

铁水温度、炉渣碱度和初始硅含量对碳饱和铁水脱锰的影响

李 闯 郭汉杰 成国光

(北京科技大学冶金与生态工程学院,北京 100083)

摘 要 通过1 kg 钼丝炉和10 kg 感应炉铁水脱锰的实验研究表明,高 $[Si]_i$ ($\geq 0.22\%$)、低炉渣碱度($R \leq 0.65$)、低温有利于铁水脱锰。当铁水温度 $T = 1280\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $R = 0.44$ 、 $(FeO) = 11.36\%$ 、 $(MnO) = 6.62\%$ 时,锰在渣铁间的分配率 $L_{Mn} = 275.83$,脱锰率 $\eta_{Mn} = 92.94\%$,终点 $[Mn] = 0.024\%$,满足了高纯生铁对锰的指标要求。

关键词 铁水 脱锰 高纯生铁

Influence of Metal Temperature, Slag Basicity and Initial Si Content on Demanganization of Carbon-Saturated Hot Metal

Li Chuang, Guo Hanjie and Cheng Guoguang

(School of Metallurgical and Ecological Engineering, University of Science and Technology, Beijing 100083)

Abstract Test and study on demanganization of hot metal by using 1 kg molybdenum-wound furnace and 10 kg induction furnace show that high $[Si]$ ($\geq 0.22\%$), low slag basicity ($R \leq 0.65$) and lower temperature are available to demanganization of hot metal; as hot metal temperature $T = 1280\text{ }^\circ\text{C}$, slag basicity $R = 0.44$, $(FeO) = 11.36\%$ and $(MnO) = 6.62\%$, the manganese distribution ratio between slag and metal $L_{Mn} = 275.83$, the demanganization rate $\eta_{Mn} = 92.94\%$ and end $[Mn] = 0.024\%$ to meet the requirement of Mn content in high-pure pig iron.

Material Index Hot Metal, Demanganization, High-Pure Pig Iron

锰能够提高钢材的屈服和抗拉强度,降低钢材的冷脆倾向和硫、氧对钢材的热脆影响,改善钢材热加工性能。但过多的锰会使钢材变硬变脆,降低钢材耐腐蚀、可焊性,并影响硅钢的导磁性。因此,普通碳素钢中,锰含量控制在0.3%~0.8%,低合金钢1.2%~1.6%,硅钢0.2%~0.3%。铸造生铁中,锰易造成晶间偏析,降低生铁的塑性和冲击韧性。因此,风电生铁和低钛生铁要求 $[Mn] \leq 0.1\%$,铸造用高纯生铁提出了更高的指标 $[Mn] \leq 0.02\%$ 。

铁水中的锰主要来自高炉铁矿石中MnO的还原,铁水脱硅脱磷预处理和转炉炼钢过程都会有部分锰被氧化,有时会在BOF脱碳末期加入锰铁或者锰矿以提高铁水的锰含量。由于锰一直作为钢铁中有益的合金元素,国内外学者对转炉炼钢过程的脱碳保锰做了很多的研究,但对碳饱和铁水脱锰的研究较少,对铁水脱锰的影响因素和工艺都处于摸索阶段。本文的目的就是通过实验研究,探究碳饱和铁水脱锰的影响因素。

1 实验材料和方法

实验分为两部分,一是在感应炉上做10 kg铁水的实验,研究初始 $[Si]$ 和炉渣碱度对铁水脱锰的影响;二是在钼丝炉上做1 kg铁水的实验,研究铁

水温度、炉渣氧化性对 L_{Mn} 的影响。

实验使用炼钢生铁的平均成分(%)为:4.14C、0.42Si、0.37Mn、0.135P、0.0082S、0.0835Ti。实验所用 Fe_2O_3 和 CaF_2 均为试剂纯物质, O_2 为液态纯氧。用内径 $\Phi 4$ mm,外径 $\Phi 5$ mm的石英玻璃管吹氧和取样。

1.1 感应炉

实验1和2造低碱度炉渣,采用气体 O_2 供氧,研究不同的初始硅含量对铁水脱硅的影响;实验3和4造高碱度渣,采用 O_2 和固体氧化剂(Fe_2O_3)混合供氧,研究低硅条件下,铁水脱锰的规律,具体的实验方案如表1所示。

