DOI:10.16410/j.issn1000-8365.2020.11.003

氧化法冶炼高纯生铁的杂质元素脱除与控制

杨　凯[1],赵俊学[1],施瑞盟[1],薛佳奇[1],杨卫轩[1],王玉英[1],赵良江[2],武会卿[2]
(1. 西安建筑科技大学 冶金工程学院,陕西 西安 710055;2. 山西建邦集团铸造有限公司,山西 侯马 043000)

摘　要:基于理论计算及相关试验和生产数据,对氧化法生产高纯生铁过程中高炉冶炼+铁水"三脱"(脱[S]、脱[Si]、脱[P])工艺进行了分析,对高纯生铁需控制的杂质元素在该工艺中的脱除情况进行了讨论。结果表明,在铁水"三脱"中,Al、B、Ti、Cr、Mn 容易脱除至较低含量,As 可微量脱除;与精料法相比,可降低生产成本。"三脱"后的铁水熔点升高,流动性变差,对其浇注成形有明显影响。

关键词:高纯生铁;杂质元素控制;铁液"三脱"

中图分类号:TF593　　**文献标识码**:A　　**文章编号**:1000-8365(2020)11-1015-05

Removal and Control of Impurity Elements in High Purity Pig Iron Smelted by Oxidation

YANG Kai[1], ZHAO Junxue[1], SHI Ruimeng[1], XUE Jiaqi[1], YANG Weixuan[1], WANG Yuying[1], ZHAO Liangjiang[2], WU Huiqing[2]
(1. The School of Metallurgical Engineering, Xi′an University of Architecture and Technology, Xi′an 710055, China; 2. Casting Company Ltd of Shanxi Jianbang Group, Houma 043000, China)

Abstract: On the basis of theoretical calculation and relevant test and production data, the "three delamination" ([S], [Si], [P]) process of blast furnace smelting+molten iron in the process of oxidizing production of high purity pig iron was analyzed, and the removal of impurity elements that need to be controlled in this process was discussed. The results show that Al, B, Ti, Cr and Mn are easily removed to a low level, while As is slightly removed. Compared with the concentrate method, the production cost can be reduced. The melting point of molten iron increase and its fluidity become worse after "three delamination", which has obvious influence on its casting.

Key words: high-purity pig; control of impurity elements; hot metal pretreatment

随着设备所用铸件的质量越来越高,对高品质铸铁材料的要求也不断提高。球墨铸铁、蠕墨铸铁及等温淬火球铁被认为是当前极具潜力的的 3 种铸铁材料。2017 年中国各类铸件总产量 4 940 万 t,较 2016 年增长 4.7%,灰铸铁 2016 年产量 2 035 万t,17 年达到 2 115 万 t,增幅 3.9%,球墨铸铁(包括蠕墨铸铁)从 1 320 万 t 增长到 1 375 万 t,增幅 4.2%,中国铸件产量始终保持着正增长。这些高性能铸铁主要应用于风电、核电、高速列车等领域对铸件的工艺性能和力学性能的要求极为严格,其铸造生铁对杂质元素含量有严格要求,所以高纯生铁的生产是铸造行业关注的热点之一。

目前生产高纯生铁的工艺主要有精料法和氧化法。精料法主要通过原料来控制高纯生铁杂质元素的含量,所以对原料的要求极为严格。氧化法是将高炉冶炼的铁液经相关处理,可以大幅度的脱除铁液中的 P 或部分 S,部分杂质元素也随之脱除。国外目前生产高纯生铁主要以钛渣或钒渣的生产企业为主,在钒钛氧化的同时去除了铁液中的杂质元素,得到高纯生铁。我国目前高纯生铁多数采用精料法生产,氧化法在国内尚未普及。为此,以铁液预处理为基础研发合理的冶炼工艺,降低高纯生铁生产成本及其可持续供给具有重要意义。

1　高纯生铁的生产现状

铸造用高纯生铁是 1 种 P、S、Mn、Ti 及其他特定微量元素含量很低的铸造用生铁。我国颁布的《铸造用高纯生铁》标准(JB/T 11994-2014)明确规定了不同等级高纯生铁中各种元素的含量要求,该标准同时规定了其他微量元素的含量要求,铬、钒、钼、锡、锑、铅、铋、砷、硼、铝等 11 种元素的含量应不大

