

转炉四元熔渣中锰矿含碳球团熔化行为模拟研究

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

摘要 采用实验模拟与数值模拟相结合的方法,对锰矿含碳球团在转炉 4 元熔渣(51CaO-16SiO₂-10MgO-23FeO)中的熔化行为进行研究。结果表明,锰矿含碳球团在熔渣中还原时生成了固态产物层,减少固态产物层的厚度和存在时间,能加快球团在熔渣中的还原速度;基于一维非稳态导热微分方程建立了含碳球团熔化过程的数值模型,模型计算与实验结果能较好吻合;采取不同条件进行模拟计算发现,当熔渣温度为 1 600 ℃ 时,假设固态产物层不存在,球团还原时间可缩短 35% 左右;对锰矿含碳球团进行预热、适当缩小球团直径及降低还原产物熔点均能减少固态产物层存在时间,从而提高球团还原速度。

关键词 渣浴还原 含碳球团 熔化行为

Simulation Study on Melting Behavior of Manganese Ore Pellets Containing Carbon in Converter Quarternary Slag

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

Abstract The melting behavior of single manganese ore pellet containing carbon in converter Quarternary slag (51CaO-16SiO₂-10MgO-23FeO) was investigated by experiments and mathematical model. The results showed that the solid product layer was generated in the reduction process of manganese ore pellet containing carbon, and the rate of reduction can be accelerated by reduce the thickness and existing period of the solid product layer. Then the numerical model of melting process was established based on one-dimensional unsteady heat conduction differential equation, and the result of calculation was coinciding with the experimental data, thus illuminated that the model is effective. Simulated calculation to different conditions and the results showed that, reduction time of pellet can be shorten by about 35% to assume that the solid product layer not exist in reduction process when the temperature of the slag was 1 600 ℃. Preheated pellet, reduce the pellet diameter and lower melting point of reduction product can reduce exist time of solid product layer, and improve the pellet reduction rate.

Material Index Reduction in Slag Bath, Carbon-Containing Pellet, Melting Behavior

为解决我国大部分钢厂因转炉冶炼渣量过大,而无法在炉内使用锰矿进行直接合金化的现状,薛正良等人^[1]提出了将锰矿粉和还原剂压制成自还原团块,在转炉吹氧结束后加入炉内,进行直接合金化的方法。由于锰矿与还原剂充分混合且紧密接触,团块内氧化锰发生自还原反应。在一定程度上避免因转炉渣量大、炉渣氧化性强等因素造成的金属 Mn 收得率低且不稳定的问题^[2]。基于这种方法,前期在实验室 25 kg 中频感应炉上进行了锰矿含碳团块直接合金化试验,将添加助熔剂的锰矿含碳团块加入到 1 620 ~ 1 650 ℃ 熔池中,在团块加入 10 min 后出钢,通过钢水成分检测发现金属锰收得率可达到 50% ~ 65%^[3]。

在采用这种方法进行转炉直接合金化时,锰矿团块从高位料仓直接加入,在转炉熔渣中发生熔化还原反应,生成的金属锰颗粒在重力作用下进入钢

水实现合金化,为配合紧凑的炼钢生产节奏,要求在团块加入后 10 min 完成转炉出钢操作。因此,团块还原反应所容许的时间非常有限,如何提高团块在转炉熔池内的还原速度是此方法能得到有效运用,也是需要重点研究的内容之一。迄今对熔融还原过程的研究表明,决定熔融还原过程反应速度的关键是加入球团在熔渣中的行为^[4-7]。而对于这种气、液、固三相存在的复杂体系,在实验设计和操作等方面均存在困难,且过程影响因素不可控。为此,本研究以单个球团在转炉熔渣中的行为为对象,采用实验和数值模拟相结合的方法对球团在熔渣中的升温熔化过程进行研究,分析不同条件对球团升温熔化速率的影响,为转炉采用锰矿含碳球团进行直接合金化方法的应用提供依据。

1 实验

1.1 实验设备

采用 25 kW 高温还原失重炉进行高温熔化实验,其结构如图 1 所示。天平灵敏度为 0.001 g,炉体采用碳管升温,工作温度可达 1 700 ℃,控温精度为 ±1 ℃,炉内通入惰性气体对碳管进行保护。

