

doi:10.3969/j.issn.1673-9833.2018.05.009

转炉锰矿直接合金化国内外现状及对策

张波¹, 刘浪¹, 李春晓¹, 肖波¹, 薛正良²

(1. 湖南工业大学 冶金与材料工程学院, 湖南 株洲 412007;

2. 武汉科技大学 省部共建耐火材料与冶金国家重点实验室, 湖北 武汉 430081)

摘要: 通过对国内外转炉采用锰矿直接合金化研究现状和实际操作工艺的剖析, 分析了转炉渣量、(FeO)、终点[C]含量及炉渣碱度等主要工艺参数对转炉锰矿直接合金化锰收得率的影响规律, 形成了提高转炉锰矿直接合金化锰收得率的关键技术思想。并针对目前国内转炉冶炼的实际情况提出了相应对策, 即用锰矿自还原压块代替直接加锰矿进行直接合金化。

关键词: 转炉; 锰矿; 直接合金化; 自还原压块

中图分类号: F792

文献标志码: A

文章编号: 1673-9833(2018)05-0050-05

Current Research and Countermeasures of Direct Alloying of Manganese Ore in BOF

ZHANG Bo¹, LIU Lang¹, LI Chunxiao¹, XIAO Bo¹, XUE Zhengliang²

(1. College of Metallurgical and Material Engineering, Hunan University of Technology, Zhuzhou Hunan 412007, China;

2. The State Key Laboratory of Refractories and Metallurgy, Wuhan University of Science and Technology, Wuhan 430081, China)

Abstract: Based on the analysis of the current research on and practical operation technology of direct alloying of manganese ore in BOF at home and abroad, an analysis has been made of the effects of such main process parameters as converter slag volume, (FeO), end-point [C] content and slag basicity on the yield of direct alloyed manganese ore from manganese ore in BOF, thus forming the key technology idea of increasing the yield of manganese from manganese ore in BOF. In view of the current research of BOF smelting in China, some corresponding countermeasures have been put forward, i.e, direct alloying with manganese ore by self-reducing compaction instead of adding manganese ore directly.

Keywords: BOF(basic oxygen furnaces); manganese ore; direct alloying; self-reduction briquette

矿物冶金技术是采用廉价的原矿或氧化物代替金属元素, 利用冶炼过程中的高温条件进行直接合金化, 从而避免铁合金生产过程中的高污染、高能耗等问题。同时, 在采用锰矿直接合金化时, 提高转炉终点[Mn]含量, 可有效降低钢水及炉渣氧化性, 为洁净钢冶炼提供基础条件。目前, 矿物冶金技术受到了国内外钢企和研究机构的广泛关注。日本从20世纪80年代开始探索在转炉中用锰矿进行直接合金化的炼钢方法^[1-4], 到20世纪90年代, 随着铁水“三脱”

技术(脱硅、脱磷、脱硫)和转炉少渣炼钢技术的逐渐成熟, 日本钢铁企业和研究机构对锰矿直接合金化技术开展了系统而深入的研究, 并将其成功应用于工业生产中。

我国许多钢铁企业对转炉用锰矿直接合金化技术进行了尝试^[5-11], 但由于铁水“三脱”条件不完善、转炉渣量过大等客观条件的限制, 锰收得率低且不稳定, 经济效益不明显。本文在目前国内外锰矿直接合金化研究的基础上, 对影响锰收得率的主要因素进行

收稿日期: 2017-11-01

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51504090), 湖南省教育厅基金资助项目(15C0409)

作者简介: 张波(1985-), 男, 湖北荆州人, 湖南工业大学讲师, 博士, 主要研究方向为冶金资源综合利用,

E-mail: tale-2002@163.com

分析,并针对目前国内现状提出相应的对策与建议。

1 转炉锰矿直接合金化原理

在自然界中,锰矿主要可分为碳酸锰矿(MnCO₃矿)和氧化锰矿(MnO矿、Mn₂O₃矿及Mn³⁺、Mn⁴⁺混合矿),以及少量的MnCO₃和Mn₂O₃混合矿^[10,12-13]。在高温条件下,MnCO₃逐渐分解为MnO。锰的氧化物主要存在形式有MnO₂、Mn₂O₃、Mn₃O₄和MnO 4种,这些氧化物的热力学数据如表1所示。在高温条件下,锰的氧化物由高价态(MnO₂)逐级向低价态(MnO)进行转变^[10]。

