金属化球团电炉熔化分离铁与钒的工艺条件选择

崔可中　姚良之　陈书元

（攀枝花钢铁研究院）

含钒钛金属化球团用电炉熔化分离铁与钒的工艺条件：一是控制熔池温度在1500～1550℃；二是控制渣中（FeO）含量在9～13%。此时.可得到最佳分离效果。该文通过熔分中主要化学反应的热力学分析和试验数据统计分析，得到了渣量、铁量、钒在渣中收率等指标与渣中（FeO）含量的数学方程式。

攀枝花钒钛铁精矿经回转窑(或竖炉)还原得到金属化球团，采用该原料在电炉熔化分离使钒富集于渣相。要提高钒在渣中的品位，必须控制渣中氧化铁含量。本文利用实验所得钒在渣、铁两相中的“分配比”与渣中氧化铁含量关系的线性方程，试图探讨在一定熔池温度范围内，钒在渣中的收率，铁入金属相的收率，钒在熔渣及熔铁中含量等指标与渣中氧化铁含量的关系，以达到选取合理的熔化分离冶炼工艺条件的目的。

一、熔化分离的化学反应及其影响因素

钒钛磁铁精矿在回转窑（或竖炉）还原后，按铁的还原程度不同，可制取不同金属化率的球团。表1为钒钛磁铁精矿及不同金属化率（MFe/TFe）球团的化学组成。由表1可知，由于回转窑还原所加还原剂及其它杂质的影响，致使球团的实际组成[1]与理论组成略有差异。为便于比较，本文的计算采用球团的理论组成。

钒钛磁铁精矿及金属化球团的化学组成　　表 1

项目		金属化率 φ,%	化学组成, % TFe	MFe	FeO	TiO_2	V_2O_5	SiO_2	Al_2O_3	CaO	MgO	P	S	C
钒钛磁铁精矿		—	57.5	—	25.86	12.28	0.62	1.70	2.68	0.35	2.30	0.067	0.053	—
金属化球团	理论组成	85	71.57	60.84	13.80	15.29	0.77	2.12	3.34	0.44	2.86	0.083	0.066	—
		90	72.31	65.09	9.29	15.44	0.78	2.14	3.37	0.44	2.89	0.084	0.067	—
		95	73.06	69.42	4.68	15.61	0.79	2.16	3.41	0.44	2.92	0.085	0.067	—
	实际组成	85.68	68.77	58.92	12.67	14.86	0.74	4.52	4.12	0.92	2.69	0.021	0.036	0.085
		95.04	70.37	66.88	4.49	15.27	0.77	4.46	4.23	0.95	2.67	0.023	0.024	0.070

熔化分离保钒于渣的工艺是把金属化球团在电炉内熔化，按照球团金属化率的高低，配加一定数量的碳粉，用合适的渣中FeO含量，达到把钒富集于渣相的目的。因此，熔化分离的熔池反应可以写成为：

$$(FeO)+C=[Fe]+CO \qquad (A)$$

$$\frac{1}{3}(V_2O_3)+C=\frac{2}{3}[V]+CO \qquad (B)$$

由反应（A），（B），可得到下面的铁液中的〔V〕与渣中（FeO）的反应：

$$\frac{2}{3}[V]+(FeO)=\frac{1}{3}(V_2O_3)+[Fe] \qquad (C)$$

$$\Delta F^\circ=-35450+13.44T$$

已经知道，钒的氧化物具有多种形式，利用热力学数据[2，3]，计算出的〔V〕被FeO氧化生成不同价态氧化物的标准自由能ΔF°与温度T的关系示于图1。由图1可知，在熔化分离熔池温度下，V_2O_3是稳定相。另外，由钒在熔化分离渣中的存在形态可知[4]，钒以三价钒形态存在的结论是正确的。

当上述反应达到平衡时，由$\Delta F^\circ=-RT\ln K$的关系可得到：

$$\lg\frac{a_{(V_2O_3)}}{a^2_{[V]}}=3\lg a_{(FeO)}+2.325\times(\frac{10^4}{T})-8.813 \qquad (1)$$

