·试验研究·

# 用锰矿球团进行钢直接合金化的动力学研究

文永才 董艳华 杜德信 王 俭

（攀枝花钢铁研究院） （北京科技大学）

**摘 要** 对用锰矿球团进行钢直接合金化做了实验室研究。根据实验结果分析了影响锰回收率、钢中锰含量的主要因素，运用液一液反应双膜理论对锰矿球团还原的动力学进行了讨论。

**关键词** 炼钢 锰矿 球团 直接合金化 动力学

# KINETICS STUDY OF MANGANESE ORE PELLET DIRECT ALLOYING FOR INCREASING Mn CONTENT IN MOLTEN STEEL

Wen Yongcai Dong Yanhua Du Dexin

(Panzhihua Iron & Steel Research Institute)

Wang Jian

(Beijing University of Science & Technology)

**Abstract** The steel composition readjustment by manganese ore pellet direct alloying has been studied in the lab.. The factors influencing manganese yielb and [Mn] content in molten steel are considered. The kinetics of direct alloying by manganese ore pellet is investigated according to the liquid-liquid reaction kinetics.

**Key Words** steelmaking, manganese ore, pellet, direct alloying, kinetics

随着钢铁工业的发展，采用锰矿代替锰合金对钢进行直接合金化越来越受到冶金工作者的重视[1~3]。鉴于我国的资源情况[4]，富锰矿少，贫矿多，而且锰矿的强度低，疏松易碎，粉矿率大，如将其加工成球团再进行直接合金化应是一种较有效的方法，但这方面的研究工作迄今为止还未见报道。本文针对转炉渣系，在实验室探讨了锰矿球团的还原和影响锰回收率、钢中[Mn]含量的主要因素，并对锰矿球团还原的动力学进行了讨论。

## 1 实验方法

### 1.1 实验用原材料

实验所用金属的化学成分为[C]=0.18%，[Mn]=0.51%。按不同的实验条件，用高纯石墨对金属进行增碳。锰矿的化学成分见表1。

实验前将锰矿与化学试剂 CaO，$SiO_2$，FeO，$CaF_2$ 一起混匀，制成碱度（$CaO/SiO_2$）为2～4，FeO 含量为6%～12%，MnO 含量为20%～40%，直径为10mm 的球团。球团中还配加了一定量的碳粉，配加量为还原全部 MnO 的70%。

表 1　实验用锰矿成分(%)

| TMn | CaO | MgO | $SiO_2$ | $Al_2O_3$ | TFe | P | S |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 47.65 | 1.99 | 3.67 | 8.50 | 1.16 | 0.61 | 0.096 | 0.016 |

1.2　实验方法

实验采用控温较稳定的钼丝炉，炉内恒温带长 6cm，应用 DWK－702 型精密温度控制装置和 PtRh30～PtRh6 热电偶控温，控温精度±5℃。

实验时，将高纯石墨用分析天平称好重量，随钢样一起放入刚玉坩埚，并装入炉内。升温时加一石墨圈于坩埚上，以控制升温过程元素的氧化。温度升至实验温度时，恒温 30min，取钢样，然后将配制好的球团加入熔池表面，开始记时，在不同时间间隔取样。反应 30min 左右，取出坩埚。实验条件和实验前后钢中〔C〕，〔Mn〕变化情况见表 2。