1.2 实验过程

结合钢厂现场转炉冶炼 45 钢实际情况配制四元渣(CaO):(SiO₂):(MgO):(FeO) = 51:16:10:23,将 200 g 的四元渣放入石墨坩锅随炉升温,炉内温度分别控制在 1 550 ℃、1 600 ℃和 1 650 ℃,达到预定温度后保温 10 min。然后将单个锰矿团块试样加入熔渣内,并通过坩锅上方的电子天平记录坩锅总量变化情况。分别在球团加入 15 s、30 s、60 s和 90 s后迅速取出坩锅并快速冷却,切开凝固渣样进行分析。

由于天然锰矿中锰元素存在形式复杂,为简化反应对球团渣浴熔融还原过程的影响,实验所用锰矿含碳球团以富锰渣(一种人造富锰矿)为主要原料,其中锰元素主要以 Mn₂SiO₄ 形式存在(XRD 物相检测结果如图 2 所示),球团以炭黑为还原剂,并配入适量的石灰,将各种原料粉碎至 100 目以下后利用螺旋混料机充分混匀,采用 GY520-100 型强力压球机冷压成 20 mm × 30 mm × 40 mm 的橄榄形球团,经过电热烘干箱烘干后(150 ℃,3 h),单个球团重约为 20 g。球团化学成分见表 1。

1.3 实验结果与讨论

锰矿含碳球团内锰元素主要以 Mn₂SiO₄ 形式存在,其理论分解温度为 1 894 ℃,在高温条件下难以与 C 直接发生还原反应。为此,需要在球团内配入适量的 CaO,以降低其还原难度。球团内主要发生的化学反应如下。

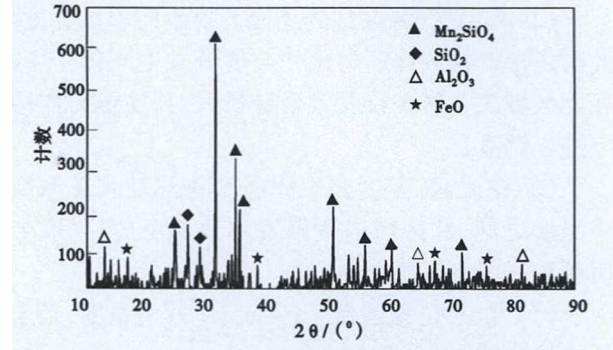
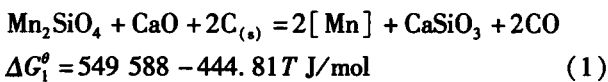


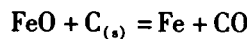
图 2 富锰渣 X-射线衍射(XRD)检测结果

Fig. 2 X-ray diffraction analysis results of manganese-rich slags

表 1 锰矿含碳球团化学成分/%

Table 1 Chemical composition of manganese minerals carbon-bearing pellets / %

SiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	TFe	CaO	MgO	MnO	C
21.02	10.45	1.98	1.54	15.89	0.78	39.14	8.33



$$\Delta G_1^\theta = 157\,827 - 157.93T \text{ J/mol} \quad (2)$$

根据热力学计算,式(1)、式(2)开始反应温度分别为 963 ℃和 726 ℃。团块内固态还原产物成分可简化为三元渣(CaO):(SiO₂):(Al₂O₃) = 33:45:22,根据三元相图可知其熔点约为 1 350 ℃^[8]。

当熔渣温度为 1 600 ℃时,球团加入熔渣 30 s后将坩锅快速冷却,将熔渣小心切开后取出未完全熔化的球团,其形貌如图 3 所示。

球团在加入前为 20 mm × 30 mm × 40 mm 的橄榄形,加入到 1 600 ℃熔渣 30 s后尺寸有较大缩小。团块加入熔渣后热量从外向内传递,由于热量的传递,在球团内部形成温度差,从而呈现出不同的温度区。根据球团传热规律和球团内化学反应进行分析,可将球团内部按温度不同分为三个区域:

