

P 元素在倾翻炉 FeV50 冶炼中的走向与控制

叶明峰, 余 彬, 黄 云, 景 涵

(攀钢集团研究院有限公司, 钒钛资源综合利用国家重点实验室, 四川 攀枝花 617000)

摘 要: 结合理论分析、元素平衡统计和工业试验, 研究了大型倾翻炉冶炼 FeV50 流程 P 元素的走向、分布与控制措施。结果表明: 大型倾翻炉 FeV50 冶炼过程中原料带入的磷氧化物(P_2O_5)能充分被金属铝还原并进入合金中; 三氧化二钒和球磨铁粒是 P 元素的主要输入源, 有 85.71% 的 P 进入成品合金, 13.41% 的 P 进入残合金与细粉, 进入金属相的 P 高达 99.12%。控制三氧化二钒中 P 含量不超过 0.032 6% 和采用钢屑替代球磨铁粒 60% 以上能控制 FeV50 中 P 含量符合 A 级品要求。

关键词: 钒铁; 倾翻炉; P 元素; 走向; 钢屑

中图分类号: TF841.3

文献标志码: A

文章编号: 1004-7638(2022)04-0036-06

DOI: 10.7513/j.issn.1004-7638.2022.04.006

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



听语音
与作者互动
聊科研

Trend and control of P in FeV50 smelting process of large-scale tilting furnace

Ye Mingfeng, Yu Bin, Huang Yun, Jing Han

(Pangang Group Research Institute Co., Ltd., State Key Laboratory of Comprehensive Utilization of Vanadium and Titanium Resources, Panzhihua 617000, Sichuan, China)

Abstract: Combined with theoretical analysis, element balance statistics and industrial tests, the trend, distribution and control measures of P in FeV50 smelting process of large-scale tipping furnace were studied. The results show that P_2O_5 brought in by raw materials during FeV50 smelting in large-scale tilting furnace can be fully reduced by metallic aluminum and enter the alloy. Vanadium trioxide and ball-milled iron particles are the main input sources of P, with 85.71% of P entering the finished alloy, 13.41% of P entering the residual alloy and fine powder, and 99.12% of P entering the metal phase. The most effective method to control the P content in FeV50 is the control of P content in vanadium trioxide not exceeding 0.032 6% and the replacement of more than 60% of the ball-milled iron particles with steel scraps.

Key words: tilting furnace, tilting furnace, P element, trend, steel scraps

0 引言

钒铁合金主要应用在钢铁领域作为钒微合金化的添加剂, 钒能与钢中的碳和氮发生反应, 生成小而硬的难熔金属碳化物和氮化物, 这些化合物能起到

细化剂和沉淀强化剂的作用, 细化钢的组织 and 晶粒, 提高钢材综合性能^[1]。钒铁合金的生产通常以钒氧化物为原料, 采用硅热还原、铝热还原及碳热还原等方法进行冶炼操作。其中铝热还原法中铝的还原活性较强, 还原过程发热量大, 应用最为广泛^[2]。

收稿日期: 2022-01-12

作者简介: 叶明峰(1992—), 湖北黄冈人, 硕士, 工程师, 主要从事粉状物料造块及钒铬资源增值化加工方面的研究, E-mail: csuymf@163.com。

统计了 645 炉次钒铁锭模渣的成分,并绘制成图 3,由图 3 可知,渣中 CaO 含量约 25%,加入的 CaO 与生成的 Al_2O_3 反应,能降低反应式 $3\text{P}_2\text{O}_5+$

$2\text{Al}+18\text{Fe}=5\text{Al}_2\text{O}_3+6\text{Fe}_3\text{P}$ 的还原产物 Al_2O_3 浓度,从而促进反应向右进行。

