

高纯磷铁电硅热法制备影响因素实验研究

林保全¹, 庞建明², 宋耀欣², 李石稳¹, 岳锦涛¹

(1. 钢铁研究总院, 北京 100081; 2. 中国钢研科技集团有限公司资源应用与合金材料事业部, 北京 100081)

摘要: 本研究以磷矿石和铁粉为原料, 工业硅为还原剂, 通过正交实验研究冶炼温度、保温时间、配硅系数对磷铁合金产品中 C 含量、Ti 含量、P 含量以及 P 组分收得率的影响。结果表明: 实验所得磷铁合金中 C 含量均低于 0.043%, Ti 含量均低于 0.036%。各因素对 P 含量以及 P 组分收得率的影响程度大小顺序为: 配硅系数>冶炼温度>保温时间。电硅热法制备低 C 低 Ti 高纯磷铁合金的较佳工艺条件为冶炼温度 1390 ℃, 保温时间 60 min, 配硅系数 1.2。此条件下磷铁合金成分为 C 含量 0.010%, Ti 含量 0.036%, P 含量 27.78%, P 组分收得率为 96.49%。

关键词: 磷铁合金; 正交实验; 电硅热法; P 组分收得率

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2023.02.006

中图分类号: TD985;TD95 文献标志码: A 文章编号: 1000-6532 (2023) 02-0028-05

磷铁合金作为磷元素的添加剂主要用于冶金化工领域。磷在大多数钢中为有害元素, 但随着钢铁工业的发展, 磷元素在冶金行业中的应用也越来越广泛^[1]。研究表明, 在无取向硅钢中磁感应强度随 P 含量的增加而增加, 铁损随着 P 含量的增加而线性降低^[2-3]。此外, 在铁基非晶合金中加入 P 元素可以有效提高非晶的形成能力和耐侵蚀性能^[4]。

我国的磷铁合金主要是在制取热法磷酸过程中作为副产品生产^[5-6]。普通磷铁中 C、Ti 等杂质元素的含量偏高, 作为添加剂使用会严重危害无取向硅钢和非晶合金等材料的电磁性能^[7]。

为解决此问题, 本文以磷矿石、铁粉为原料, 采用工业硅为还原剂, 通过正交实验研究验证电硅热法制备低 C 低 Ti 高纯磷铁合金的可行性并优化工艺参数, 为工业化批量生产提供参考。实验产品目标成分 P 20%~30%, C<0.5%, Ti<0.05%; P 组分收得率>90%。

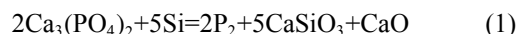
1 实验

1.1 实验原理

磷矿石中的 P 元素以 P_2O_5 的形式存在, 以

Si 为还原剂从磷矿石中还原磷单质, 磷在金属铁中超过溶解度极限时会生成磷铁化合物^[8], 相关的热力学方程如下:

Si 还原 P 单质反应:



铁与 P_2 反应:



图 1 是根据式 (1)~(3) 计算得到的 ΔG^0 与温度 T 的关系^[9]。在冶炼温度区间内, 上述反应都有一定的进行趋势。

1.2 实验原料及实验设备

实验所用原料均为低 C 低 Ti 物料, 含磷原料为贵州某磷矿石, 成分见表 1; 含铁物料为铁粉; 硅质还原剂为工业硅。实验所用设备为高温炉, 采用氧化铝坩埚。

1.3 实验过程

将磷矿石、工业硅、铁粉干燥后破碎细磨至 0.18 mm, 按实验配比混合均匀后制成球团, 在 120 ℃ 干燥箱中干燥 2 h, 完全脱除其中水分。将

收稿日期: 2021-03-03

作者简介: 林保全 (1997-), 男, 硕士, 研究方向为合金材料制备。

通信作者: 庞建明 (1980-), 男, 博士, 正高级工程师。研究方向为合金材料制备。

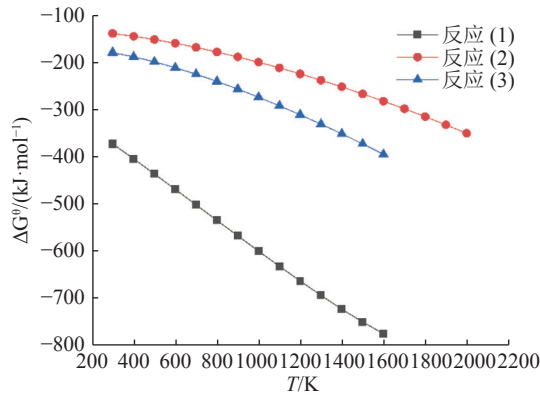


图1 反应(1)~(3)的 ΔG^0 与温度的关系
Fig.1 Relationship between ΔG^0 of reactions (1)~(3) and temperature

