

泡沫渣对 120 t 转炉钢液脱氮的影响

迟云广 邓志银 朱苗勇

(东北大学冶金学院, 沈阳 110819)

摘要 120 t 转炉 40 炉工业试验的冶炼过程全程底吹氩, 吹炼 15% 时钢中 C 含量为 4.0%, 炉渣成分为 (/%) : 21.2FeO, 2.6Al₂O₃, 5.3MnO, 31.2CaO, 11.2MgO, 23.7SiO₂, 3.2P₂O₅, 碱度 1.3, 吹炼终点钢中 C 含量 0.1%, 炉渣成分为 (/%) : 14.5FeO, 2.0Al₂O₃, 3.9MnO, 49.5CaO, 8.0MgO, 13.5SiO₂, 2.2P₂O₅, 碱度 3.4。采用气体、成分分析和光学显微镜等方法研究了炉渣泡沫化程度对转炉钢液脱氮的影响, 讨论了炉渣二次脱氮机理。分析得出, 吹炼初期转炉钢液脱氮很微弱, 脱氮主要集中在吹炼 15% 到 80% 的过程中, 转炉吹炼末期钢液有所增氮。炉渣中存在金属液滴, 炉渣泡沫化程度好, CO 在炉渣中的停留时间长, CO 与金属液滴的碰撞机会多, 二次脱氮作用明显。入炉铁水 N 含量为 53×10^{-6} , 炉渣泡沫化程度较好的炉次, 转炉终点平均 N 含量 13.7×10^{-6} , 平均脱氮率为 74.2%; 泡沫渣程度较差的炉次, 转炉终点平均 N 含量为 25.2×10^{-6} , 平均脱氮率为 52.5%。

关键词 120 t 转炉 泡沫渣 钢液脱氮 二次脱氮

Effect of Foaming Slag on Removal of Nitrogen in Liquid during 120 t BOF Steelmaking Process

Chi Yunguang, Deng Zhiyin and Zhu Miaoyong

(School of Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110819)

Abstract The bottom blowing argon is carried out in commercial production of 40 heats 120 t BOF steelmaking process, at blowing 15% the C content in metal is 4.0% with slag ingredient (/%) : 21.2FeO, 2.6Al₂O₃, 5.3MnO, 31.2CaO, 11.2MgO, 23.7SiO₂, 3.2P₂O₅ and basicity 1.3, and at end blowing the C content in liquid is 0.1% with slag ingredient (/%) : 14.5FeO, 2.0Al₂O₃, 3.9MnO, 49.5CaO, 8.0MgO, 13.5SiO₂, 2.2P₂O₅ and basicity 3.4. The effect of slag foaming level on removal of nitrogen in BOF liquid is studied by gas and composition analysis and optical microscope, and the mechanism of secondary removal of nitrogen in slag is discussed. The analysis results show that in earlier blowing period the removal of nitrogen in BOF metal is weaker, the removal of nitrogen is concentrated in 15% ~ 80% blowing process, in last period of BOF blowing the liquid has some nitrogen increment. As the metal droplets exist in slag, the slag foaming level is better and the retained time of CO in slag is longer to increase the change of collision between CO bubbles and metal droplets, the effect of secondary removal of nitrogen is obvious. With N content in charging metal being 53×10^{-6} , with regard to heats with better slag foaming level the BOF end N content average in liquid is 13.7×10^{-6} and the average removal rate of nitrogen reaches 74.2%, while to heats with lower foaming level the BOF end N content average in liquid is 25.2×10^{-6} and the average removal rate of nitrogen in liquid is only 52.5%.

