

# 纯净锰铁生产工艺方案的实验研究

李辉 储少军

(北京科技大学 北京 中国 100096)

**摘要** 介绍了用精整锰硅粉生产低磷中碳锰铁的实验。采用“二次预炼”工艺方案,进行了对锰硅合金熔体先增硅脱磷、脱碳,然后对低磷 MnSi 合金熔体“两步法”脱硅的实验研究。结果表明,采用脱磷合金和 CaO-CaF<sub>2</sub> 系造渣剂,可以实现 MnSi 合金还原脱磷,脱磷率约为 40%;MnSi 合金中硅含量控制在 21%左右,可以使合金中碳含量降至 1.40%以下,该中间合金可满足生产低碳、低硫中碳锰铁产品的质量要求。

**关键词** 纯净锰铁 脱磷剂 还原脱磷

中图分类号 TF642.4 文献标识码 B 文章编号 1001-1943(2004)02-0001-04

## EXPERIMENTAL STUDY OF THE CRAFT PROJECT OF CLEAN FERROMANGANESE

Li Hui Chu Shaojun

(University of Science and Technology Beijing, Beijing, China 100096)

**Abstract** This experimentation is to produce low phosphorus medium carbon ferromanganese with resettled silicon-manganese powder. The method of “pre-finishing two times” is adopted, which is to dispose of phosphorus and carbon from silicon-manganese at first, then to dispose of silicon from low phosphorus MnSi alloy melts by “two steps method”. The results show that deoxidizing dephosphorization of MnSi alloy can come to reality, the dephosphorization degree is about 40%, if the content of silicon in MnSi alloy is controlled at about 21%, the content of carbon in the alloy will be under 1.40%. This medium alloy can satisfy the quality requirement of producing low phosphorus low sulfur medium ferromanganese production.

**Keywords** clean ferromanganese, dephosphorizing agent, deoxidizing dephosphorization

纯净锰铁一般是指合金中碳、磷、硫等元素含量介于中低碳锰铁和金属锰之间,锰含量低于金属锰的锰铁产品。随着钢铁技术的发展,在某些特钢生产中纯净锰铁有取代金属锰的趋势<sup>[1]</sup>。对于纯净钢生产工艺而言,为了满足钢厂炉外精炼工艺对钢水磷、硫杂质含量极低的特殊要求,生产低硅、低磷、低硫的中、低碳锰铁系列产品是有市场前景的。

大量实验数据表明,对铁合金进行氧化脱磷效率差,渣量大,金属损失大,其应用是有限的<sup>[2,3]</sup>,因而对精炼锰铁生产中的中间产物锰硅合金进行还原脱磷,进而采用低磷锰矿对锰硅合金熔体脱硅是获得低磷中碳锰铁的可行技术方案。本实验从工艺角度,利用还原脱磷和弱氧化脱磷技术,探索提高锰的回收率,降低产品中的磷、硫含量,生产纯净锰铁的技术方案。