表1 磷矿主要化学成分/% Table 1 Main chemical constituents of phosphate ore						
P ₂ O ₅	MgO	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	CaO	As*	Cr*
33.61	1.79	1.06	0.64	48.13	27.7	42.08

干燥后的球团置于氧化铝坩埚中,放入高温炉中加热到实验预设冶炼温度并保温相应时间,保温结束后随炉冷却至1200℃,将实验样品取出水冷,将得到的磷铁合金称重并送往检测部门进行化学成分检测。并按下式计算所得磷铁合金中的P组分收得率(η):

$$\eta = m_1 \omega_1 / (m_2 \omega_2)$$

式中: η 为磷铁合金中的P组分收得率; ω_1 为磷铁合金中P的质量百分数; ω_2 为磷矿石中P的质量百分数; m_1 为磷铁合金的质量; m_2 为所用磷矿石的质量。

1.4 实验方案

通过正交实验研究冶炼温度、保温时间、配硅系数对磷铁合金中C含量、Ti含量、P含量以及P组分收得率的影响。根据Fe-P体系相图可知,含P量为18%~30%磷铁合金的熔化温度范围为1100~1360℃^[10]。综合考虑保持良好的渣铁流动性以及高温下P单质挥发的特点,实验各因素水平分别为冶炼温度区间1360~1450℃,保温时间30~80 min,配硅系数0.7~1.2。分别以P含量以及P组分收得率为目标函数,设计三因素四水平的正交实验(见表2)。

2 结果及分析

2.1 合金成分

对实验所得磷铁合金产品分别进行化学成分

表2 正交实验因素与水平 Table 2 Orthogonal experimental factors and levels			
水平	冶炼温度/℃	保温时间/min	配硅系数
1	1360	30	0.7
2	1390	50	0.9
3	1420	60	1.0
4	1450	80	1.2

检测,结果见表3。从表3可知,磷铁合金中的P含量最高为28.08%,C含量均低于0.043%,Ti含量均低于0.036%,说明电硅热法制备低C低Ti高纯磷铁合金工艺是可行的。此外,为明确各工艺参数对合金中P含量的影响程度,对正交实验结果进行极差分析,结果见表4。

表3 实验合金主要化学成分/% Table 3 Main chemical components of test alloy			
实验序号	磷铁合金C、Ti、P含量		
	P	C	Ti
1	17.38	0.030	<0.01
2	21.25	0.022	<0.01
3	23.71	0.017	<0.01
4	28.08	0.014	0.027
5	21.81	0.010	<0.005
6	17.95	0.011	<0.005
7	27.78	0.010	0.036
8	23.56	0.017	<0.01
9	23.98	0.017	<0.01
10	27.63	0.043	0.032
11	17.20	0.017	<0.005
12	21.78	0.023	<0.005
13	27.63	0.039	0.033
14	23.44	0.0099	<0.01
15	22.06	0.016	<0.005
16	17.01	0.017	<0.01

表4 P含量极差分析 Table 4 Phosphorus content range analysis			
	冶炼温度	保温时间	配硅系数
均值1	22.61	22.70	17.39
均值2	22.78	22.57	21.73
均值3	22.65	22.69	23.67
均值4	22.54	22.61	27.78
R	0.24	0.13	10.39

由表4中极差R可知,对上述三个因素对磷铁合金中P含量的影响程度的大小顺序为:配硅

系数>冶炼温度>保温时间。

2.2 P 组分收得率分析

根据表 3 中 P 含量进行计算得到产品的 P 组分收得率, 结果见表 5。

表 5 正交实验方案及 P 组分收得率
Table 5 Orthogonal experiment scheme and the recovery rate of phosphorus