## 2　实验结果及分析

2.1　锰回收率

采用碳粉还原锰矿球团的锰回收率见表 2。从表 2 可以看出，锰回收率平均 79.67%，最高达 98.58%，最低为 52.31%。

各因素对锰回收率的影响如图 1～3 所示，可以看出，随着(MnO)含量的增加，锰的回收率增大；升高温度、降低渣量可提高锰回收率。

表 2　实验前后钢液成分变化及锰回收率

| 序号 | 温度 ℃ | 时间 min | 球团用量 g/kg 钢 | 〔%Mn〕 初始 | 〔%Mn〕 终点 | 〔%C〕 初始 | 〔%C〕 终点 | 锰回收率 % |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 1550 | 16 | 25 | 0.51 | 0.79 | 0.20 | 0.24 | 72.32 |
| 2 | 1600 | 25 | 25 | 0.51 | 1.02 | 0.47 | 0.50 | 84.73 |
| 3 | 1630 | 22 | 25 | 0.51 | 1.23 | 0.72 | 0.78 | 92.93 |
| 4 | 1630 | 23 | 27.5 | 0.51 | 0.88 | 0.20 | 0.26 | 88.78 |
| 5 | 1550 | 32 | 35 | 0.51 | 1.17 | 0.46 | 0.55 | 80.53 |
| 6 | 1600 | 24 | 30 | 0.51 | 1.42 | 0.72 | 0.72 | 95.24 |
| 7 | 1600 | 27 | 30 | 0.51 | 1.15 | 0.19 | 0.33 | 87.50 |
| 8 | 1630 | 29 | 30 | 0.51 | 1.33 | 0.43 | 0.57 | 88.21 |
| 9 | 1550 | 25 | 35 | 0.51 | 0.98 | 0.78 | 0.77 | 86.67 |
| 10 | 1550 | 24 | 50 | 0.51 | 1.27 | 0.69 | 0.70 | 65.39 |
| 11 | 1600 | 27 | 70 | 0.51 | 1.19 | 0.69 | 0.78 | 62.70 |
| 12 | 1550 | 32 | 50 | 0.51 | 1.57 | 0.21 | 0.26 | 64.56 |
| 13 | 1600 | 32 | 50 | 0.51 | 0.92 | 0.46 | 0.41 | 52.31 |
| 14 | 1630 | 24 | 60 | 0.51 | 1.55 | 0.70 | 0.80 | 74.58 |
| 15[1)] | 1600 | 21 | 38 | 0 | 1.78 | 0.27 | 0.40 | 98.58 |