1.2 钼丝炉

实验采用 O_2 和固体氧化剂(Fe_2O_3)混合供氧,加入 Fe_2O_3 的目的是为了增加反应初期炉渣的氧化

表1 感应炉脱锰的实验方案

Table 1 Test programs for demanganization in induction furnace

实验序号	$[Si]_i$ / %	Fe_2O_3 / ($kg \cdot t^{-1}$)	CaO / ($kg \cdot t^{-1}$)	CaF_2 / ($kg \cdot t^{-1}$)	吹氧量/ ($m^3 \cdot t^{-1}$)	吹氧时 间/min
1	≤ 0.01	-	-	-	3.85	30
2	≥ 0.20	-	-	-	15.0	30
3	≤ 0.01	4.36	15.29	2.18	2.85	30
4	≥ 0.20	10.10	35.35	5.05	5.48	30

性。在吹氧量一定的条件下,在钼丝炉内的石墨坩埚中分别进行1 280、1 350、1 400 °C 条件下的 1 kg 铁水的脱锰实验,研究铁水温度、炉渣氧化性对铁水脱锰的影响,具体的实验方案如表 2 所示。

表 2 钼丝炉脱锰的实验方案

Table 2 Test programs for demanganization in molybdenum-wound furnace

实验序号	铁水质 量/g	铁水温 度/°C	吹氧量/ (m ³ ·t ⁻¹)	吹氧时 间/min	Fe ₂ O ₃ / (kg·t ⁻¹)	CaF ₂ / g
1	1 016	1 400	17.93	60	3.41	19.3
2	1 060	1 350	17.93	60	3.41	20.0
3	1 336	1 280	17.93	60	3.41	27.0

2 结果和讨论

终点炉渣和铁样的成分列于表 3、表 4, [Mn]_i、[Mn]_f 分别表示铁水初始和终点锰含量。

表 3 感应炉终点炉渣和铁样的成分/%

Table 3 Composition of end slag and iron sample, induction furnace / %

序号	铁水/°C	[Mn] _i	[Mn] _f	FeO	MnO	CaO	SiO ₂
1	1 409	0.13	0.078	3.80	8.10	19.05	29.51
2	1 431	0.32	0.084	6.87	8.88	19.28	39.24
3	1 436	0.084	0.064	7.19	0.93	57.15	14.29
4	1 408	0.17	0.14	5.34	5.35	40.01	21.92

表 4 钼丝炉终点炉渣和铁样的成分/%

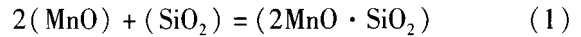
Table 4 Composition of end slag and iron sample, molybdenum-wound furnace / %

温度/°C	[Mn] _i	[Mn] _f	(FeO)	(MnO)	(CaO)	(CaF ₂)	(SiO ₂)
1 400	0.33	0.110	2.74	7.62	17.34	14.24	43.30
1 350	0.35	0.079	4.59	7.28	15.42	17.76	39.58
1 280	0.34	0.024	11.36	6.62	12.32	14.88	40.20

2.1 初始硅含量 [Si]_i 对碳饱和和铁水脱锰的影响

根据感应炉 1 和 2 号实验的结果,可以得到不同初始硅含量对碳饱和和铁水脱锰的影响规律,如图 1(a)所示。

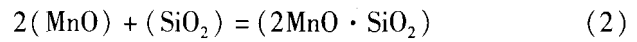
由图 1(a)可以看出,在炉渣碱度 R ≤ 0.65 时, [Si]_i 越高,脱锰速率越大,脱锰率可达 74%; [Si]_i 越低,脱锰速率越小,脱锰率只有 40%。这可解释为,由于 [Si] 的氧化性要远远大于 [Mn], 铁水脱锰的同时伴随脱硅反应,脱硅和脱锰可以形成耦合反应,促进脱锰反应的顺利进行,如化学反应方程式(1)所示。



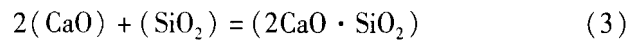
2.2 炉渣碱度对碳饱和和铁水脱锰的影响

根据感应炉 3 和 4 号实验的结果,可以得到高碱度炉渣条件下的脱锰规律,如图 1(b)所示。

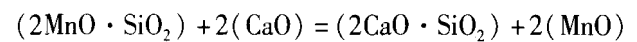
由图 1(b)可以看出,当炉渣碱度 R ≥ 1.8 时,铁水脱锰速率很小,脱锰率小于 23%。这可由炉渣中的化学反应(反应方程 2~4)来解释:



$$\Delta G_1^0 = -86\,670 + 16.81 T^{[1]}$$



$$\Delta G_2^0 = -118\,905 - 11.304\,4 T^{[2]}$$



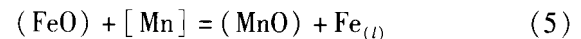
$$\Delta G_3^0 = -32\,235 - 28.114\,4 T$$