### 1 实验设备及原材料

**1.1 实验设备:** 10 kg 真空感应炉(可在非真空状态下操作), MgO 质坩埚。

**1.2 主要原材料及化学成分:** MnSi 合金块和 MnSi 合金残粉,其化学成分见表 1; 锰矿和富锰渣,其化学成分见表 2; 采用含钙合金作为脱磷剂,造渣材料为石灰、萤石、钠盐(化学纯试剂)、电石及方解石(工业用料)等。

### 2 实验原理和方法

#### 2.1 脱磷原理

锰铁合金还原脱磷实质上是沉淀脱磷,脱磷产物以碱土金属(Ca、Mg、Ba)磷化物的形式存在,如果合金熔体的氧势高,部分脱磷合金用于脱氧,则会显

**作者简介** 李辉 女,1979年3月出生,北京科技大学冶金与生态工程学院 01 级硕士研究生。

**收稿日期** 2003-11-17

表 1 MnSi 合金化学成分 %  
Tab.1 Chemical constituents of MnSi alloy %

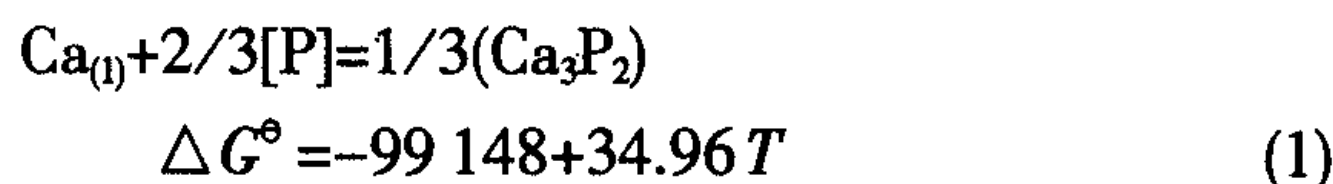
名称	Mn	Si	C	P	S	粒度/mm
MnSi 块	66.99	17.99	1.76	0.157	0.024	30~60
1*MnSi 粉	64.70	17.75	1.82	0.21	0.031	<1 占 90%
2*MnSi 粉	64.66	17.91	0.92	0.19	0.029	<1 占 90%

表 2 锰矿和富锰渣化学成分 %  
Tab.2 Chemical constituents of ferromanganese ore and rich manganese slag

名称	Mn	Fe	P	S	SiO <sub>2</sub>	粒度/mm
澳粉矿	46.84	6.03	0.074	0.020	7.64	5~20
富锰渣	36.74	0.80	0.0073	0.37	23.64	5~100

著降低脱磷效果。因此,为了使氧势足够低,则需使锰硅合金熔体中的硅含量足够高<sup>[4]</sup>。所以,要实现合金还原脱磷,必须使合金熔体中硅含量达到临界值以上。温度对锰硅合金脱磷率也有影响,随着温度的升高,脱磷率升高,在特定温度下达到最大值,然后随温度的升高而降低<sup>[5]</sup>。因此,采用中频感应炉作为锰硅合金的重熔设备较为合理。

锰硅合金粉重熔后,加入脱磷剂,脱磷合金在铁水中迅速溶解,熔体硅含量升高,氧位降低,分解出来的金属钙与磷进行反应脱磷:



在 1300℃ 锰铁中的钙含量为 0.172% 时,磷由 0.46% 降低到 0.09%<sup>[6]</sup>,在低碳锰铁中磷和钙的溶度积为:

$$[\text{Ca}\%]^3[\text{P}\%]^2 = (1.6\sim 4.1) \times 10^{-5}$$

表 3 “冲入法”MnSi 合金脱磷实验结果  
Tab.3 The result of MnSi alloy dephosphorization and decarbonization with the method of pouring

项 目	Mn	Si	C	P	S	备 注
原料混合料	64.70	17.79	1.90	0.194	0.029	MnSi 块 1kg, 2*MnSi 粉 5kg
MnSi 合金熔清样	65.06	17.98	1.51	0.205	0.014	
No.3 脱磷试样	63.78	21.67	1.42	0.123	0.012	1* 合金 450g, CaO-CaF <sub>2</sub> 200g
No.4 脱磷试样	63.39	20.85	1.32	0.123	0.013	2* 合金 450g, CaO-CaF <sub>2</sub> 200g
No.5 脱磷试样	63.85	21.94	1.37	0.131	0.012	1* 合金 450g, CaO-CaF <sub>2</sub> -CaCO <sub>3</sub> 216g
No.6 脱磷试样	63.32	21.61	1.27	0.138	0.010	1* 合金 450g, CaO-CaF <sub>2</sub> -CaCO <sub>3</sub> (方解石)216g
No.7 脱磷试样	63.65	21.11	1.32	0.154	0.011	1* 合金 450g, CaO-CaF <sub>2</sub> -NaCl-Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 200g
No.8 脱磷试样	62.17	23.54	1.41	0.095	0.014	2* 合金 420g, CaO-CaF <sub>2</sub> -CaCN <sub>2</sub> 200g

注:①熔清样取一炉试样作为脱磷前 MnSi 合金熔体成分参考;

②No.8 试样是在 No.7 脱磷试样重熔后再进行脱磷的结果, CaCN<sub>2</sub> 会使合金增碳。

## 2.2 硫含量的控制

铁合金中的硫主要来源于还原剂和电极材料,除了采用重晶石(BaSO<sub>4</sub>)生产 SiBa 或 SiCaBa 合金,一般铁合金中的硫含量并不高(一般是 0.03%~0.05%),采用“硅热法”生产锰铁合金过程中,冶炼体系是还原气氛,同时,金属熔体中的硫活度高,而且采用碱性炉渣,因此,最终产品的硫含量不会超过给定的标准要求。