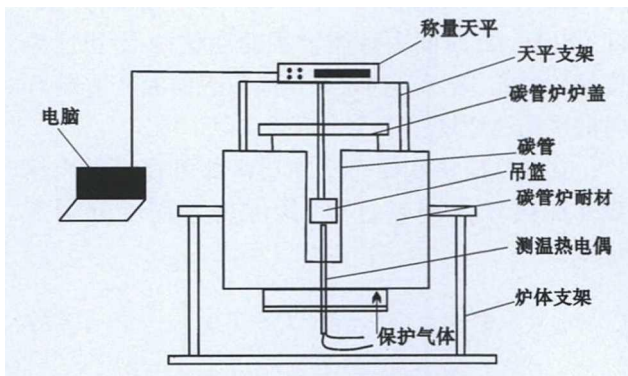


图 1 高温还原失重炉简图

Fig. 1 Schematic diagram of high temperature reduction-gravity furnace

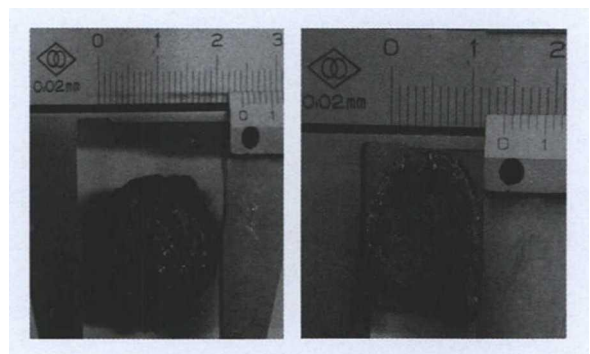


图 3 锰矿含碳球团 1 600 ℃熔融 30 s 的形貌

Fig. 3 Morphology of manganese carbon-bearing pellets fusion at 1 600 ℃ for 30 s

(1) 高温区: 温度达到还原产物渣的熔点温度, 此时还原产物渣逐渐熔化并与熔渣发生同化作用, 在此区域内金属颗粒发生聚合长大, 并在重力作用下进入钢液;

(2) 中温区: 温度介于固态熔渣温度和还原反应温度之间, 此区域内逐渐发生还原反应, 生成金属颗粒和固态还原产物;

(3) 低温区: 温度低于还原反应开始温度, 是未反应核区域。

2 球团升温熔化数值模型

球团在熔渣中的熔化过程比较复杂, 影响因素众多, 为建立描述其过程的数学模型, 做出如下假设:

(1) 球团在加入熔渣时, 与球团表面接触的熔渣因快速降温会生成固态坯壳, 随着温度的升高, 固态坯壳会快速被熔化消失。固态坯壳存在的时间非常短。为简化计算过程, 忽略固态坯壳的生成和消失过程;

(2) 球团内铁氧化物含量远低于锰氧化物含量, 可假设团块的开始还原温度为 963 °C, 还原产物渣熔点为 1 350 °C;

(3) 假设还原反应均在产物层与未反应核界面处进行, 且反应速度非常快;

(4) 假设球团各向同性, 并忽略因球团加入引起熔渣的温度波动, 球团物性及导热参数在计算条件下保持不变。

2.1 模型建立

根据无内热源传热的傅里叶方程, 可得到在球坐标下球团内的传热一维非稳态导热微分方程为^[9]:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \alpha \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial T}{\partial r} \right) \quad (3)$$

式中: T -温度/°C; t -时间/s; r -球坐标; α -导热系数/[J · (s · m · °C)⁻¹]。

(1) 初始条件:

当 $t=0$ 时, 球团半径为 R , 在球团的界面及内部, 温度为均匀的, 且恒定为初始温度 T_0 。而在球团外部, 温度为熔渣温度 T_∞ 。即:

$$r > R \text{ 处}, T = T_\infty \quad (4)$$

$$r \leq R \text{ 处}, T = T_0 \quad (5)$$

(2) 边界条件:

当 $t \geq 0$ 时, 在球团中心 $r=0$ 处

$$\frac{\partial T}{\partial r} = 0 \quad (6)$$

在固态产物层以外为熔渣温度, 即当 $t \geq 0$ 时, $r > R_0$ 处,

$$T = T_\infty \quad (7)$$

在固态产物层与转炉熔渣界面处温度为产物层熔点 T_m , 即 $r = R_0$ 处

$$T = T_m \quad (8)$$

在固态产物层与未反应核界面处温度为球团还原温度 T_n , 即 $r = R_1$ 处

$$T = T_n \quad (9)$$

在固态产物层与熔渣之间, 有以下相变条件:

$$q_s = K \frac{\partial T}{\partial r} \Big|_{r=R_1} = h_s (T_\infty - T_m) + \rho_s \Delta H_m \frac{d\Delta V_i}{dt} \quad (10)$$

式中: h_s -固、液渣对流传热系数/[J · (s · m² · °C)⁻¹]; ΔH_m -渣熔化潜热/(J · kg⁻¹); ρ_s -球团密度/(kg · m⁻³); ΔV_i - Δt 时间内固体还原产物层体积的变化。