Material Index 120 t BOF, Foaming Slag, Removal Nitrogen in Liquid, Secondary Removal of Nitrogen in Liquid

国内外许多学者已开展了氮的过程控制^[1-6]和去除的研究^[7-15]。转炉冶炼脱氮方面的研究主要集中在氧气纯度^[1]、底吹气体^[2,4]、转炉终点控制^[3,4]、装料制度^[4]等。转炉主要是依靠气泡携带法脱氮, 气泡在上升过程中要穿过钢液和炉渣层。本文作者在转炉冶炼中发现, 转炉炉渣情况对终点氮含量具有重要影响。基于工业实验结果, 通过分析转炉炉渣对脱氮的影响, 提出了转炉炉渣中二次脱氮的机理。

1 实验

1.1 实验过程

本实验在钢厂 120 t 顶底复吹转炉进行, 入炉铁水成分如表 1 所示, 入炉铁水 100 ~ 110 t, 平均 103 t。废钢 10 ~ 18 t, 平均 15 t。下枪的同时加入

表 1 入炉铁水成分 / %

Table 1 Chemical composition of charging hot metal / %

C	Si	Mn	P	S
4.0~4.5	0.40~0.45	0.36~0.42	0.072~0.088	≤0.005

第一批料, 石灰 2 ~ 3 t, 轻烧白云石 1 ~ 1.5 t 和石灰石 1 t。吹炼到 15% ~ 25% 的过程中加入第二批料, 石灰 2 ~ 3 t。实验炉次冶炼过程中采用全程底吹氩气, 所有炉次底吹模式完全相同。转炉冶炼后期根据炉渣情况添加调渣剂或者冷却剂使炉渣保持一定的泡沫化; 出钢氧含量均控制在 300×10^{-6} ~ 500×10^{-6} 。实验过程中记录泡沫渣情况。在冶炼过程中出现喷溅、返干和炉渣过稀的情况均属于较差泡沫化炉渣; 当供氧量达到 30% ~ 40% 时, 炉口有轻微

的溢渣或者少量的甩渣,溢出的炉渣瞬间由亮变黑,变黑之后可明显看出黑渣成发泡状,甩出的炉渣成小块状、片状或者发泡状且瞬间由亮变黑,无燃烧过程,此时炉渣属于较好的泡沫渣。

1.2 取样方式和分析方法

试验5个浇次共40炉,实验过程中对40炉铁水预脱硫后和转炉终点进行取样分析N含量,对40炉中第10~25炉钢液取过程样,分别在吹炼到15%、30%、60%、80%和终点取样,渣样共取2炉,分别在吹炼到15%、30%、80%和终点取样。采用氮氧分析仪分析钢液试样中N含量,利用碳硫分析仪分析钢液试样中碳的含量,采用XRF分析钢液试样中Si和Mn的成分,渣样利用XRF和光学显微镜进行检测分析。

2 实验结果

2.1 钢液成分变化

图1是转炉冶炼过程中不同阶段钢液主要成分平均值变化曲线。从图1可以看出,C和Si含量不断下降,Mn含量先减小后期有小幅度的增加。吹炼开始到15%的过程中,Si和Mn含量迅速下降,C含量下降趋势比较平缓,说明在此过程中Si和Mn的氧化反应占主导。吹炼由15%到30%的过程中,Si和Mn下降曲线非常平缓,30%以后趋于直线,说明Si和Mn的氧化已经结束,吹炼15%以后,C的曲线下降趋势越来越明显,因此吹炼15%后,C的氧化反应占主导。

在40炉实验中,泡沫渣程度较好的炉次共28炉,过程样13炉,泡沫化程度较差炉次共12炉,过程样3炉。图2为转炉冶炼过程不同阶段N含量,泡沫化较好和较差的炉次分别由图2(a,b)列出,图中数据为N含量平均值。从图2中可以看出,入炉铁水中的N含量均在 53×10^{-6} 左右。转炉冶炼过程中,钢液N含量整体都是先减小后增大。吹炼到15%的开始阶段,脱氮量非常小,平均为 $2 \times 10^{-6} \sim 3 \times 10^{-6}$ 。转炉脱氮主要集中在吹炼15%到80%的过程中,炉渣泡沫化较好炉次脱氮量平均降低 40.4×10^{-6} ,泡沫化较差炉次脱氮量平均降低 27.9×10^{-6} 。吹炼由80%到终点,钢液有所增氮,平均增氮量为 3×10^{-6} 。由图2(b)可知,泡沫渣程度较差的炉次,转炉终点N含量普遍偏高,平均N含量为 25.2×10^{-6} ,平均脱氮率仅为52.5%;炉渣

