tapping. The 1 st current arcing time is more than 1 min during the first power transmission, the flow rate of the bottom blowing of the ladle is less than 320 L/min and the bottom blow flow of the ladle is optimized during the LF treatment. The hot metal water ratio is reduced to 72%, the $w([N])$ in the steel after tapping is less than 0.0035%, the $w([N])$ pickup of the liquid steel is less than 0.0020% during the LF treatment, and the proportion of the $w([N])$ in tundish steel less than 0.0060% increased from 83.9% to 99.8%, which meeting the nitrogen control requirements of the nitrogen control steel by using the above technologies.

Key words: low hot metal ratio; nitrogen control; converter; refining; process optimization

钢中氮的存在降低了钢的韧性和塑性,影响钢板的冲压性能,氮含量高,钢产生应变时效、时效沉淀硬化或时效脆性,造成钢的蓝脆、冷脆,影响钢种的深冲性能、焊接性能、热加工性能,造成铸坯开裂及引起晶间腐蚀^[1-5]。

近年来,许多钢厂为降低生产成本,进一步降低铁水比,随着铁水比降低,转炉脱氮能力减弱,终点温度低,LF 送电量,送电过程中增氮严重,成品氮含量高,特别对于含钛钢种,性能波动比较大,同时氮高易产生大颗粒夹杂物,对疲劳性能造成较大影响,加工使用过程中容易开裂。

有文献^[6]指出:由于钛化学性质活泼,易与钢中的氮等元素结合形成尺寸较大的化合物,如果钢中的氮不能稳定地控制在较低水平,则最终形成的能够显著提高钢板强度的 TiC 数量不稳定,不能充分

发挥钛的强化作用。形成的 TiN 由于尺寸较大,既不能阻止奥氏体晶粒长大,也起不到沉淀强化作用,相反会降低钛的细化晶粒和沉淀强化作用,氮含量高会消耗钛含量,形成的有效钛少,导致屈服强度偏低。

为实现该目标,通过美国 LECO 公司的 TCH600 氧氮仪分析低铁水比下转炉脱氮、LF 控氮能力,根据钢种氮含量要求制定各工序控制目标,优化低铁水比条件下转炉脱氮能力,减少 LF 增氮量,确保在钢水氮含量满足性能要求的条件下,最大限度地降低铁水比。

1 工艺优化及讨论

在低铁水比条件下,涟钢对 510L 钢种氮夹杂物影响进行分析,结果如图 1 和图 2 所示。综合性

能要求对含钛的低合金钢提出控制中间包钢水 $w([\text{N}]) \leq 0.0060\%$ 的目标, 围绕该目标对转炉脱氮、LF 控氮进行相应工艺优化。

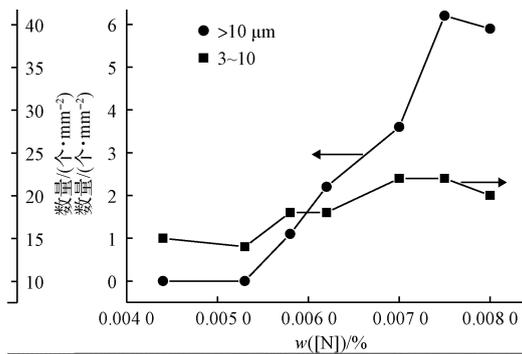


图 1 钢水中 $w([\text{N}])$ 对氮化钛夹杂影响

Fig. 1 Effect of $w([\text{N}])$ in molten steel on titanium nitride inclusion

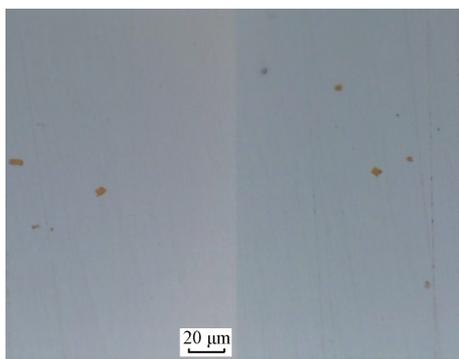


图 2 热轧材氮化钛夹杂形貌 ($w([\text{N}]) = 0.0069\%$)