注：1)是指金属为纯铁，球团全由锰矿制作

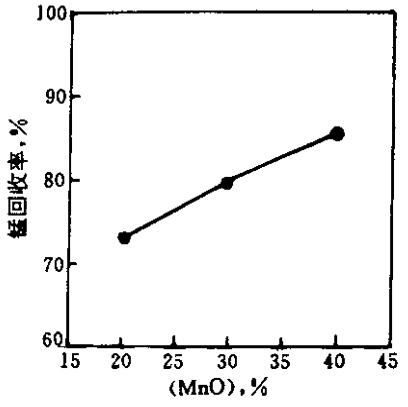


图 1　渣中(MnO)含量对锰回收率的影响

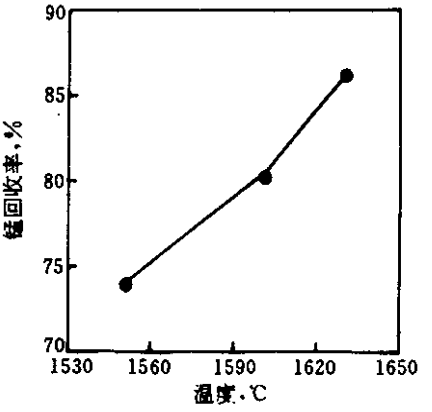


图 2　温度对锰回收率的影响

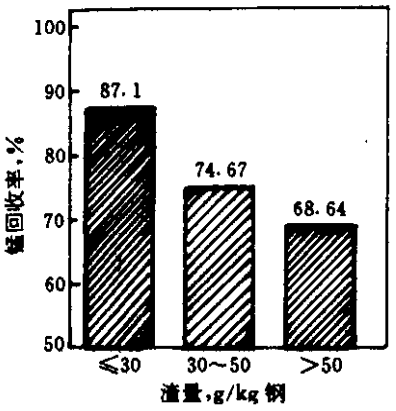


图 3 渣量对锰回收率的影响

在本实验条件下,碱度、钢中〔C〕、渣中(FeO)含量对锰回收率的影响不太明显,但对钢中锰含量的影响是有规律性的,下面将讨论这个问题。

2.2 钢中锰含量

图 4 绘出了钢中初始碳含量对钢中锰含量的影响曲线。从图中看出,碳含量越高,反应初期(MnO)的还原速率越快,且反应的平衡锰含量也越高。

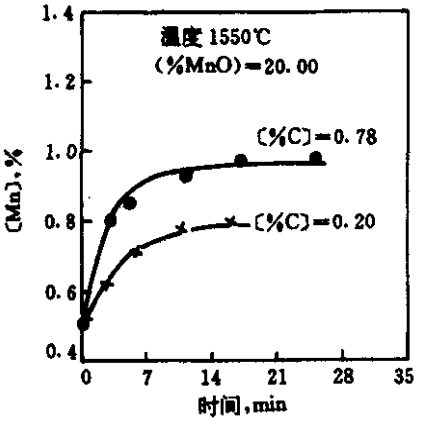


图 4 初始〔C〕含量对〔Mn〕含量的影响

碱度对〔Mn〕含量的影响如图 5 所示。从图 5 可见,碱度高,反应初期(MnO)的还原速度快,且平衡锰含量越高。这是由于提高碱度,可以提高(MnO)的活度系数,使碳还原(MnO)的趋势更强。

图 6 表示(MnO)含量对〔Mn〕含量的影响,很明显,(MnO)的高低,对钢中锰含量起决定性因素。反应初期,(MnO)越高,(MnO)的还原速度越快,钢中平衡锰含量也越高。

图 7 是温度对〔Mn〕含量的影响曲线,图中表明,(MnO)的还原速率随温度的升高而

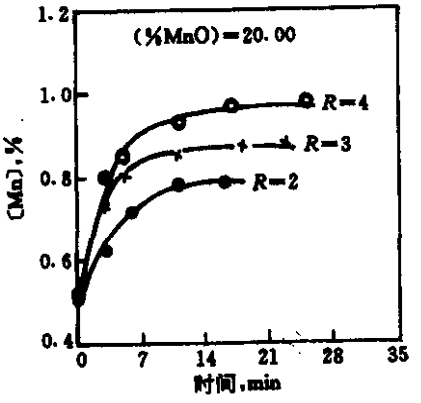


图 5 碱度对〔Mn〕的含量的影响

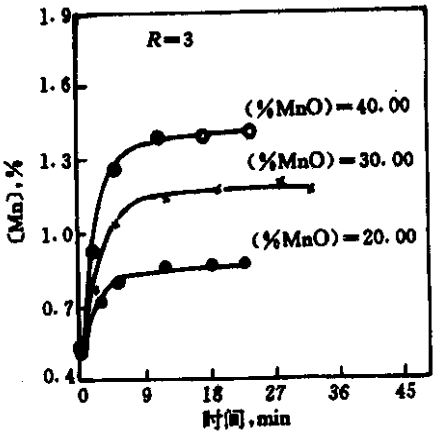


图 6 初始(MnO)含量对〔Mn〕含量的影响

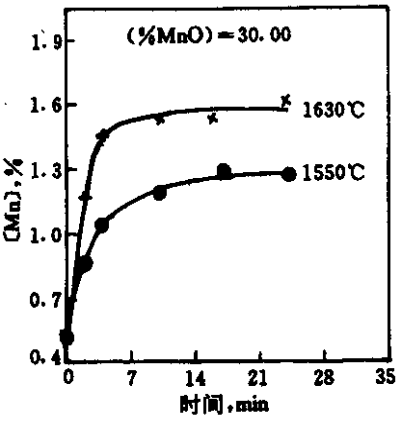


图 7 温度对〔Mn〕含量的影响

加快，达到平衡的时间随温度的升高而缩短，反应的平衡锰含量随温度的升高而增大。这是由于温度升高，反应的平衡常数随之变大；另一方面，升高温度，为反应创造了更好的动力学条件，从而提高了平衡锰含量。

