

超低锰工业纯铁生产工艺流程 研究与实践

Research and Practice on Production Process of Ultra-low Manganese Industrial Pure Iron

供稿|赵傲南 / ZHAO Aonan

内 容 导 读

随着某厂工业纯铁品种大类的拓展,高端用户对锰含量提出了更高的要求,某厂铁水中锰质量分数为 0.17%~0.22%,在现有生产经验中,单独依靠转炉脱锰难以满足产品要求。新工艺采用“铁水预处理—转炉—氩站—LF—RH—连铸”生产流程,对铁水、废钢、钢包进行选择,优化转炉造渣制度、供氧操作和底吹模式与精炼脱锰工艺,控制成品锰质量分数 $\leq 0.020\%$ 。转炉终点锰质量分数由 0.075% 下降到 0.025%,LF 脱锰率 14.5%~23.2%,RH 硅铁前脱锰率为 15.4%~28.3%。通过采用新工艺能够实现超低锰工业纯铁的稳定批量生产。

工业纯铁不是“铁”,而是一种含碳量很低的“合金钢”,它具有矫顽力低、导热和电磁性能良好、质地柔软、韧性良好等优良性能。工业纯铁是冶炼精密合金、高温合金、超低碳不锈钢、电热合金、新能源电池等重要的原材料^[1],广泛应用于电讯、电子工业、测量及遥控等方面,市场前景广阔^[2]。高端特种用途的超低锰纯铁主要作为新能源电池行业的原料,对锰元素含量要求极为严格^[3],2022 年国内工业纯铁市场需求量在 20 万 t,利润颇丰。

国内外生产超低锰纯铁的钢铁企业众多,国外以日本、德国企业为主,日本 JFE 钢铁企业可生产锰质量分数 $\leq 0.050\%$ 的工业纯铁,但其制备工艺和技术未见报道。国内生产超低锰纯铁的钢铁企业以

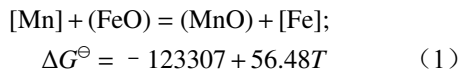
太钢、鞍钢、邢钢为主。太钢采用“转炉冶炼—RH 真空处理”工艺生产出国内首块工业纯铁,2022 年研制出锰质量分数 $\leq 0.020\%$ 的工业纯铁^[4]。鞍钢采用“转炉炼钢—LF—RH 真空处理”工艺进行了原料纯铁的制备,由于原料矿产资源较好,所生产的工业纯铁锰质量分数突破 0.018%,达到国内领先水平^[5]。邢钢采用“转炉炼钢—LF—RH 真空处理”工艺流程对工业纯铁进行了攻关,实现工业纯铁锰质量分数 $\leq 0.030\%$ ^[6]。抚顺特钢、敬业钢铁、包钢等对工业纯铁的生产流程和产品纯度进行了研究,取得了一定的经济效益^[7-9]。2023 年年初某厂获得工业纯铁订单,通过分析原有生产经验判断脱锰为重点攻关技术,故本文重点讨论炼钢过程对锰元素含量的控制,探索工业纯铁脱锰的方法。

作者单位:马鞍山钢铁有限公司技术中心,安徽 马鞍山 243002

锰氧化的热力学和动力学分析

锰氧化的热力学分析

在转炉吹炼初期, 由于硅元素与氧元素的亲和力大于锰元素, 吹炼过程中锰的氧化会在硅氧化之后发生, 其反应式见式 (1):



平衡常数计算见式 (2):

$$\lg K_{[\text{Mn}]} = \lg \frac{a_{(\text{MnO})} \cdot a_{[\text{Fe}]}}{a_{(\text{FeO})} \cdot a_{[\text{Mn}]}} =$$

$$\lg \frac{x_{(\text{MnO})} \cdot \gamma_{(\text{MnO})}}{w_{[\text{Mn}]} \cdot f_{[\text{Mn}]} \cdot x_{(\text{FeO})} \cdot \gamma_{(\text{FeO})}} = -2.95 + \frac{6440}{T} \quad (2)$$

当钢液中锰质量分数较低时, $f_{[\text{Mn}]}=1$, 得到锰在渣—钢间的分配比:

$$L_{[\text{Mn}]} = \frac{x_{(\text{MnO})}}{w_{[\text{Mn}]}} = K \frac{a_{(\text{MnO})}}{\gamma_{(\text{MnO})}} \quad (3)$$