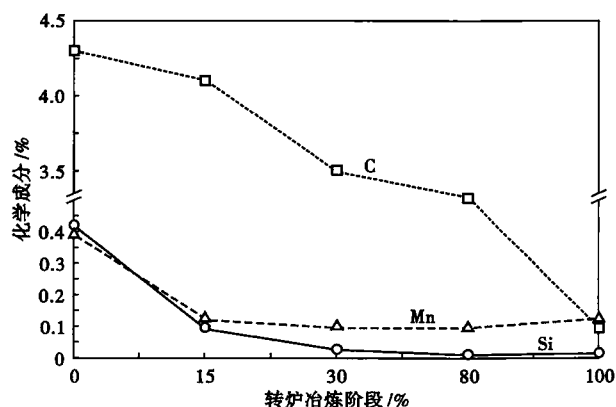


图1 转炉冶炼过程中钢液平均成分
Fig. 1 Average composition of liquid in BOF steelmaking process

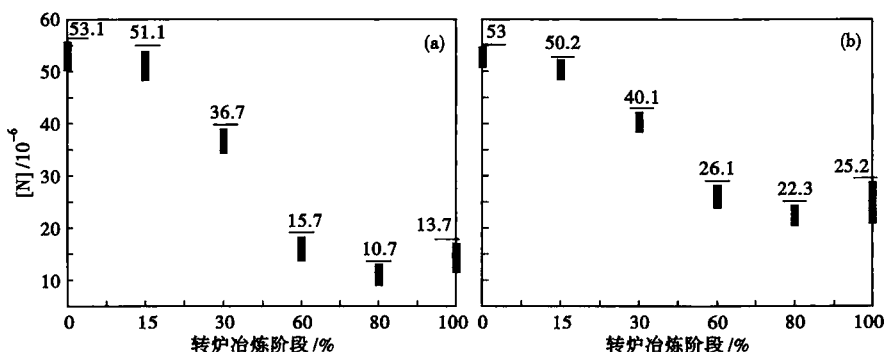


图2 转炉吹炼过程的N含量:(a)炉渣泡沫化较好炉次;(b)炉渣泡沫化较差炉次
Fig. 2 Nitrogen content in liquid in BOF blowing process: (a) heats with better slag foaming level; (b) heats with lower slag foaming level

泡沫化程度较好的炉次(图2a),终点氮含量明显降低,终点N含量平均值 13.7×10^{-6} ,平均脱氮率74.2%。

2.2 转炉渣变化

表2为转炉冶炼过程泡沫化程度好的炉渣平均成分。由表2可知,炉渣的氧化性先减小后增大,CaO含量逐渐增大,MgO和SiO₂含量逐渐减小,炉渣碱度逐渐增大,MnO含量先增大后减小,Al₂O₃和P₂O₅含量非常少,变化不是很明显。图3为转炉冶炼过程泡沫渣程度较好炉渣光学显微镜照片。从图3可以看出,炉渣中存金属液滴和孔洞,并且金属

表2 转炉冶炼过程中炉渣平均成分和碱度
Table 2 Average ingredient of slag during BOF steelmaking process and basicity

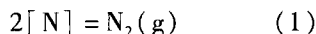
吹炼阶段	炉渣成分/%							碱度(R)
	FeO	Al ₂ O ₃	MnO	CaO	MgO	SiO ₂	P ₂ O ₅	
15%	21.2	2.6	5.3	31.2	11.2	23.7	3.2	1.3
30%	17.7	2.5	5.7	38.2	9.7	23.2	3.0	1.6
80%	10.2	2.3	4.6	47.8	8.1	17.5	2.5	2.8
终点	14.5	2.0	3.9	49.5	8.0	13.5	2.2	3.4

液滴与孔洞之间有不同的接触现象。

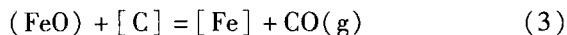
3 结果分析与讨论

3.1 泡沫渣二次脱氮的可能性

转炉冶炼开始时,点火区的温度高于 $2000\text{ }^{\circ}\text{C}$,可以忽略氧、硫活性元素对脱氮的影响^[12,15]。钢液脱氮时,发生式(1)反应。若气泡内部氮气初始分压为0,相当于一个小的真空室,当钢液与气泡接触时,脱氮反应式(1)则会自发进行。