Fig. 2 Titanium nitride inclusion in hot rolled material

1.1 转炉冶炼过程控制

影响转炉吹炼过程中脱氮因素比较多, 不同的工艺条件各因素对终点钢水氮的影响差异大, 钢水终点氮存在波动。传统工艺条件下铁水比低, 终点温度低, 转炉钢水终点氮质量分数如图 3 所示。为此尝试对转炉进行补热, 控制终点温度、碳含量, 调整氧枪枪位、氧气流量, 优化出钢钢包氩气流量等一系列措施, 稳定转炉脱氮效果, 在满足较低铁水比条件下, 转炉终点氮含量也能控制在目标值内。

在转炉脱碳过程中, 产生大量 CO 气体, 气泡内部氮的分压很低, 对于钢液中溶解的气体, 它就相当于一个小的真空室, 当钢液与气泡接触时, 钢液中的氮原子就能自发地进入气泡内, 形成的氮气分子随 CO 气泡从钢液中排除^[7]。脱氮反应式(1)~式(3)则会自发进行。

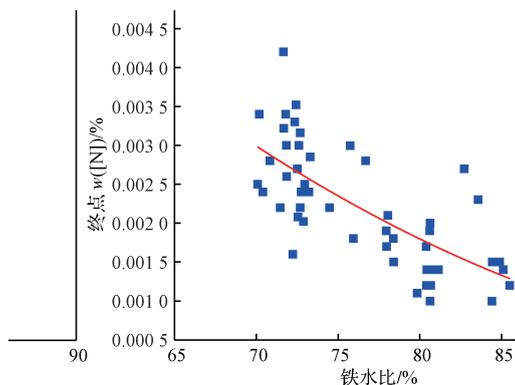
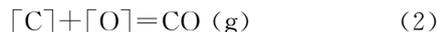


图 3 不同铁水比下转炉钢水终点 $w([\text{N}])$

Fig. 3 $w([\text{N}])$ of converter end point under different hot metal ratios



对于金属熔池, 式(2)生成的 CO 气泡内氮的分压几乎为零, 此时式(1)会自发进行。当 CO 气泡到达钢液表面时, CO 气泡既与钢液接触, 也有一部分与炉渣接触。当钢液熔池中 CO 气泡上升进入炉渣后或炉渣中本身产生 CO 气泡反应见式(3), 由于炉渣中有金属液滴, 这些气泡会与金属液滴之间发生大量的碰撞, 在碰撞的过程中气泡和金属液滴之间也可以发生脱氮反应。

转炉脱氮效果与吹炼过程的脱碳反应速度密切相关, 特别是脱碳反应剧烈的时间段内, 由于转炉内产生大量的 CO/CO₂ 气泡, 在熔池内形成相对密闭的真空气泡, 每个气泡显著降低了氮气分压, 达到了很好的脱氮效果。吹炼过程中元素变化如图 4^[8] 所示。转炉脱碳速率对终点氮影响如图 5 所示, 由图 5 可知, 低铁水比条件下提高脱碳速率可以改善脱氮, 为此将氧枪流量由 46 000 提高到 48 000 m³/h。

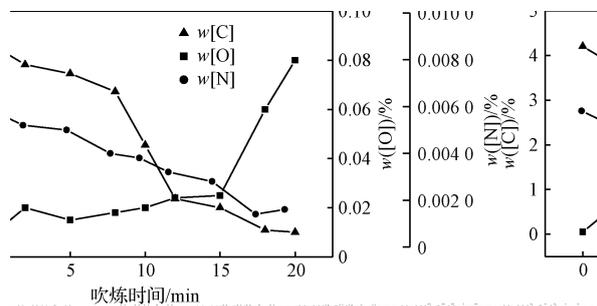


图 4 冶炼过程中 $w([\text{C}])$ 、 $w([\text{N}])$ 、 $w([\text{O}])$ 变化

Fig. 4 $w([\text{C}])$ 、 $w([\text{N}])$ 、 $w([\text{O}])$ changes during blowing