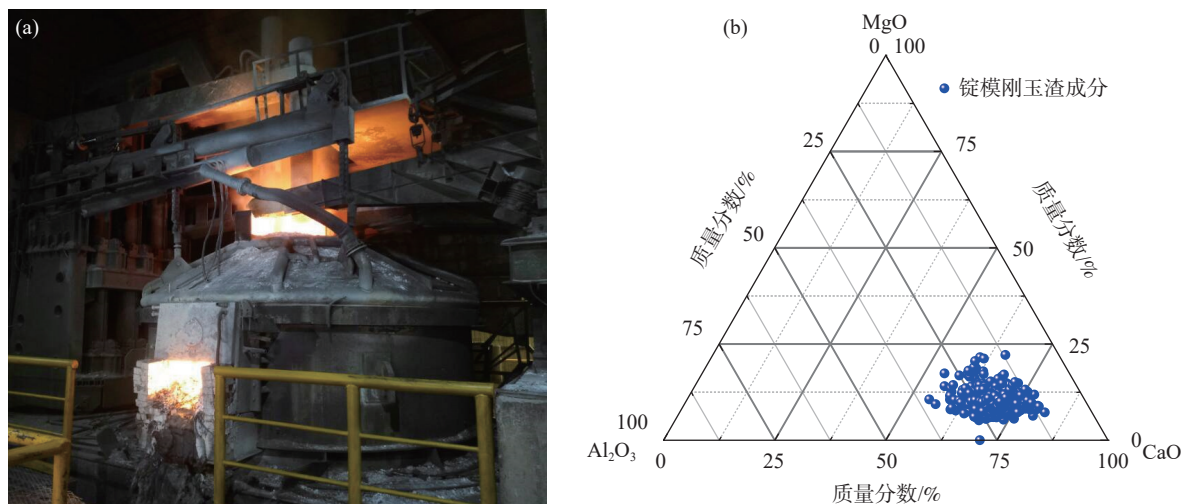


图 3 冶炼现场及锭模刚玉渣的成分分布
Fig. 3 Smelting site and the composition distribution of corundum slags in ingot moulds

2 P 元素在 FeV50 冶炼流程中的分布情况

FeV50 钒铁冶炼现场元素的输入物料有镁砂、镁火泥、镁砖、球磨铁粒、三氧化二钒、片钒、石灰等,这些物料的基本化学成分和平均消耗量见表 1。进一步根据大量的钒氧化物的成分和用量的生产统计数据进行数学统计方法计算得到如下公式:

$$T_{\text{输入P}} = \sum M_{\text{三氧化二钒}} \times \omega_{\text{P}} + \sum M_{\text{片钒}} \times \eta_{\text{P}} + \sum M_{\text{球磨铁粒}} \times \zeta_{\text{P}} + \sum M_{\text{耐火材料}} \times \theta_{\text{P}} \quad (1)$$

$$T_{\text{输出P}} = T_{\text{输入P}} \quad (2)$$

公式中 ω_{P} 为三氧化二钒中元素 P 的含量, η_{P} 为五氧化二钒中元素 P 的含量, ζ_{P} 为球磨铁粒中元素 P 的含量, θ_{P} 为耐火材料中 P 元素的含量。耐火材料经过侵蚀带入到体系中的质量可通过炉渣质量与炉渣中 MgO 含量进行粗略计算。对现场物料进行取样分析,结合现场的 9 罐三氧化二钒+1 罐片钒的模式冶炼 FeV50 合金,统计 65 炉次该冶炼模式下各个炉次的生产数据情况并计算平均值,给出了相应的输入物料中的 P 元素含量及平均物料消耗情况,统计结果见表 1,可知球磨铁粒和三氧化二钒中都有较高含量的 P 元素。

表 1 现场输入物料中的平均 P 元素含量及物料平均消耗情况
Table 1 Average P element content and average material consumption in field input materials

物料名称	平均P元素含量/%	现场9+1配料模式下平均消耗/(kg·炉 ⁻¹)
耐火材料	镁砂	0.022
	镁火泥	0.036
	镁砖	0.024
球磨铁粒	0.048	5 414
三氧化二钒	0.040	9 000
片钒	0.052	1 000
石灰	<0.01	2 700

根据表 1 中的数据和式 1、2 中的计算方法,可计算得到现场输入物料中的平均 P 元素情况,见表 2。

由表 2 可知,现场单炉钒铁冶炼输入 P 元素总量为 7.04 kg/炉,其中球磨铁粒是主要的 P 元素输入源。

表 2 现场输入物料中的平均 P 元素情况

Table 2 Average total P element amount in field input materials

物料名称	总P/(kg·炉 ⁻¹)
三氧化二钒	4.14
片钒	0.30
球磨铁粒	2.60
耐火材料	0.31
总计	7.35

对现场物料进行取样分析, 结合现场的 9 罐三氧化二钒+1 罐片钒的模式冶炼 FeV50 合金, 统计 65 炉次该冶炼模式下各个炉次的生产数据情况并计算平均值, 给出了相应的输出物料中 P 元素含量, 以及现场输入物料中的平均 P 元素总量, 见表 3、4。钒铁冶炼流程的输出物料为成品 FeV50、锭模渣、渣盆渣、锅巴渣、黑边渣、旋风除尘灰、布袋除尘灰等, 其中 P 元素含量最高的是布袋除尘灰, 基于物质守恒定律, 采用差减法可获得残合金与细粉中的 P 元素总量, 为 0.986 kg。

