

转炉锰矿直接合金化生产实践

王大萍 张波 郝春晖 刘浪 李春晓
(湖南工业大学冶金与材料工程学院, 株洲, 412007;)

摘要 在100 t顶底复吹转炉上使用锰矿自还原压块进行直接合金化工业试验中,并对冶炼过程中钢水和炉渣进行取样分析。研究表明:在采用锰矿自还原压块进行转炉直接合金化时,金属锰的收得率平均为65.17%,但有较大波动;提高转炉终点[C],减少转炉渣量,降低炉渣氧化性可有效提高金属Mn的收得率;当按15 kg/t配入团块,转炉终点温度平均降低18℃,未对转炉的正常冶炼造成影响。

关键词 100 t顶底复吹转炉 直接合金化 锰矿压块 自还原 SS400钢

Production Practice of Direct Alloying of Manganese ore on Converter

Wang Daping, Zhang Bo, Hao Chunhui, Liu Lang and Li Chunxiao
(School of Metallurgical and Material Engineering, Hunan University of Technology, Zhuzhou 412007;)

Abstract The industrial experiment of direct alloying by manganite self-reducing briquettes was carried out in 100 t top bottom combined converter, and the steel and slag were sampled and analyzed during smelting. The results show that the average yield of manganese is 65.17%, but it fluctuates greatly when the manganite ore self-reducing briquettes was added in the converter. Improving the end point of [C], reducing the amount of slag and reducing the oxidation of slag can effectively improve the yield of manganese. When the adding amount of the briquettes was 15 kg/t, the average temperature drop 18℃, and that will not affect the normal smelting of the converter.

Material Index 100 t Top Bottom Combined Converter, Direct Alloying, Manganese ore Briquette, Self-Reducing, Steel SS400

锰是钢铁材料的重要合金元素之一,而锰合金的冶炼是一个高污染、高能耗的过程^[1-3]。为了减少锰合金冶炼带来的能源消耗和环境污染问题,日本在二十世纪九十年代开始尝试采用锰矿在转炉进行直接合金化的工艺^[4-6],利用转炉内的高温,配入一定的还原剂,使锰矿在炉内被还原,并进入钢液完成合金化。该工艺与铁水“三脱”和少渣冶炼技术配合,取得了良好的效果,锰元素的回收率可稳定在60%以上。

我国钢铁企业在锰矿直接合金化方面也进行了许多相关尝试^[7-14],但因受到我国锰矿品位不高、转炉渣量普遍过大、炉渣氧化性过强等因素的限制,该技术至今未能得到推广应用。为此,薛正良等人^[15-18]提出了采用锰矿含碳团块,将锰矿与还原剂冷压成块,在转炉吹炼结束后加入炉内,可在一定程度上减少渣量大和炉渣氧化性强所导致的锰收得率低的问题。

本次在钢厂生产SS400钢过程中使用锰矿自还原压块进行直接合金化的试验,分析不同的工艺操

作对金属Mn的收得率影响,为锰矿自还原压块直接合金化炼钢的工艺优化、应用推广奠定基础。

1 现场情况

该厂采用“铁水→脱硫站→100 t转炉→LF→连铸”工艺生产SS400钢,生产过程中各工序及目标成分要求如表1所示。

冶炼过程中温度按:转炉出钢温度(1 630 ~ 1 650℃)→进LF温度(1 570 ~ 1 590℃)→出LF温度(1 565 ~ 1 585℃)→中间包(1 535 ~ 1 555℃)进行控制。

入炉铁水均要求进行KR脱硫,入炉目标硫≤0.005%,铁水扒渣至铁水裸露面积≥90%以上。

表1 各工序成分要求/%

Table 1 Chemical composition requirements for each procedure/%

工序	C	Si	Mn	P	S
转炉终点	≥0.06	-	-	<0.015	≤0.020
LF进站	0.12~0.15	≤0.010	0.50~0.55	≤0.020	≤0.020
LF出站	0.16~0.18	≤0.15	0.58~0.63	≤0.025	≤0.015

100 t 转炉平均装入铁水 95 t, 废钢 13 t, 炉渣碱度按 3.5 ~ 4.0 进行控制, 底吹采用全程吹氮模式。出钢时要求出钢口状况良好, 钢流圆整, 且出钢过程全程吹 Ar 搅拌, 氩气流量以钢液面微动为准, 出钢时间大于 3.5 min。出钢时进行前后挡渣, 控制下渣量, 保证钢包渣厚小于 60 mm。在出钢 1/3 时加入 400 kg 石灰、200 kg 复合精炼渣进行渣洗。