如图3所示,炉渣中存在乳化的金属液滴,炉渣中还存在一些圆形的孔洞。可以推断,这些大量的孔洞为气孔。当发生式(2)和式(3)脱碳反应生成大量的CO气体,气体存留在渣中便会形成泡沫渣。这些气孔便是很好的证明。



对于金属熔池,反应式(2)生成的CO气泡内N的分压几乎为零,此时式(1)会自发进行^[4]。当CO气泡到达钢液表面时,CO气泡一部分与钢液接触,一部分与炉渣接触。若炉渣中的金属液滴与CO气泡接触,依据式(1),这时脱氮不仅仅在钢液接触面发生,而且发生在与金属液滴的接触面。当钢液熔池中CO气泡上升进入炉渣后或炉渣中由式(3)生成大量CO气泡后,由于炉渣中有金属液滴(图3),气泡会与金属液滴之间发生大量的碰撞接触。依据式(1),在碰撞接触的过程中气泡和金属液滴之间可以发生脱氮反应。实际上,炉渣和金属熔池是一个动态反应过程,炉渣中乳化的金属液滴是动态更新的,金属液滴会再次进入金属熔池,而钢液熔池中的钢液也会被再次乳化进入炉渣熔池。如果炉渣中气泡和金属液滴的接触概率够多、时间够长,被脱氮的液滴进入熔池可以进一步降低钢液氮含量,就为二次脱氮提供了可能性。

金属液滴与气泡接触主要有3种类型:(1)气泡与金属液滴点接触,图3(a)和图4(a);(2)气泡与单个金属液滴面接触,如图3(a)和图4(b);(3)气泡与多个金属液滴面接触,如图3(b)和图4(c)。对于第一种接触类型,气泡和金属液滴瞬间接触、瞬

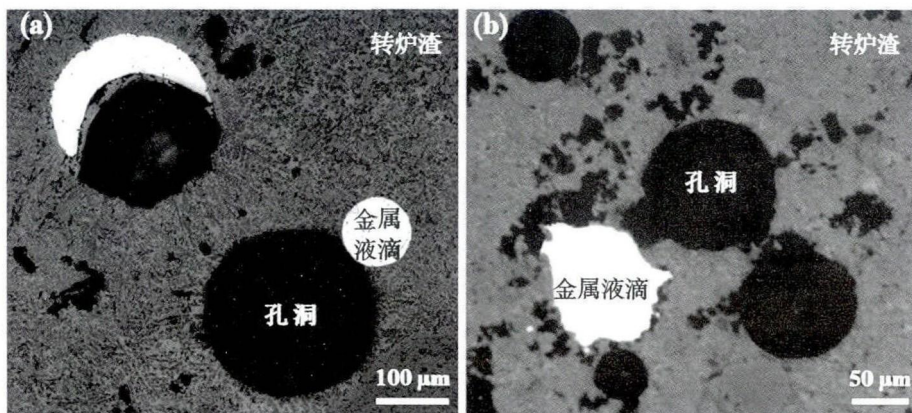


图3 转炉渣中孔洞(黑)和金属液滴(白)形貌
Fig.3 Morphology of holes (dark) and metal droplets (white) in BOF slag

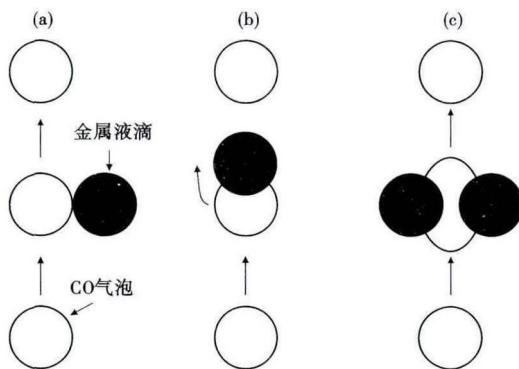


图4 炉渣中金属液滴与CO气泡接触类型:(a)点接触;(b)气泡与单个液滴面接触;(c)气泡与多个液滴面接触

Fig.4 Types of contact between metal droplets and CO bubbles in slag: (a) point contact; (b) surface contact between bubble and single droplet; (c) surface contact bubble and multiple droplets