收稿日期:2018-11-29
作者简介:杨　凯(1993-),山西临汾人,硕士研究生.研究方向:高纯生铁冶炼的研究.电话:15534791320,E-mail:448053838@qq.com
通讯作者:赵俊学(1962-),山西运城人,教授.研究方向:冶金炉渣性能、钢铁冶金工艺优化与节能研究.电话:15191573683,E-mail:zhaojunxue1962@126.com

于表 1 的规定。见表 1。

氧化法制取高纯生铁已有 50 多年的应用历史,绝大多数是由钒钛渣生产企业生产。钛渣生产主要工艺是：以无烟煤或者石油焦作为还原剂,与钛精矿经过制料配团后，加入矿热电弧炉内,在 1870K2070K 的高温条件下进行熔炼,MgO、CaO 和 Al_2O_3 在还原钛精矿的熔炼温度下很难被还原，SiO_2、MnO 和 V_2O_5 在钛精矿的还原温度下会发生不同程度的还原，还原出的产物 Si、Ti、Mn 和 V 溶于金属 Fe 相中,提炼钛渣的同时,铁液中的 Si、Ti、Mn 及 V 一起被氧化除去并富集在钛渣中，得到的铁液再经增 C 及脱 P、S 处理，可得到高纯生铁[10]。目前，世界上冶炼钛渣技术最发达的国家有加拿大、挪威和乌克兰[9]。

钒渣生产高纯生铁以河北省承德市某型材制造有限公司为代表,是国内一家采用氧化法生产高纯生铁的企业,其工艺流程图如图 1 所示。

该公司采用独特的提钒技术,在精炼炉内可将绝大部分的钒转移至渣中,在提钒的同时,铁液中的 Si、Mn、V 及 P、S、Ti 等杂质也一起被氧化、除去,这样可生产出纯净的生铁[11]。

国内多数企业均采用精料法生产高纯生铁,如山西建邦、本溪参铁、济南庚辰等。为了研发新工艺,高炉铁液进行炉外处理试验研究工作已经进行了很久，一些大型生产球铁的铸造厂为了降低成本,欲利用炼钢生铁进行包内处理使其达到球铁用生铁标准,通过试验验证可行,江阴钢铁厂用此方法于 2011 年左右为吉鑫风能科技公司供应了 3 000 多吨铁液，用于其生产的大型球铁风电铸件上效果很好；宝通公司 2004 年就用氧化法生产高纯生铁,2007 年发布了该厂高纯生铁标准(Q/CBT04-2007),生产的球铁型材远销往美、欧等国经鉴定及多年生产考核；龙凤山钢铁公司 2011 年用精料法批量生产高纯生铁,2016 又投资建立用氧化法生产超高纯生铁生产基地,2017 年已成功生产杂质元素含量非常低的超高纯生铁，在核原料储运罐大型球铁铸件试验中发挥重要作用。同时氧化法在日本也已经获得成功,其产品远销世界各地。但是相关技术都高度保密。

近年来提出了高炉冶炼+铁液“三脱”生产工艺,山西地方钢铁企业欲采用此工艺代替精料法生产高纯生铁，以降低对原料的要求和氧化法处理铁液的复杂程度,实现对杂质元素“分步”控制,探索冶炼铸造用高纯生铁新途径,以下对此工艺进行理论分析。

2　铁液“三脱”工艺脱除杂质元素分析

铁液“三脱”的脱硫为还原性条件,除脱硫外,对其它杂质的脱除有限;脱硅脱磷为氧化性条件,可以对铁液中的部分杂质元素进行氧化脱除。

铸造用高纯生铁要求,高炉铁液在炉外处理中,要尽可能使杂质元素被氧化而 C 不被氧化,在碳饱和铁液的条件下，杂质元素按其与碳相对氧化趋势大小可分为 3 类:第 1 类为容易脱除元素,包括 Ti、Si、Al,其氧化势要高于 C,在炉外处理中基本不脱 C 的情况下优先被氧化进入渣中；第 2 类为可部分脱除元素元素,包括 P、Cr、Mn、V、B,其氧化势与 C 接近,在炉外处理中必须有部分 C 被氧化的情况下部分被氧化除去，铁液中残留的部分取决于铁液和炉渣的成分;第 3 类为无法脱出元素,包括 Mo、Sn、Sb、Pb、Bi、Te、As,其氧化势高于 C,所以可以认为基本无法脱除。为此,在铁液“三脱”炉外处理中,除了脱除 S、Si、P 外，对 Ti、Al、Mn、Cr、B 可望进行一定程度的控制,对其他杂质元素只能通过精料解决。

