

## 90 t 转炉留渣双渣工艺钢中残余锰含量的控制

熊勇 王炜 欧阳泽林 朱航宇 章东海 曹琨

(武汉科技大学钢铁冶金及资源利用省部共建教育部重点实验室, 武汉 430081)

**摘要** 低锰钢一般要求控制转炉终点 $[Mn] \leq 0.05\%$ , 针对传统双渣工艺熔剂消耗成本高, 留渣双渣工艺去锰不稳定的问题, 基于热力学、动力学分析和现场数据分析, 研究了碱度炉渣 ( $R 1.68 \sim 2.00$ )、温度 ( $1340 \sim 1460\text{ }^\circ\text{C}$ ) 及渣中 FeO 含量 ( $FeO$ ) ( $15.5\% \sim 18.7\%$ ) 对留渣双渣工艺中炉渣去锰能力的影响。通过溅渣留渣期间加入部分石灰石, 吹炼开始加入少量生白云石替代部分轻烧白云石和加入少量萤石以及吹炼初期采用较高枪位, 加强熔池上层炉渣搅拌加速初期锰的氧化等措施, 使终点 $[Mn]$ 由 $\leq 0.06\%$ 降至 $\leq 0.045\%$ , 与传统双渣法比较, 减少石灰用量  $6.5\text{ kg/t}$ , 减少萤石  $1.48\text{ kg/t}$ , 铁皮单耗降低  $6.42\text{ kg/t}$ , 明显降低冶炼熔剂成本。

**关键词** 90 t 转炉 留渣 双渣 终点锰含量 熔剂消耗

## Control of Residual Manganese Content in Steel with Slag Remaining and Double Slag Process for a 90 t Converter Blowing

Xiong Yong, Wang Wei, Ouyang Zelin, Zhu Hangyu, Zhang Donghai and Cao Kun

(Key Laboratory for Ferrous Metallurgy and Resources Utilization of Ministry of Education, Wuhan University of Science and Technology, Wuhan 430081)

**Abstract** Generally the converter end  $[Mn]$  of low manganese steel is required to control  $\leq 0.05\%$ , according to the issues of high flux consumption and inconstancy of removing manganese from liquid by traditional double slag process, based on thermodynamics and kinetics analysis and data in production situ, the effect of slag basicity ( $R 1.68 \sim 2.00$ ), temperature ( $1340 \sim 1460\text{ }^\circ\text{C}$ ) and FeO content in slag- ( $FeO$ ) ( $15.5\% \sim 18.7\%$ ) on ability of slag to remove manganese in liquid by remaining and double slag process is studied. With the measures including adding partial limestone in splashing and remaining slag period, at blowing beginning adding a small amount dolomite replace partial light burning dolomite and adding a small amount of fluorite, and in blowing initial period using higher level lance position to strengthen top slag stirring and speed up early period oxidation of manganese, the end  $[Mn]$  decreases from  $\leq 0.06\%$  to  $\leq 0.045\%$ ; as compared with traditional double slag process, with optimized process the lime consumption of lime decreases by  $6.5\text{ kg/t}$ , that of fluoride decreases by  $1.48\text{ kg/t}$  and that of iron scale decreases by  $6.42\text{ kg/t}$ , the steelmaking flux cost reduces obviously.

**Material Index** 90 t Converter, Remaining Slag, Double Slag, End Manganese Content, Flux Consumption

留渣双渣操作中的留渣是指在转炉吹炼结束后将部分或全部炉渣留在炉内, 在下炉冶炼初期再次使用, 传统的双渣工艺指的是在转炉吹炼初期, 铁水中硅、锰基本氧化结束后倒一次初期渣, 其后再加入渣料重新造渣完成吹炼<sup>[1-4]</sup>。

“留渣+双渣”工艺在降低熔剂消耗方面起到了显著的效果, 但在冶炼低锰钢时, 由于其转炉终点残锰量要求控制在  $0.05\%$  以内, 若采用留渣双渣工艺, 在利用上一炉终点炉渣去锰时, 如果炉渣碱度、倒渣时间等控制不当, 就会造成钢中残锰量不稳定, 影响去 Mn 效果<sup>[5-7]</sup>。因此在冶炼此类钢种时, 仍然会采用传统双渣工艺, 即不留上一炉的炉渣重新加入渣料造渣, 在吹炼初期倒一次初期渣的操作。