在未反应核与固态产物层之间存在界面接触热阻, 球团表面出的传热可以认为属于第三类边界条件, 即对流边界条件, 并且还存在着球团还原吸热, 其传热方程为:

$$K_s = k \frac{\partial T}{\partial r} \Big|_{r=R_0} = h_c (T_p - T_m) + \varepsilon (\rho_s \Delta H_m \frac{d\Delta V_i}{dt}) \quad (11)$$

式中: h_c -界面综合换热系数/[J · (s · m² · °C)⁻¹]; T_p -球团未反应核表面温度/°C, ΔH_m -球团还原吸收热量/(J · kg⁻¹); ρ_s -球团密度/(kg · m⁻³); ΔV_i - Δt 时间内球团体积的变化; ε -团块还原度修正参数, 表示当团块未反应核表面温度达到 T_p 时的平均还原度。

在未反应核和固态产物层内部可视为无内热源外加球体传热过程, 其传热方程可分别表示为:

$$q_0 = -k \frac{\partial T}{\partial r} \Big|_{R_1 \rightarrow 0} = h_0 (T_n - T_0) \quad (12)$$

$$q_n = -k \frac{\partial T}{\partial r} \Big|_{R_0 \rightarrow R_1} = h_p (T_m - T_n) \quad (13)$$

式中: h_0 -球团导热系数/[J · (s · m · °C)⁻¹]; h_p -

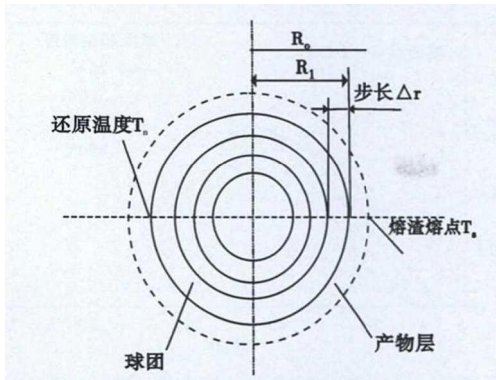


图4 有限元差分求解示意图

Fig. 4 Schematic diagram of finite element differential derivation

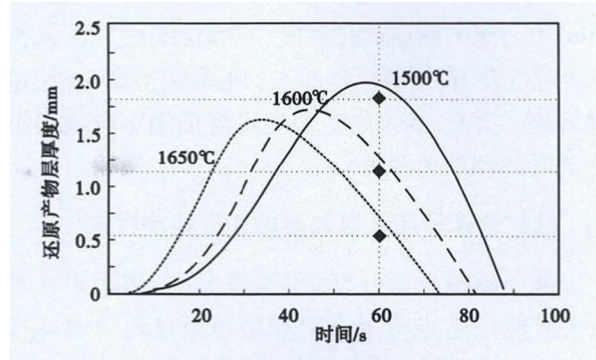


图6 还原产物层厚度随时间变化

Fig. 6 Variation of reduced product zone thickness with time

表2 计算过程中所使用的相关参数

Table 2 Parameters used in the process of calculation

物理参数	数值	来源
自然对流传热系数(h_s)/[J·(s·m ⁻² ·°C ⁻¹)]	21.9	绕流球体传热修正系数方程 ^[10]
固态产物层导热系数(h_p)/[J·(s·m·°C ⁻¹)]	0.2	炉渣导热系数经验式 ^[11]
熔渣熔化潜热(ΔH_m)/(J·kg ⁻¹)	5.46×10^5	硅酸盐熔化潜热测定 ^[12]
界面综合换热系数(h_c)/[J·(s·m ⁻² ·°C ⁻¹)]	0.06	界面换热经验公式 ^[5,13]
熔渣密度(ρ_p)/(kg·m ⁻³)	2.9×10^3	高炉渣密度推算式 ^[14]
球团密度(ρ_s)/(kg·m ⁻³)	2.6×10^3	“阿基米德法”实验测定
球团导热系数(h_0)/[J·(s·m·°C ⁻¹)]	4.6	两相固体有效导热系数 ^[15]
球团还原吸热(ΔH_S)/(J·kg ⁻¹)	4.14×10^6	热焓计算 ^[2]