转炉脱碳后期因脱碳速率明显降低, CO 气体产生量大大降低, 脱氮能力迅速降低, 空气进入炉内

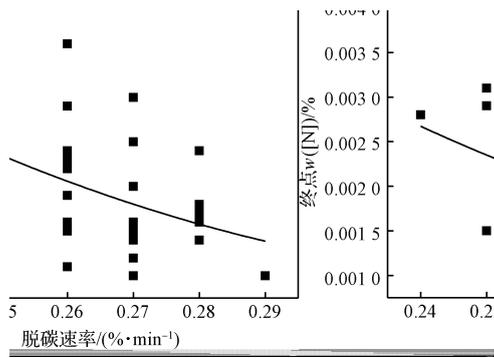


图 5 转炉脱碳速率对终点氮影响

Fig. 5 Effect of decarburization rate on $w([N])$ at end blowing

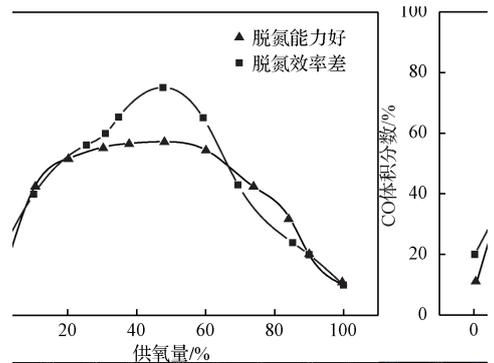


图 7 吹炼过程控制对脱氮的影响

Fig. 7 Effect of blowing process control on denitrification

的机率增加,炉内氮气分压增大,氧气射流的强烈冲击与搅拌作用、后期温度高,空气中的氮容易被钢水吸收,从而造成终点钢水氮含量高^[9],吹炼过程中及时降烟罩保证炉内正压;铁水比低、前期熔池温度低,需要压低枪位快速升温,钢水终点温度低,脱磷效率高,副枪测量后不需要提高枪位软吹化渣强化脱磷,优化过程枪位直接采用低枪位吹炼模式,保证终点压枪时间如图 6 所示,尽量保证碳氧反应速度均衡。

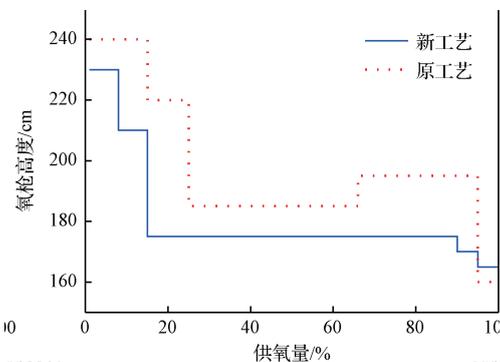


图 6 210 t 转炉氧枪枪位优化

Fig. 6 Optimization of oxygen lance position in 210 t converter

适当增大渣量,提高熔渣泡沫化可以减少转炉后期增氮^[10],乳化的渣相和 CO 气泡共同为脱氮反应提供了足够大的反应界面,这一时段脱氮速率快。脱碳过程中,如果化渣不好,脱碳速率过快,如 CO 体积分数大于 65%,时间大于 2 min,则过程易返干,终点氮含量偏高。此时加萤石、化渣剂化渣可以防止终点氮含量偏高,如图 7 所示。

1.2 转炉终点控制

转炉终点 $w([C])$ 对 $w([N])$ 的影响如图 8 所示, $w([C])$ 为 0.035%~0.06% 时,氮含量较低,因为随着转炉终点碳含量下降,钢水中氮含量有增加