2 工业试验

100 t 顶底复吹转炉配备有副枪, 可以进行 TSC 和 TSO 操作 (T: 测温, S: 取样, C: 定碳, O: 定氧), 具备转炉终点碳温度自动命中功能。当转炉吹氧量达到计算量的 85% 时系统自动进行副枪 TSC 操作, 并根据测量的温度和碳含量进行自动炼钢。在吹炼结束时副枪进行 TSO 操作, 并且等试样检测结果出来后出钢。在 TSO 操作结束后加入锰矿自还原团块进行直接合金化操作。通常 TSO 操作后等样过程大概需要 5 min, 出钢过程在 4 min 左右, 这段时间基本能完成直接合金化操作。

本次直接合金化试验对象为钢厂冶炼 SS400 钢的两个浇次, 合计 25 炉钢。试验所使用压块成分如表 2 所示, 按 15 kg/t 配入 (当金属 Mn 的收得率为 60% 时使得钢中 [Mn] 提高 0.2%), 并在出钢过程中按提高终点 [Mn] 0.2% 配入锰铁合金以达到工艺操作规程上的目标值。

入炉铁水均进行了 KR 脱硫处理, 其平均成分如表 3 所示。

表 2 锰矿自还原团块的组成/%

Table 2 Ingredient of self-reducing manganese ore briquette/%

FeO	MnO	SiO ₂	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	C	CaF ₂
1.98	28.29	22.68	22.68	1.88	7.68	6.03	5

表 3 铁水平均成分及温度

Table 3 Average composition and temperature of molten iron

浇次	铁水成分/%					温度/℃
	C	Si	Mn	P	S	
第一	4.37	0.48	0.252	0.079	0.016	1356
第二	4.45	0.58	0.292	0.079	0.018	1335

表 4 转炉吹炼终点钢水成分, 氧含量和温度

Table 4 Composition, oxygen content and temperature of converter blowing end liquid

浇次	终点钢水成分/%					O/10 ⁻⁶	温度/℃
	C	Si	Mn	P	S		
第一	0.05	0.01	0.097	0.013	0.017	571	1669
第二	0.07	0.01	0.104	0.013	0.014	485	1680

表 5 转炉炉渣平均化学成分及碱度

Table 5 Average ingredient of converter slag and basicity

浇次	成分/%				二元碱度
	CaO	SiO ₂	MgO	FeO	
第一	49.57	16.27	5.72	16.46	3.11
第二	48.78	15.08	7.32	15.94	3.12

在吹炼终点 TSO 取样后检测结果如表 4 所示。正常情况下出钢时间为 4 min, 出钢时温降的经验值在 50 ~ 60℃。

在每炉钢在 TSO 取样结束等样过程中倒炉取渣样进行检测, 其平均化学成分检测结果如表 5 所示。

3 实验结果分析

假设在出钢过程中加入的锰铁冶金收得率稳定, 则根据钢包钢中 [Mn] 和 TSO 检测的钢中 [Mn] 可计算出直接合金化过程中金属 Mn 的收得率, 其计算结果如图 1 所示。

在转炉直接合金化过程中金属 Mn 收得率大致在 50% ~ 75% 内波动, 平均收得率为 65.17%。金属 Mn 收得率波动范围相对较大, 这样会对转炉终点 [Mn] 的命中增加一定的困难, 同时也会加大后工序的成分微调的压力。据文献 [19-20] 分析, 直接合金化过程中金属 Mn 收得率最主要的影响因素有转炉终点时钢中 [C]、炉渣渣量以及炉渣内 (FeO)。下面针对这些因素对锰收得率的影响进行分析。