图8表示(FeO)含量对〔Mn〕含量的影响。在本实验条件下，(FeO)含量对(MnO)初期还原速率的影响不大，但(FeO)含量低，钢中平衡锰含量高。

从全部实验结果来看，锰矿球团还原达到平衡的时间大约在20min。

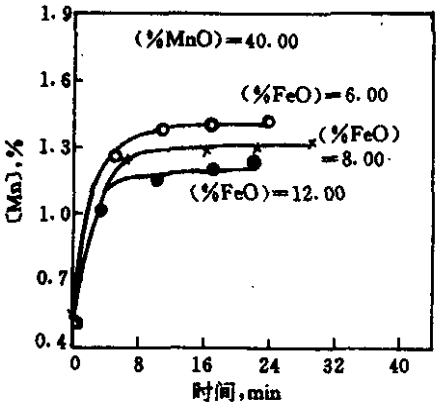


图8　初始(FeO)含量对〔Mn〕含量的影响

## 3　锰矿球团还原的动力学讨论

### 3.1　反应级数

本实验为碳粉还原(MnO)的反应，其化学反应为：

$$(MnO)+C(s)=[Mn]+CO \qquad (1)$$

假设(MnO)的还原速率可由下式表示：

$$-\frac{d(\%MnO)}{dt}=k(\%MnO)^n \qquad (2)$$

初始条件：

$t=0$，$(\%MnO)=(\%MnO)_i$；

$t=t$，$(\%MnO)=(\%MnO)$；

式中，$k$ 为反应速率常数，$n$ 为反应级数。

通过对(2)式分别积分，可得0级、1级和2级反应方程。

0级反应：

$$(\%MnO)_i-(\%MnO)=kt \qquad (3)$$

1级反应：

$$\ln(\%MnO)_i-\ln(\%MnO)=kt \qquad (4)$$

2级反应：

$$\frac{1}{(\%MnO)}-\frac{1}{(\%MnO)_i}=kt \qquad (5)$$

式中，$(\%MnO)_i$ 为反应初始时，渣中(MnO)的浓度。

由渣和钢之间的质量平衡可求得(%MnO)：

$$(\%MnO)=(\%MnO)_i-\frac{W_m}{W_s}\cdot\frac{M_{MnO}}{M_{Mn}}\cdot([\%Mn]-[\%Mn]_i) \qquad (6)$$

式中　$W_m$—金属的重量，g；

$W_s$—渣相的重量，g；

$M_{MnO}$—MnO的分子量；

$M_{Mn}$—Mn的原子量。

定义(3)，(4)，(5)式左端项为 $F((\%MnO))$，并作 $F((\%MnO))$ 与时间 $t$ 的关系图，如果 $F((\%MnO))-t$ 为直线，则有此直线关系的级数便为(MnO)还原反应的级数。为了求出反应级数，以实验10的数据(表3)作为典型实验数据，分别代入式(3)，(4)，(5)和(6)，所求结果与时间的关系绘于图9，从图中看出，只有一级反应是线性关系，这表明钢渣间(MnO)被碳粉还原的表观反应级数为一级。用相同方法对其余实验数据的处理也表明，反应的表观级数基本上为一级。

### 3.2　锰矿球团还原的限制性环节

#### 3.2.1　锰矿球团被钢中碳还原

熔融的锰矿球团在钢渣界面发生化学反应，还原为〔Mn〕，然后进入钢液。运用液—液反应双膜理论[5]，锰矿球团的还原机理可作以下描述：①(MnO)从渣相通过渣钢边界层向渣钢界面扩散；②钢中〔C〕通过钢渣边界层向钢渣界面扩散；③在钢渣界面发生化学反应：

$$[C]^*+(MnO)^*=CO+[Mn]^* \qquad (7)$$

(*表示渣、钢界面)；④在界面上生成的锰向钢中扩散；⑤产物CO在界面处长大，上浮，穿过渣钢边界层进入渣相，最后排入炉气中。

表3 实验10实验数据(%)

| $t$,min | 0 | 2 | 4 | 10 | 17 | $W_m$,g | $W_s$,g |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| [Mn] | 0.51 | 0.86 | 1.04 | 1.18 | 1.29 | 258.5 | 12.95 |
| (MnO) | 30.00 | 17.53 | 11.11 | 6.12 | 2.02 | | |