的趋势,尤其是当终点 $w([C])$ 小于 0.04% 时,终点氮含量明显增加。这是因为钢水中碳脱到比较低时,CO 含量急剧降低,炉口压差较低,空气容易卷入而造成钢水吸氮。LF 进站温度对增氮影响如图 9 所示。从图 9 可看出,终点温度低,LF 进站温度低,钢包顶渣化不开、流动性不好,覆盖效果差,送电过程中容易增氮,借助自动炼钢模型静态计算,在开吹前加入硅铁、硅碳球、生铁补热;加快生产节奏,利用低铁水比终点温度低脱磷效果好的优势开发快速出钢技术:取消部分炉次转炉终点 TSO 测量,提高不参考 TSO 终点测量结果直接出钢比例,扩大出钢口直径,缩短出钢时间,减少出钢温降,控制终点温度高于 1 580 °C 减少了补吹、过吹现象,确保 LF 进站温度大于 1 520 °C,减少 LF 送电次数,缩短处理时间,控制增氮。

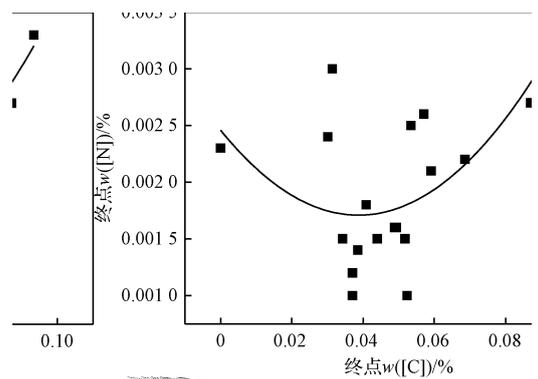


图 8 终点 $w([C])$ 对 $w([N])$ 的影响

Fig. 8 Effect of $w([C])$ on $w([N])$ at end point

1.3 钢包底吹流量控制

对转炉出钢过程中钢包底吹流量进行优化,开发钢包氩气自动控制系统,优化出钢过程中加石灰、渣料、合金、软吹各阶段的流量和时间,转炉出钢过

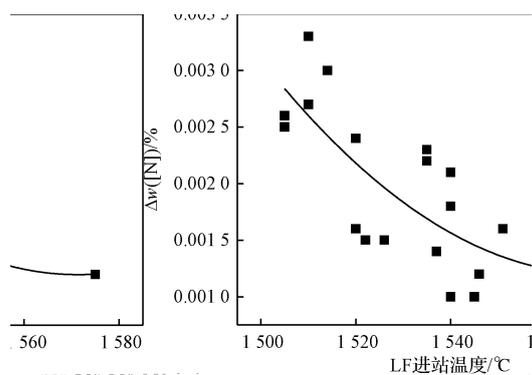


图 9 LF 进站温度对增氮影响

Fig. 9 Effect of LF inlet temperature on nitrogen pickup

程中钢包底吹流量优化如图 10 所示。在氩站软吹采用 $40 \text{ m}^3/\text{h}$ 流量能有效去除夹杂成分, 全程自动控制减少手动干预, 防止钢包氩气流量过大钢水大翻增氮, 可以有效减少转炉终点至氩站的增氮量。

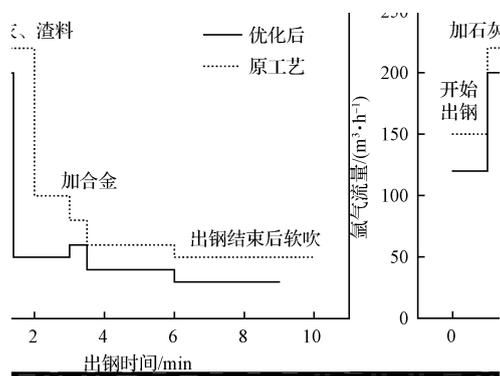


图 10 转炉出钢过程中钢包底吹流量优化

Fig. 10 Blowing flow control of ladle during tapping

1.4 精炼过程控制

LF 炉精炼时增氮反应式见式(4)。



平衡常数 K 的计算见式(5)。

$$K = a_{\text{N}}/P_{\text{N}_2}^{1/2} = w([\text{N}]) f_{\text{N}}/P_{\text{N}_2}^{1/2} \quad (5)$$