式中, $K_{[\text{Mn}]}$ 为 Mn 氧化平衡常数, $a_{(\text{MnO})}$ 和 $a_{(\text{FeO})}$ 分别为炉渣中 MnO 和 FeO 的活度, $a_{[\text{Fe}]}$ 和 $a_{[\text{Mn}]}$ 分别为铁水中 Fe 和 Mn 的活度, $w_{[\text{Mn}]}$ 为 Mn 在铁水中的质量分数, $f_{[\text{Mn}]}$ 为铁水中 Mn 的活度系数, $x_{(\text{MnO})}$ 和 $x_{(\text{FeO})}$ 分别为 MnO 和 FeO 在渣相中的摩尔分数, $\gamma_{(\text{MnO})}$ 和 $\gamma_{(\text{FeO})}$ 分别为炉渣中 MnO 和 FeO 的活度系数, $L_{[\text{Mn}]}$ 为 Mn 在渣—钢间的分配比。

从式 (1)~(3) 中可以看出影响脱锰反应的热力学因素有: 温度、炉渣氧化性、炉渣碱度、渣量^[3]。

转炉脱锰反应是一个放热反应, 平衡常数 K 与温度 T 成反比, 降低熔池温度会增大 K 值, 促使反应正向进行, 因此低温有利于脱锰。炉渣中的 FeO 和钢中的氧含量降低, 限制了渣中氧化铁活度和钢中氧质量分数。在吹炼的初期, 由于温度较低, 渣中的 FeO 质量分数较高, 渣的碱度低, 锰会迅速的氧化进入渣中; 随着脱碳反应加剧, 钢水温度升高, 渣中的 FeO 质量分数降低, 炉渣碱度升高, 渣中 MnO 会被还原到钢水中; 在吹炼的后期, 碳氧反应减弱, 炉渣氧化性的升高会再次将锰氧化, 但是温度过高也会影响锰的氧化脱除, 产生“回锰”的现象^[10]。炉渣碱度越高, 熔池的温度越高, 回锰的程度也就会越高, 所以应避免出现吹炼中升温过快过高。

锰氧化的动力学分析

钢中锰元素的迁移过程由 Mn 从钢液向界面扩散、界面化学反应和氧化产物 MnO 从界面向渣中扩散 3 个过程组成。由于熔池温度很高, 渣—钢界面化学反应的速率远大于其他 2 个扩散环节的速率, 因此, 脱锰速率的限制性环节为锰在钢与渣中的传质。在钢水精炼过程当中, 根据质量守恒定律得到脱 Mn 速率^[11] 公式如式 (4) 所示,

$$v = \frac{K_{[\text{Mn}]} L_{[\text{Mn}]} (w_{[\text{Mn}]} - w_{(\text{MnO})} / L_{[\text{Mn}]})}{K_{[\text{Mn}]} / K_{(\text{MnO})} + L_{[\text{Mn}]}} \quad (4)$$

式中, v 为界面化学反应的锰反应速率, $K_{(\text{MnO})}$ 为 MnO 氧化平衡常数, $K_{[\text{Mn}]} = \alpha A / S$, $K_{(\text{MnO})} = \beta A / S$, α 和 β 分别为钢水和炉渣界面内的传质系数, A 为单位体积炉渣质量分数, S 为钢水与炉渣接触的界面面积; $w_{(\text{MnO})}$ 为炉渣中 MnO 的质量分数。

脱锰过程主要通过钢渣界面间接传氧的方式进行, 因此炉渣中 FeO 含量以及炉渣和钢水的接触面积决定了传氧的速度。渣中的 FeO 质量分数较高, 增大钢渣接触面积可以加速传氧。因此从动力学角度, 增大钢水和炉渣接触面积, 可以提高脱锰速率。