表1 Mn 氧化物标准生成吉布斯自由能

Table 1 Standard gibbs energy of formation of manganese oxide

| 锰的氧化物 | $\Delta_f G^\theta / (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1})$ |
|--------------------------------|--|
| MnO | -385 360+74.75T |
| Mn ₃ O ₄ | -1 381 640+334.67T |
| Mn ₂ O ₃ | -956 400+251.71T |
| MnO ₂ | -519 700+180.83T |

MnO 在高温条件下比较稳定,不易分解,也难以被CO还原^[12]。在转炉内不加入其它还原剂时,MnO只能被铁水中的[C]还原,其反应如下:



$$K_1 = \frac{a_{[\text{Mn}]} \cdot P_{\text{CO}}^\theta}{a_{(\text{MnO})} \cdot a_{[\text{C}]}} \quad (2)$$

式(2)中:K₁为式(1)的反应平衡常数;

- a_[Mn] 为钢液中 Mn 的活度;
- a_(MnO) 为炉渣中 MnO 的活度;
- P_{CO}^θ 为环境中 CO 的平衡气压;
- a_[C] 为钢水中 C 的活度。

$$\Delta G_1^\theta = 287\,440 - 170.80T \quad (\text{J/mol}) \quad (3)$$

若转炉炼钢过程中加入碳作为还原剂,则可以发生以下反应:



$$K_2 = \frac{a_{[\text{Mn}]} \cdot P_{\text{CO}}^\theta}{a_{(\text{MnO})} \cdot a_{\text{C}}} \quad (5)$$

式(5)中:K₂为式(4)的反应平衡常数;

a_C 为还原剂 C 的活度。

$$\Delta G_2^\theta = 294\,244 - 211.29T \quad (\text{J/mol}) \quad (6)$$

在标态下,式(1)开始反应的温度约为1420℃,式(4)开始反应的温度为1120℃。文献[13]对直接合金化时锰矿分别被固态碳和铁水中[C]还原的开始温度进行了研究,锰矿中Mn的质量分数为30%,假设其活度为1,则其还原开始温度如图1所示。

当以铁水中[C]为还原剂时,w[C]对开始还原温度的影响较大,在转炉冶炼过程中随着w[C]逐渐

降低,锰矿被还原的开始温度逐渐升高,其还原难度也逐渐增加。而以额外加入的固体碳为还原剂时,锰矿的开始还原温度较低,且受铁水中w[C]的影响较小。因此,若在转炉采用锰矿直接合金化过程中额外添加还原剂,对锰矿还原非常有利。

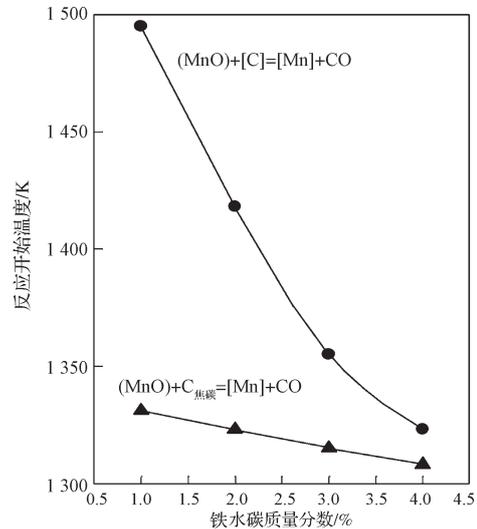


图1 转炉渣中(MnO)被固体碳和铁水中[C]还原时的反应开始温度

Fig. 1 Starting reaction temperature of (MnO) when reduced by [C] in solid carbon and molten iron