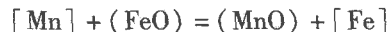
为了确保留渣双渣工艺下低锰钢冶炼效果, 并有效降低熔剂消耗, 本文针对留渣双渣工艺操作制

度下 Mn 含量的控制展开了研究。

### 1 锰氧化的热力学及动力学分析

#### 1.1 锰氧化的热力学分析

溶解于铁水中的 $[Mn]$ 氧化反应式如下<sup>[8]</sup>:



$$\Delta G^\theta = -123\,307 + 56.48 T \text{ (J/mol)} \quad (1)$$

生成的 MnO 能与 FeO 形成熔渣, 促进 Mn 氧化反应进行, 根据式(1)得出渣-钢间锰的氧化反应平衡常数为<sup>[8]</sup>:

$$K_{[Mn]}^\theta = \frac{a_{(MnO)} a_{[Fe]}}{a_{(FeO)} a_{[Mn]}} = \frac{x_{(MnO)} \gamma_{(MnO)}}{x_{(FeO)} \gamma_{(FeO)} f_{[Mn]} [Mn]} \quad (2)$$

式中:  $a_{(MnO)}$ 、 $a_{(FeO)}$ 、 $a_{[Fe]}$ 、 $a_{[Mn]}$  - 渣中 MnO、FeO, 钢中 Fe、Mn 的活度;  $x_{(MnO)}$ 、 $x_{(FeO)}$  - 渣中 MnO 和 FeO 的摩

尔分数;  $\gamma_{(MnO)}$ 、 $\gamma_{(FeO)}$ 、 $f_{[Mn]}$  - 渣中 MnO、FeO, 钢中 Mn 的活度系数;  $[Mn]$  - 钢中 Mn 的质量分数;  $\alpha_{[Fe]} = 1$ 。

由式(2), 当  $[Mn]$  氧化达到平衡时,  $[Mn]$  浓度已经很低, 则  $f_{[Mn]} = 1$ , 且由于  $(MnO)/(FeO) = x_{(MnO)}/x_{(FeO)}$ , 可得出锰在渣-钢液面间的分配比:

$$L_{[Mn]} = \frac{(MnO)}{[Mn]} = K_{[Mn]}^p \gamma_{(FeO)} \cdot (FeO) / \gamma_{[MnO]} \quad (3)$$

由热力学分析可知, 通过以下方法可增大锰在渣-钢液间的分配比, 来促使钢液中锰的氧化:

(1) 降低温度。Mn 氧化为放热反应,  $L_{[Mn]}$  随温度的降低而升高。

(2) 提高熔渣的氧化能力。即  $(FeO)$  越高,  $L_{[Mn]}$  越高。可采用高枪位软吹以及加入一定量的返矿或氧化铁皮, 来确保炉渣的氧化性。

(3) 适当降低炉渣碱度。碱度越低,  $L_{[Mn]}$  越高, 故降低碱度有利于锰的氧化去除, 但前提需要满足转炉去磷碱度。

(4) 降低熔渣中 MnO 有利于反应(1)的进行。采取双渣操作, 倒出一部分熔渣, 再重新造渣就能显著地降低熔渣中 MnO 的量。

### 1.2 锰氧化的动力学分析

钢液中 Mn 氧化的速率可表示为<sup>[8]</sup>:

$$\nu = -\frac{d[Mn]}{dt} = \frac{k_{[Mn]}L_{[Mn]}}{k_{[Mn]}/k_{(MnO)} + L_{[Mn]}} \left\{ [Mn] - \frac{(MnO)}{L_{[Mn]}} \right\} \quad (4)$$

式中:  $k_{[Mn]} = \beta_{[Mn]} (A/V_m)$ ,  $k_{(MnO)} = \beta_{(MnO)} (A/V_m)$ ;  $\beta_{[Mn]}$ 、 $\beta_{(MnO)}$  - Mn 在钢液内及 MnO 在渣内的传质系数;  $A/V_m$  - 单位体积钢液-熔渣接触面积。