文献 [12] 指出, 当锰在钢和渣中传质系数较高, 渣—钢界面反应面积较大, 锰的氧化速率较高, 所以转炉中期保持较强的搅拌效果和炉渣较好的流动性, 对加快锰的氧化脱除有利。文献 [13] 指出, 强底吹条件下, 终渣的氧化性变弱, 能够使炉渣中的锰还原回到转炉内。所以为了防止低锰纯铁转炉冶炼后期回锰, 在转炉冶炼后期选择弱搅拌模式。精炼过程中为促进钢—渣反应, 分批加入石灰和铝矾土, 保持炉渣良好的流动性并保证钢包底吹良好。

超低锰工业纯铁生产现状

工艺流程

以某厂 300 t 转炉工业生产线为研究平台, 生产流程为: 铁水预处理→氧气顶底复吹转炉→氩站→钢包精炼 (LF)→真空循环脱气精炼 (RH)→连铸。其中入炉铁水锰质量分数为 0.17%~0.22%, 目标钢水锰质量分数 $\leq 0.020\%$, 硅质量分数 $\leq 0.60\%$ 。转炉采用双渣法冶炼, 具体的工艺流程如图 1 所示。

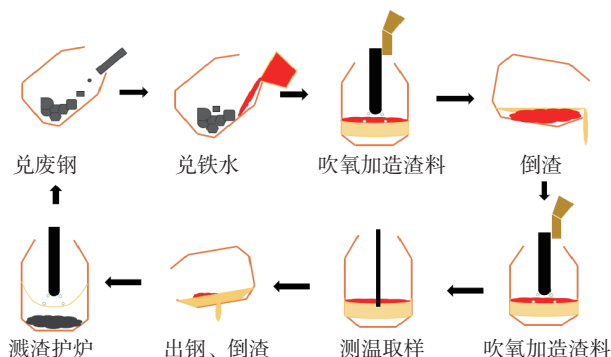


图1 转炉冶炼工艺流程

炼钢过程控制

转炉控制

针对影响转炉终点锰质量分数的因素，使转炉终点锰质量分数在控制范围内，对转炉和精炼冶炼制度进行优化：

(1) 装入制度：挑选锰质量分数较低的钢包。采用工业纯铁专用废钢，废钢与铁水的总装入量在 330t，不使用其他含铁金属料，防止外来锰元素干扰。

(2) 供氧操作：氧枪喷头为 5 孔拉瓦尔型，合适的吹炼枪位对转炉冶炼过程炉渣的形成、半钢倒渣及精确控制转炉终点成分十分有利。采用高氧气流量“低-高-低”变枪位操作规范，冶炼过程减少枪位波动，转炉熔池稳定后枪位逐步下降。

(3) 造渣方式：采用“双渣”操作模式。转炉溅渣结束后，直接兑入铁水和废钢。根据前一炉留渣量和铁水中硅质量分数，在吹炼前期加入石灰与白云石造渣，矿石加入量根据铁水温度及硅质量分数调整。倒渣后，在吹炼中后期根据炉渣碱度目标以及 MgO 质量分数目标适量加入石灰和白云石。

(4) 倒渣控制：在铁水中硅氧化结束、 $C-O$ 剧烈反应开始之前、炉内起渣时进行倒前渣操作，控制倒渣时间 3~5 min。出钢后，根据渣量和炉渣情况控制倒渣时间，减少出钢下渣量。

(5) 终点控制：控制转炉冶炼终点活度氧含量和温度，增大锰的分配比 $L_{[Mn]}$ 。

(6) 底吹模式：转炉吹炼前期和中期采用强底吹模式，有助于熔池钢水搅拌均匀和碳氧反应形成，在转炉冶炼后期采用弱搅模式，防止锰元素返回到钢水内。

精炼控制

(1) 钢水出站后在 LF 炉升温，为促进钢渣反应，在炉渣保持良好的流动性期间分批加入石灰和铝矾土，控制钢水出站温度保证 RH 过程温度充足。

(2) RH 先加入铝粒吹氧，保证良好的深脱碳环境。采用硅铁脱氧合金化，根据目标氧质量分数补加铝粒。

超低锰工业纯铁脱锰研究

铁水 Mn 质量分数的影响

从式 (1) 和 (3) 可知，铁水中 Mn 质量分数越高，前期渣中 MnO 质量分数也会越高，当炉渣渣量一定时，将不利于中期渣中锰的氧化反应。同时，前期转炉熔池升温速度较快，使得碳氧反应提前进行，不利于锰的氧化。