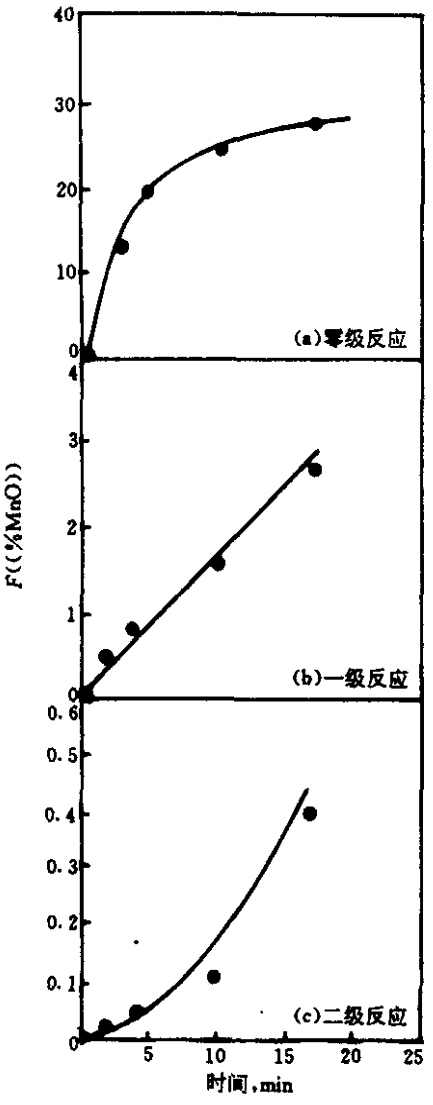


图9 反应级数的确定

以上五个环节中,对于第③步,即渣钢间的界面反应,在炼钢高温条件下,化学反应的进展一般非常迅速,界面上的反应物和生成物总是接近于平衡的,它不可能成为限制性环节。对于第⑤步,文献[6]等认为,如果该步为限制性环节,那么CO气泡就会出现在坩埚壁上,但通过实验观察到CO气泡主要在坩埚的中心区域出现而不是在坩埚壁上,所以CO气泡应该是在钢渣界面产生的,它不应该成为限制性环节。另外,文献[7]也认为高温下CO气相传质速率快,该步不可能成为反应的限制性环节。因此,①,②,④三步扩散中,速率最慢的一步将成为控制环节。

第①步,(MnO)在渣中的扩散速率可由菲克定律来确定:

$$\frac{dn_{(MnO)}}{dt}=A\cdot\frac{D_{(MnO)}}{\delta_{(MnO)}}(c_{(MnO)}-c^*_{(MnO)}) \tag{8}$$

式中 $\frac{dn_{(MnO)}}{dt}$—(MnO)由渣中向渣钢界面的扩散速率,mol/s;

$A$—钢渣界面的面积,$cm^2$;

$D_{(MnO)}$—(MnO)在渣中的扩散系数,$cm^2/s$;

$\delta_{(MnO)}$—(MnO)在渣中扩散时的有效边界层厚度,cm;

$c_{(MnO)}$—(MnO)在渣中的浓度,$mol/cm^3$;

$c^*_{(MnO)}$—(MnO)在界面上的浓度,$mol/cm^3$。

由于界面反应进展迅速,反应接近于平衡,各物质在界面上的浓度满足热力学的质量作用定律,即

$$K=\frac{c^*_{[Mn]}}{c^*_{(MnO)}\cdot c^*_{[C]}}\cdot\frac{p_{CO}}{p^\circ} \tag{9}$$

式中 $K$—平衡常数;

$c^*_{[Mn]}$—[Mn]在界面上的浓度,$mol/cm^3$;

$c^*_{[C]}$—[C]在界面上的浓度,$mol/cm^3$;

$p_{CO}$—CO分压,Pa;

$p^\circ$—标准状态下的气体压力,Pa。

因此

$$c^*_{(MnO)}=\frac{1}{K}\cdot\frac{c^*_{[Mn]}\cdot p^*_{CO}}{c^*_{[C]}\cdot p^\circ} \tag{10}$$