表 3 现场输出物料中的 P 元素含量及平均物料产出情况

Table 3 The P content in field output materials and average material output

物料名称	化学元素成分/%				现场9+1配料模式下平均产出/(kg·炉 ⁻¹)
	P	MgO	CaO	Al ₂ O ₃	
成品FeV50	0.062				10 156
锭模渣	<0.005	21.92	12.67	62.61	3 500
渣盆渣	<0.005	10.40	24.34	62.30	7 500
锅巴渣	0.016	64.32	4.71	14.58	270
黑边渣	0.050	12.57	2.92	27.31	23
旋风除尘灰	0.034	16.64	3.14	5.98	20
布袋除尘灰	0.028	35.54	1.68	5.88	25

表 4 现场输出物料中的平均 P 元素总量

Table 4 Average total P element amount in field output materials

物料名称	总P/(kg·炉 ⁻¹)
成品FeV50	6.30
锭模渣	
渣盆渣	
锅巴渣	0.04
黑边渣	0.01
旋风除尘灰	0.007
布袋除尘灰	0.007
残合金与细粉	0.986
总计	7.35

基于表 1~4 中的统计数据分析了冶炼过程中 P 元素的分布情况, 见图 4, 其中三氧化二钒和球磨铁粒是主要输入源, 三氧化二钒带入总 P 的 56.33%, 球磨铁粒带入总 P 的 35.37%, 耐火材料和片钒带入的 P 占比分别为 4.22% 和 4.08%。大约有 85.71% 的 P 进入成品合金, 大约 13.41% 进入残合金与细

粉, 即进入金属相的 P 几乎高达 99.12%。说明磷氧化物被充分还原, 印证了图 1 中热力学分析结论。

3 FeV50 冶炼流程中 P 元素的控制

当钒渣中 P 含量发生较大波动时, 则需要对 P 含量高的物料进行限量约束, 总体思路是提出 P 元素控制上限或者寻求新的物料进行替代。

3.1 全球磨铁粒冶炼时三氧化二钒中的 P 含量控制

统计 60 炉次 9+1 配料模式钒铁冶炼所加入三氧化二钒中的原料 P 含量和合金中 P 含量的数据, 并进行绘图来寻找对应关系, 结果见图 5。由图 5 可知, 设置预测置信带为 95% 时, 意味着在此总体中随机抽取 100 个样本, 其中大概有 95 个的个别值会落在这个区间, 个别值更容易受一些外界因素影响而有差异性, 比较能反映实际冶炼的情况。虽然生产数据波动较大, 总体趋势仍是钒氧化物原料中 P 含量越高, 合金中 P 也会升高。在只用球磨铁粒为铁质料时, 为保证生产产品能符合 A 级品要求, 需严格控制 P 含量低于 0.032 6%。

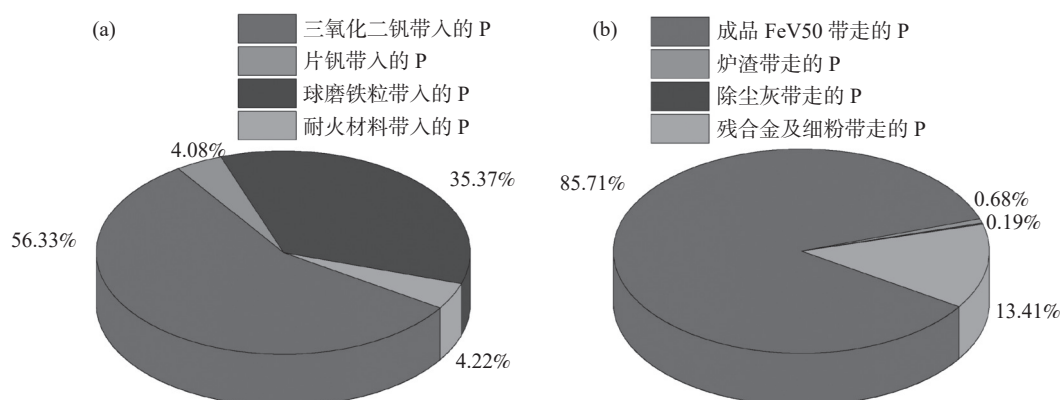


图4 P元素在输入物料(左)和输出物料(右)中的分布情况

Fig. 4 Distribution of P element in input materials (left) and output materials (right)