“三脱”生产高纯生铁可以在铁液包中或转炉中进行,除脱硫采用还原性渣外,脱硅和脱磷采用加入氧化性渣或辅以吹氧(如需要),对铁液中易于氧化的元素会有一定的脱除的效果。

2.1　预处理对杂质元素脱除的理论分析

首先预设铁液“三脱”处理温度为 1 400 ℃,由于要保证后期铁液的浇注质量，浇注温度要求不低

表1 铸造用高纯生铁化学成分 w(%)

Tab.1 Chemical composition of high-purity pig iron for casting

级别	C	Si	Ti	Mn	P	S	Cr	V	Mo
C_1	≥3.3	≤0.4	≤0.01	≤0.05	≤0.02	≤0.015	≤0.015	≤0.015	≤0.01
C_2	≥3.3	≤0.7	≤0.03	≤0.15	≤0.03	≤0.020			
	Sn	Sb	Pb	Bi	Te	As	B	Al	
C_1	≤0.003	≤0.000 8	≤0.001	≤0.001	≤0.003	≤0.002	≤0.001	≤0.01	
C_2									

图 1 某公司高纯生铁生产流程

Fig.1 Production process of high purity pig iron of a pig iron producer

于 1 380 ℃。选取 3 种典型处理渣系成分及用量如表 2，典型铁液成分如表 3。

利用 Factsage 中 Equilib 平衡计算模块，将渣系成分、铁液成分输入，温度 1 400 ℃，气压 1atm，铁液相选择 Fe 和所含杂质元素，渣相选择各杂质元素对应氧化物，依次按照铁液预脱硫、预脱硅、预脱磷顺序开始计算，计算结果如下。

预脱硫过程铁液成分变化如图 2(a)，在铁液预脱硫处理过程中，由于加入的渣子没有氧化性，所以除硫以外其他杂质元素基本不发生变化，脱除率可达 90%以上。

预脱硅过程铁液成分变化如图 2(b)及图 2(c)，在铁液预脱硅处理过程中，随着渣量的逐渐增多，除 Si 以外，还有其他杂质元素的含量发生变化，其中 Ti、B、Al 含量明显降低，脱除率均可达 90%；Mn 的脱除率 10%左右，P、Cr 含量略微降低。

预脱磷过程铁液成分变化如图 2(d)及图 2(e)，在铁液预脱磷处理的过程中，P 的脱除率可达 90%以上，随着渣量的增加，除 P 以外，Mn、Cr 含量明显降低，Mn 的脱除率可达 78%，Cr 的脱除率可达 90%；As 的含量略降，脱除率仅 12%。

经过“三脱”预处理后铁液成分及脱除率如表4。

综合铁液炉外“三脱”处理过程，除 Si、P、S 可大量脱除外，Ti、B、Al、Mn、Cr 的脱除率都很高，可达高纯生铁的标准；As 的脱除率略低，无法达到高纯生铁标准，应同剩余杂质元素从原料进行一定程度的把控；在渣原始加入量的基础上，略微增加渣量，有利于杂质元素的有氧化脱除。

