

# LF 中空电极喷吹氩氢混合气体 对钢中氮含量的影响

张慧书<sup>1</sup> 陈兆平<sup>2</sup> 战东平<sup>1</sup> 张戈<sup>2</sup> 姜周华<sup>1</sup> 沈海军<sup>1,2</sup>

(1 东北大学材料与冶金学院, 沈阳 110004;

2 宝山钢铁股份有限公司宝钢研究院, 上海 201900)

**摘要:** 在 100kg 直流感应钢包炉上, 通过开展 LF 中空石墨电极孔喷吹氩氢混合气体熔炼低碳钢的实验研究表明, 在 LF 精炼过程中, 采用实心电极冶炼过程平均增氮速率为每分钟  $0.51 \times 10^{-6}$ , 采用中空电极喷吹混合气体可以脱氮, 喷吹含 5%、15% $H_2$  的混合气  $Ar+H_2$  体过程中钢水脱氮率分别达到 18.0%和 14.2%, 脱氮速率分别为每分钟  $0.47 \times 10^{-6}$  和  $0.30 \times 10^{-6}$ 。

**关键词:** 炼钢, LF 精炼, 氮含量, 氢气, 电极吹气

## Influence of Argon-Hydrogen Mixed Gas Injection on Nitrogen Content in Molten Steel during Ladle Furnace Refining by Hollow Graphite Electrode

ZHANG Hui-shu<sup>1</sup>, CHEN Zhao-ping<sup>2</sup>, ZHAN Dong-ping<sup>1</sup>, Zhang Ge<sup>2</sup>, JIANG Zhou-hua<sup>1</sup>, SHEN Hai-jun<sup>1,2</sup>

(1 School of Materials and Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110004; 2 Baoshan Iron & Steel CO., LTD. Shanghai 201900, China. Correspondent: ZHAN Dong-ping, Email: zhandp1906@163.com)

**Abstract:** The hydrogen-containing gas injection tests were carried out with low carbon steel melts of 100 kg in an induction DC Ladle Furnace equipped with a hollow graphite electrode. The average nitrogen pickup rate of molten steel is  $0.51 \times 10^{-6}$  per minute during LF refining with normal graphite electrode. When the argon mixed with 5% or 15% hydrogen was injected into the area of electric arc with hollow graphite electrode, the nitrogen content in the molten steel is decreased, the denitrogenization ratio of the former mixed gas is 18.0% and the latter is 14.2%, the denitrogenization velocity are  $0.47 \times 10^{-6}$  per minute and  $0.30 \times 10^{-6}$  per minute, respectively.

**Keywords:** steelmaking, Ladle Furnace refining, nitrogen, hydrogen, electrode gas injection

### 1 前言

LF 炉作为洁净钢精炼的主要手段, 在国内外钢铁企业得到了广泛应用。但是, 随着洁净钢冶炼技术的发展, 尤其是在进行低氮钢的冶炼过程中, LF 炉通电过程增氮<sup>[1-3]</sup>的缺点暴露得越来越明显, 这极大地限制了其在低氮钢生产中的应用。本文通过分析 LF 炉精炼过程中的增氮原因及机理, 在实验室条件下开展 LF 炉电极孔喷吹氩氢混合气体的实验研究, 拟通过该研究减少 LF 炉通电过程中的增氮幅度, 甚至在较好的工艺条件下达到脱除钢中部分氮的目的, 以拓展 LF 炉在低氮钢冶炼中的应用。

### 2 实验方法

实验在东北大学 100kg 直流感应钢包炉上进行, 实验装置示意图见图 1。采用  $\Phi 75\text{mm}$  石墨电极, 电极中心孔直径  $\Phi 8\text{mm}$ 。实验时先采用感应炉熔化钢料, 钢料完全熔化并且钢液温度满足  $1600^\circ\text{C} \pm 10^\circ\text{C}$  时, 停止感应炉供电。取样, 开始 LF 炉冶炼, 下降中空电极, 通电。通电过程中从钢包底部吹入氩气, 从电极孔顶吹氩氢混合气体, 气体流量为  $3 \text{ m}^3/\text{h}$ 。冶炼过程中按一定时间间隔取样、测温。30min 后, 停止吹气, 结束控氮实验。实验过程中钢样采用  $\Phi 4\text{mm}$  石英管吸取, 钢中氮含量采用 LECA TC-136 氧氮氢联合分析仪分析。