由式(4)可知, Mn 在钢液内及 MnO 在渣内的传质系数越高时, Mn 的氧化速率越高; 钢液-熔渣接触面积增大时, Mn 的氧化速度加快。为了加速锰的氧化, 必须扩大锰氧化反应的传质界面及缩短锰元素的传质距离, 这就需要维持较强的搅拌, 并保证炉渣有较好的流动性。

在吹炼时, 促进钢渣间的乳化能使锰的氧化更迅速、更完全<sup>[9]</sup>。炉渣碱度的提高减少了  $SiO_2$  在气泡表面的吸附量使其降低弹性, 因此提高碱度不利于炉渣的发泡。此外研究发现碱度

等于 1.6 左右时, 炉渣具有最好的发泡性能; 炉渣氧化性的增高, 促进冶炼过程中石灰的熔化, 能使炉渣的表面张力明显降低; 炉渣温度的提高虽然能降低表面张力有利于炉渣的发泡, 但却会使炉渣粘度降低和粘附在金属液滴表面的固体颗粒熔化, 使炉渣的发泡性能降低<sup>[10]</sup>。

## 2 留渣双渣工艺锰氧化的主要影响因素

### 2.1 双渣温度的影响

图 1(a) 为现场 90 t 转炉在留渣双渣工艺去锰阶段结束后双渣倒渣量与倒渣时熔池温度的关系。可以看出, 双渣工艺温度在 1350 ~ 1400 °C, 倒渣量大于 2.5 t, 且可排(倒)渣量随温度提高而增加。当熔池温度超过 1400 °C 后, 碳开始大量氧化消耗渣中 FeO, 可排(倒)渣量反而随温度提高而减少。

因此, 采用双渣留渣工艺冶炼低锰钢时, 建议双渣温度控制在 1350 ~ 1400 °C, 这样既能满足热平衡的需要, 同时也能满足去 Mn 的要求。图 1(b) 为现场数据拟合得到的去锰率与双渣温度的关系曲线, 可见去锰率随双渣倒渣时熔池温度的升高而降低。

### 2.2 双渣碱度的影响

一次倒渣时低碱度炉渣有利于 Mn 的去除, 且双渣碱度过高时, 加入的石灰不易熔化, 影响渣中 (MnO) 的活度, 降低去锰率, 表 1 比较了炉渣碱度不同的双渣中 (MnO)。第 1 组渣  $(FeO) = (15.5 \pm 0.3)\%$ ,  $T = (1351 \pm 1)^\circ C$ , 对照碱度分别为 1.91 和 1.68; 第 2 组渣  $(FeO) = (18.7 \pm 0.4)\%$ ,  $T = 1365^\circ C$ , 对照碱度分别为 2.00 和 1.58。可以看出, 当其它条件相近, 碱度越低时, 渣中的 (MnO) 越高, 这说明, 低碱度的渣具有较强的去 Mn 能力。但双渣碱度过低时, 不利于去磷。根据经验, 双渣碱度控制在 2.00 以下时, 可以达到很好的去锰效果, 由于要满

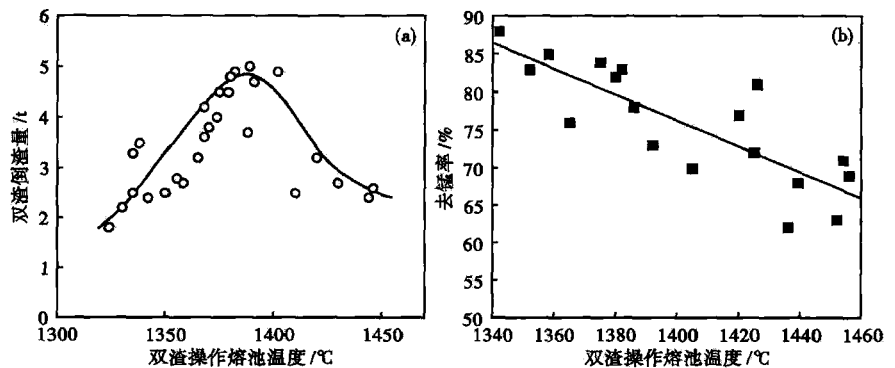


图 1 90 t 转炉双渣操作熔池温度对双渣倒渣量(a)和钢液去锰率(b)的影响  
Fig. 1 Effects of 90 t converter double slag operation pool temperature on deslagging amount (a) and removal manganese rate (b) in liquid steel