在铁水碳、硅含量，温度和转炉终点碳、活度氧含量一定的条件下，转炉终点 Mn 质量分数与铁水中 Mn 质量分数呈线性关系（见图 2）。从图 2 可以看出，若铁水条件和终点情况控制相当情况下，转炉终点锰质量分数随铁水锰质量分数的升高呈增加的趋势。通过控制初始铁水中 Mn 质量分数，可以使转炉终点锰质量分数满足工业纯铁 Mn 元素的技术要求。因此，选择转炉入炉 Mn 质量分数 $\leq 0.025\%$ 的铁水进行初步控锰。

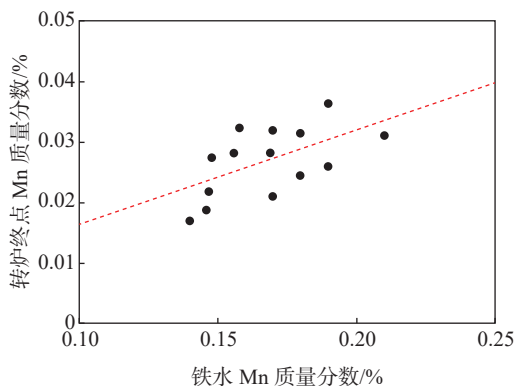


图2 转炉终点 Mn 质量分数与铁水 Mn 质量分数对应关系

转炉终点温度和活度氧的影响

冶炼与工业纯铁转炉要求碳质量分数相同的钢种时，转炉出钢温度控制在 1620~1650℃，终点活度氧质量分数控制在 0.070%~0.110%。从图 3~4 可

以看出,在不低于 1600℃ 温度范围内,脱锰率与转炉终点活度氧质量分数和转炉终点温度呈线性关系,脱锰率随终点活度氧含量的增加呈上升趋势,随着转炉终点温度的升高呈下降趋势。由式(2)可知,降低转炉的终点温度,能够有效地控制转炉出钢的锰质量分数。后序将通过优化转炉生产工艺,将转炉终点活度氧质量分数控制在 0.075%~0.095%,转炉出钢温度选择与工业纯铁碳质量分数相同的钢种的出钢温度 1620~1650℃,提高了锰与氧化铁反应的平衡常数,保证成品锰质量分数要求。

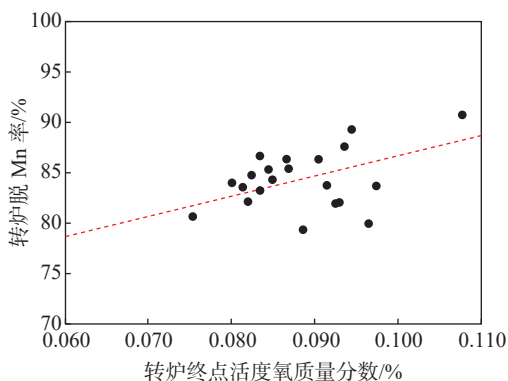


图3 转炉脱锰率与转炉终点活度氧质量分数关系

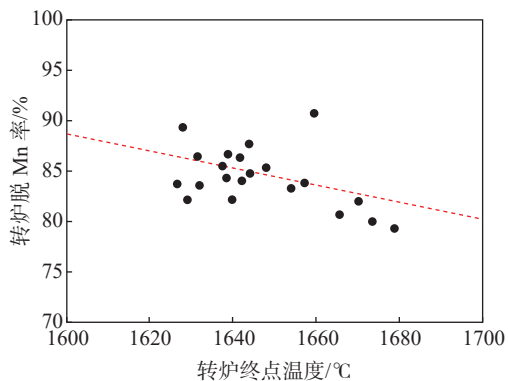


图4 转炉脱锰率与转炉终点温度关系

转炉底吹强度的影响

某厂生产超低碳钢转炉底吹强度设定为 0.16 m³/(t·min),强底吹有利于转炉缩短钢水混匀时间,降低 CO 分压、降低转炉终点氧质量分数,降低终渣 Fe 质量分数。研究表明^[13],强底吹的条件下回锰现象严重。所以,为了防止转炉后期回锰,转炉冶炼超低锰纯铁选择弱搅拌模式,底吹强度为 0.04 m³/(t·min)。