序号	冶炼温度/℃	保温时间/min	配硅系数	P 收得率/%
1	1360	30	0.7	46.21
2	1360	50	0.9	61.21
3	1360	60	1.0	72.04
4	1360	80	1.2	89.94
5	1390	30	0.9	64.96
6	1390	50	0.7	48.94
7	1390	60	1.2	96.49
8	1390	80	1.0	76.12
9	1420	30	1.0	70.35
10	1420	50	1.2	94.74
11	1420	60	0.7	49.62
12	1420	80	0.9	67.38
13	1450	30	1.2	94.42
14	1450	50	1.0	74.76
15	1450	60	0.9	63.31
16	1450	80	0.7	48.01
K_1	269.40	275.94	192.78	
K_2	286.51	279.65	256.86	
K_3	282.09	281.46	293.27	
K_4	280.50	281.45	375.59	
均值 k_1	67.35	68.99	48.20	
均值 k_2	71.63	69.91	64.22	
均值 k_3	70.52	70.37	73.32	
均值 k_4	70.13	70.36	93.90	
R	4.24	1.42	45.74	

由表 5 中极差 R 可知, 在实验范围内, 各因素影响磷铁合金中 P 组分收得率的程度大小顺序为: 配硅系数>冶炼温度>保温时间。较佳的工艺条件为: 冶炼温度为 1390 ℃, 保温时间为 60 min, 配硅系数为 1.2, 通过实验得出该条件下 P 组分收得率为 96.49%, 达到产品目标收得率。

(1) 冶炼温度的影响

由图 2 可知, 当温度在 1360~1390 ℃ 的区间变化时, 产品的磷收得率明显提升, 在此区间内

温度的升高有利于磷单质的还原以及磷铁合金的形成。当温度高于 1390 ℃ 的时候, P 组分收得率呈下降趋势, 分析认为当冶炼温度大于 1390 ℃ 时, 增加了 P 单质的挥发, 从而降低了磷铁合金的 P 组分的收得率。

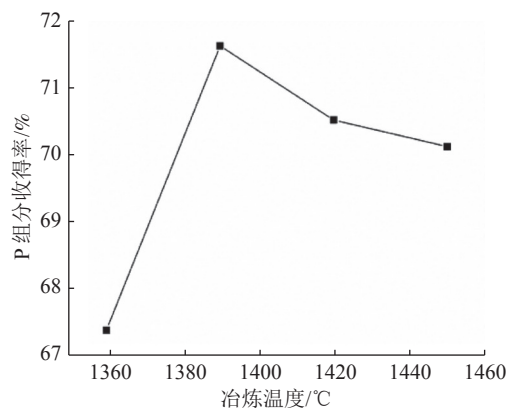


图 2 冶炼温度的影响

Fig.2 Effect of smelting temperature

(2) 保温时间的影响

由图 3 可知, 保温时间在 30~60 min 区间, 随着保温时间的增加, P 组分收得率呈上升的趋势, 表明在此区间内延长保温时间有利于 P 单质的还原以及金属相的凝聚。而保温时间大于 60 min 后, P 单质被充分还原, 继续增加保温时间对 P 组分收得率没有明显的影响。

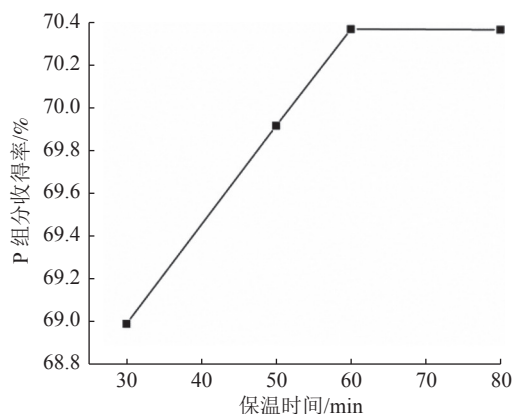


图 3 保温时间的影响

Fig.3 Effect of soaking time

(3) 配硅系数的影响

由图 4 可知, 配硅系数为 0.7、0.9、1.0、1.2 时, 磷铁合金的 P 组分收得率呈明显的上升趋势, 配硅系数为 1.2 时产物 P 组分收得率达到 96.49%。表明配硅系数较低时, 磷矿石中的 P 元素不能被充分还原。分析认为在加热过程中发生