由式（1）可知，低的熔池温度有利保钒于渣相。在一定的熔池温度下，高的$a_{(FeO)}$也有利于钒进入渣相，而且钒的分配比$\frac{a_{(V_2O_3)}}{a^2_{[V]}}$的对数与$\lg a_{(FeO)}$成线性关系。由于实际的熔化分离熔池难于达到平衡，而且活度系数等热力学数据缺乏，暂不可能进行上述热力学计算。但是，可

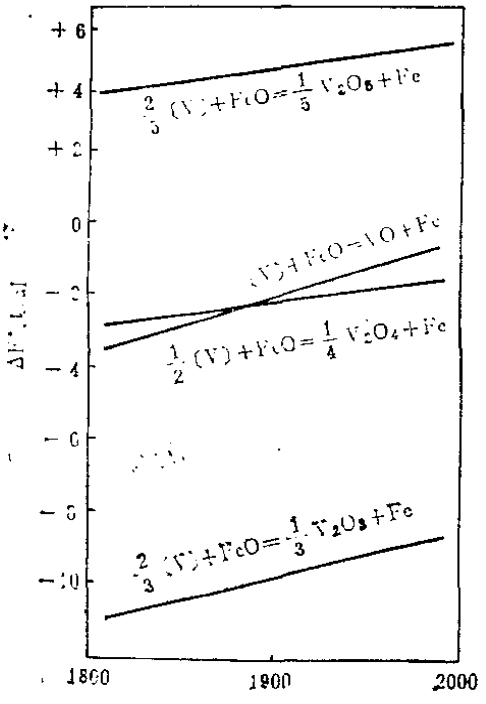

图1〔V〕被FeO氧化为不同钒氧化物的ΔF°与温度T的关系

利用熔化分离的试验数据，找出形式类似于方程式（1）的$\lg\frac{(\%V)}{[\%V]^2}$与$\lg(\%FeO)$之间的关系。

将不同炉衬材质、不同容量电炉上的熔化分离试验数据，按熔池温度为1420～1490℃，1500～1550℃，1560～1660℃三个温度区间分组，所得线性方程*：

$$\lg\frac{(\%V)}{[\%V]^2}=a+b\lg(\%FeO)$$

将它们的表达式及置信程度列于表2。其曲线绘于图2。

由图2可知，在低的（FeO）范围内，较低的熔池温度，钒的“分配比”反而降低，这可能与渣中（FeO）低时，炉渣流动性不好等动力学因素有关。由于线性方程是自实验数据得到的，所以，在相应的温度和氧化铁范围内，仍然可使用这些线性方程。

* 计算机数据处理由我院武强同志协助

不同温度下线性方程 $\lg\frac{(\%V)}{[\%V]^2}=a+b\lg(\%FeO)$ 的数学表达式　　表 2

温度区间 平均温度 ℃	(FeO) 变化范围 %	线性方程 $\lg\frac{(\%V)}{[\%V]^2}=a+b\lg(\%FeO)$	数据组数 n	置信程度	
				方程相关系数 r	1%水平相关系数临界值r*
1420～1490 1470	1.62～16.80	$\lg\frac{(\%V)}{[\%V]^2}=0.337+2.38\lg(\%FeO)$	32	0.836	0.449
1500～1550 1525	1.51～18.68	$\lg\frac{(\%V)}{[\%V]^2}=0.504+2.06\lg(\%FeO)$	59	0.678	0.325
1560～1660 1595	1.80～18.24	$\lg\frac{(\%V)}{[\%V]^2}=0.694+1.54\lg(\%FeO)$	42	0.673	0.393