当Mn,C的界面浓度分别等于它们在

金属相内部的浓度时，对应的 $c^*_{(MnO)}$ 为最小，其值为：

$$c^*_{(MnO)}=\frac{1}{K}\cdot\frac{c_{[Mn]}\cdot p_{CO}}{c_{[C]}\cdot p^\circ} \tag{11}$$

代入(8)式可得(MnO)扩散的最大速率：

$$\frac{dn_{(MnO)}}{dt}=A\cdot\frac{D_{(MnO)}}{\delta_{(MnO)}}(c_{(MnO)}-\frac{1}{K}\cdot\frac{c_{[Mn]}\cdot p_{CO}}{c_{[C]}\cdot p^\circ}) \tag{12}$$

$$\frac{dn_{(MnO)}}{dt}=A\cdot\frac{D_{(MnO)}}{\delta_{(MnO)}}c_{(MnO)}\cdot(1-\frac{Q}{K}) \tag{13}$$

式中　$Q=\frac{c_{[Mn]}\cdot p_{CO}}{c_{(MnO)}\cdot c_{[C]}\cdot p^\circ}$

根据完全类似的方法，可推导出②，④两个环节最大速率的计算公式。

第②步，钢中〔C〕通过钢渣边界层向界面扩散：

$$\frac{dn_{[C]}}{dt}=A\cdot\frac{D_{[C]}}{\delta_{[C]}}(c_{[C]}-c^*_{[C]})=A\cdot\frac{D_{[C]}}{\delta_{[C]}}c_{[C]}(1-\frac{Q}{K}) \tag{14}$$

式中　$\frac{dn_{[C]}}{dt}$—〔C〕向钢渣界面扩散的速率，mol/s；

$D_{[C]}$—〔C〕的扩散系数，$cm^2/s$；

$\delta_{[C]}$—〔C〕的有效边界层厚度，cm；

$c_{[C]}$—〔C〕的浓度，$mol/cm^3$；

$c^*_{[C]}$—〔C〕在界面上的浓度，$mol/cm^3$。

第④步，产物 Mn 从钢渣界面向钢中扩散：

$$\frac{dn_{[Mn]}}{dt}=A\cdot\frac{D_{[Mn]}}{\delta_{[Mn]}}(c^*_{[Mn]}-c_{[Mn]})=A\cdot\frac{D_{[Mn]}}{\delta_{[Mn]}}c_{[Mn]}(\frac{Q}{K}-1) \tag{15}$$

式中　$\frac{dn_{[Mn]}}{dt}$—产物 Mn 由界面向钢中扩散的速率，mol/s；

$D_{[Mn]}$—〔Mn〕的扩散系数，$cm^2/s$；

$\delta_{[Mn]}$—〔Mn〕的有效边界层厚度，cm；

$c_{[Mn]}$—〔Mn〕的浓度，$mol/cm^3$；

$c^*_{[Mn]}$—〔Mn〕在界面上的浓度，$mol/cm^3$。

已知坩埚内径 $\varnothing=3.51cm$，温度 1600℃，$W_m=245g$，$W_s=6.35g$，〔%Mn〕=0.94，(%MnO)=8.58，〔%C〕=0.52，$K=12.78$，从文献〔7，8〕查得：$\rho_{渣}=3.5g/cm^3$，$\rho_{钢}=7.1g/cm^3$，$\delta_{(MnO)}=0.012cm$，$\delta_{[C]}=0.003cm$，$\delta_{[Mn]}=0.003cm$，$D_{[Mn]}=10^{-5}cm^2/s$，$D_{(MnO)}=10^{-6}cm^2/s$，$D_{[C]}=10^{-4}cm^2/s$，将以上数据代入(13)，(14)，(15)，可得以下结果：