表 1 炉渣碱度对渣中(MnO)的影响

碱度(R)	倒渣温度/℃	(FeO)/%	(MnO)/%
1.91	1 351	15.5	3.8
1.68			4.1
2.00	1 365	18.7	4.3
1.58			4.6

表 2 双渣时间对去 Mn 率的影响

双渣时间/s	平均去锰率/%
< 230	76.52
230 ~ 260	83.74
260 ~ 290	79.26
> 290	76.32

足转炉去磷,双渣碱度最好不低于 1.5。

炉渣碱度的升高会增加炉渣粘度和表面张力,高粘度的炉渣会使金属液滴薄膜上的金属难以排除,并阻止气体乳化中气泡相互接触聚合。图 2(a)为现场 90 t 转炉采用留渣双渣工艺去锰阶段结束后倒渣量与炉渣碱度的关系。

因此,当双渣碱度在 1.5 ~ 1.7 时,既能保证转炉去磷去锰的效果,还能确保双渣渣量大于 3.0 t。图 2(b)为现场数据拟合得到的去锰率与双渣工艺第 1 次倒渣时炉渣碱度的关系曲线,可见去锰率随双渣碱度的升高而降低。

### 2.3 双渣时间的影响

双渣时间即转炉吹炼开始到硅锰氧化结束后第 1 次倒渣的时间,是决定双渣去锰效果的一个关键因素。双渣时间过早,Mn 氧化不完全,会降低双渣去 Mn 的效果,双渣时间过晚,熔池温度上升至 1 400 ℃ 以上时,碳先于 Mn 被氧化,消耗了渣中 FeO 的含量,影响 Mn 的去除。统计在某一时期内采用留渣双渣工艺生产低 Mn 钢双渣温度低于 1 400 ℃,双渣效果显著的炉次双渣时间数据进行统计分析见表 2。

由表 2 可以看出,双渣时间控制在 230 ~ 260 s 时,去锰的比例达到了 83.74%,试验数据显示,未采用留渣双渣工艺的炉次,双渣时间控制在 250 ~ 280 s 时能达到最大的去锰率,可见留渣双渣工艺使前期 Si、Mn 氧化期缩短了 20 s。

### 3 留渣双渣工艺优化及效果

#### 3.1 留渣双渣脱锰工艺的优化

基于现场冶炼品种的多样性,为确保生产操作和炉况的稳

定,目前一般都采用恒压变枪和恒定的底吹流量,结合锰氧化去除的主要影响因素分析,可采取以下优化措施:

(1) 溅渣留渣时可向炉内加入部分石灰,这不仅降低了炉渣温度,稠化炉渣,确保了留渣兑铁的安全,还能提前利用炉内余温和留渣的氧化性来熔化部分石灰,使开吹后的初期渣快速形成。并利用 Matlab 软件对现场数据拟合回归,得出石灰加入量公式:

$$\text{石灰量} = 1\ 373 - 150 \times 1.6(\text{碱度 } R \text{ 设定为 } 1.6) + 901 \times (\text{铁水 Si 含量})$$