2.2 模型验证

定义:球团还原度 ξ = 被还原矿石量/总矿石量。高温条件下,由于球团内配碳充足(反应后检测试样中均能检测出一定碳含量),所以可假设还原气相产物全部为CO,根据试样失重情况可计算金属还原度为:

$$\xi_1 = [(m_0 - m_T)16/28] / m_0 w_0 \quad (14)$$

式中: m_0 -试样初始重量; m_T -实测试样重量, w_0 -反应前试样中铁氧化物和锰氧化物中总氧含量。

在模型计算时,假设锰矿还原速度非常快,在产物层内锰矿的还原完全完成,则球团还原度可根据未反应核大小进行计算得出,计算公式如下:

$$\xi_2 = 1 - (R_1/R_0)^3 \quad (15)$$

式中: R_1 -未反应核半径/mm; R_0 -球团初始半径/mm。

将锰矿含碳球团放入1600°C的熔渣中,并通过天平记录球团在熔渣中的重量变化,根据式(12)计算不同时间下的球团还原度,并采用线性最小二乘法进行拟合得到 $\epsilon = 0.863$ 。

将实验和模型计算结果进行对比(如图5所示),还原度计算结果与实测结果整体趋势一致,还原开始时间均在球团放入后的18s左右。分别对不同熔化温度下球团过程进行模拟计算,求出还原产物层随时间变化情况,并通过实验对模型结果进行验证。其中实验中球团还原产物层厚度通过将球团剖解,采用图像分析得到其平均值。对比结果如图6所示,从图6中可看出计算结果与实测值能较好吻合,说明了模型的准确性。

固态还原产物层存在温度介于还原开始温度

固态产物层导热系数/[J·(s·m·°C⁻¹)]; T_0 -球团未反应核中心温度/°C。

对于上述传热过程的数学模型,采用有限元差分法求解,其求解原理如图4所示。

节距取 $\Delta r = 0.1$ mm,时间步长 $\Delta t = 0.1$ s。计算中球团半径为 $R = 30$ mm,熔渣温度分别取 $T_\infty = 1600$ °C、 1625 °C和 1650 °C,球团初始温度为 $T_0 = 25$ °C。

熔渣和球团有关物理参数,如表观密度、导热系数等在实验室条件下做出测定,其他参数参考有关文献,计算过程中所用参数数值如表2所示。

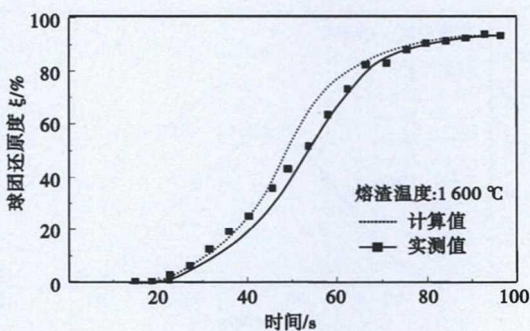


图5 1600°C时球团还原度实测值与计算值对比

Fig. 5 Comparison of pellets reduction ratio at temperature 1600°C between calculated value and measured value

(965 ℃)至产物层熔化温度(1 350 ℃)之间。从图 6 中可以看出,熔渣温度越高,则固态还原产物层越早形成。并且,提高熔渣温度可降低固态产物层存在的时间和最大厚度。

3 锰矿含碳球团升温和熔融还原速度讨论

除了熔渣温度外,球团预热温度、球团半径及还原产物层熔点等因素对球团还原过程中固态产物层的变化均存在影响^[5-6],下面利用数值模型对影响锰矿含碳球团在熔渣中升温过程的影响因素进行计算分析。

3.1 固态产物层对球团还原的影响

设定熔渣温度为 1 600 ℃,分别在考虑固态产物层不存在和存在的情况下,利用模型对球团在熔渣中的还原过程计算中,还原过程中球团还原度与时间的关系如图 7 所示。

从图 7 中可以看出,在假设固态产物层不存在的情况下,球团的还原速率明显加快,球团还原度达到 80%时,其还原时间由 59 s 缩短至 39 s,还原度达到 90%时,其还原时间由 71 s 缩短至 47 s,平均可缩短还原时间 35%左右。由此可见,减少固态产物层存在时间对加快球团在熔渣的还原速度非常有利。