式中:ΔG₁⁰、ΔG₂⁰、ΔG₃⁰- 反应吉布斯自由能。

在 T = 1 673 ~ 1 873 K 的条件下,ΔG₃⁰ 远小于 0, 即在该温度范围内, CaO 将替换 2MnO·SiO₂ 中的 MnO, 生成更为稳定的 2CaO·SiO₂, 从而提高了 MnO 的活度, 促进回锰反应发生。

2.3 铁水温度对碳饱和和铁水脱锰的影响

碳饱和和铁水脱锰的反应如方程(5)所示:



$$\text{反应的平衡常数为 } K_{\text{Mn}} = \frac{N_{\text{MnO}}}{N_{\text{FeO}} \cdot [\text{Mn}]}$$

式中 N_{MnO}、N_{FeO} 分别代表炉渣中 MnO 和 FeO 的克分子分数。

根据钼丝炉的 3 次实验结果可以得到 K_{Mn} 的对数和铁水温度的关系曲线,如图 2(a)。

由图 2(a)可以看出,在一定的铁水温度(T = 1 553 ~ 1 673 K)和炉渣碱度(R ≤ 0.60)条件下,铁

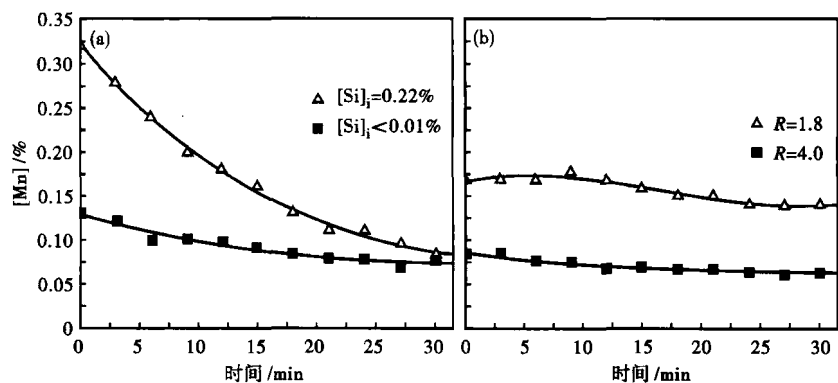
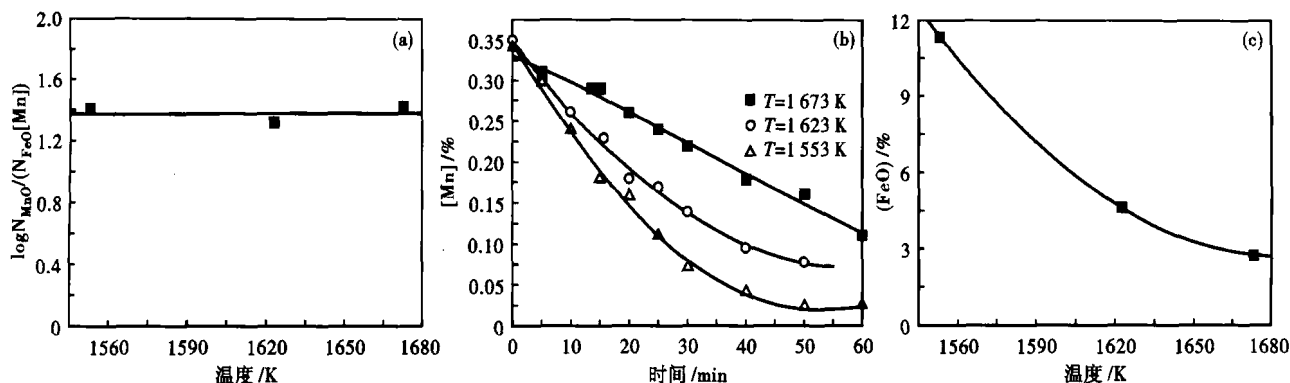


图 1 [Si]_i (a) 和炉渣碱度 (b) 对铁水脱锰的影响

Fig. 1 Effect of [Si]_i (a) and slag basicity (b) on demanganization of hot metal

图 2 铁水温度对 $\log K_{Mn}$ (a)、 $[Mn]$ (b) 和 (FeO) (c) 的影响Fig. 2 Effect of hot metal temperature on $\log K_{Mn}$ (a), $[Mn]$ (b) and (FeO) (c)

水温度对 $\log K_{Mn}$ 的影响不大, K_{Mn} 保持不变, 这一结论和 Bell^[3] 的研究结果完全一致, 即当 $(SiO_2) \geq 20\%$ 时, K_{Mn} 在一定的温度条件下是恒定值。