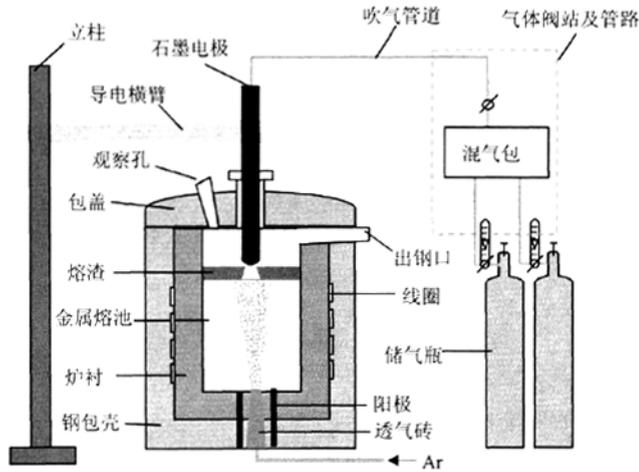
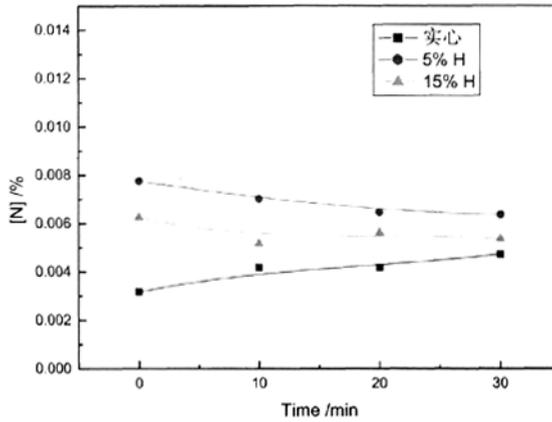


图1 实验装置示意图

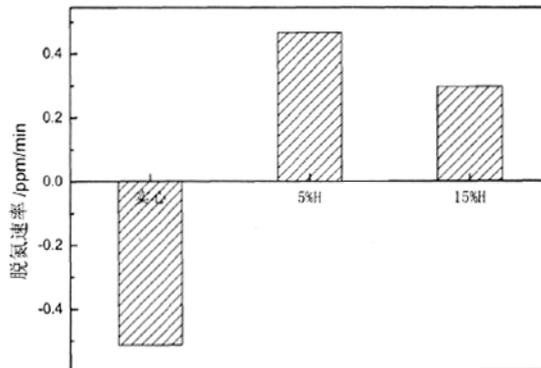
Fig.1 Diagrammatic sketch of experimental device

3 实验结果

图2 为在同样吹气条件下采用实心电极冶炼和喷吹 Ar+H<sub>2</sub> 混合气体过程钢中氮含量的变化情况。



(a) 钢中氮含量



(b) 脱氮速率(注: 负值表示增氮)

图2 喷吹 Ar+H<sub>2</sub> 混合气体过程钢中氮含量的变化情况

Fig. 2 Variations of nitrogen content in the molten steel during argon and hydrogen co-injection

从图2中可以看出,与采用实心电极冶炼相比,喷吹Ar+H<sub>2</sub>混合气体可以实现一定程度的脱氮。采用实心电极冶炼时钢中氮含量呈持续增加趋势,冶炼过程钢中氮含量从 $31.8 \times 10^{-6}$ 增加到 $47.2 \times 10^{-6}$ ,平均增氮速率为每分钟 $0.51 \times 10^{-6}$ ,该值与文献中[1,3]描述的增氮速率比较接近。喷吹含5%、15%H<sub>2</sub>的混合气体过程中钢中氮含量呈下降趋势,钢中氮含量分别从 $77.6 \times 10^{-6}$ 降到 $63.6 \times 10^{-6}$ 和从 $62.5 \times 10^{-6}$ 降到 $53.6 \times 10^{-6}$ ,脱氮率分别达到18.0%和14.2%,脱氮速率分别为每分钟 $0.47 \times 10^{-6}$ 和 $0.3 \times 10^{-6}$ 。文献[4]在对金属珠喷吹Ar+H<sub>2</sub>混合气体时在20min内获得了超过50%的脱氮率,可以看出,由于本实验条件和处理钢水量与之差异较大,本研究的脱氮效果明显低于文献[4]的研究结果,但本研究实现了喷吹Ar+H<sub>2</sub>混合气体在LF精炼过程脱氮。

## 4 分析与讨论

### 4.1 LF精炼过程增氮原因及控制

LF精炼过程中,钢中氮的来源主要由以下几部分组成:

(1) 初炼钢水:通常,转炉或电炉初炼钢水中有一定的氮含量,转炉终点一般氮含量可控制在20~50ppm,电炉钢水则与各厂的实际操作水平有很大关系,氮含量低的可以到20~40ppm,但个别厂家可能高达100ppm以上,这是钢液中氮的重要来源;

(2) 原材料:铁合金、增碳剂、造渣材料等,这是钢中氮的另一主要来源<sup>[1,2]</sup>;

(3) LF精炼增氮:LF精炼过程中,由于电极加热时电弧击穿渣层,导致弧区钢液面裸露,空气中的氮气极易在电弧区发生解离或被电离成氮原子、氮离子、带电氮分子和电子,因此氮可能以如下反应形式进入钢液,导致钢液增氮<sup>[5]</sup>,通电时间越长,增氮约严重;



(4) 与大气接触:精炼过程中,由于底吹氩强度过大,造成钢水液面裸露与大气接触导致钢水增氮。为了降低钢中的氮含量,通常采取以下措施:

(1) 从原辅材料的氮含量控制入手,降低初炼炉钢水中的原始氮含量,采用低氮、铁合金、增碳剂、造渣材料,减少高氮材料的加入量;