在转炉吹炼初期,开吹时高枪位逐渐下降并结

合氮气底吹弱搅拌,减小冲击深度和氧气对熔池的冲击力,反射流股的数量增多,从而增强了熔池上层炉渣的搅拌,加快熔池传质速度,加速了冶炼前期锰的氧化。中期采用高枪位强底吹模式,可以促进 C-O 反应、脱磷反应和脱锰反应平衡。吹炼后期逐步降低氧枪枪位,随着熔池中碳质量分数的降低碳氧反应减弱,结合弱底吹模式进行熔池搅拌。转炉辅吹和搅拌阶段的底吹强度由 0.16 m³/(t·min)降低到 0.04 m³/(t·min)后,减少了熔池中“回锰”现象的发生,生产的超低锰工业纯铁终点 Mn 质量分数为 0.025%,与生产的超低碳钢相比,转炉终点 Mn 质量分数下降幅度达到 66.7%,如图 5 所示。

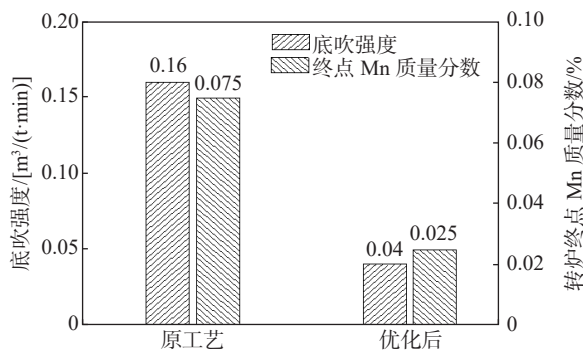


图5 工艺优化前后对比

倒渣的影响

在转炉冶炼初期,由于温度较低,渣中 FeO 质量分数高,炉渣碱度较低, Mn 会迅速氧化进入渣中。由文献[14]低碳钢炼钢过程中 $w(\text{Mn})$ 的变化可知,转炉冶炼初期, Mn 质量分数会出现一个低点,此时渣中 MnO 较高,在此时进行倒渣操作可以带走前期渣中大量的 MnO,有利 Mn 元素去除。在炼钢过程中依据 Mn 元素质量分数的变化和原生产经验进行倒渣操作,在冶炼工业纯铁时,控制转炉吹氧 3~5 min 后,进行倒前渣。前期平均倒渣量 4 t,转炉氧枪供氧量为 3000 m³,倒完前渣后分 2~3 批加入石灰、白云石进行造渣,直至到冶炼终点。钢水终点锰质量分数 ≤ 0.025%,钢水成分全部满足转炉出钢要求。

精炼过程脱锰控制

转炉冶炼超低锰工业纯铁在出钢过程中无需进行脱氧处理,在 LF+RH 精炼过程继续进行脱锰处

理。从表 1 可以看出, LF 精炼处理后, 钢中锰质量分数为 0.0149%~0.0212%, LF 脱锰率 14.5%~25.2%。为保证炉渣流动性良好, 每吨钢铝矾土平均加入量为 1.2 kg。转炉出钢后钢水不脱氧, 进入 LF 工序后在高氧化性条件下, 有利于锰氧化的热力学条件, 可以加快锰元素的去除。RH 脱碳前期加入少量铝粒

并吹氧, 可去除锰元素。因为在 RH 工序钢水中含氧较高, 为保证硅质量分数达到目标成分采用硅铁脱氧, 深脱碳结束加入硅铁, 每吨钢的硅铁加入量为 8.5 kg, 加入硅铁前脱锰率为 15.4%~28.3%, 加入后的增锰量为 0.0015%~0.0048%。表 1 转炉终点到中包过程中的 Mn 质量分数变化。

表 1 转炉终点到中包过程中的 Mn 质量分数变化 (质量分数)