氮溶解反应常数与温度关系见式(6)^[11-13]。

$$\lg K = -564/T - 10.95 \quad (6)$$

式中: a_{N} 为钢液中氮活度; P_{N_2} 为钢液中氮平衡分压; f_{N} 为钢液中氮活度系数。

可以得到 $w([\text{N}]) = K \cdot P_{\text{N}_2}^{1/2}/f_{\text{N}}$, 氮分压一定时, 钢液中氮的溶解度与氮溶解反应常数及活度系数有关。当温度升高时, K 值增大, 钢液中氮的溶解度也增加, 精炼送电时间长, 冶炼时间长, 埋弧操作不当, 大氩气导致钢水大翻容易增氮^[14]。

为加快节奏快速升温, LF 炉是 1 档电流起弧, 10 s 左右后快速转 8 档大电流送电, 但是低铁水比下 LF 进站温度低, 熔渣流动性差, 埋弧效果不好, 增氮严重; 第一次送电一般 12 min, 增氮量很高; 随着温度上升, 熔渣流动性改善、埋弧效果变好, 后期第 2、3 次送电增氮幅度明显降低, 控制 LF 增氮主要是控制前期低温送电时增氮。对比分析不同底吹流量、低电流不同起弧时间对 LF 首次送电增氮量影响, 如图 11 所示, 延长前期低电流、高电压、短电弧的送电时间 1 min 以上, 可明显减少精炼前期送电增氮, 最终控制 LF 增氮量。

为改善埋弧效果, 前期加调渣剂改善渣流动性, 加电石促成顶渣发泡, 形成 80 mm 左右的渣层厚度, 也能有效减少首次送电增氮量。

在 LF 处理过程中, 精炼炉不允许出现大底吹氩气快速搅拌的情况, 摸索优化 LF 处理过程中钢包底吹最大氩气流量如图 12 所示, 防止氩气流量大处理过程中钢水增氮过多。

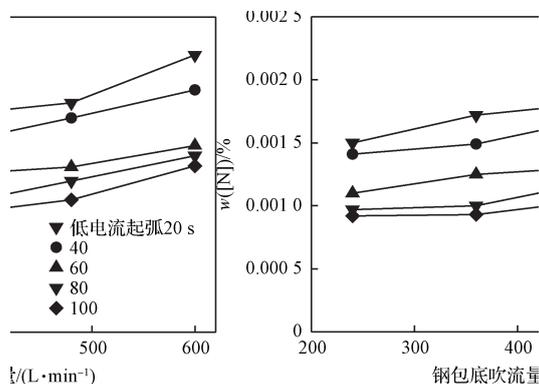


图 11 钢包底吹流量对第 1 次送电增氮影响

Fig. 11 Effect of blowing flow at ladle on 1st nitrogen pickup

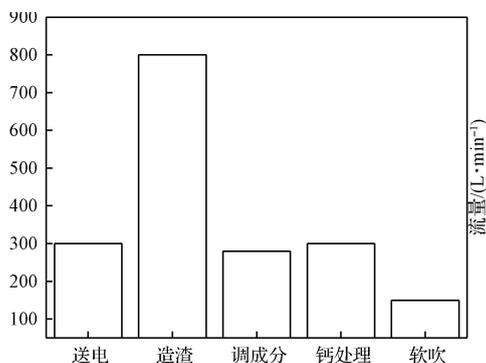


图 12 LF 处理过程中钢包底吹流量上限值

Fig. 12 Upper limit bottom blowing flow of ladle during LF treatment

1.5 优化脱氧工艺减少钢水增氮

据文献介绍^[15],当钢液中含有表面活性元素(氧或硫)高于一定程度时,钢液表面的吸氮反应($1/2N_2 \rightarrow [N]$)成为吸氮的限制性环节,吸氮成为二级反应。