(2) 吹炼开始后迅速加入少量生白云石来替代部分轻烧白云石,因为生白云石在炉内会分解产生

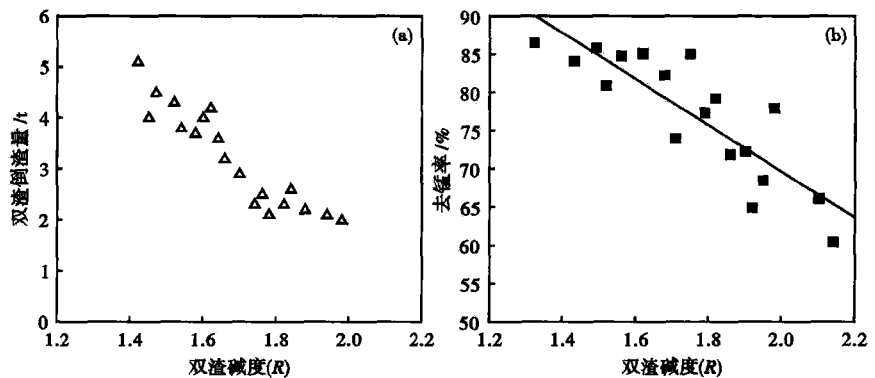


图 2 双渣碱度对双渣倒渣量(a)和钢液去锰率(b)的影响  
Fig. 2 Effects of double slag basicity on double slag deslagging amount (a) and removal manganese rate (b) in liquid steel

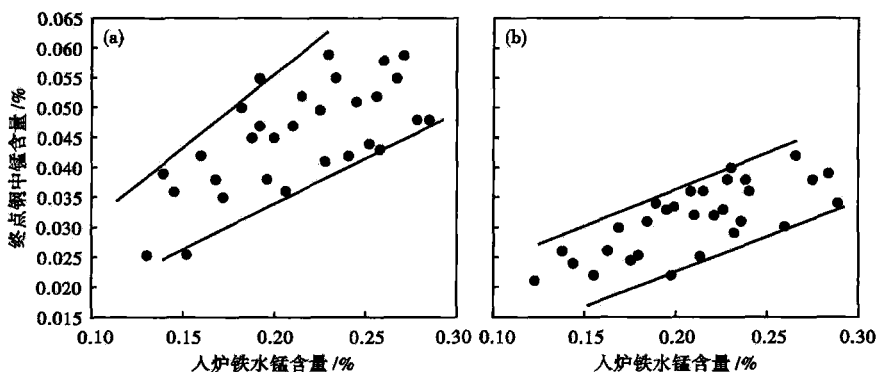


图 3 留渣双渣工艺优化前(a)和工艺优化后(b),入炉铁水锰含量对终点[Mn]的影响  
Fig. 3 Effect of manganese content in charging hot metal on end [Mn]: (a) before process optimization; (b) after process optimization

大量  $\text{CO}_2$ , 并能参与前期的氧化反应, 使渣中 TFe 增加, 提高了炉渣的氧化性。且  $\text{CO}_2$  的溢出加快了炉渣的搅拌, 对炉渣乳化泡沫化有一定的作用。

(3) 吹炼初期硅锰氧化过程中, 采用较高枪位进行软吹, 氧流对熔池冲击力减小, 冲击深度变浅, 反射流股的数量增多, 加强了对熔池上层炉渣的搅拌, 加快熔池传质速度, 加速了初期锰的氧化。

(4) 吹炼初期加入少量萤石, 在前期熔池温度低的条件下, 可以降低石灰熔点, 从而改善炉渣流动性, 促进炉渣乳化, 增大了钢渣反应的面积, 利于锰的氧化及去除。

### 3.2 工艺优化前后终点钢水锰含量的对比

留渣双渣工艺应用的过程中, 初渣的形成受到上一炉终点炉渣组成的影响, 控制不当就会导致冶炼初期硅锰氧化不完全, 锰在渣-钢间的分配比也因此而波动。而初期炉渣乳化的程度影响了锰氧化的速率, 决定了能否快速形成满足去锰条件的足量的双渣倒渣量。

现场分别采集留渣双渣工艺优化前后的样本数

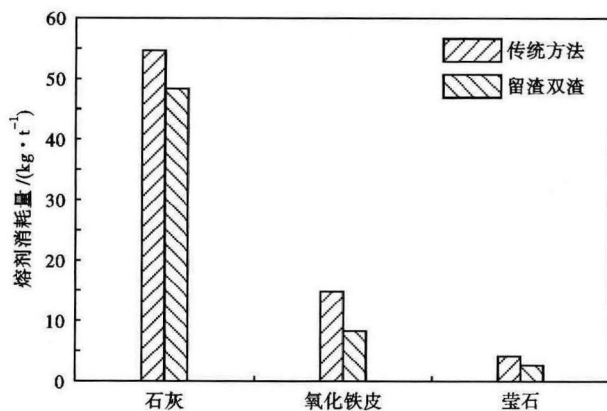


图 4 留渣双渣法和传统方法的熔剂消耗量比较

Fig. 4 Comparison between flux consumption with traditional and optimized remaining and double slag method