了硅的烧损以及原料中 Fe_2O_3 消耗硅，因此较佳配硅系数应大于 1。

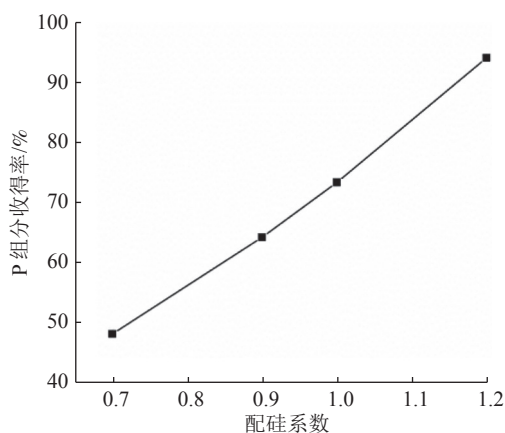


图4 配硅系数的影响
Fig.4 Effect of silicon ratio

为了进一步验证实验结果并确定较佳的配硅系数，在固定冶炼温度 $1390\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，保温时间 60 min 的条件下，进行配硅系数单因素实验，调整配硅系数分别为 1.2, 1.3, 1.5, 1.6，配硅系数与产物 P 组分收得率的关系见图 5，当配硅系数超过 1.2，产品 P 组分收得率无明显变化，与正交实验结果基本一致。表明在配硅系数为 1.2 时，磷矿石中 P 元素已经充分还原，继续增加配硅量无法提高产品 P 组分收得率，并且造成还原剂的浪费。综合考虑各方面因素，选择较佳配硅系数为 1.2。

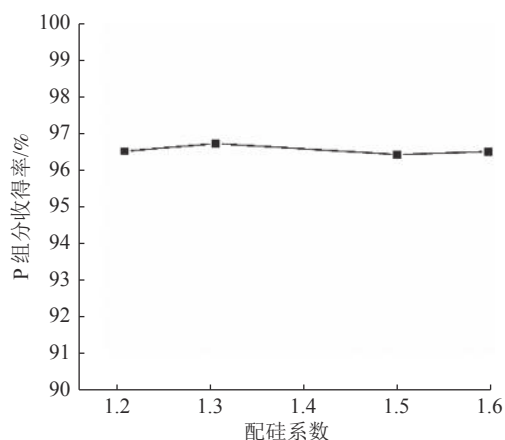


图5 配硅系数的影响
Fig.5 Effect of silicon ratio

2.3 产物物相与显微结构分析

在冶炼温度 $1390\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，保温时间 60 min ，配硅系数 1.2 的较佳工艺条件下进行冶炼，对所得产物磷铁进行 XRD 分析（见图 6）和扫描电镜分析（见图 7）。