表面活性元素氧能减少钢液吸氮,钢液中氧含量增加,氧和 FeO 在钢液表面富集,降低铁在钢液表面的覆盖率,相当于降低了气-液反应界面,减小反应界面,可降低钢液吸氮速度,使吸氮速度降低。文献^[16]提到溶解氧大于 0.02% 的钢液在底吹氮气条件下,钢液中的氮基本不发生变化。

工艺优化前采用的是出钢过程中加铝镇静工艺,转炉终点到氩站增氮平均达到 0.000 9%,氩站至首次送电增氮量为 0.001 7%,增氮量较大。为此优化出钢脱氧合金化工艺,对比了出钢过程中铝镇静、出完钢后加铝镇静,转炉区域不加铝,在 LF 首次送电钢水温度 1 560 ℃ 以上再加铝 3 种工艺下钢水增氮情况如图 13 所示。从图 13 可以看出,转炉不加铝,LF 首次送电钢液温度 1 560 ℃ 以后加铝相比与出钢过程中加铝工艺,出钢过程中可少增氮 0.000 4%,氩站至 LF 出站可少增氮 0.000 8%。出转炉不加铝,LF 第 1 次送电 1 560 ℃ 以后,加铝可以大幅度减少前期低温送电的增氮量,有效控制 LF 工序的增氮量。

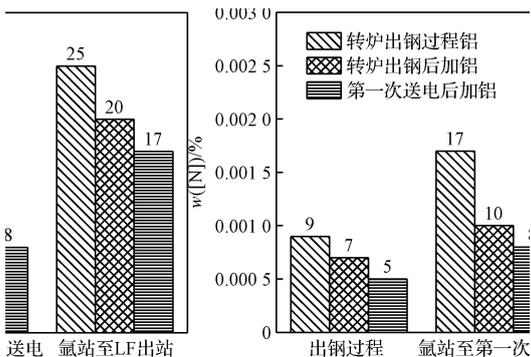


图 13 不同脱氧工艺对于钢水影响
Fig. 13 Effect of different deoxidation processes on w([N]) in steel

2 工业优化效果

主要采取转炉补热控制终点温度,优化转炉吹炼过程枪位及氧气流量、LF 首次送电电流参数、优化出钢及 LF 处理过程中钢包底吹氩气流量、调整加铝脱氧等措施进行工业应用,明确各工序控制目标降低钢水氮含量;通过对 510L、600L 等含钛高强

钢统计 656 炉数据,采用新工艺后中间包钢水 $w([N]) \leq 0.006 0\%$ 比例由 83.9% 提高达到 99.8%,基本实现了低铁水比条件下钢水氮含量的控制目标,如图 14 所示。

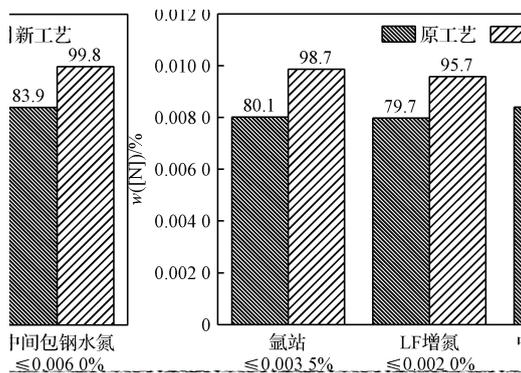


图 14 采用新工艺后各工序控氮情况
Fig. 14 Nitrogen control in process after adopting new process