### 参考文献

- [1] 刘效森, 王念欣. 济钢 120 t 转炉留渣操作工艺的实践[J]. 河北冶金, 2010(4): 25-26.
- [2] 方宇荣, 黄标彩, 赖兆奕, 等. 复吹转炉单炉新双渣法脱磷工艺研究与应用[J]. 炼钢, 2014, 30(3): 1-4.
- [3] 陈志平, 王多刚, 虞大俊, 等. 转炉炼钢少渣冶炼技术的探索实践[J]. 宝钢技术, 2014(6): 17-20.
- [4] 崔弘, 刁瑞荣. 150 t 转炉双渣及留渣工艺实践[J]. 包钢科技, 2014, 40(4): 14-16.
- [5] 何肖飞, 王新华, 陈书浩, 等. 攀钢转炉双渣法脱磷的试验研究[J]. 钢铁, 2012, 47(4): 32-37.
- [6] 胡晓光, 李晶, 武贺, 等. 复吹转炉双渣深脱磷工艺实践[J]. 北京科技大学学报, 2014(S1): 207-212.
- [7] 王新华, 朱国森, 李海波, 等. 氧气转炉“留渣+双渣”炼钢工艺

据 30 组, 铁水锰含量在 0.1% ~ 0.3%, 对比观察钢水终点锰含量的波动, 结果见图 3。图 3(a, b) 对比可以看到, 留渣双渣工艺优化后, 在铁水锰含量小于 0.3% 时, 去锰率可达到 83%, 炉前钢水终点残锰可控制到 0.045% 以下, 满足低锰钢冶炼的需要, 且去锰效果比优化前稳定得多。

### 3.3 留渣双渣工艺对熔剂消耗的影响

从图 4 可以看出, 相比传统方法, 留渣双渣工艺可以减少石灰约 6.5 kg/t, 萤石单耗降低了 1.48 kg/t, 铁皮单耗降低了 6.42 kg/t。按同期的熔剂单价计算, 冶炼低锰钢的熔剂成本下降了 10.16 元/t, 显著降低了低锰钢的冶炼成本, 同时减少了转炉废渣排放量, 减少了熔剂消耗。

## 4 结论

(1) 炉渣温度越高时, Mn 在渣-钢间的分配比越低; 炉渣碱度越高时, 分配比越低; 炉渣氧化性越强, 分配比越高。

(2) 冶炼初期在炉渣氧化性的提高及合适的碱度与温度条件下, 能降低炉渣表面张力, 促进钢渣间的乳化加快锰氧化的速率。

(3) 留渣双渣工艺冶炼低锰钢, 双渣温度控制在 1350 ~ 1400 °C, 双渣碱度控制在 1.5 ~ 2.0 时, 既能满足转炉脱磷的要求, 也能得到更好的去锰效果。

(4) 在留渣的炉渣氧化性一定时, 合理的双渣时间能确保炉渣中 FeO 的含量, 对去锰也有较大的影响, 现场数据显示在 230 ~ 260 s 时, 去锰的比例达到了 83.74%。

(5) 优化后的留渣双渣工艺, 在提高了转炉的去锰率, 稳定了去锰效果的同时, 明显降低熔剂消耗, 节约冶炼成本。

国家自然科学基金(51374160), 湖北省自然科学基金(2015CFC838) 资助。

技术研究[J]. 中国冶金, 2013, 23(4): 40-45.

[8] 黄希祜. 钢铁冶金原理[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1981.

[9] 陈家祥. 钢铁冶金学(炼钢部分)[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1990.

[10] 徐曾启. 炼钢过程中的泡沫渣[J]. 钢铁研究, 1989(3): 9-15.

熊勇(1988-), 男, 硕士生(武汉科技大学), 2010 年江汉大学(本科)毕业, 转炉纯净钢冶炼研究。

收稿日期: 2015-05-13