$$\frac{dn_{(MnO)}}{dt}=7.55\times10^{-7}\quad mol/s;$$

$$\frac{dn_{[C]}}{dt}=8.79\times10^{-4}\quad mol/s;$$

$$\frac{dn_{[Mn]}}{dt}=4.74\times10^{-4}\quad mol/s。$$

由上面计算结果可以看出，第①步的最大速率最小，因此，(MnO)从渣相通过渣钢边界层向渣钢界面的扩散为限制性环节。

3.2.2　(MnO)被碳粉还原

碳粉还原锰矿球团，很显然产物 Mn 通过渣钢边界层向钢中扩散是控制环节，下面推导其速率方程：

由于　$\frac{dn_{[Mn]}}{dt}=A\cdot\frac{D_{[Mn]}}{\delta_{[Mn]}}\cdot(c^*_{[Mn]}-c_{[Mn]})$ (16)

考虑处理数据的方便，将(17)式中的浓度用重量百分数表示，即：

$$\frac{d[\%Mn]}{dt}=\frac{D_{[Mn]}}{\delta_{[Mn]}\cdot h}([\%Mn]^*-[\%Mn]) \tag{17}$$

式中　$h$—钢液的高度，cm；

定义 $K'=\frac{a^*_{[Mn]}\cdot p^*_{CO}}{a^*_{(MnO)}\cdot a^*_{[C]}\cdot p^\circ}$ (18)

(* 表示渣、钢界面)

反应在大气压下进行，且〔%C〕变化不大，可近似为常数，并假设 $f_{[Mn]}$，$f_{(MnO)}$ 均为 1，用体相浓度(%MnO)代替界面浓度(%MnO)*，将常数项合并，式(18)变为：

$$K'=\frac{[\%Mn]^*}{(\%MnO)} \tag{19}$$

或　$[\%Mn]^*=K'(\%MnO)$ (20)

令　$Q'=\frac{W_m}{W_s}\cdot\frac{M_{MnO}}{M_{Mn}}$ (21)

将(5),(20),(21)式代入(17)式可得:

$$\frac{d[\%Mn]}{dt}=\frac{D_{[Mn]}}{\delta_{[Mn]}\cdot h}\{K'((\%MnO)_t-Q'[\%Mn]_i)-(1+K'Q')[\%Mn]\} \tag{22}$$

将上式积分:

$$\int_{[\%Mn]_i}^{[\%Mn]}\frac{d[\%Mn]}{K'((\%MnO)_t+Q'[\%Mn]_i)-(1+K'Q')[\%Mn]}=\int_0^t\frac{D_{[Mn]}}{\delta_{[Mn]}\cdot h}dt \tag{23}$$

$$-\frac{1}{1+K'Q'}\ln\frac{K'((\%MnO)_i+Q'[\%Mn]_i)-(1+K'Q')[\%Mn]}{K'(\%MnO)_t-[\%Mn]_i}=\frac{D_{[Mn]}}{\delta_{[Mn]}\cdot h}\cdot t \tag{24}$$

式(24)即为碳粉还原锰矿球团的[Mn]~$t$ 的关系,用此式求出实验 1、实验 3(相关数据如表 4)不同时间钢中的[%Mn]含量,并绘于图 10。从图 10 可以看出,理论计算值与实验值吻合较好,从而证明了动力学讨论的正确性。

表 4 实验 1,3 相关实验数据

| 序号 | $d$ cm | $W_m$ g | $W_s$ g | [C] % | $[Mn]_i$ % | $(MnO)_t$ % |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 3.641 | 272.2 | 6.81 | 0.20 | 0.51 | 20.00 |
| 3 | 3.561 | 278.4 | 6.96 | 0.72 | 0.51 | 40.00 |

