

直接合金化过程中锰氧化物与钢液的作用

黄务涤 殷雁 赵连刚 赵玉华

(冶金原理教研室)

摘要 本文研究了锰矿直接合金化过程中锰氧化物与钢液间的作用。碱度和钢中含硅量是影响还原反应的主要热力学因素,无论是FeSi还是SiC作还原剂,锰的还原速度均处于 10^{-6} mol Mn/s·cm²数量级。但SiC的溶入速度对还原过程有影响,反应5~15min基本趋于稳定。SiC作还原剂时,还原反应的表现反应级数开始为1,而后有所升高。

关键词 合金化, 锰氧化物, 直接还原

Interaction between Manganese Oxide and Liquid Steel

Huang Wudi Yin Yan Zhao Liangang Zhao Yuhua

ABSTRACT: The interaction between Mn-bearing slag and steel during direct alloying with manganese ore is studied in present paper. Basicity and [Si] and/or [C] content are the main factors influencing the reaction. When using FeSi and SiC as reducing agents, the reduction rate of MnO is in 10^{-6} Mn/s·cm² order. But the dissolving process of SiC has some effects on the reduction. After about 10 to 15 minutes, [Mn] tends to be stable. The rate order of SiC-MnO reaction is first order, then increases somewhat.

KEY WORDS: alloying, manganese oxide, direct reduction

利用氧化物直接合金化方法冶炼低合金钢的工艺日益受到冶金界的重视。在将含锰料(如锰矿,富锰渣,及铁合金生产后的废锰渣等)投入电炉、转炉或钢包内进行直接合金化时,炉渣中的锰氧化物含量较之常规冶炼工艺显著提高,其反应的物理化学特性也因此有所不同。因而,可以认为直接合金化时,渣中锰氧化物与钢液间的相互作用过程,是介于冶炼

普通钢和冶炼铁合金之间的一种动力学过程。

Kimura 等人在 240t 顶底复吹转炉所作的试验表明^[1], 在合理的吹炼制度下, 可使加入的含锰料中锰的回收率达到70%以上即1.0%左右的钢中含锰量。用铁合金厂生产SiMn合金时排出的废渣用作转炉的造渣剂时, 可以: (1) 加快成渣速度; (2) 提高脱硫率; (3) 增加终点钢的残锰量^[2、3]。这种工艺对经过预脱硅的铁水(如经过提钒、提铌的半钢)效果更加显著。在钢包内使用含锰原料方面, Rabinovich 等人^[4]试验过在钢包内加入由锰矿与硅铁粉, 铝粉及萤石, 灼烧的白云石混合而成的发热球团, 对氧气转炉钢进行直接合金化, 成品钢的化学成分和机械性能均匀性有所提高, 非金属夹杂物的影响减小。而且由于锰矿的加入, 锰合金消耗量每吨钢下降7kg, 锰的总利用率也相应提高了10%。

笔者在进行锰矿还原的热力学平衡试验时发现三元碱度(CaO + MgO) / SiO₂及钢中[Si]含量对Mn的分配比有较大的影响^[5]。因此, 在进行动力学试验时确定了终渣碱度、还原剂种类等为控制因素, 重点观察这些因素对还原速度及还原率的影响。

1 试验方法

含锰料选用的是加蓬锰矿, 其主要化学成分为(wt%): CaO 0.15, Al₂O₃ 1.87, ΣFe 0.92, Mn 69.68, SiO₂ 4.14, MgO 0.76; 还原剂分别选用了75% FeSi及2种型号的工业用碳化硅原料, 其成份见表1(平均成份)。

表 1 工业碳化硅成份

Table 1 Compositions of industrial SiC

型 号	SiC	游离C	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃
TTG85	85	0.5	9.2	1.5	0.5
TTG45	45	5.0	28.0	5.0	5.0