2.2　铁液性质变化

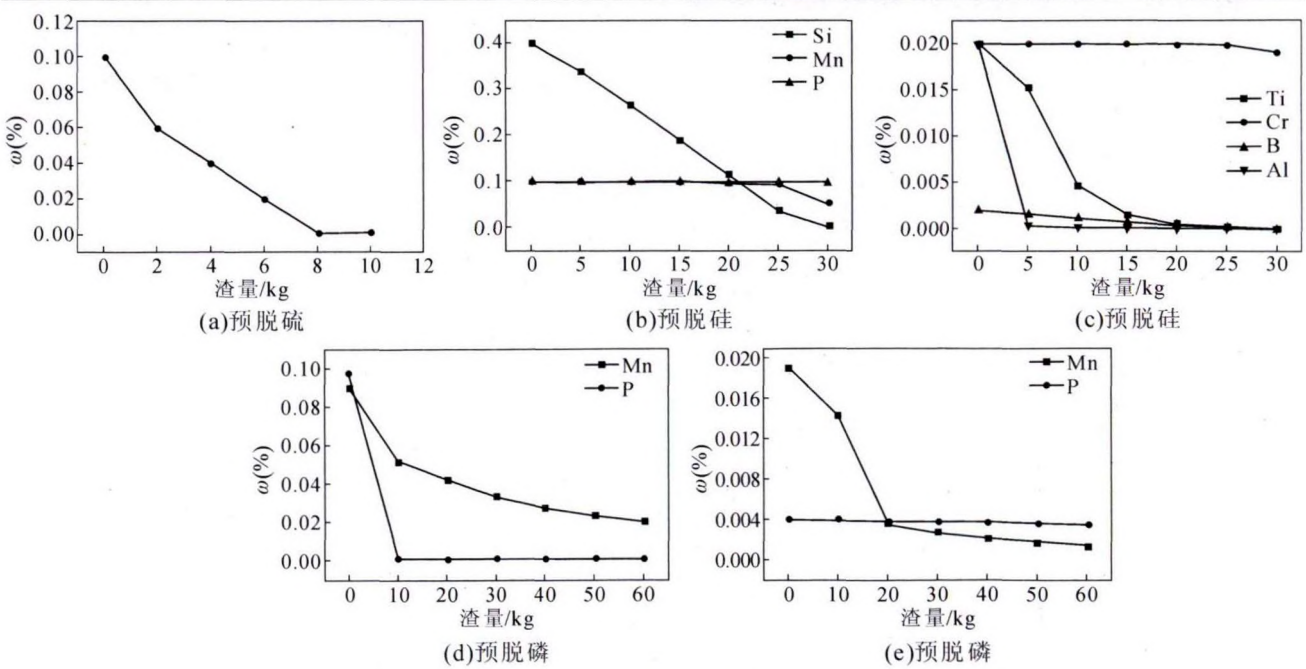
随着铁液成分的变化，铁液的性质随之也发生改变，进而影响到铁液的流动性。铁液的流动性跟其可浇注性有着重要的关系，流动性好的铁液容易充

表 2 渣系成分
Tab.2 Slag composition

氧铁液			CaO	CaF_2	$CaCO_3$	$CaCl_2$	“三脱”剂	用量 /kg
Fe_2O_3	Fe_3O_4	FeO						
			7.5	1	1.5		脱硫剂	10
3.3	16.5	13.2	21	3.25		3	脱磷剂	60
2.1	10.5	8.4	0				脱硅剂	30

表3 铁液原始成分 *w*(%)
Tab.3 Original composition of molten iron

C	Si	Ti	Mn	P	S	Cr	V	Mo
4.5	0.4	0.02	0.1	0.1	0.1	0.02	0.03	0.015
Sn	Sb	Pb	Bi	Te	As	B	Al	
0.005	0.000 8	0.002	0.002	0.006	0.004	0.002	0.02	



(a)预脱硫　(b)预脱硅　(c)预脱硅

(d)预脱磷　(e)预脱磷

图 2 “三脱”处理中元素变化

Fig.2 Elemental changes in hot metal pretreatment

表4 铁液成分及脱除率
Tab.4 Hot metal composition and removal rate

元素	C	Si	Ti	Mn	P	S	Cr	V	Mo
含量(%)	3.5	0.001	0.000 2	0.02	0.001	0.001	0.001 5	0.018	0.015
脱除率(%)	22	90 以上	90	78	90 以上	90 以上	90	-	-
元素	Sn	Sb	Pb	Bi	Te	As	B	Al	
含量(%)	0.005	0.000 8	0.002	0.002	0.003	0.003 5	0.000 1	0.000 1	
脱除率(%)	-	-	-		-	12	90 以上	90 以上	

满铸型,从而获得外形完整、尺寸精确和轮廓清晰的铸件;铁液的流动性与熔点和碳当量有直接关系,高炉冶炼的铁液经过铁液“三脱”处理后,成分发生了明显的变化,其熔点和碳当量也随之改变,熔点和碳当量计算公式如下。

铁液熔点 T_L 计算公式:

$$T_L=1\,538\ ℃-90[\%C]-6.2[\%Si]-1.7[\%Mn]-28[\%P]-40[\%S]-1.6[\%Cr]-17[\%Ti]-1.3[\%V]-5.1[\%Al]-1.5[\%Mo]-100[\%B]$$

碳当量 ω(CE)计算公式:

$$\omega[CE]=[\%C]+1/3[[\%Si]+[\%P]];$$

经计算可以看出(表 5 碳当量及熔点计算),铁液经过“三脱”处理后,碳当量降低,熔点升高,同一浇注温度下,处理后铁液的过热度更低,铁液的流动性将会变差,直接影响浇注性能。