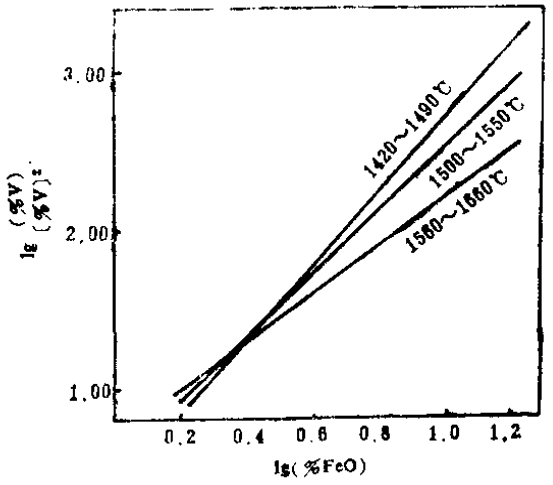

图 2　不同温度下钒的“分配比”与渣中(FeO)的关系

二、钒铁收率及钒在渣中品位与渣中(FeO)关系

在一定的熔池温度下，当渣中氧化铁含量为（%FeO）时，设钒在渣、铁中的收率、铁损、铁收率及相应的渣、铁量，分别用符号η_v，η'_v，η_{Fe}，η'_{Fe}，及x，X表示。钒在渣中的品位及熔铁中的含钒量仍用（%V），〔%V〕表示。若钒、钛仅分配于炉渣与金属两相之中，则有

$$\eta_v+\eta'_v=100\%\qquad \eta_{Fe}+\eta'_{Fe}=100\%$$

在熔化分离保钒于渣的工艺中，被还原进入铁相的V，Ti，Si，Mn等元素的量极少，通常都小于0.1%。因此，当不计还原剂及炉衬杂质对熔渣及熔铁的影响时，可近似认为渣、铁量的变化是由渣中（FeO）含量的多寡决定。所以，$x_0=100-\langle\%MFe\rangle-\langle\%FeO\rangle$ 可以看作是100g金属化球团，当铁全部还原为金属时的渣量，在数值上等于非铁元素V，Ti，Si，Ca，Mg，Al等氧化物数量之和。由附录可知，当渣中氧化铁含量为（%FeO）时，相应的x，X，η'_{Fe}，η_v，（%V）及〔%V〕，可用式（2）～（7）表示。

$$x=\frac{100x_0}{100-(\%FeO)}\qquad(2)$$

$$X=\langle\%TFe\rangle-\frac{x_0(\%FeO)}{\frac{m_{FeO}}{m_{Fe}}[100-(\%FeO)]}\qquad(3)$$

$$\eta'_{Fe}=1-\frac{x_0(\%FeO)}{\frac{m_{FeO}}{m_{Fe}}[100-(\%FeO)]\langle\%TFe\rangle}\qquad(4)$$

$$\lg\frac{\eta_v}{(1-\eta_v)^2}=\lg\frac{(\%V)}{〔\%V〕^2}-\lg\frac{X}{100x\ \langle\%V\rangle} \quad (5)$$

$$(\%V)=\frac{100\ \langle\%V\rangle\ \eta_v}{x} \quad (6)$$

$$〔\%V〕=\frac{100\ \langle\%V\rangle\ (1-\eta_v)}{X} \quad (7)$$

上列各式中，用符号〈 〉、( )及〔 〕分别表示组元在球团、熔渣及熔铁中的百分含量。m_{FeO}、m_{Fe}分别为FeO、Fe的分子量。

若已知金属化球团的化学组成，在一定温度下熔化分离，当控制渣中氧化铁不同含量时，可利用式（2）～（7）预计熔化分离的有关经济指标。其中式（5）以隐函数形式给出钒收率η_v与（%FeO）的关系。因为一定的熔池温度下的$\lg\frac{(\%V)}{〔\%V〕^2}$与lg(%FeO)的线性关系如表2所示，x及X可由式（2），（3）计算出，故可由式（5）求出不同(%FeO)时的η_v。另外，通常习惯用渣中V_2O_5含量表示渣中的含钒品位，若将式(6)乘以$\frac{m_{V_2O_5}}{2m_v}=1.785$，即可得到（$\%V_2O_5$）与渣中氧化铁关系。

应当指出，为了计算方便，上面的计算均取100g球团为基准。若球团数量不同，只对渣量、铁量有所影响，对其它指标没有影响。

三、讨 论

根据表2所列线性方程及由式（2）～（7）计算出的渣中不同（FeO）含量时有关指标数值，可画出不同熔池温度下，钒收率η_v、渣中（$\%V_2O_5$）、金属中含钒量〔%V〕及铁收率η'_{Fe}与渣中（FeO）含量关系，如图3所示。表3列出实际熔化分离时，当熔池温度为1500～1550℃时，不同（%FeO）区间的一