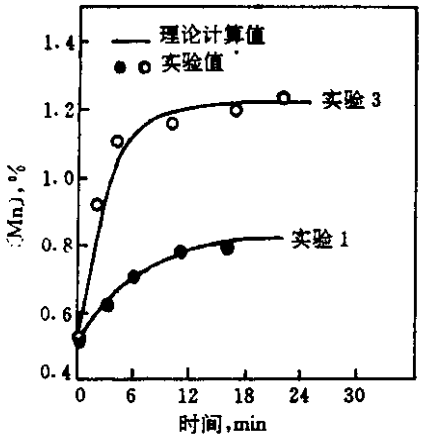


图 10 实验值与理论值比较

## 4 结论

(1)用锰矿球团进行直接合金化,锰回收率达 52.31%~98.58%,平均为 79.67%,反应达到平衡的时间为 20min。

(2)提高(MnO)含量、温度,降低渣量可提高锰的回收率;适当增加碱度,提高还原温度、钢中[C]含量,降低(FeO)含量,可提高钢中平衡[Mn]含量。

(3)碳粉还原锰矿球团的反应为一级反应,Mn 从渣钢界面向钢中扩散是该反应的限制性环节。

(4)钢中[C]还原锰矿球团时,(MnO)从炉渣通过渣钢边界层向渣钢界面的扩散为限制性环节。

## 参 考 文 献

1 山濑治等. Industrialization of a New Steelmaking Process Utilizing Hot Metal Pretreatment and Smelting Reduction. 铁と钢,1988(2):64~71.

2 金子敏行等. Improvement of Mn yield in Less Slag Blowing at BOF by Use of Sintered Manganese Ore. 铁と钢,1993(8):45~51.

3 艾立群,刘世洲等. 锰矿直接还原的试验研究. 四川攀枝花:第八届全国炼钢学术会议论文集,1994.157.

(下转第 31 页)

的大量析出并聚集长大，反使韧性改善效果下降。

## 5 结论

(1)按所制定的单道热模拟工艺处理STE355钢之后，得到典型的粒贝组织；再于500～620℃温度范围内回火，显微组织发生了转变——粒贝分解。

(2)粒贝组织经回火后分解的过程从三方面进行：*BF*板条多边形化，*M-A*组元分解以及碳化物从基体中析出。

(3)单道热模拟后再回火，显微组织的回复程度与回火温度及焊接热循环的冷却速度有关。采用$t_{8/5}$较短的焊接工艺($t_{8/5}$=15s)和较低的回火温度(500℃)能取得相对最佳的韧性。

(4)多道热循环试样经500～620℃回火后，HAZ的韧性比焊态略低。

## 参 考 文 献


1 高甲生等. 消除应力退火对STE355钢焊接热影响区韧性的影响. 热加工工艺，1996(1)：38～40.

2 高甲生，尹桂全等. STE355钢模拟焊接热影响区的组织与性能. 宝钢技术，1996(3)：50～54.

3 康沫狂，杨思品等. 钢中贝氏体. 上海：上海科技出版社，1990. 73～116.

4 Kenji IKEUCHI，Jinsun LIAO et al. Effect of Temper -Bead Thermal Cycle on Toughness of Weld ICCGHAZ of Low Alloy Steel SQV-2A. ISIJ International，1995，35(10)：1203～1212.

5 陈成澍，刘世楷. 15SiMnVTi钢中的粒状贝氏体. 钢铁钒钛，1985，6(3)：73～80.

6 Yun Chul Jung，Kiyomichi NAKAI et al. Isothermal Transformation Behaviour of Extremely Low Carbon 3% Mn-1% Cr Steels. ISIJ International，1994，34(1)：43～50.

7 冯 端，王业宁，丘弟荣. 金属物理(上册). 北京：科学出版社，1964. 310～316.


编辑 雷念慈

(收稿日期 1997年3月17日)

(上接第15页)


4 周进华. 铁合金生产技术. 北京：北京科学出版社，1991. 232～256.

5 韩其勇. 冶金过程动力学. 北京：冶金工业出版社，1983. 127～131.

6 Weiqing Chen，Zhishang Yang et al. Reduction Kinetics of Molybdenum Oxide in Slag. Steel Research，1993(10)：495～500.

7 李文超，王 俭等. 用氧化物矿物直接还原、调整钢中合金成分的物理化学分析. 钢铁，1993(11)：18～23.

8 韩其勇. 冶金过程动力学. 北京：冶金工业出版社，1983. 204～208.


编辑 雷念慈

(收稿日期 1997年7月21日)