金属料使用工业纯铁, 其成份(%)为C 0.04, Si < 0.03, Mn < 0.023, 每次用量为1000g, 锰矿的加入量按全部MnO还原后钢液含锰达1.0%确定。FeSi还原剂量按还原氧化锰所需量加钢中最终含硅量为0.3%配制。而SiC的配加只考虑了硅的还原作用。其中45*SiC的3炉试验分别按理论需量的50%、100%及150%加入, 以考虑增碳程度。试验在1600°C钼丝炉内进行, 氩气气氛保护, 控温精度为±5°C。纯铁置于φ55, H120mm的Al₂O₃坩埚内, 熔化并恒温一段时间后, 先加入还原剂, 待其熔化均匀后再将混合料投入坩埚, 并以此作为计时

表 2 试 验 配 方

Table 2 Experiment recipe

试验号	G ₁	G ₂	G ₃	G ₄	G ₅	G ₆	G ₇	G ₈	G ₉	G ₁₀ *	G ₁₁ *
还原剂(g)	7.4	7.4	7.4	9.2	9.2	9.2	4.0	8.0	12.0	9.2	7.4
	(75% FeSi)			(85* SiC)			(45* SiC)			(85* SiC)	(75% FeSi)
CaO	2.4	5.4	15.0	2.8	6.3	17.2	26.7	26.7	26.7	17.2	15.0

* 还原剂与锰矿混合后加入坩埚, 其余炉次的还原剂先溶入钢液。

** 加蓬锰矿加入量均为18.1g, Al₂O₃加入量为4.0g。

起点,每隔一定时间取钢样,40min时取终点样,并停止试验。G7、G8、G9中途未取样,G10、G11采用了将还原剂和锰矿混匀后一起投入熔池的投料方式。钢样用常规化学方法分析

锰、硅、碳及硫等,渣样用荧光分析。图1、图2分别表示钢中 $[\%Mn]$ 、 $[\%Si]$ 及 $[\%C]$ 随时间变化的情况。

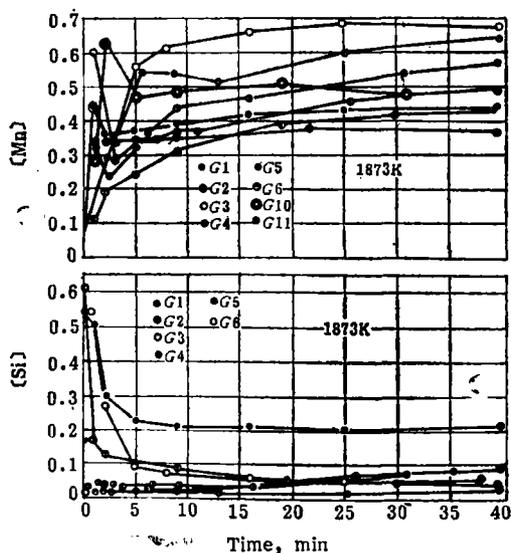


图1 钢中 $[\%Si]$ 、 $[\%Mn]$ 随时间的变化关系
Fig.1 The changes of $[\%Si]$ and $[\%Mn]$ contents in steel with time

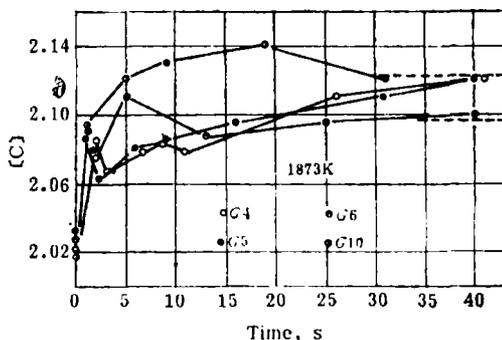


图2 钢中 $[\%C]$ 随时间的变化关系
Fig.2 $[\%C]$ content changes with time

2 试验结果分析

2.1 碱度对还原的影响

锰矿中锰氧化物有相当一部分为高价氧化物,为此按 MnO 当量计算而配加的 Si 和预计要留在钢液中作合金元素的 Si 均遭氧化,使得实际碱度比预计的要低,为 $0.4 \sim 1.5$ 范围。图3表示了终点钢中锰的浓度和碱度之间的关系。其中的计算碱度由物料平衡计算得出,除 $45\%SiC$ 组外(G7、G8、G9),与炉渣分析结果基本符合。从图3可以看出,适当提高碱度,