3.2 球团预热温度的影响

分别对球团预热温度在 25 ℃、300 ℃、500 ℃及 800 ℃时在熔渣中的熔化过程进行计算,得到球团在熔渣中固态还原产物层变化情况如图 8 所示。

图 8 可见,球团预热温度越高,则还原产物层存在的时间越短,产物层最大厚度越低。球团在进入熔渣时初始温度越高,则在传热过程中达到球团还原温度和熔化温度所需要的热量越少,固态产物层存在的时间缩短,最大厚度也有所降低。因此,

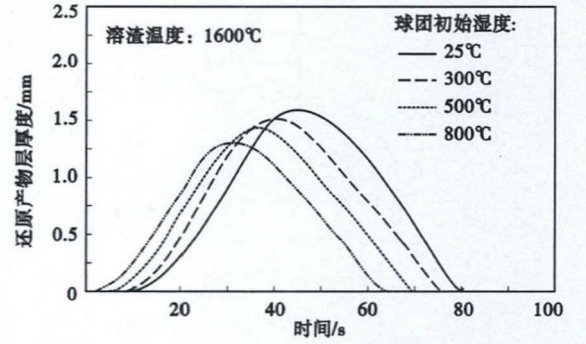


图 8 球团预热温度对还原产物层的影响

Fig. 8 Influence of pellets radius on reduced product layer thickness

利用冶炼余热对球团进行预热,可加快球团在的还原速率和熔化速度。当球团预热温度由常温提高至 500 ℃时,固态产物层存在的时间由 78 s 降低至 62 s,固态产物层存在时间缩短近 1/4。

3.3 球团半径的影响

分别计算球团半径为 15 mm、20 mm、25 mm、30 mm 及 35 mm 时,球团熔化过程中固态还原产物层变化情况,计算结果如图 9 所示。

从图 9 中可以发现,不同半径下还原产物层开始出现的时间基本相同,但随着球团半径的增加,固态产物层存在的时间和最大厚度也随之增加。球团直径越大则质量越大,球团升温所需要热量也越大,球团向内传热时间变长,固态产物层的形成与熔化过程所需热量也更多,固态产物层厚度更随之大幅增加,存在的时间也延长。因此,为了加快球团的还原,应在不影响正常加料的情况下减小球团直径,并尽量保证球团大小均匀,避免球团直径较大波动,以达到稳定生产的目的。