3 结论

(1)转炉通过加硅铁、硅碳球、生铁补热防止温低过吹、补吹,满足终点 $w([C])$ 为 0.035% ~ 0.06%、终点温度 1 580 ℃ 以上;提高 210 t 转炉氧枪氧气流量至 48 000 m³/h,优化氧枪枪位稳定脱碳速率防止过程返干,保证终点压枪时间大于 50 s,优化出钢过程中钢包氩气流量,实现氩站钢水 $w(N) \leq 0.003 5\%$ 。

(2)LF 炉 1 档低电流、短电弧电流起弧时间延长 1 min 以上,前期加调渣剂、电石提高渣流动性改善埋弧效果;送电过程调小底吹流量可减少精炼前期低温送电增氮量。

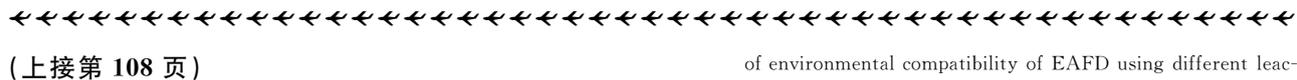
(3)转炉出钢不加铝镇静,LF 送电升温至 1 560 ℃ 以上加铝造渣可有效减少 LF 处理过程增氮量,LF 增氮量达到 $w([N]) \leq 0.002 0\%$ 的比例由 79.7% 提高到 95.7%。

(4)通过改善转炉脱氮能力、减少 LF 增氮量,成功实现在控氮品种钢 72% 的铁水比下中间包钢水达到 $w([N]) \leq 0.006 0\%$ 的比例由 83.9% 提高到 99.8%,满足了钢种性能要求,有效降低生产成本。

参考文献:

[1] 余志祥. 现代转炉炼钢技术(一)[J]. 炼钢, 2001, 17(1): 13. (YU Zhi-xiang. Modern converter steelmaking technology [J]. Steelmaking, 2001, 17(1): 13.)
[2] Hudd R C. Some aspects of the annealing of low carbon strip