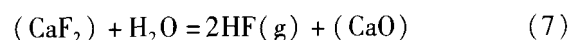
但在相同的吹氧量和炉渣碱度 ($R \leq 0.60$) 条件下, 铁水温度对脱锰速率和最终 $[Mn]$ 有很大的影响, 如图 2(b) 所示。

由图 2(b) 可以看出, 在一定的吹氧量条件下, 铁水温度越高, 锰的氧化速率越慢, 终点 $[Mn]$ 越高; 铁水温度越低, 锰的氧化速率越快, 终点 $[Mn]$ 越低。这是因为铁液中其他元素 (如 C) 的氧化速率受铁水温度的影响较大, 在高的铁水温度 ($T \geq 1320$ °C, 根据不同的碳、硅含量, 这一温度会有变化) 脱碳反应剧烈进行, 消耗了大量的氧化剂, 致使锰的氧化受到抑制; 低温条件则抑制 C 的氧化, 为脱锰提供了更多的氧化剂, 促进脱锰反应进行, 如图 2(c) 所示。

由图 2(c) 可以清楚看到, 一定的吹氧量条件下, 铁水温度越高, 渣中 (FeO) 越低; 铁水温度越低, 渣中 (FeO) 越高。渣中 (FeO) 表现为酸性氧化物, 对降低 (MnO) 起到一定作用, 有利于脱锰。

2.4 炉渣中 (CaF_2) 对铁水脱锰的影响

整个实验过程没有添加石灰熔剂, 但终渣的分析中却存在相当比例的 CaO , 这一现象与 Hawkins^[4] 和 Sommerville^[5] 的研究结果相同。在高 (SiO_2) 的炉渣中加入 CaF_2 , 发生反应 (6) 和 (7)。在高温和液态纯氩气的保护下, 反应 (7) 比较弱, 以反应 (6) 为主。通过计算, 在该温度范围和 (SiO_2) 条件下, CaF_2 的分解率为 20% ~ 30%。但 CaF_2 的加入量与渣量相比, 这一现象要进行理论和实验研究。



从热力学条件讲, 由于渣中 (CaF_2) 的增加, 使

反应消耗了大量的 SiO_2 , 且生成了 CaO , 使得 $R = \frac{(CaO)}{(SiO_2)}$ 显著增大, 炉渣碱度增大不利于脱锰; 从动力

学条件讲, CaF_2 的加入可以显著改善炉渣流动性和粘渣, 有利于铁水脱锰。

3 结论

(1) 低碱度 ($R \leq 0.65$) 条件下, 碳饱和铁水 $[Si]$ 越高, 脱锰速率越快, 脱锰率越高。

(2) 高碱度 ($R \geq 1.8$) 条件下, 脱锰速率很缓慢, 且脱锰率很低, 一般小于 23%。

(3) 在温度 1553 ~ 1673 K 时, 脱锰的反应平衡常数 K_{Mn} 基本不受铁水温度的影响, 保持恒定值。但在一定吹氧量和吹氧速率条件下, 铁水温度越低, 渣中 (FeO) 越高, 脱锰速率越大, 且终点 $[Mn]$ 越低。

(4) 渣中加入的 CaF_2 会与 SiO_2 反应生成 CaO , 提高炉渣碱度, 从热力学角度讲, 不利于脱锰。

(5) 当铁水温度 $T = 1280$ °C, $R = 0.44$, $(FeO) = 11.36\%$, $(MnO) = 6.62\%$ 时, 锰在渣铁间的分配率 $L_{Mn} = 275.83$, 脱锰率 $\eta_{Mn} = 92.94\%$, 终点 $[Mn] = 0.024\%$, 满足了高纯生铁对锰的指标要求。

参考文献

- 1 Rao D P, Gaskell D R. The Thermodynamic Properties of Melts in the System $MnO-SiO_2$, Metallurgical and Materials Transactions B, 1981, 12B(2):311
- 2 Turkdogan E T. Physical Chemistry of High Temperature Technology. New York: Academic Press, 1980:8
- 3 Bell H B, Murad A B, Carter P T. Trans. AIME, 1952, 194:718
- 4 Hawkins R J, Meherali S G, Davies M W. Activities Sulphide Capacities and Phase Equilibria in CaF_2 -Based Slags. Journal of Iron and Steel Institute, 1971, 209:646
- 5 Sommerville I D, Kay D A R. Activity Determinations in the $CaF_2-CaO-SiO_2$ System at 1450°C, Metallurgical Transactions, 1971, 21: 1727

李 闯 (1982-), 男, 博士研究生, 铁水预处理研究。

收稿日期: 2009-03-17