3.4 反应产物熔点的影响

分别考察球团还原产物层熔点为 1 420 ℃、1 400 ℃、1 380 ℃和 1 360 ℃时,球团熔化过程中

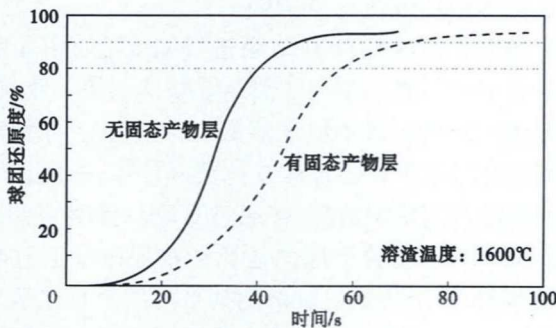


图 7 还原产物层对球团还原速率的影响

Fig. 7 Influence of reduced product layer on pellets reduction velocity

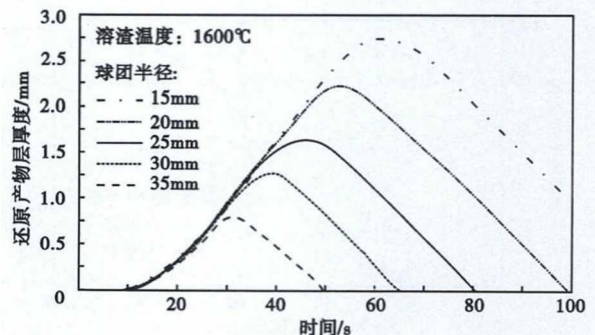


图 9 球团半径对还原产物层的影响

Fig. 9 Influence of pellets radius on reduced product layer thickness

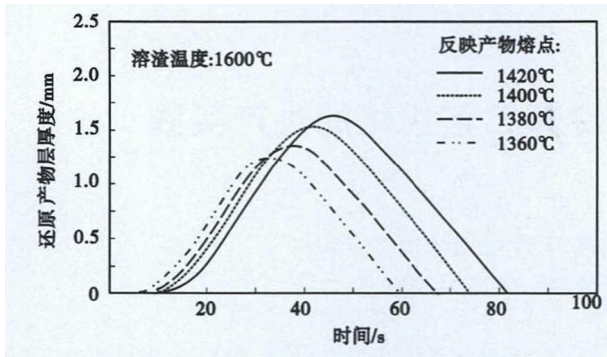


图10 产物熔点对还原产物层的影响

Fig. 10 Influence of product's melting point on reduced product layer thickness

还原产物层变化情况,计算结果如图10所示。

图10可见,降低还原熔渣的熔点,可缩小固态产物层存在的温度区间,从而减少球团熔化过程中还原产物层存在的时间,降低其最大厚度。并且,降低固态产物的熔点,加快产物层的熔化,可加速金属相产物的聚合长大,加大金属锰在高温挥发过程中的对外扩散阻力,从而提高金属锰的收得率。

参考文献

- [1] 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.
- [2] 周超洋. 氧化锰矿碳热法固相还原制备锰铁合金[D]. 长沙: 中南大学冶金与环境学院, 2012: 8-12.
- [3] 张波. 锰矿自还原压块转炉直接合金化基础研[D]. 武汉: 武汉科技大学材料与冶金学院, 2014: 18-20.
- [4] 汪琦. 铁矿含碳球团技术[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2005: 45-50.
- [5] 何平, 邓开文, 张荣生. 预还原球团在铁碳熔体中熔融还原传质规律的研究[J]. 化工冶金, 1994, 15(1): 15-22.
- [6] 孟繁明, 赵庆杰. 铁矿石含碳球团中碳的气化反应速度对球团熔融的影响[J]. 钢铁研究学报, 2007, 19(12): 5-9.
- [7] 何奕波. 氧化铁球团在熔渣中熔融过程的研究[D]. 沈阳: 东北大学材料与冶金学院, 2011: 15-17.
- [8] Verein Deutscher Eisenhüttenleute. Slag Atlas [M]. Verlag Stahleisen mbH, 1995. 10: 607
- [9] YU Chang-ming. Heat Transfer and its Numerical Analysis [M]. 1st ed. Beijing: Tsinghua University Press, 1982: 42-47.
- [10] Mathers W J, Madden A and Edgar L. Simultaneous Heat and Mass transfer in Free Convection [J]. Industrial and Engineering Chemistry, 1957, 49(6): 961-968.
- [11] Kazuhiro N, Masahiro S and Kazuhiro S G. Thermal Conductivities

因此,含碳球团内配入适量的助熔剂对加速球团还原速率和提高金属锰的收得率有利。

4 结论

(1) 锰矿含碳球团在熔渣中还原时存在固态产物层,其升温过程可分为三个步骤:与熔渣接触并发生固液相之间的传热;当球团外层达到还原温度时,发生还原反应并形成还原产物层,并通过产物层向内部未反应球团传递热量;还原反应先进行完毕,反应产物中渣相逐渐熔解;

(2) 减少固态产物层存在时间对加快球团在熔渣的还原速度非常有利。在熔渣温度为1600℃时,假设固态产物层不存在,球团还原时间可缩短35%左右;

(3) 对球团进行预热、适当缩小球团直径及降低还原产物熔点均能减少固态产物层存在时间,提高球团还原速度。

国家自然科学基金资助项目(NO. 51504090)

- of Slags for Ironmaking and Steelmaking [J]. Tetsu-to-Hagane, 1983, 69(11): 1417-1424.
- [12] Navrotsky A, Ziegler D and Oestrike R, et al. Calorimetry of Silicate melts at 1773 K: Measurement of Enthalpies of Fusion and of Mixing in the Systems Diopside Anorthite Albite and Anorthite Forsterite [J]. Contributions to Mineralogy and Petrology, 1989, 101(1): 122-130.
- [13] 朱德才. 固体界面接触换热系数的实验研究[D]. 大连: 大连理工大学材料科学与工程学院, 2007: 49-55.
- [14] 比·伏德, 贾天有. 关于炉渣熔体密度的计算[J]. 科技译丛(重庆), 1994(1): 54-57.
- [15] Tomohim A, Hiromichi O and Reijiro T. Measurement and Modeling of Thermal Conductivity for Dense iron Oxide and Porous Iron ore Agglomerates in Stepwise Reduction [J]. ISIJ International, 1992, 32(7): 829-837.

张波(1985-),男,博士(2014年武汉科技大学),讲师,2006年武汉科技大学(本科)毕业,炼钢新技术研究。
Email: tale-2002@163.com

收稿日期: 2018-06-27