## 2.3 实验方法

2.3.1 MnSi 合金脱磷、脱碳实验:由于 10 kg 熔炼坩埚无法采用喷粉加料方式进行脱磷、脱碳实验,故改为冲兑搅拌方式进行试验,具体实验过程:将 5 kg MnSi 粉和 1 kg MnSi 合金块在感应炉中熔化,合金熔体达到 1400℃ 左右时,取熔清样,随后将 MnSi 合金熔体冲兑入已经预热装有脱磷剂的碳素坩埚中,部分脱磷剂随铁流逐步加入,以达到搅拌均匀的目的。为了比较脱磷效果,有二炉次是采用顶渣加料的方法。

2.3.2 低磷中碳锰铁制备实验:模拟“冷装法”中锰生产条件进行“一步法”熔炼中碳锰铁实验<sup>[7]</sup>;为了考察低磷富锰渣渣洗脱磷效果,采用“二步法”熔炼中碳锰铁实验<sup>[8]</sup>。

## 3 实验结果及讨论

### 3.1 “冲入法”和“顶渣法”MnSi 合金脱磷实验

共进行 8 个炉次的实验,着重考察不同脱磷剂配方和加料方式对 MnSi 合金脱磷、脱碳效果的影响,结果分别见表 3 和表 4。

从表 3、4 的实验数据中可以看到,精整 MnSi

表 4 “顶渣法”MnSi 合金脱磷实验结果  
Tab.4 The result of MnSi alloy dephosphorization with the method of tip slag

项 目	化 学 成 分 / %					备 注
	Mn	Si	C	P	S	
原料混合料	64.92	17.16	1.82	0.212	0.0312	MnSi 块 1.5kg 1*MnSi 粉 3.5kg
MnSi 合金熔清样	66.24	17.49	1.68	0.209	0.0156	
No.1 脱磷试样	65.61	17.82	1.63	0.209	0.0117	1* 合金 100g, CaF <sub>2</sub> 70g, CaC <sub>2</sub> 30g
No.2 脱磷试样	63.01	20.45	0.99	0.147	0.0124	2* 合金 500g, CaF <sub>2</sub> 200g, CaC <sub>2</sub> 100g

注:熔清样取一炉试样作脱磷前 MnSi 合金熔体成分参考。

粉经感应炉重熔后,碳、硫含量分别降低 20%和 50%,磷含量几乎没有变化;当 MnSi 合金熔体中硅含量小于 18%时,几乎没有还原脱磷效果;脱磷合金用量 7%~8%配加 CaO-CaF<sub>2</sub> 系造渣剂,可以实现 MnSi 合金同时脱磷、脱碳的效果,可脱除 MnSi 合金

中磷 0.07%~0.08%,脱磷率约为 40%。

脱磷剂的加入方式明显影响 MnSi 合金熔体脱磷效果,脱磷过程的动力学因素应予以重视。按还原脱磷反应的化学计算衡量,脱磷合金加入量已是理论值的 5~8 倍,因此采取喷粉加料的方法,可以减

表 5 “一步法”熔炼中碳锰铁实验条件与结果  
Tab.5 The result and experimental condition of melting medium carbon ferromanganese with one step method

名 称	配料/kg	化 学 成 分 / %					S	合金单耗/(t/t)	矿耗/(t/t)
		Mn	Si	C	P	S			
原 料 条 件	MnSi 合金	100	63.39	20.85	1.32	0.123	0.013		
	澳锰矿	140	46.84	6.03	7.64	0.074	0.020		
	石灰	70	CaO99						
产 品 分 析 结 果	名 称	重 量 / kg	化 学 成 分 / %					合金单耗/(t/t)	矿耗/(t/t)
	锰铁	102	Mn	Si	C	P	S	0.98	1.373
	中锰渣		Mn	Fe	SiO <sub>2</sub>	P	CaO		
			14.32	0.2	29.57	0.0047	-		