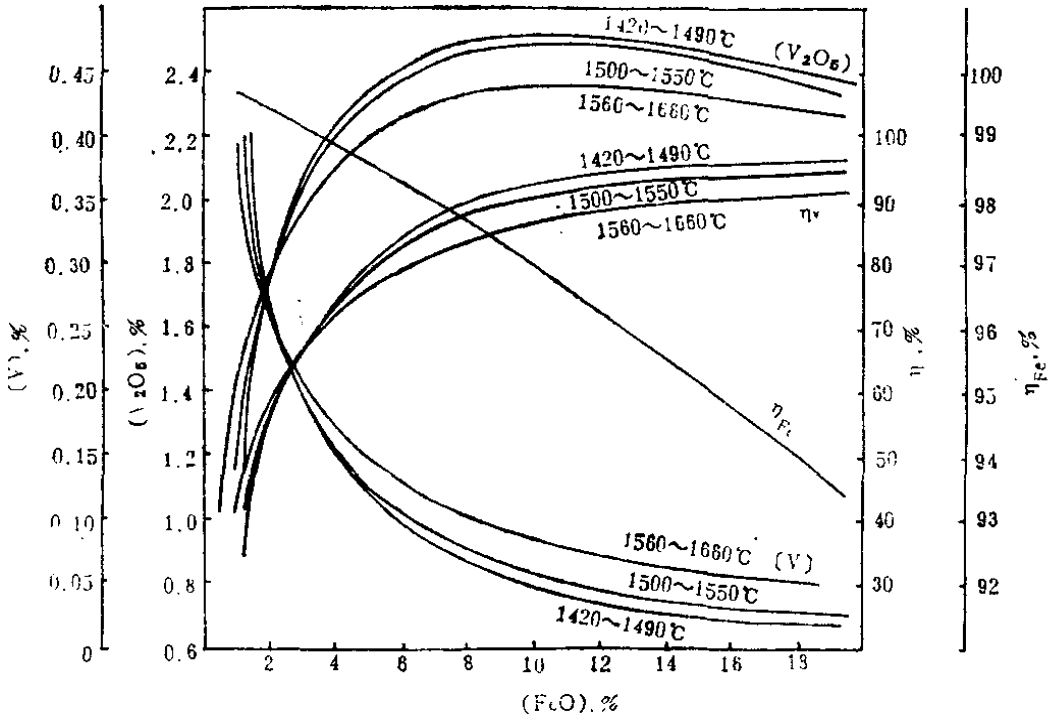

图3 不同温度下η_V，（$\%V_2O_5$），〔%V〕及η_{Fe}与渣中（FeO）的关系

在实际的熔化分离中（$\%V_2O_5$），〔%V〕与渣中氧化铁关系　　表 3

熔池温度，℃	渣中（FeO）变化范围 %	(V_2O_5)，%	〔V〕，%	统计炉数
1500～1550	5.75～8.40	2.16	0.065	14
	9.20～12.93	2.23	0.060	25
	13.63～18.69	2.07	0.0041	5

些冶炼炉次的（$\%V_2O_5$）及〔%V〕的平均值。

由图 3、表 3 可知，在实际的回转窑—熔化分离工艺中，由于配入的还原剂所带的灰份及炉衬的蚀损物进入渣相，致使实际熔渣中的V_2O_5品位略低于图 3 中相同（FeO）含量所对应的（$\%V_2O_5$）数值。同样，实际熔铁中，除含钒外，还有 C，Si，Mn，Ti等其它元素，由于它们的稀释作用，使熔铁中钒含量也低于图 3 中相对应的〔%V〕。当渣中(FeO)较低时，偏离前述的V，Ti，Si，Mn诸元素分配于铁相的假设变大，那么对实际偏离也变大。但是，也正象表 3 所示，（$\%V_2O_5$）与〔%V〕随渣中氧化铁的变化趋势与图 3 是一致的；而且，图 3 中η_V，〔%V〕随渣中（FeO）含量的变化趋势与资料〔1〕直接由实验数据所得钒收率及熔铁中含钒量随（FeO）含量的变化趋势也是一致的。