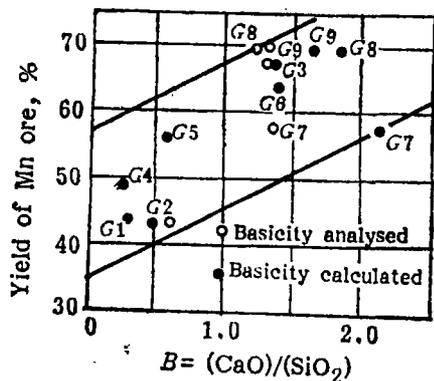


图3 碱度对还原的影响

Fig.8 The influence of basicity on MnO reduction

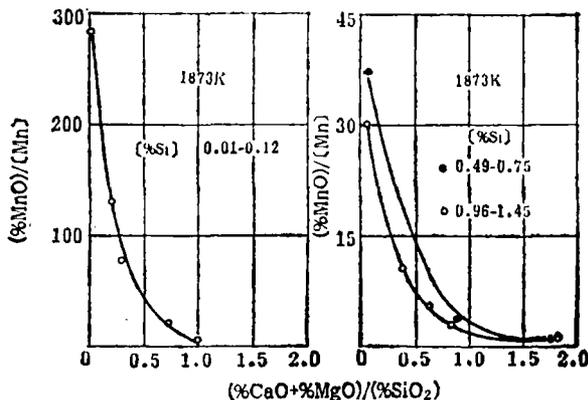


图4 锰的分配比与 $[\%Si]$ 及炉渣碱度的关系
Fig.4 The relation between Mn partition ratio and $[\%Si]$ content and slag basicity

可以明显提高锰的回收率。把碱度控制在1~2的范围内,并保证钢液中一定的合金元素浓度(如[C]、[Si]等),就可以收到很好的效果。事实上,平衡试验^[6]也表现出相同的趋势(图4)。使用SiC作还原剂,由于钢液中含有0.10~0.12%的[C],还原效果有变好的趋势。特别是45*SiC,其含碳量相对于85*SiC要高,其回收率也就相应要高一些。

2.2 渣中锰氧化物的还原速度

2.2.1 FeSi还原剂与(MnO)的作用。从图1可测得,锰的反应速度处于 $1.5 \times 10^{-5} \sim 6.1 \times 10^{-5} \text{ mol Mn/cm}^2 \cdot \text{s}$ 范围,[Si]的下降速度为 $3.5 \times 10^{-5} \sim 1.2 \times 10^{-4} \text{ mol Si/cm}^2 \cdot \text{s}$ 范围,即锰的增加和硅的降低几乎是等摩尔当量进行的,说明锰矿中的高价氧化物消耗了相当数量的硅。事实上,X射线衍射相分析结果表明,锰确实主要以 Mn_2O_3 , $\delta\text{-MnO}_2$ 及 MnO_2 等形式存在^[5]。因此,在实际应用锰矿直接合金化工艺时,应注意到这一点。

锰在钢液中的扩散限制性环节也在试验中体现出来。从图1的浓度曲线中可以发现,几乎所有炉次的锰含量在第一次取样点处有一个峰值。表明在反应初期锰在钢液中的分布是不均衡的,这和Daines等人的研究结果相吻合^[6]。他们认为,金属中[Si]、[Mn]的扩散活化能远小于渣中(SiO_2)、(MnO)的扩散活化能,所以反应的限制性环节为[Mn]的扩散。

2.2.2 SiC的反应特性。由于有较高含量的 SiO_2 , Al_2O_3 等高熔点相的存在,使SiC很难溶入钢液,试验中,投料若干分钟后,仍可见其漂浮于表面。所以,85*SiC作还原剂的G4、G5、G6试验,钢中硅含量几乎没有变化,反应主要集中在渣钢界面上。MnO的还原速度和FeSi作还原剂时处于相同的范围,即 $10^{-5} \text{ mol Mn/cm}^2 \cdot \text{s}$ 数量级。利用文献[7]提供的方法计算了反应的表现反应级数,对Mn-Si反应而言,其反应速度式为:

$$-\frac{dC_{(\text{MnO})}}{dt} = k' \cdot C_{(\text{MnO})}^a \cdot C_{[\text{Si}]}^b$$