- steel[J]. *Metals and Materials*, 1987, 3(2): 71.
- [3] Morrison W R. Nitrogen in the steel product[J]. *Ironmaking and Steelmaking*, 1989, 16(2): 123.
- [4] 胡晓光. RH 精炼过程增氮行为探讨[J]. *中国冶金*, 2018, 28(4): 45. (HU Xiao-guang. Discussion on nitrogen increasing behavior in RH refining process[J]. *China Metallurgy*, 2018, 28(4): 45.)
- [5] 何云龙, 孙维, 金友林, 等. RH 精炼工艺脱氮的影响因素[J]. *中国冶金*, 2015, 25(2): 47. (HE Yun-long, SUN Wei, JIN You-lin, et al. Influence factors of nitrogen removal in RH refining process[J]. *China Metallurgy*, 2015, 25(2): 47.)
- [6] 毛新平, 孙新军, 康永林, 等. 薄板坯连铸连轧 Ti 微合金化钢的物理冶金学特征[J]. *金属学报*, 2006, 42(10): 1091. (MAO Xin-ping, SUN Xin-jun, KANG Yong-lin, et al. Physical metallurgy for the titanium microalloyed strip produced by thin slab casting and rolling process[J]. *Acta Metallurgica Sinica*, 2006, 42(10): 1091.)
- [7] 黄希祐. 钢铁冶金原理[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2004. (HUANG Xi-hu. *Principle of Iron and Steel Metallurgy*[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2004.)
- [8] The Iron and Steel Institute of Japan. *Tekkobinran II (Ironmaking and Steelmaking)*[M]. Tokyo: Maruzen, 1979.
- [9] 陶懿. 转炉炼钢过程中钢水氮含量影响因素分析[J]. *现代冶金*, 2009, 37(3): 39. (TAO Biao. Analysis of influencing factors of nitrogen content in molten steel during converter steelmaking[J]. *Modern Metallurgy*, 2009, 37(3): 39.)
- [10] 迟云广, 邓志银, 朱苗勇. 泡沫渣对 120 t 转炉钢液脱氮的影响[J]. *特殊钢*, 2017, 38(4): 40. (CHI Yun-guang, DENG Zhi-yin, ZHU Miao-yong. Effect of foaming slag on removal of nitrogen in liquid during 120 t BOF steelmaking process[J]. *Special Steel*, 2017, 38(4): 40.)
- [11] 王新华. 钢铁冶金-炼钢学 [M]. 北京: 高等教育出版社, 2007. (WANG Xin-hua. *Iron and Steel Metallurgy Steelmaking* [M]. Beijing: Higher Education Press, 2007.)
- [12] 冯聚, 艾立群. 铁水预处理与钢水炉外精炼[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2006. (FENG Ju, AI Li-qun. *Hot Metal Pretreatment and Molten Steel Refining Outside Furnace*[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2006.)
- [13] 蔡开科. 连铸坯质量控制[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2010. (CAI Kai-ke. *Quality Control of Continuous Casting Billet* [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2010.)
- [14] 沈岸明, 刘国庆. X80 管线钢生产过程氮的控制实践[J]. *中国冶金*, 2014, 24(9): 39. (SHEN An-ming, LIU Guo-qing. Nitrogen control of X80 pipeline steel production process[J]. *China Metallurgy*, 2014, 24(9): 39.)
- [15] 张鉴. 炉外精炼的理论与实践[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1999. (ZHANG Jian. *Theory and Practice of Secondary Refining*[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1999.)
- [16] 李晶, 傅杰, 冯炳文, 等. 溶解氧对钢液吸氮影响的研究[J]. *钢铁*, 2002, 37(4): 19. (LI Jing, FU Jie, FENG Bing-wen, et al. Study on effect of soluble oxygen on nitrogen absorption of liquid steel[J]. *Iron and Steel*, 2002, 37(4): 19.)



(上接第 108 页)

- [6] Wazne M, Jagupilla S C, Moon D H, et al. Leaching mechanisms of Cr(VI) from chromite ore processing residue[J]. *Journal of Environmental Quality*, 2008, 37: 2125.
- [7] Ma G, Garbers-Craig A M. Cr(VI) containing electric furnace dusts and filter cake from a stainless steel waste treatment plant; Part 1-Characteristics and microstructure[J]. *Ironmaking and Steelmaking*, 2006, 33(3): 229.
- [8] 刘玲, 肖利萍, 李喜林. 铬渣渗滤液中六价铬在地下水中迁移模拟[J]. *系统仿真学报*, 2018, 30(2): 560. (LIU Ling, XIAO Li-ping, LI Xi-lin. Simulation of migration of hexavalent chromium in groundwater[J]. *Journal of System Simulation*, 2018, 30(2): 560.)
- [9] Sebag M G, Korzenowski C, Bernardes A M, et al. Evaluation of environmental compatibility of EAFD using different leaching standards[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009(166): 670.
- [10] 吕岩, 那贤昭, 齐渊洪. 电炉不锈钢渣热法在线还原解毒的工业试验[J]. *炼钢*, 2015, 31(2): 62. (LÜ Yan, NA Xian-zhao, QI Yuan-hong. Online industrial test study on reducing detoxification of stainless steel EAF slag by silicothermic process[J]. *Steelmaking*, 2015, 31(2): 62.)
- [11] 吕岩, 那贤昭, 齐渊洪, 等. 不锈钢 EAF 渣无害化处置及作为水泥基材料的工程性能[J]. *钢铁*, 2014, 49(4): 90. (LÜ Yan, NA Xian-zhao, QI Yuan-hong, et al. Study on harmless treatment of stainless steel EAF slag and its engineering performance for using as cement based materials[J]. *Iron and Steel*, 2014, 49(4): 90.)