由图 3 可知，在低（FeO）范围内，渣中（FeO）的微小变化，将严重影响钒在渣中的收率及钒在熔渣和熔铁中的含量。在（FeO）为 9～13%的范围内，渣中（FeO）增加时，熔铁中含钒量缓慢减少，渣中（V_2O_5）品位先缓慢增加，并在渣中（FeO）约含11%时，渣中（V_2O_5）含量达到最大值，然后再逐渐降低。当（FeO）＞13%时，随渣中（FeO）的不断增加，钒在渣中收率增加甚微。但由于(FeO)的稀释作用，致使渣中（V_2O_5）品位有较大幅度的下降。铁收率η'_{Fe}只与渣中(FeO)的含量控制高低有关，与熔池温度无关。它与（%FeO）的关系近于直线。

综上所述，熔化分离保钒于渣相的工艺，渣中（FeO）含量控制在 9～13%是适宜的。（FeO）过低渣中的钒收率及（V_2O_5）品位将严重降低，（FeO）过高，则渣中钒的品位也要降低。由图 3 可知，在渣中（FeO）为 9～13% 的范围内，低的熔池温度有利于钒富集渣中，从渣铁分离及有利于操作出发，把熔池温度控制在1500～1550℃范围内是可行的。由表 3 可知，当熔池温度为1500～1550℃，渣中（FeO）为 9～13% 时，渣中V_2O_5品位可达2.2%左右，金属中含钒约0.06%。

四、结　论

1.攀枝花钒钛磁铁精矿经回转窑（竖炉）还原所得金属化球团，经电炉熔化分离，在不同熔池温度下，钒的“分配比”与渣中氧化铁的关系如下。

$$\lg\frac{(\%V)}{〔\%V〕^2}=0.337+2.38\lg(\%FeO)$$

（熔池温度：1420～1490℃；渣中(FeO)：1.62～16.80%）

$$\lg\frac{(\%V)}{〔\%V〕^2}=0.504+2.06\lg(\%FeO)$$

（熔池温度：1500～1550℃；渣中

(FeO)：1.51～18.68%)

$$\lg\frac{(\%V)}{[\%V]^2}=0.694+1.5\lg(\%FeO)$$

(熔池温度：1560～1600℃；渣中(FeO)：1.80～18.24%)

2.对熔化分离保钒于渣相的工艺来说，当熔池温度控制在1500～1550℃，渣中(FeO)控制在9～13%时，可获得最佳分离效果。

附录：有关公式的推导

1.x，X与(%FeO)的关系。

如正文所述，$x_0=100-\langle\%FeO\rangle-\langle\%MFe\rangle$为100g球团当铁全部还原为金属时，而其它元素不进铁相的渣量。当有P克金属铁氧化进入渣相，并使渣中氧化铁含量为(%FeO)时，这时的渣量、铁量可表示为：

$$x=x_0+P\frac{m_{FeO}}{m_{Fe}}$$

$$X=\langle\%TFe\rangle-P$$

因为P与(%FeO)的关系可表示为：

$$(\%FeO)=\frac{100P\frac{m_{FeO}}{m_{Fe}}}{x_0+P\frac{m_{FeO}}{m_{Fe}}}$$

经整理可得：

$$P=\frac{x_0(\%FeO)}{\frac{m_{FeO}}{m_{Fe}}[100-(\%FeO)]}$$

将P的表达式代入上面的x，X，即可得到式(2)，(3)。

2.η'_{Fe}与(%FeO)的关系

依据定义，铁的收率$\eta'_{Fe}=\frac{X}{\langle\%TFe\rangle}$，将式(3)代入该式即得式(4)。

3.η_V，(%V)，[%V]与(%FeO)的关系

因为钒在渣中和铁中含量可表示为式(6)，(7)，用式(6)除以式(7)的平方，并取对数，移项整理可得式(5)。

参考文献

(1)姚良之等，钒钛磁铁精矿金属化球团熔化分离钒钛扩大试验小结(内部资料)，1984，5

(2)Elliott，J.F.，Electric Furnace Proceedings，32(1974)，P.73

(3)Sims，C.E.，Electric Furnace Steelmaking，Vol.Ⅰ，P.136

(4)邓朝枢，钒钛磁铁矿金属化球团及其熔化分离渣的物相组成(内部资料)，1984.5