由于 $C_{[\text{Si}]}$ 为常数,且 $-\frac{dC_{(\text{MnO})}}{dt}$ 与 $\frac{dC_{(\text{MnO})}}{dt}$ 之间只相差一个常数因子,因此上式变成:

$$\frac{dC_{[\text{Mn}]}}{dt} = k'' \cdot C_{(\text{MnO})}^a$$

由于 k'' 为未知,所以采用作图法求解,见图5。图中纵坐标和横坐标分别由曲线拟合后得到的[Mn]与时间的关系式以及由钢中锰浓度变化反算得到的渣浓度变化(考虑了坩埚的溶入速度)与时间的关系式得到。由图5可测得其表现反应级数在反应初期为一级,尔后稍有增大。

使用SiC时,钢液的增碳程度基本稳定,85*SiC的增碳值在本试验中稳定于0.10~0.12%,碳回收率约为30%,见图8。而45*SiC增碳更多一些,约为85*SiC的2倍(0.23%)。另外,G7、G8、G9所考察的还原剂配加量对还原率的影响发现,随还原剂用量的增加,[Mn]、[Si]、[C]相应增加,但还原剂用量超过100%时,钢中[Mn]稳定在0.7%(图6)。

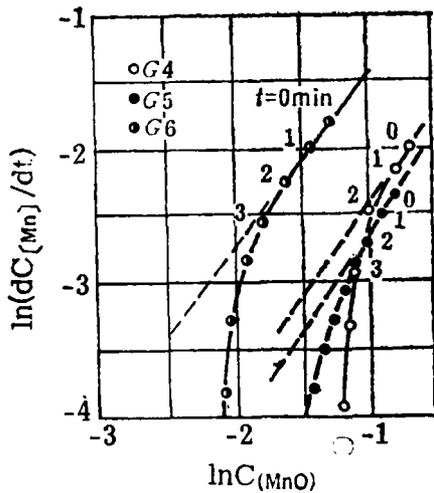


图5 反应级数图解示意
Fig. 5 Reaction rate order calculation

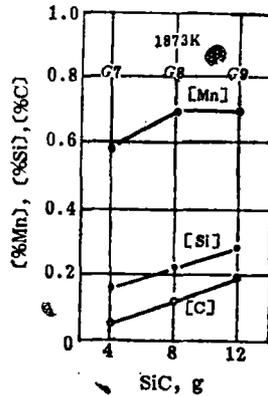


图6 45%SiC加入量对钢成份的影响
Fig. 6 The influence of 45% SiC addition on steel constituent

3 结 论

用FeSi和SiC作还原剂进行锰矿直接合金化是成功的,影响这一过程的热力学因素主要是炉渣碱度和钢中含硅量。钢液与炉渣之间的相互作用速度在 10^{-5} mol [Mn]/ $\text{cm}^2 \cdot \text{s}$ 范围,5~15min左右反应基本趋于稳定,但SiC作还原剂时,达到稳定所需的时间较长。

致谢 湘潭钢铁厂袁健、邱湘潭同志参加了本实验工作,谨表谢意。

参 考 文 献

- 1 Kimura et al. 1983 AIME 66th Steelmaking Conf. Atlanra, 1983-04; 293~298
- 2 李和辅,王大富. 钢铁钒钛. 1986; (1); 29~33
- 3 Demidov K N et al. Steel USSR 1985; (1); 12~15
- 4 Rabinovich, A G et al. Steel USSR. 1983; (1); 14~16
- 5 赵连刚. 北京钢铁学院硕士学位论文. 1987
- 6 Daines W L, Rehlke R D. Trans. Metall. Soc. AIME, 1968; 242(4); 565
- 7 黄务淙, 殷 雁. 第六届冶金物理化学年会文集(上集). 重庆, 1986-12; 203~207