2 锰矿直接合金化效果影响因素分析

2.1 转炉渣量对(MnO)还原的影响

从式(2)和式(5)中可以看出,(MnO)的含量或活度a_(MnO)对其还原影响很大。在转炉采用锰矿直接合金化过程中,加入的锰矿先与转炉渣接触,并快速熔于转炉渣。转炉渣量越大,锰矿被稀释程度越高,转炉渣中w(MnO)越低,则反应平衡时钢中w[Mn]越低,即锰的收得率越低。

熊玮等^[14]研究了转炉渣量对转炉锰矿直接合金化过程中锰收得率的影响,当转炉终点w[C]=0.1%,转炉渣量分别为40,80,120kg/t时,锰矿加入量和转炉终点锰含量的关系如图2所示。

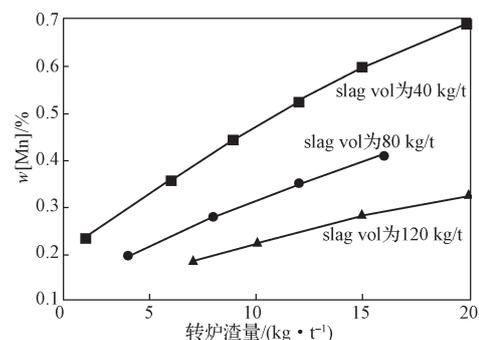


图2 终点w[Mn]与转炉渣量的关系

Fig. 2 The effect of end-point w[Mn] on the yield of Mn

从图2中可以看出,同样锰矿加入量时,转炉渣量越大,锰收得率越低。

当锰矿加入量为15 kg/t时,转炉渣量与终点 $w[\text{Mn}]$ 的关系如图3所示,可见转炉渣量越大,转炉终点 $w[\text{Mn}]$ 越低。因此,在采用转炉锰矿直接合金化时,少渣冶炼是提高锰收得率的前提。利用低硅铁水冶炼可减少转炉渣量,有效提高锰的收得率。

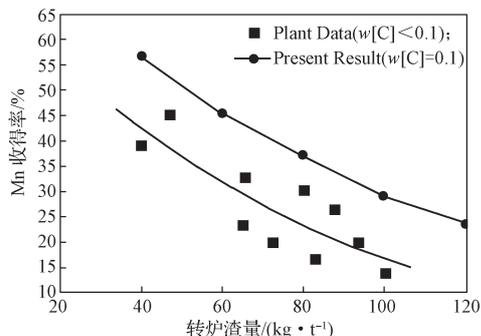


图3 渣量对锰收得率的影响

Fig. 3 The effect of slag volume on the yield of Mn

2.2 转炉渣碱度对(MnO)还原的影响

炉渣碱度主要影响(MnO)的活度,在转炉炉渣中(MnO)与(SiO₂)和(CaO)可发生如下反应:



$$K_3 = \frac{a_{(2\text{MnO}\cdot\text{SiO}_2)}}{a_{(\text{MnO})}^2 \cdot a_{(\text{SiO}_2)}}. \quad (8)$$

式(8)中: K_3 为式(7)的反应平衡常数;

$a_{(2\text{MnO}\cdot\text{SiO}_2)}$ 为炉渣中 $2\text{MnO}\cdot\text{SiO}_2$ 的活度;

$a_{(\text{SiO}_2)}$ 为炉渣中 SiO_2 的活度。



$$K_4 = \frac{a_{(\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2)}}{a_{(\text{CaO})} \cdot a_{(\text{SiO}_2)}}. \quad (10)$$

式(10)中: K_4 为式(9)的反应平衡常数;

$a_{(\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2)}$ 为炉渣中 $\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ 的活度;

$a_{(\text{CaO})}$ 为炉渣中 CaO 的活度。

由式(8)(10)可得:

$$\frac{a_{(\text{CaO})}}{a_{(\text{MnO})}^2} = \frac{a_{(\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2)}}{a_{(2\text{MnO}\cdot\text{SiO}_2)} \cdot K_4} \cdot K_3. \quad (11)$$