3.1 转炉终点 [C] 对金属 Mn 收得率的影响

转炉终点 TSO 检测 [C] 与金属 Mn 的收得率关系如图 2 所示。

从图 2 中可以看出, 随着转炉终点 [C] 的增加, 金属 Mn 的收得率也明显增加。从热力学平衡来看, 转炉终点 [C] 越低, 说明钢水和炉渣的氧化性越

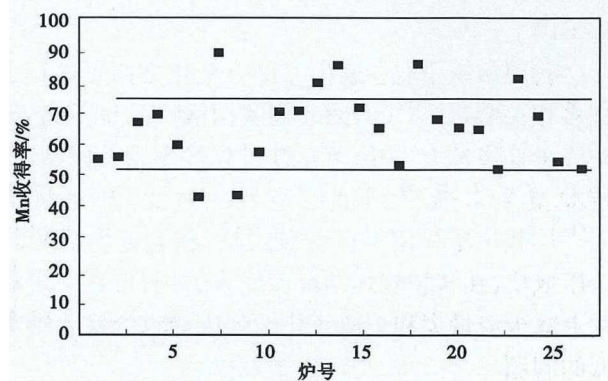


图 1 金属 Mn 收得率计算值
Fig. 1 Calculated value of Mn yield

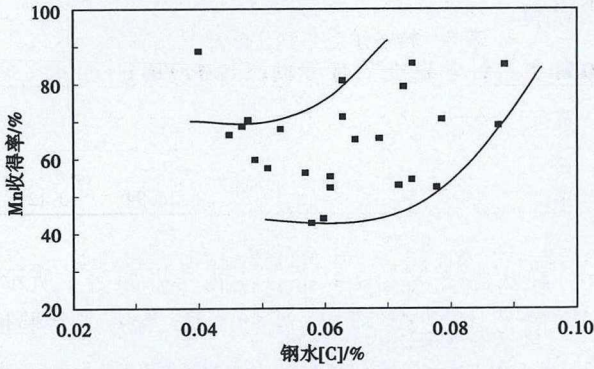


图 2 转炉终点[C]对 Mn 收得率的影响
Fig. 2 Effect of converter end[C] on Mn yield

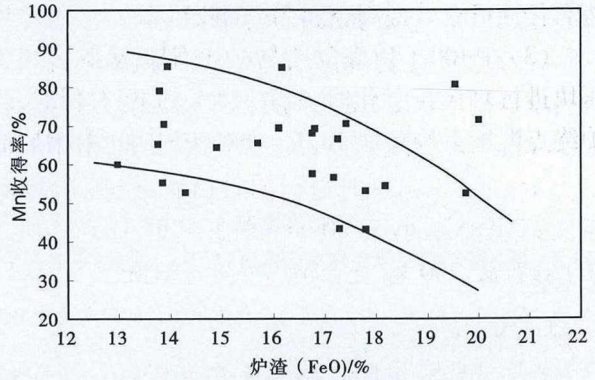


图 4 (FeO)对 Mn 收得率的影响
Fig. 4 Effect of (FeO) on Mn yield

强,从而不利于锰矿自还原团块的还原,当转炉终点 [C] 大于 0.07% 时,金属 Mn 收得率随着转炉终点 [C] 的增加明显提高。

3.2 转炉渣量对金属 Mn 收得率的影响

根据铁水中的 Si 含量和炉渣中(SiO₂) 比率,可以计算出转炉渣量,并分析转炉渣量与金属 Mn 的收得率的影响如图 3 所示。

从图中可以看出,随着转炉渣量的增加,金属 Mn 收得率逐渐降低,这是因为在直接合金化过程中,随着转炉终点渣量的增加,炉渣内(MnO)会被逐渐稀释,这样对 MnO 的还原反应不利,因此导致金属 Mn 的收得率降低。

3.3 转炉终点炉渣(FeO)对金属 Mn 收得率的影响

在转炉 TSO 结束后取炉渣渣样进行成分检测,分析炉渣 FeO 含量对直接合金化过程中金属 Mn 的收得率如图 4 所示。

对转炉炼钢而言,在吹炼中期在脱碳反应进行激烈时,渣中(FeO)大量减少,而在吹炼末期,渣中(FeO)快速升高,一般来说转炉终点炉渣中(FeO)主要与终点[C]与温度有关。而随着转炉终点渣中

(FeO)越高,则团块自还原过程中生成的金属 Mn 颗粒在进入钢液前越容易被重新氧化,从而导致金属 Mn 的收得率减低。

3.4 直接合金化对转炉温度的影响

根据统计经验,该转炉在出钢过程中温降约为 55 ℃。根据合金化前后温度变化,去除出钢过程的平均温降,可得到直接合金化过程对钢液温度的影响,如图 5 所示。

MnO 的还原为吸热反应,所以随着金属 Mn 收得率的增加钢液温降越大,从图中可以看出存在这个趋势。根据所有试验炉次统计可知,直接合金化过程中钢液平均温降为 18 ℃,所有试验的 25 炉钢的出钢温度均在 1 630 ℃ 以上,未对转炉的正常冶炼造成影响。