少脱磷合金的使用量。

### 3.2 低磷中碳锰铁制备实验结果(见表 5 和表 6)。

利用已脱磷、脱碳的 MnSi 合金进行了低磷中碳锰铁的制备实验,为了便于比较,配料计算中折合成熔炼 MnSi 合金 100 kg 的用量和最终产品重量。

实验结果表明,精整 MnSi 合金残粉通过重熔脱碳、脱磷处理,基本可以满足生产低磷、低硫纯净锰铁产品的品种质量要求(见表 7)。采用“二步法”生产低磷锰铁,对降低澳矿用量,提高锰元素综合回收率有着重要意义。

## 4 结 论

4.1 采用脱磷合金和 CaO-CaF<sub>2</sub> 系造渣剂,可以实现 MnSi 合金同时脱磷、脱碳的效果。脱磷合金用量 7%~8%可脱除 MnSi 合金中磷的 0.07%~0.08%,脱磷率约为 40%。MnSi 合金中硅含量控制在 21%左右,可以使合金中碳含量降至 1.40%以下。

4.2 采用“二步法”生产低磷锰铁,对降低澳矿用量,提高锰元素综合回收率有着重要意义。

表 6 “二步法”熔炼中碳锰铁实验条件与结果  
Tab.6 The result and experimental condition of melting medium carbon ferromanganese with two steps method

	名称		配料/kg		化学成分/%				
渣洗预脱硅	原料条件	MnSi 合金	100	Mn	Si	C	P	S	
				63.85	21.94	1.37	0.131	0.012	
		富锰渣	110	Mn	Fe	SiO <sub>2</sub>	P	S	
				36.74	0.80	23.64	0.0073	0.37	
	石灰	45	CaO99						
产品分析结果	名称	重量/kg	化学成分/%					合金单耗/(t/t)	矿耗/(t/t)
	低硅 MnSi 合金	114	Mn	Si	C	P	S	0.877	0.965
	低锰渣		Mn	Fe	SiO <sub>2</sub>	P	CaO		
			7.06	1.0	27.73	0.0092	27.71		
合金终脱硅	名称		配料/kg		化学成分/%				
	原料条件	低硅合金 SiMn	100	Mn	Si	C	P	S	
				72.13	8.12	1.19	0.118	0.013	
		澳锰矿	57	Mn	Fe	SiO <sub>2</sub>	P	S	
			46.84	6.03	7.64	0.074	0.020		
	石灰	28	CaO99						
产品分析结果	名称	重量/kg	化学成分/%					合金单耗/(t/t)	矿耗/(t/t)
	锰铁	105	Mn	Si	C	P	S	0.952	0.543
	中锰渣	52	Mn	Fe	SiO <sub>2</sub>	MgO	CaO		
			20.03	1.01	29.20	8.73	39.31		

表 7 低磷、低硫锰铁产品质量指标比较  
Tab.7 Compare quality index of low phosphorus low sulfur ferromanganese production

名称	Mn	C	Si	P	S
目标产品	>78	≤1.5	≤1.5	≤0.20	≤0.015
实验产品①	81.17	1.06	1.01	0.187	0.009
目标产品	>78	≤1.5	≤1.5	≤0.15	≤0.010
实验产品②	79.44	1.21	1.64	0.140	0.0104

注:①采用“一步法”生产;②采用“二步法”生产。

参 考 文 献

- 1 储少军,牛强.铁合金质量、品种优化的技术方向.钢铁研究,2001(5):1~5
- 2 汪大州,邵象华.锰铁的脱磷实验研究.钢铁,1983(4):14
- 3 郭上型,董元箴.BaO-BaF<sub>2</sub>对锰铁氧化脱磷的实验研究.铁合金,1997
- 4 田边伊左雄.ミリコマソカソの脱磷法.日本特许公报,昭和43-22501,1968
- 5 相由英二.ミリコマソカソの脱磷の热力学研究.铁と钢,1987,73(4),p238
- 6 Tust J,Waernes A.Dephosphrization of manganese Alloys, In:Oxaal JG,Downing J H.INFACON 5 Proceeding.New Orleans:TFA,1989:7~15
- 7 戴维,舒莉著.铁合金冶金工程.北京:冶金工业出版社 1999:207~252
- 8 范国平.炉外预精炼法生产低碳锰铁.无锡:第十一届全国铁合金学术会议论文 1999:10