根据式(7)~(11)可以得出,当提高炉渣碱度时,(CaO)活度增加,从而降低了(SiO₂)的活度,减少了 $2\text{MnO}\cdot\text{SiO}_2$ 的生成,提高了渣中(MnO)的活度,有利于促进锰的还原。但是当碱度过大时,会增加转炉渣量及熔点,不利于炉内化渣,恶化锰矿还原的动力学条件。

转炉现场冶炼时,转炉中炉渣碱度一般控制在2.5~4.0之间。高运明等^[15]研究了不同碱度对转炉终点[Mn]含量及锰收得率的影响,如图4所示。从图

中可以看出,在转炉冶炼渣的碱度控制范围内,提高碱度有利于提高锰收得率。

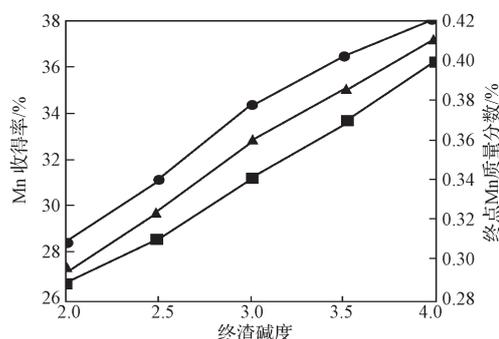
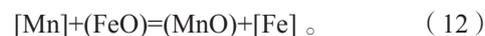


图4 碱度对Mn收得率的影响

Fig. 4 The effect of basicity on the yield of Mn

2.3 转炉渣中(FeO)含量对锰矿直接合金化的影响

随着转炉吹氧冶炼的进行,炉渣中(FeO)含量逐渐增加,并与钢中[Mn]发生如下反应:



当炉渣中(FeO)含量较高时,采用锰矿直接合金化生产的[Mn]将会被重新氧化进入渣中,从而降低锰的收得率。文献[13]将式(1)与式(12)联合,计算了渣中(FeO)含量对锰矿开始还原温度的影响,从而反映锰的还原难易程度。计算条件如下: $w[\text{C}]=0.1\%$ 、 $w[\text{Mn}]=0.1\%$ 、炉渣中 $w(\text{MnO})=30\%$,并假定 $\gamma_{\text{MnO}}=1.5$ 、 $\gamma_{\text{FeO}}=4$,计算结果如表2所示。

表2 渣中(FeO)含量对锰矿开始还原温度的影响

Table 2 The effect of (FeO) on the starting reaction temperature of manganese ore

| $w(\text{FeO})/\%$ | 20 | 15 | 10 | 8 |
|------------------------------|-------|-------|-------|-------|
| 锰矿开始还原温度/ $^{\circ}\text{C}$ | 1 597 | 1 550 | 1 488 | 1 456 |

从表2可知,渣中 $w(\text{FeO})$ 对锰矿开始还原温度的影响较大。 $w(\text{FeO})$ 高,锰矿开始还原温度也高,锰矿被还原的难度越大。对于转炉炼钢工艺而言,在脱碳反应前中期,渣中 $w(\text{FeO})$ 低,有利于锰矿的还原,但在脱碳反应后期,由于钢中 $w[\text{C}]$ 较低,吹氧冶炼使得转炉渣中 $w(\text{FeO})$ 快速增加,从而导致钢中[Mn]重新被还原,影响锰的收得率。

2.4 转炉终点碳含量对锰收得率的影响

根据式(1)可知,在不添加额外还原剂时,在转炉冶炼后期,随着脱碳反应的进行,钢中 $w[\text{C}]$ 不断降低,钢水及转炉渣氧化性增加,炉内锰矿的还原难度不断加大。熊玮等^[14]对不同转炉终点 $w[\text{C}]$ 对锰的收得率的影响进行了研究,结果如图5所示。当锰矿加入量为17.5 kg/t,转炉渣量为40 kg/t,转炉终点 $w[\text{C}]$ 分别为0.15%、0.10%、0.05%时,转炉终点锰的收得率分别为67.9%、60.8%、49.1%。