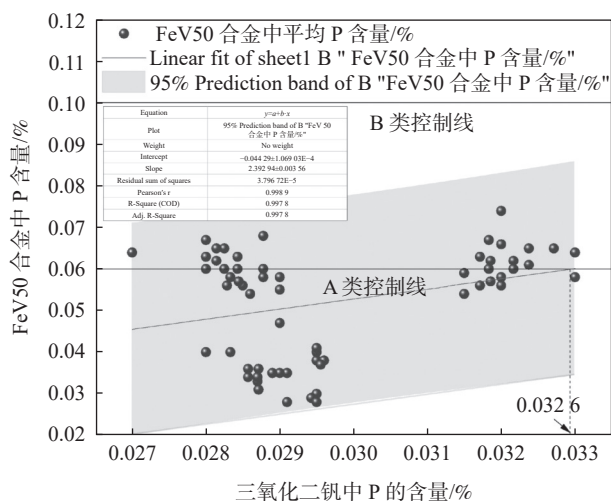


图5 钒氧化物中 P 含量对应 FeV50 合金中 P 含量的关系式

Fig. 5 The relationship between P content in vanadium oxide and P content in FeV50 alloy

3.2 用钢屑替代球磨铁粒

实际生产过程用球磨铁粒生产 FeV50 合金的主要目的是为了降低生产成本, 回收利用钢渣磁选所得铁质料。由于球磨铁粒是 P 元素的主要输入源, 可以采用钢屑进行替代, 钢屑主要成分为 99.9% 的 Fe, P 含量 $<0.01\%$, 属于机械车间钢板加工的边角料, 是一种洁净的铁质料。

对球磨铁粒进行筛分, 筛子为 325 目 ($44\ \mu\text{m}$), 进一步通过 MLA650 工艺矿物检测分析系统分析了球磨铁粒筛下物中 P 的存在形式, 结果见表 5。由表 5 可知, 球磨铁粒筛下物中的 P 元素主要赋存在磷灰相中, 占比为 98.99%, 与文献 [7-9] 中的结论比较符合。从原料分选的角度来看, 对球磨铁粒中的残留钢渣进行喷水清理也可以实现降低产品中 P 含量的目标, 但是要增加一些球磨铁粒清洗、烘干、运输设备。

表5 球磨铁粒筛下物的元素赋存形式的分析

Table 5 Analysis of the form of elements in the sieved ball-milled iron particle

矿物	杂质元素含量/%									
	Al	C	Ca	Cl	Cr	Cu	Fe	K	Mg	P
金属铁	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	39.02	0.00	0.00	0.00
钒尖晶石	6.78	0.00	0.07	0.00	55.15	0.00	16.12	0.00	2.21	0.00
铁橄榄石	0.65	0.00	15.70	0.00	8.49	0.00	15.56	1.12	34.13	0.00
辉石	12.84	0.00	11.05	4.96	0.00	0.00	0.14	2.67	7.37	0.00
磷灰石	26.27	0.00	36.02	0.00	0.00	0.00	4.08	40.26	4.94	98.99
氧化铁	19.28	0.00	8.17	79.60	32.73	100.00	21.29	2.30	11.19	0.00
方镁石	0.89	0.00	0.66	15.04	0.00	0.00	0.05	0.00	27.20	0.00
玻璃质	12.23	0.00	9.84	0.00	0.39	0.00	1.27	50.12	1.53	0.00
钒酸钙	0.31	0.00	0.83	0.00	0.00	0.00	0.03	0.00	0.33	0.00

采用 P 含量在 $0.030\% \sim 0.035\%$ 范围内的三氧化二钒作为主要原料, 结合常规 9+1 配料模式下的炉料结构和现场冶炼工艺装备, 采用钢屑替代球磨

铁粒进行钒铁冶炼时不同替代比例各统计 20 炉次, 考察不同替代比例对 FeV50 合金中平均 P 含量的影响, 统计平均值, 结果见图 6。由图 6 可知, 钢屑

替代球磨铁粒比例高于 60% 以上时, 能稳定生产出符合 P 含量 $\leq 0.05\%$ 要求的低磷 A 级品 FeV50 合金。

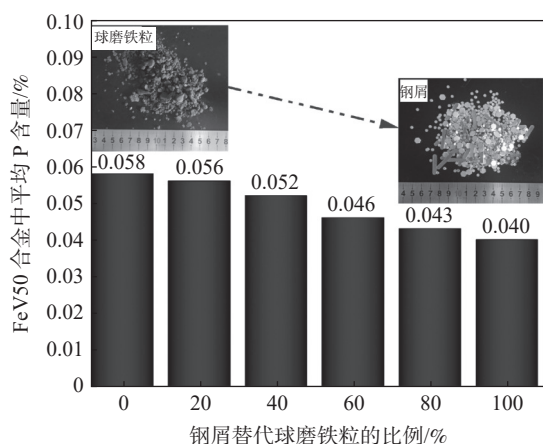


图 6 钢屑替代球磨铁粒的工业试验中 FeV50 中的 P 含量变化
Fig. 6 Industrial test of replacing ball-milled iron particles with steel scraps