(2) LF精炼过程中,采用微正压和埋弧操作<sup>[6,7]</sup>、缩短通电时间,降低LF过程中的增氮量;

(3) 精炼过程中控制吹氩搅拌功率,避免吹氩过程钢液面裸露。

通过上述各种措施的有效实施,可以控制LF精炼过程将增氮量控制在10ppm以下。

### 4.2 喷吹氩氢混合气体脱氮原理分析

在含氢等离子体气氛作用下,钢液中溶解的氮在气液界面上被转化为活性氮原子,此时钢液脱氮的反应为<sup>[4,8-12]</sup>:



式中:H<sub>2</sub>\*和H\*分别为活性氢分子和原子。

氢粒子还会和氮发生下面的化学反应:



式中:H\*为活性氢原子;H<sup>+</sup>为活性氢离子。

另外,在实际体系中,由于H<sub>2</sub>的吹入,在等离子体弧区以外,未完全电离的氢分子还可能发生如下脱氮反应:



在氩等离子体下,发生如下反应:



式中:  $N^*$ ——代表等离子体下的活性氮原子;

正是上面的阴极溅射, 强化了钢液脱氮的动力学条件。

由于上述反应的综合作用, 使得在等离子体条件下气体被电离或离解成带有一定能量的活性粒子氢和熔体界面上的氮经过碰撞生成 $NH_3$ 等。这个作用过程一方面由于生成 $NH_3$ 而使脱氮的热力学条件变好, 另一方面由于高能量的活性氢粒子与钢液面上的氮原子碰撞而使反应的活化能降低, 使反应速度增加、深度增加, 从而实现钢液脱氮。

在LF炉正常操作条件下, 炉内空气无法排除干净, 仍存在部分空气电离造成熔池增氮, 因此, 本实验中炉内存在的氮的总反应过程是式(1)~式(4)的增氮反应和式(5)~式(10)的脱氮反应的叠加过程, 当式(1)~式(4)占主导地位时, 熔池表现为增氮, 当式(5)~式(10)占主导地位时, 熔池表现为脱氮。本实验条件下, 脱氮反应占主导地位, 因此总的过程表现为熔池脱氮, 但式(5)~式(10)中哪个反应为熔池内的主要脱氮反应, 其机理还有待于进一步研究。

## 5 结论

(1) 与LF采用实心电极冶炼相比, LF采用中空电极喷吹 $Ar+H_2$ 混合气体可以实现脱氮, 喷吹含5%、15% $H_2$ 的混合气体过程中钢水脱氮率分别达到18%和14.2%, 脱氮速率分别为每分钟 $0.47 \times 10^{-6}$ 和 $0.3 \times 10^{-6}$ 。

(2) 喷吹 $Ar+H_2$ 混合气体时, 脱氮反应可能由以下部分构成: 在等离子体条件下气体被电离或离解成带有一定能量的活性粒子氢和熔体界面上的氮经过碰撞生成 $NH_3$ ; 未完全电离的氢分子与氮反应生成 $NH_3$ ; 在等离子体下由于阴极溅射的作用, 钢液表面的氮活化脱除。脱氮反应机理还有待于进一步研究。

## 参考文献

- [1] 耿建林, 王华. 浅谈钢中气体含量的控制[J]. 南钢科技与管理, 2006, (1): 31-33
- [2] 吴宗双, 龚志翔, 陈刚, 等. 车轮钢冶炼过程氮含量的变化规律及工艺改进[J]. 连铸, 2007, (4): 8-11
- [3] 郭上型; 王建军; 周俐, 等. BOF-LF-VD-CC工艺生产车轮钢的N含量控制[J]. 钢铁钒钛, 2007, 28(4): 52-56
- [4] Kouji Mimura, Koichi Saito, Minoru Isshiki. Removal of Oxygen and Nitrogen from Iron and Cobalt by Hydrogen-Argon Plasma Arc Melting[J]. J. Japan Inst. Metals, 1996, 63 (9): 1181-1190
- [5] 胡志高, 王文明, 赵辉, 等. 等离子体熔炼含氮合金钢研究[J]. 北京科技大学学报, 1996, 18(2): 183-187
- [6] 刘润藻, 战东平, 姜周华, 等. LF精炼用发泡剂的发泡效果[J]. 材料与冶金学报, 2004, 3(4): 250-254
- [7] 刘润藻, 战东平, 姜周华, 等. 精炼埋弧渣系对60t钢包炉(LF)钢水升温速度的影响[J]. 特殊钢, 2005, 26(1): 57-59
- [8] 孙铭山. 外场作用下强化钢液脱氮、脱氧的研究[D]. 上海: 上海大学, 2003
- [9] 孙铭山. 弧光等离子体下钢液中氮行为的研究进展[J]. 大型铸锻件, 2005, (3): 22-25
- [10] 刘述临, 金佑民. 等离子体技术在冶金中的应用(中译本)[M]. 北京: 工业大学出版社, 1989, 223-308
- [11] 刘述临. 等离子体及其冶金应用[J]. 钢铁研究, 1996, (6): 49-53
- [12] 武田宏一. 等离子熔炼中氮的行为[J]. 鉄と鋼, 1976, 3(2): 452-460