间分离,时间短且没有足够的反应界面,基本上无再次脱氮作用。对于第二种和第三种类型,尤其是第三种类型,气泡和金属液滴从接触到分离要经过一定的时间,且有一定的反应界面,N从金属液滴中扩散到反应界面,式(1)脱氮反应会在反应界面继续进行即在炉渣中发生二次脱氮,生成的 N_2 进入到CO气泡中,随CO气泡排出,而脱氮的金属液滴进入钢液。CO气泡在渣中的停留时间长,与金属液滴的碰撞机会多,二次脱氮作用明显。为了提高脱氮率,应该使生成的CO在钢渣界面和渣层中停留更长的时间,并尽可能多的发生第二和第三种碰撞接触,使其有足够的时间和反应界面进行二次脱氮。

3.2 泡沫渣对脱氮的影响

由图1和图2可知,吹炼到15%的过程中,Si和Mn的含量迅速降低,C的变化很小,即 $[\text{C}]-[\text{O}]$ 反应很弱,CO气泡较少,转炉冶炼开始阶段脱氮很

微弱,同时炉渣处在化渣阶段,还没有形成有效的泡沫渣层,因此炉渣对吹炼开始阶段脱氮并没有影响。由表2可知,吹炼到15%时,炉渣氧化性较高,表面活性物质 SiO_2 和 P_2O_5 含量相对较高,因炉渣中含有金属液滴(图3),炉渣中的 FeO 与金属液滴发生式(3)氧化反应生成 CO 气泡,同时钢液中的 $[\text{C}]-[\text{O}]$ 反应逐渐增强, CO 气泡越来越多,此时炉渣最易起泡。当碱度达到1.5~1.7时,泡沫渣达到最佳^[16],由表2可知,吹炼到30%时泡沫渣即可达到最佳状态。

吹炼由15%到60%的过程中,如果泡沫渣处于较好状态,如图2(a), CO 气泡在炉渣中停留时间长,与含 N 的金属液滴碰撞的机会多,金属液滴中的 N 可以进入 CO 气泡随气泡溢出,脱氮后的金属液滴再次进入钢液使钢液 N 含量进一步降低,同时泡沫渣可以很好的覆盖整个钢液面,起到防止钢液增氮的作用。由图2(a)可知,吹炼由15%到60%的过程中,氮含量降幅最大。如果炉渣泡沫化程度较差,如图2(b),在冶炼过程中 CO 溢出过快,气泡与金属液滴接触时间短,并带有喷溅。喷溅过程中,渣中的许多液滴被带出转炉而不能返回钢液。此外,钢液还有裸露吸气的风险。尽管钢液溶池碳氧反应剧烈,但泡沫渣的二次脱氮作用被大大削弱,由图2(b)可知,最终的脱氮效果不如泡沫化程度较好的炉次。

吹炼由60%到80%的过程中,由于 C 含量的降低(图1), C 的氧化逐渐减弱, CO 气泡逐渐减少,同

时炉渣氧化性减弱(表2),炉渣中的 FeO 与金属液滴发生氧化反应生成 CO 气泡减少,造成 CO 气泡在炉渣中与金属液滴的碰撞机会减少,脱氮效率有所降低,如图2所示。吹炼由80%到吹炼终点的过程中,所有炉次钢液 N 含量均小幅增加,吹炼末期 C 含量很低(图1), $[\text{C}]-[\text{O}]$ 反应越来越弱,渣的厚度减小,继续吹氧时,会造成钢液面裸露使钢液增氮。

综上所述,转炉冶炼过程脱氮最重要的是冶炼前中期,要尽可能快速形成碱度、成分、数量和流动性适当、泡沫化程度较好的泡沫渣。理论上泡沫渣造的越好,脱氮效果越好,但是炉渣泡沫化程度也要适当,不能充满整个炉膛造成喷溅。