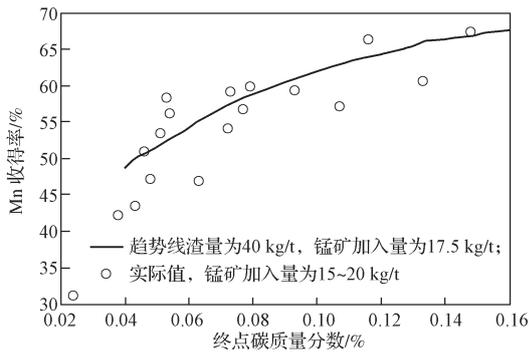


图5 锰收得率与终点[C]含量的关系

Fig. 5 The effect of end-point [C] on the yield of Mn

李文超等^[7]研究发现,当 $w[\text{C}] \geq 1.0\%$ 时,锰矿的还原基本不受钢水 $w[\text{C}]$ 影响;当 $1.0\% > w[\text{C}] > 0.20\%$ 时,锰的收得率保持在较高水平;而当 $w[\text{C}] \leq 0.20\%$ 时,钢水中 $w[\text{C}]$ 限制了锰矿的还原,锰的收得率较低。莱芜钢厂^[11]在进行锰矿直接合金化实验时发现,在无额外还原剂添加时,锰矿直接合金化工艺仅对转炉终点 $w[\text{C}] \geq 0.1\%$ 的炉次有效,而对于 $w[\text{C}] < 0.1\%$ 的炉次,锰矿无法得到充分还原,锰的收得率低且不稳定。

3 国内外转炉锰矿直接合金化现状

从20世纪80年代开始,日本率先开展了转炉锰矿直接合金化技术相关研究,并取得显著成效。日本新日铁钢厂开发了以铁水“三脱”、转炉少渣冶炼和锰矿直接合金化技术为基础的ORP (optimizing the refining process) 冶炼工艺^[1-3],该工艺的主要特点如下:1)在铁水沟中喷吹脱硅剂进行脱硅,鱼雷罐车内喷吹石灰脱硫、脱磷,通过铁水预处理,减少转炉冶炼任务;2)转炉采用少渣冶炼,吨钢渣量控制在21 kg左右;3)在转炉冶炼过程中采用锰矿进行直接合金化,锰矿加入时配入一定量的焦粉,提高锰的收得率,同时补充因直接合金化带来的温度损失。通过ORP技术冶炼时,锰的收得率大于75%,并且转炉出钢时炉渣和钢水氧化性大大降低,为实现洁净钢冶炼奠定了基础。目前,日本钢企在冶炼 $w[\text{Mn}]$ 在1.5%以下的低合金钢时,大部分应用了锰矿直接合金化技术^[3-4],并取得了良好的经济效益。

我国许多钢厂对转炉锰矿直接合金化技术进行了尝试,如宝钢炼钢厂^[8]在采用铁水“三脱”的基础上进行转炉少渣冶炼,渣量控制在吨钢30 kg左右,在冶炼过程中锰矿加入量大于吨钢8 kg,在控制转炉终点 $w[\text{C}]$ 大于0.1%时,锰的收得率大于50%,具有一定的经济效益。

莱钢炼钢厂^[11]在1#转炉进行了锰矿直接合金化

实验。在初期实验时,炉渣渣量大,锰矿按2 kg/t加入时(锰矿中锰的品位为27%),锰的回收率仅为23%,无明显效果。后期根据日本及宝钢经验,对铁水进行脱硅处理,控制 $w[\text{Si}]$ 在0.3%以内,并在铁水罐中进行脱硫、脱磷处理。在加入锰矿进行合金化的同时额外配入焦炭作还原剂,通过一系列优化改造后,锰的收得率可达75%。

唐钢第二炼钢厂^[9]选择在转炉硅锰反应期加入锰矿,在进行直接合金化的同时利用锰矿防止炉渣返干。课题组分别尝试了加入量为6, 8, 10 kg/t,并采用一次加入和分批加入的方式,对比不同情况下对化渣效果及转炉终点 $w[\text{Mn}]$ 的影响。实验结果表明,转炉终点 $w[\text{Mn}]$ 主要随 $w[\text{C}]$ 而变化,转炉终点 $w[\text{C}]$ 越高, $w[\text{Mn}]$ 也越高。