表 5 碳当量及熔点计算
Tab.5 Calculation of carbon equivalent and melting point

铁液类型	碳当量(%)	熔点 /℃
初始铁液	4.7	1 122
处理后铁液	3.5	1 222

3 其他杂质元素在铁液预处理中的脱除实践

3.1 可氧化脱除元素的脱除效果

关于脱钛的研究,文光远[2]通过热力学计算和实验验证铁液中硅钛可同时脱除,李闯[1]实验验证了碳饱和铁液在铁液预处理中硅、钛的氧化基本不受铁液温度和炉渣碱度的影响,加入氧化剂,钛从 0.052 脱至 0.005,最终脱除率高达 90%;锰的脱除与温度、炉渣碱度有关,李闯[3]在感应炉脱锰的实验研究表明,当温度 1 533~1 673 K 时,脱锰反应平衡常数 K_{Mn} 基本不受温度的影响,低炉渣碱度 ($R\leqslant 0.65$),低温(1 280 ℃)有利于铁液脱锰,从 0.34 脱除至 0.024,脱除率 90%;铬的氧化温度通常控制在 1 653 K 左右,在刘璇[4]的实验中,铁液含碳量 4% 左右,铬最高可由 0.02 脱至 0.006 左右,高氧化性、1 653 K 的氧化温度有利于高效氧化铁液中的铬;关于硼的脱除,杨中东[5]的实验表明,在含硼高硅的铁液中,硅和硼的氧化几乎是同步的,在 1 300~ 1 400 ℃,可由 0.24 脱至 0.01,硼的氧化率也达到 90%以上;铝在高炉中一般认为不还原或者极少量还原进入铁液,加入氧化性渣即可达到较高的脱除率。

可以看出,钛、锰、铬、硼、铝等在氧化条件下脱除率均可达 90%以上,在铁液“三脱”工艺的脱硅和脱磷阶段,加入氧化性渣甚至辅以吹氧提供氧化条件,可脱除到高纯生铁要求的水平,与理论分析计算结果一致。

3.2 其他元素的脱除

铁液脱砷多以 CaO 基碱性熔渣还原脱砷,取得较好效果。常立忠[6]研究发现,铁液磷含量对脱砷率有较大的影响,随着铁液中磷含量的降低,脱砷率明显提高,可由 0.22 脱至 0.008 左右。刘守平[7]研究脱砷热力学条件:体系氧位越低、铁液中硫含量越低、脱砷温度越高、熔渣碱度越高、脱砷效果越好。关于铁液中去锡的研究,蒸气压法可以有效去除铁液中的锡;等离子技术也有很高的去锡率。Brown 等人使用 HCE 和 PVC 进行铁液的氯化去锡,获得了 85%的去锡率;李烈军[13]研究表明采用 $FeCl_2$ 进行铁液氯化去锡是可能的,每吨生铁加 30 kg 的 $FeCl_2$ 可获得 40%~60% 的去锡率,锡的去除率与锡的初始浓度关系不大。

这些元素的脱除可根据需求单独安排。

4 高炉冶炼控制

4.1 利用精料法生产的杂质元素控制

基于某企业采用精料法生产高纯生铁的冶炼实

表6 元素收得率及入炉量
Tab.6 Element yield rate and amount into furnace

元素	Mn	P	S	Ti	V	Cr	As	B
收得率(%)	70	93	10	27	56	37	19	95
精料法 /kg	≤0.71	≤0.22	≤15	≤0.37	≤0.27	≤4	≤0.11	≤0.01
“三脱”/kg	≤3.25	≤2.15	≤15	≤3.7	≤0.27	≤4	≤0.1	≤0.12

践，对高炉冶炼中杂质元素的控制水平进行统计分析，各元素收得率如表6，其他元素几乎全部还原进入铁液。

以冶炼一吨级高纯铸造生铁为例，结合高炉冶炼各杂质元素控制水平，由入炉料带入各杂质元素的含量应符合表6精料法入炉量要求。

4.2　考虑铁液"三脱"处理的杂质元素控制

根据各杂质元素在铁液"三脱"工艺的脱除率（表4铁液成分及脱除率），结合现有高炉冶炼工艺对杂质元素对的控制水平（表6元素收得率及入炉量），以冶炼1 t级高纯铸造生铁为例，由炉料带入各元素的含量应符合表6"三脱"入炉量要求。