4 结论

(1) 在采用锰矿自还原压块进行转炉直接合金化时,金属锰的收得率平均为 65.17%,但有较大波动。

(2) 提高转炉终点[C],减少转炉渣量,降低炉

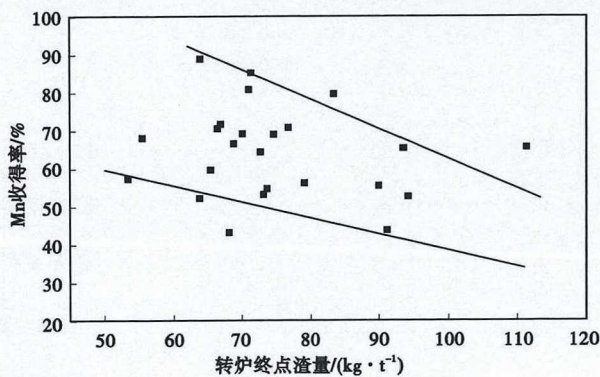


图 3 转炉渣量对 Mn 收得率的影响
Fig. 3 Effect of converter slag amount on Mn yield

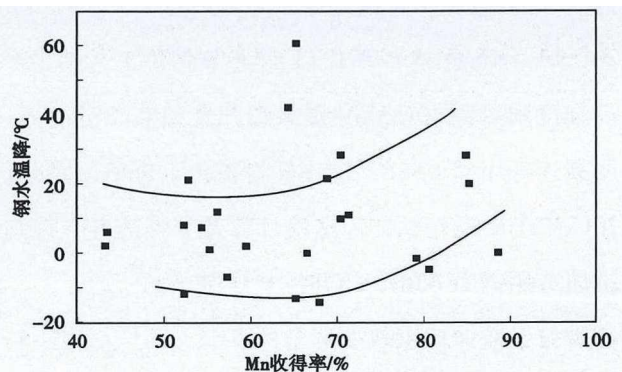


图 5 Mn 收得率与转炉钢水温降关系
Fig. 5 Relationship between Mn yield and temperature drop of converter liquid

渣氧化性可有效提高金属 Mn 的收得率。

(3)在 100 t 顶底复吹转炉上使用锰矿自还原压块进行直接合金化时,当按 15 kg/t 配入团块,转炉终点温度平均降低 18 ℃,未对转炉的正常冶炼造

成影响。

国家自然科学基金项目资助(51504090)

参考文献

[1]艾立群. 锰矿直接合金化实验室研究[D]. 沈阳:东北大学, 1993.

[2]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.

[3]艾立群,刘世洲,张华书. 锰矿直接合金化研究[J]. 华北理工大学学报(自然科学版), 1996, 18(2):13-17.

[4]Kaneko T, Matsuzaki T and Kugimiya T, et al. Improvement of Mn Yield in Less Slag Blowing at BOF by use of Sintered Manganese Ore [J]. Tetsu-to-Hagan, 1993, 79(8): 941-947.

[5]Katsnelson A, Tsukihashi F and Sano N. Determination of Manganese and Carbon Activities of Mn-C Melts at 1628K[J]. ISIJ International, 1993, 33(10): 1045-1048.

[6]Suito H, Inoue R. Thermodynamic Assessment of Manganese Distribution in Hot Metal and Steel[J], ISIJ International, 1995, 35(3): 266-271.

[7]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(s1):369-373.

[8]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.

[9]文永才,杜德信,王涛,等. 转炉炼钢用锰矿进行直接合金化的热力学分析[J]. 钢铁钒钛, 1997, 18(2):7-10.

[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.

[11]王涛,文永才. 炼钢转炉内锰矿直接合金化[J]. 攀钢技术, 1996(6):14-19.

[12]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):40-43.

[13]李红花,黄优明,尹崇丽,等. 转炉锰矿直接合金化热力学和动力学分析[J]. 莱钢科技, 2011, 154(4):37-39.

[14]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.

[15]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, CN201010245102.1[P]. 2010-12-01.

[16]张波. 锰矿自还原压块转炉直接合金化基础研究[D]. 武汉:武汉科技大学, 2014.

[17]Zhang B, Wang D P and Chen B, et al. Experimental Study on Smelting Reduction of Carbon-Bearing Manganese briquettes in Slag Bath[J]. Journal of Iron & Steel Research International, 2018, 25(4):417-425.

[18]Zhang B, Xue Z L and Zhu T T, et al. Self-Reduction of Manganese-rich Slag Briquette Containing Carbon[J]. Journal of Iron & Steel Research International, 2015, 22(5):402-407.

[19]文永才,董艳华,杜德信,等. 用锰矿球团进行钢直接合金化的动力学研究[J]. 钢铁钒钛, 1998, 19(1):9-15.

[20]杨治争. 基于转炉双渣冶炼工艺的锰矿直接还原合金化研究[J]. 炼钢, 2013, 29(4):37-40.

王大萍(1983-),女,硕士(2016年毕业于武汉科技大学),工程师,2006年武汉科技大学(本科)毕业,炼钢工艺研究。

收稿日期 2018-07-19

下期要目

300 t RH 精炼装置浸渍管浸入深度的试验研究 李应江

含氮马氏体不锈钢 420U6 冷轧板再结晶退火的热模拟试验 李筱等

110 t 转炉氧化钼直接还原合金化冶炼 B7 和 42CrMoA 钢的工业试验 秦凤婷等

20Cr13 不锈钢 25 t VOD-LF 硅脱氧精炼工艺的生产试验 尚大军

高强度耐热钢 40CrMoV 盘条的开发和生产实践 李永超

胀断连杆用 C70S6BY 钢连轧材探伤不合格原因分析和工艺改进 康滢等

20CrMnTiH 齿轮钢的淬透性计算及窄淬透性带控制 王继臣等

链轨节用钢 15B36Cr 的开发与试制 梁佰战等

高牌号无取向硅钢热变形条件下动态再结晶组织特征 光红兵等