4 结论

1) 热力学理论与相图分析结果表明, FeV50 冶炼过程具备磷氧化物(P_2O_5)充分被金属铝还原的热力学条件, P 以 Fe_3P 形式最终进入到合金中。

2) 三氧化二钒和球磨铁粒是 P 的主要输入源, 大约有 85.71% 的 P 进入成品合金, 大约 13.41% 进入残合金与细粉, 即进入金属相的 P 几乎高达 99.12%。

3) FeV50 中 P 含量与钒原料中 P 含量对应的关系总体趋势是钒原料中 P 含量越高, FeV50 中 P 含量越高; P 元素主要赋存在球磨铁粒携带钒渣中的磷灰石相中; 冶炼实践表明, 控制三氧化二钒中 P 含量不超过 0.032 6% 和钢屑替代球磨铁粒是当前控制 FeV50 中 P 含量最有效的方法, 钢屑替代球磨铁粒比例高达 60% 以上时, 能稳定生产出符合 P 含量 $\leq 0.05\%$ 的低磷 A 级品 FeV50 合金。

参考文献

- [1] Yang Caifu, Zhang Yongquan, Wang Ruizhen. Metallurgical principle and application of vanadium steel[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2012.
(杨才福, 张永权, 王瑞珍. 钒钢冶金原理与应用[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2012.)
- [2] Song Mingming, Song Bo, Cao Min, *et al.* Melting property of a slag for FeV alloy production by the electrical thermite method[J]. Chinese Journal of Engineering, 2015, 37(4): 436–440.
(宋明明, 宋波, 曹敏, 等. 电铝热法冶炼钒铁渣熔化性能[J]. 工程科学学报, 2015, 37(4): 436–440.)
- [3] Yu Bin, Xian Yong, Sun Zhaohui, *et al.* Study on process of smelting ferrovanadium by tilting furnace using mixture vanadium oxides[J]. Iron Steel Vanadium Titanium, 2015, 36(4): 1–6.
(余彬, 鲜勇, 孙朝晖, 等. 混合钒氧化物倾翻炉钒铁冶炼工艺研究[J]. 钢铁钒钛, 2015, 36(4): 1–6.)
- [4] Yang Xinglei. Study on improving the yield of smelting ferrovanadium in large tilting furnace[D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology, 2019.
(杨兴磊. 大型倾翻炉冶炼钒铁收得率提升研究[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2019.)
- [5] Xian Yong. Formation mechanism of σ phase in Fe-V alloy and its industrial application [D]. Shanghai: Shanghai University, 2015.
(鲜勇. Fe-V 中间合金中 σ 相形成机理及其工业化技术应用研究[D]. 上海: 上海大学, 2015.)
- [6] Li Mingru, Yue Feng. Trial production of HRB400 bar by microalloying process of “FeV+nitrogen enrichment agent”[J]. Research on Iron and Steel, 2005, 33(6): 14–16.
(李明儒, 岳峰. “钒铁+富氮剂”微合金化 HRB400 钢筋生产试验[J]. 钢铁研究, 2005, 33(6): 14–16.)
- [7] Shi Zhixin, Yuan Tianyu, Liu Jinyan, *et al.* Mineralogical characteristics of vanadium spinel in the process of calcified roasting vanadium slag[J]. Mining and Metallurgy, 2014, 23(4): 95–98.
(史志新, 苑天宇, 刘锦燕, 等. 钙化焙烧钒渣过程中钒尖晶石的矿物学特征[J]. 矿冶, 2014, 23(4): 95–98.)
- [8] Wang Jun, Sun Zhaohui, Su Yi, *et al.* Roasting and leaching of high calcium and high phosphorus vanadium slag[J]. Chinese Journal of Rare Metals, 2015, 39(11): 1038–1042.
(王俊, 孙朝晖, 苏毅, 等. 高钙高磷钒渣焙烧浸出的研究[J]. 稀有金属, 2015, 39(11): 1038–1042.)
- [9] Fu Zibi. Technological research on preparation of vanadium oxide from high calcium and high phosphorus vandium slag[D]. Beijing: Chinese Academy of Science, 2017.
(付自碧. 高钙高磷钒渣制备氧化钒工艺研究[D]. 北京: 中国科学院大学, 2017.)