4 结论

(1)转炉渣中的金属液滴与 CO 气泡碰撞接触可以脱氮,脱氮后的金属液滴进入钢液中,会使钢液中的 N 含量进一步降低。本文炉渣泡沫化程度较好的炉次平均脱氮率为74.2%;泡沫渣程度较差的炉次平均脱氮率仅为52.5%。

(2)转炉开始阶段脱氮效果差,脱氮主要发生在吹炼15%到80%的过程中,吹炼由80%到终点过程中,钢液有增氮现象。转炉冶炼过程脱氮最重要的是冶炼前中期,要尽可能快速形成碱度、成分、数量和流动性适当、泡沫化程度较好的泡沫渣。

国家自然科学基金项目资助(U1560208)

参考文献

- [1] Yakushev E V, Zyryanov V V, Korovin B M, et al. Effect of the Purity of Oxygen Used for Blowing on the Nitrogen Content of Steel Made in High-Power ARC Steelmaking Furnaces at Ural Steel[J]. Metallurgist, 2010, 54(1-2): 77-82.
- [2] 副島利行, 松井秀雄. 上下吹き転炉における吹錬ハターンの適正化[J]. 鐵と鋼, 1987, 73(4): 160.
- [3] 古垣一成, 平岡照祥, 糟谷義幸, 等. スラグコントロールによる低窒素吹錬法[J]. 鐵と鋼, 1983, 69(12): 1006.
- [4] 王玉生, 郭翔宇, 艾晓礼, 等. 复吹转炉冶炼低氮钢工艺优化[J]. 炼钢, 2012, 28(5): 13-19.
- [5] Xiong S, Zeng H, Cao Y, et al. Change and Control of Nitrogen in Molten Steel Production Process[J]. Journal of Chongqing University-English Edition, 2014, 13(1): 11-18.
- [6] Goldstein D A, Fruehan R J. Mathematical Model for Nitrogen Control in Oxygen Steelmaking[J]. Metallurgical and Materials Transactions B, 1999, 30B, 945-956.
- [7] Stenholm K, Andersson M, Tilliander A, et al. Removal of Hydrogen, Nitrogen and Sulphur from Tool Steel during Vacuum Degassing[J]. Ironmaking and Steelmaking, 2013, 40(3): 199-205.
- [8] Riipi J, Fabritius T, Heikkinen E P, et al. Behavior of Nitrogen during AOD Process[J]. ISIJ International, 2009, 49(10): 1468-1473.
- [9] Takahashi M, Sano M, Mori K. Enhanced Nitrogen Desorption from Molten Iron by Combined Ar Injection and Blowing[J]. Transactions of the Iron and Steel Institute of Japan, 1987, 27(8): 633-637.
- [10] Kitamura T, Miyamoto K, Tsujino R. Mathematical Model for Nitrogen Desorption and Decarburization Reaction in Vacuum Degasser[J]. ISIJ International, 1996, 36(4): 395-401.
- [11] Nomur K, Ozturk K, Fruehan R J. Removal of Nitrogen from Steel Using Novel Fluxes[J]. Metallurgical and Materials Transactions B, 1991, 22B, 783-790.
- [12] Ito K, Amano K, Sakao H. Kinetic Study on Nitrogen Absorption and Desorption of Molten Iron[J]. Transactions of the Iron and Steel Institute of Japan, 1988, 28(1): 41-48.
- [13] Zhou J, Qin Z, Zhang B, et al. Behaviors of Denitrogenation in RH[J]. Journal of Iron and Steel Research, International, 2013, 20(7): 40-44.
- [14] Shimme K, Matsuo T, Morishige M. Acceleration of Nitrogen Removal in Stainless Steel under Reduced Pressure[J]. Transactions of the Iron and Steel Institute of Japan, 1988, 28(4): 297-304.
- [15] 傅杰. 钢冶金过程动力学[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2001: 153-164.
- [16] 张芳. 转炉炼钢[M]. 北京: 化学工业出版社, 2008: 78-79.

迟云广(1986-),男,博士研究生,2011年武汉科技大学(硕士)毕业,精炼工艺研究。E-mail: chiyunguang@126.com

收稿日期:2016-10-26