由表6可以看出，精料法对原料中杂质元素含量要求极为严格，如果把杂质元素的控制放在后期的"三脱"处理中，可以放宽高炉冶炼对原料的条件。

5　技术及经济可行性分析

铁液"三脱"处理中杂质元素的脱除都是在氧化性条件下进行的，在其脱硅和脱磷阶段，需要加入氧化性渣甚至辅以吹氧，而且伴随搅拌工艺，铁液中易于氧化的元素伴随着硅、磷的脱除一起进入渣中，经过"三脱"处理后，S、Si、P以及Mn、Ti、Cr、B、Al的脱除率较高，均可以达到高纯生铁的要求。

根据相关实践，预脱硫工艺选用KR法（CaO做脱硫剂），吨铁成本为17.21元[14]；鱼雷罐喷粉脱磷，每吨铁脱硅、脱磷成本为43.33元[15]，"三脱"工艺总成本为60.54元；高纯硅铁（$\omega(Si)\approx90\%$）价格7元/kg。以某企业现行生产运行结果为基础进行对比，精料法生产成本约为1 968元/t；普通铸铁成本为1 659元/t，经过铁液炉外"三脱"处理以及增碳增硅后，成本约为1 748元/t，相比于精料法成本可节省220元/t。可以看出，采用普通铸造生铁+"三脱"处理，具有明显的成本优势，可以放宽原料中P、S以及部分杂质元素的条件，减少优质矿粉的使用量，有利于企业长期生产运行。

6　结语

（1）高纯生铁的生产采用高炉冶炼+铁液预处理可实现对杂质元素分阶段控制，是一项有良好发展前景的工艺。

（2）在铁液"三脱"工艺中，容易脱除的元素有Si、Ti、Al；部分脱除的元素有S、P、Cr、Mn、V、B，脱除时伴随着C的氧化；Mo、Sn等无法脱除，这些元素的需从原料进行把控。

（3）铁液经炉外"三脱"处理后，放宽原料中P、S以及部分杂质元素的条件，减少优质矿粉的使用量，降低生产成本，有利于企业长期生产运行。

（4）"三脱"后的铁液熔点升高，流动性变差，对其浇注成形有明显影响。

参考文献：

[1] 李闯，郭汉杰. 铁液预处理中钛硅锰同时脱除规律及工艺[J]. 北京科技大学学报，2009(12)：88-91.

[2] 文光远. 含钒钛铁液的预处理 [J]. 重庆大学学报，1999，22(2)：113-120.

[3] 李闯，郭汉杰，成国光. 铁液温度、炉渣碱度和初始硅含量对碳饱和铁液脱锰的影响[J]. 特殊钢，2009，30(5)：4-6.

[4] 刘璇，刁江，谯勇. 铁液中钒、铬氧化行为的实验研究[C]// 第三节钒产业先进技术研讨与交流会论文集.四川，2005：197-206.

[5] 杨中东，刘素兰，薛向欣，等. 含硼高硅铁液脱硅时硼的氧化[J]. 钢铁研究学报，2007，19(11)：13-17.

[6] 常立忠，施晓芳，王建军，等. 铁液还原脱砷的研究[J]. 钢铁钒钛，2014，35(6)：113-117.

[7] 刘守平，孙善长，张丙怀，等. 铁液碱性熔渣脱砷[J]. 重庆大学学报，2001，24(4)：106-110.

[8] 李克锐，曾艺成，张忠仇，等. 我国铸铁生产技术回顾与展望[J]. 铸造，2012：121-135.

[9] 李传栻. 高纯生铁的应用与发展 [J]. 金属加工（热加工），2012，3：68-72.

[10] 周林，雷霆. 世界钛渣研发现状及发展趋势 [J]. 钛工业进展，2009，26(1)：26-29.

[11] 曾艺成，巩济民. 我国高纯生铁的生产和应用情况 [J]. 现代铸铁，2012:61-66.

[12] 潘秀兰，王艳红，梁慧智，等. 铁液预处理技术发展现状与展望[J]. 世界钢铁，2010(6)：29-36.

[13] 李烈军，吴平男. 铁液用FeCl_2氯化去锡的研究[J]. 钢铁研究，1992，(2)：3-7.

[14] 晓东，徐安军，田乃媛，等. 喷吹法和搅拌法铁液脱硫工艺生产成本的综合评估[J].冶金研究，北京：冶金工业出版社，2006，22(4)：55-58.

[15] 张龙强，田乃媛，徐安军，等. 新建钢厂铁液预处理模式选择[J]. 炼钢，2008，22(4)：58-62.

欢迎到当地邮政局(所)订阅2021年《铸造技术》杂志

国内邮发代号：52-64　国外发行号：M855　国内定价：25元/本　海外定价：25美元/本