4 实施锰矿直接合金化的对策和措施

综上所述,要提高转炉锰矿直接合金化的锰收得率,关键在于做到以下几点:

1) 少渣冶炼。转炉少渣冶炼是提高锰矿直接合金化时锰的收得率最有效的途径。通过铁水预处理,减少转炉任务,从而降低转炉冶炼过程中所需渣量,可有效提高直接合金化时锰的收得率;

2) 额外加入还原剂。该举措可降低锰矿还原难度,同时对转炉温度进行补偿,提高转炉终点 $w[\text{C}]$,可显著提高锰的收得率;

3) 锰矿选择和加入时机^[16]。为提高锰的收得率,需选用品位较高的锰矿,加锰矿的时机为高出转炉终的 $w[\text{C}]$ 在1.0%以上。此时加入锰矿不仅能帮助化渣,减少返干、喷溅,而且能显著提高锰的回收率。

然而,我国大多数转炉炼钢厂目前还难以做到铁水“三脱”和少渣炼钢,针对这一情况,在不对现有工艺进行较大改变的条件下,薛正良等^[12,17]提出了用冷压内配碳锰矿团块代替直接加锰矿工艺进行转炉直接合金化,这一方法具有以下优点:

1) 操作简单,将还原剂直接配锰矿团块中,在转炉实际操作时无需再额外加入还原剂;

2) 由于锰矿的还原反应发生在内配碳锰矿团块内部,转炉渣量大小对锰的还原不产生明显影响,因此对转炉渣量要求不高;

3) 锰矿和还原剂在团块内均匀混合在一起,还原剂的扩散阻力较小,在高温情况下还原速度非常快。在前期实验中发现,当温度达到1500℃时,团块内部还原反应可在3~5 min内完成。因此,可在转炉吹炼后期或结束后加入,并对转炉终点拉碳无明显要求。

参考文献:

- [1] OSAMU Yamase, MASAHUMI Ikeda, JUNICHI Fukumi, et al. Industrialization of a New Steelmaking Process Utilizing Hot Metal Pretreatment and Smelting Reduction[J]. Tetsu-to-Hagan, 1988, 74(2): 64-71.
- [2] TOSHIYUKI Kaneko, TAKAFUMI Matsuzaki. Dissolution and Reduction Behavior of Manganese Ore in Less Slag Blowing at BOF[J]. Tetsu-to-Hagan, 1993, 79(4): 472-478.
- [3] TOSHIO Takaoka, IKUHIRO Sumi, YOSHITERU Kikuchi, et al. Manganese Reaction Rate in Combined Blowing Converter with Less Slag[J]. ISIJ International, 1993, 33(1): 98-103.
- [4] HIDEAKI Suito, RYO Inoue. Thermodynamic Assessment of Manganese Distribution in Hot Metal and Steel[J]. ISIJ International, 1995, 35(3): 266-271.
- [5] 迪林, 王平, 傅杰. 直接合金化炼钢工艺的研究及应用现状[J]. 特殊钢, 2000, 21(3): 26-30.
DI Lin, WANG Ping, FU Jie. Research and Application Status of Direct Alloying in Steelmaking[J]. Special Steel, 2000, 21(3): 26-30.
- [6] 苏晓峰. 锰矿直接合金化的应用研究[J]. 河南冶金, 2004, 12(6): 41-43.
SU Xiaofeng. Research of Direct Alloying with Manganese Pellets[J]. Henan Metallurgy, 2004, 12(6): 41-43.
- [7] 李文超, 王俭, 公茂秀, 等. 用氧化物矿直接还原、调整钢中合金成分的物理化学分析[J]. 钢铁, 1993(11): 18-23.
LI Wenchao, WANG Jian, GONG Maoxiu, et al. Physicochemistry of Direct Reduction of Oxide Ore for Readjustment of Alloy Steel Composition[J]. Iron & Steel, 1993(11): 18-23.
- [8] 蒋晓放, 陈兆平. 宝钢转炉少渣炼钢的实践[J]. 宝钢技术, 2003(1): 5-8.
JIANG Xiaofang, CHEN Zhaoping. Practice of Less Slag Steelmaking in Converter at Baosteel[J]. Baosteel Technology, 2003(1): 5-8.
- [9] 李荣生, 冯润明, 魏国增, 等. 贫锰矿在转炉炼钢工艺中的应用[J]. 炼钢, 2004, 20(1): 13-15.
LI Rongsheng, FENG Runming, WEI Guozeng, et al. Application of Poor Manganese Ore in Converter Steel-Making Process[J]. Steelmaking, 2004, 20(1): 13-15.
- [10] 赵中福, 李小明, 沈继胜. 转炉炼钢加锰矿提高终点锰含量的试验研究[J]. 炼钢, 2010, 26(1): 40-43.
ZHAO Zhongfu, LI Xiaoming, SHEN Jisheng. Experimental Study on Increase of End-Point Manganese by Addition of Manganese Ore in Converter[J]. Steelmaking, 2010, 26(1): 40-43.
- [11] 孟召来, 杨西银. 顶吹转炉内锰矿合金化的探讨[J]. 莱钢科技, 2002, 4(8): 33-35.
MENG Zhaolai, YANG Xiyin. Study on the Alloying of Manganese Ore in Top Blown Converter[J]. Science and Technology of Laiwu Steel, 2002, 4(8): 33-35.
- [12] ZHANG Bo, XUE Zhengliang, ZHU Tingting, et al. Self-Reduction of Manganese-Rich Slag Briquette Containing Carbon[J]. Journal of Iron and Steel Research, International, 2015, 22(5): 34-39.
- [13] 杨传信, 李鹏超, 卢昭军, 等. 转炉终点钢水残锰质量分数及其影响因素分析[J]. 中国冶金, 2012, 22(11): 42-46.
YANG Chuanxin, LI Pengchao, LU Zhaojun, et al. Residual Manganese Content in Molten Steel of End-Point of BOF and Its Influencing Factors[J]. China Metallurgy, 2012, 22(11): 42-46.
- [14] 熊玮, 李光强, 陈兆平, 等. 顶底复吹转炉内锰矿直接合金化的动力学模型[J]. 过程工程学报, 2009, 9(增刊1): 369-373.
XIONG Wei, LI Guangqiang, CHEN Zhaoping, et al. Kinetic Modeling of Direct Alloying with Manganese Ore in Top and Bottom Combined Blown Converter[J]. The Chinese Journal of Process Engineering, 2009, 9(S1): 369-373.
- [15] 高运明, 赵家七, 幸涛. 复吹转炉锰矿直接合金化热力学模型研究[J]. 武汉科技大学学报(自然科学版), 2011, 34(1): 1-5.
GAO Yunming, ZHAO Jiaqi, XING Tao. Thermodynamic Model of Manganese Ore Direct Alloying in a Combined Blowing Converter[J]. Journal of Wuhan University of Science and Technology(Nature Science Edition), 2011, 34(1): 1-5.
- [16] 吕春风, 尚德礼, 孙群, 等. 转炉出钢过程加锰矿直接合金化技术研究[J]. 炼钢, 2015, 31(1): 40-44.
Lü Chunfeng, SHANG Deli, SUN Qun, et al. Research of Direct Alloying with Manganese Ore in Converter Tapping Process[J]. Steelmaking, 2015, 31(1): 40-44.
- [17] 薛正良, 余岳, 赵栋楠, 等. 一种复吹转炉用氧化锰复合团块直接合金化炼钢工艺: 中国, ZL201010245102.1[P]. [2012-04-04].
XUE Zhengliang, YU Yue, ZHAO Dongnan, et al. Steelmaking Process with Manganese Oxide Composite Mass of Direct Alloying by the Combined Blowing Converter: CN, ZL201010245102.1[P]. [2012-04-04].

(责任编辑: 申剑)