%

炉号	转炉终点	LF进站	LF出站	RH硅铁加入前	RH出站	中包	LF脱锰率	RH硅铁加入前脱锰率	硅铁增锰*
炉次1	0.0241	0.0248	0.0212	0.0152	0.0181	0.0188	14.5	28.3	0.0029
炉次2	0.0249	0.0255	0.0202	0.0166	0.0181	0.0193	20.8	17.8	0.0015
炉次3	0.0213	0.0222	0.0166	0.0136	0.0154	0.0173	25.2	18.1	0.0018
炉次4	0.0205	0.0194	0.0149	0.0126	0.0174	0.0171	23.2	15.4	0.0048
炉次5	0.0204	0.0186	0.0149	0.0124	0.0169	0.0171	19.9	16.8	0.0045

注: *指RH出站时Mn质量分数相较于RH硅铁加入前Mn质量分数的增量

结束语

(1) 300 t 转炉冶炼工业纯铁时, 在 $\geq 1600^{\circ}\text{C}$ 温度范围内, 脱锰率随着转炉终点温度的升高呈下降趋势, 脱锰率随终点活度氧的增加而增加。研究结果表明出钢温度宜控制在 $1620\sim 1650^{\circ}\text{C}$, 转炉终点活度氧质量分数控制在 0.075%~0.095%。

(2) 转炉吹炼后期采用弱底吹模式进行熔池搅拌, 转炉辅吹和搅拌阶段的底吹强度为 $0.04\text{ m}^3/(\text{t}\cdot\text{min})$ 时, 终点 Mn 质量分数由 0.075% 下降到 0.025%, 下降幅度达到 66.7%。

(3) LF+RH 精炼过程脱锰效果为: LF 脱锰率 14.5%~23.2%, RH 硅铁前脱锰率为 15.4%~28.3%。RH 加入硅铁后锰质量分数增加 0.0015%~0.0048%。

(4) 采用“铁水预处理—转炉—氩站—LF—RH—连铸”的双联工艺, 挑选铁水、废钢、钢包, 结合底吹强度、氧位和倒渣的控制与精炼脱锰工艺, 能将冶炼成品 Mn 质量分数 $\leq 0.020\%$, 实现超低锰工业纯铁的批量生产。

参考文献

[1] 张玉秀, 张燕平, 姜仁波, 等. 工业纯铁炼钢工艺控制实践. 天津冶金, 2020(6): 22

[2] 张振中, 徐党委, 王中岐, 等. 安钢冶炼低锰钢脱锰工艺生产实践. 河南冶金, 2016, 24(2): 41
[3] 齐江华. 超纯净工业纯铁生产工艺研究 [学位论文]. 武汉: 武汉科技大学, 2006
[4] 谢振亚. 冷轧变形量和热处理工艺对电磁纯铁矫顽力的影响. 特殊钢, 2010, 31(5): 64
[5] 张维维, 廖相巍, 贾吉祥, 等. 工业纯铁及超纯铁的研发进展. 鞍钢技术, 2015(3): 6
[6] 郭明仪, 樊晶, 曹瑞春, 等. 电磁纯铁 DT4 盘条的研发. 河北冶金, 2012(1): 26
[7] 蔡永成. 超纯工业纯铁的冶炼技术探讨. 钢铁, 2000(2): 18
[8] 史志鹏, 余慧, 王红国, 等. 工业纯铁 LY07 生产实践. 河北冶金, 2022(9): 38
[9] 徐少华, 李志成, 赵鸣, 等. LF 精炼炉脱锰工艺的研究. 包钢科技, 2022, 48(2): 8
[10] 曲英. 炼钢学原理. 北京: 冶金工业出版社, 1980
[11] 黄飞. 电炉—精炼炉冶炼时脱锰工艺的研究与实践. 上海电气技术, 2018, 11(4): 62
[12] 孙亮. 低锰钢炼钢控锰应用实践. 中国冶金, 2017, 27(6): 34
[13] 舒宏富, 张晓峰. 强底吹搅拌下的转炉终点碳氧反应平衡//第十一届中国钢铁年会论文集. 北京, 2017: 64
[14] 王新华. 钢铁冶金——炼钢学. 北京: 高等教育出版社, 2007

作者简介: 赵傲南 (1995—), 男, 辽宁省锦州人, 硕士研究生, 主要研究方向: 洁净钢冶炼技术研究与新产品开发, 通信地址: 马鞍山钢铁股份有限公司技术中心, E-mail: zhao1048872118@163.com。