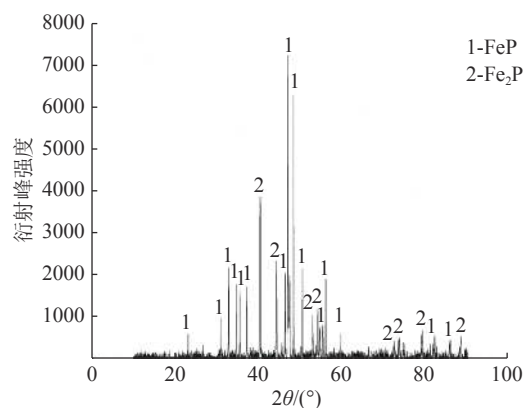


图6 磷铁合金 XRD
Fig.6 XRD pattern of ferrophosphorus alloy

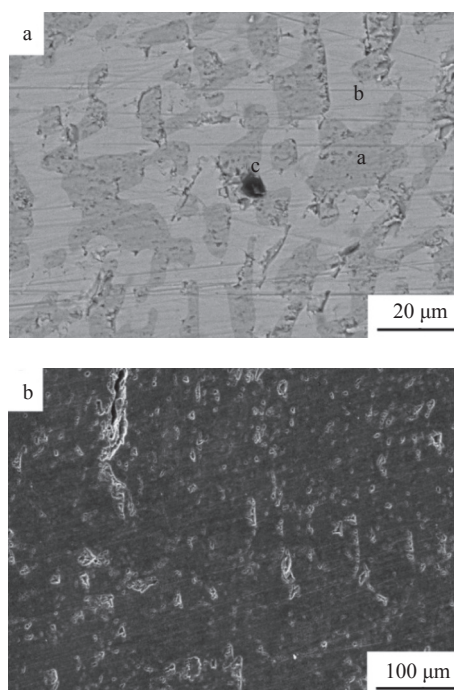


图7 较佳工艺条件产物 SEM
Fig.7 SEM of the products under the optimum process conditions

由图 6 可知，磷铁合金中物相主要为 FeP 和 Fe_2P 。由图 7 (a) 可见，试样存在三个明显的区域，其中区域 a 和区域 b 是 Fe 和 P 元素共存的区域，区域 c 为纯 Fe。区域 a 中的 Fe 含量高于区域 b，结合图 6 中 XRD 物相分析可知，区域 a 和区域 b 中的物相分别为 Fe_2P 与 FeP。由图 7 (b) 中可以看出，试样中存在大量的缩孔和裂纹，为疏松多孔结构。分析认为铁液中含磷量过高，导致铁液凝固过程中发生严重偏析，先凝固的枝晶相互连接，形成孤立液相区，导致低熔点磷共晶组织在凝固时得不到补给，产生了大量缩孔和裂纹。

等缺陷^[11]。

3 结 论

(1) 以工业硅为原料, 采用电硅热法制备磷铁合金工艺所得产品 C 含量均小于 0.043%, Ti 含量均小于 0.036%, P 含量最高为 28.08%, 达到目标成分, 电硅热法制备低 C 低 Ti 高纯磷铁合金工艺可行。

(2) 正交实验的三个影响因素中对磷铁合金中的 P 含量以及 P 组分收得率影响程度顺序为配硅系数>冶炼温度>保温时间。

(3) 电硅热法制备磷铁合金的较佳工艺条件为: 冶炼温度 1390 ℃, 保温时间 60 min, 配硅系数 1.2, 在此工艺条件下磷铁合金成分为: C 含量 0.010%, Ti 含量 0.036%, P 含量 27.78%; P 组分的收得率为 96.49%。

参考文献:

- [1] 朱晓辉, 邱臻哲, 白倩, 等. 磷化工副产磷铁の利用研究进展[J]. 无机盐工业, 2015, 47(2):6-8.
- ZHU X H, QIU Z Z, BAI Q, et al. Research Progress on utilization of phosphorus iron, a by-product of phosphorus chemical industry[J]. Inorganic Chemicals Industry, 2015, 47(2):6-8.
- [2] Tanaka I, Yashiki H. Magnetic properties and recrystallization texture of phosphorus-added non-oriented electrical steel sheets[J]. Journal of Magnetism & Magnetic Materials, 2006, 304(2):611-613.
- [3] 欧阳页先, 张新仁, 谢晓心. 磷对 w(Si)0.4% 无取向电工钢磁性能的影响[J]. 钢铁研究, 2009, 37(4):52-55.
- OUYANG Y X, ZHANG X R, XIE X X. Effect of phosphorus on magnetic properties of W (Si) 0.4% non-oriented electrical steel[J]. Research on Iron and Steel, 2009, 37(4):52-55.
- [4] 向睿. 新型高 B₂ 铁基非晶/纳米晶合金成分设计与性能研究[D]. 北京: 钢铁研究总院, 2015.
- XIANG R. Composition design and properties of a new high B₂ Fe based amorphous / nanocrystalline alloy [D]. Beijing: Central Iron & Steel Research Institute, 2015.
- [5] 刘虹利, 张均, 王永卿, 等. 磷矿固体废弃物资源化利用问题及建议[J]. 矿产综合利用, 2017(1):6-11.
- LIU H L, ZHANG J, WANG Y Q, et al. Problems and suggestions on resource utilization of phosphate rock solid waste[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2017(1):6-11.
- [6] 王圳, 张均, 陈芳, 等. 贵州省磷矿固体废弃物治理现状与建议[J]. 矿产综合利用, 2019(1):11-15.
- WANG Z, ZHANG J, CHEN F, et al. Present situation and suggestions of phosphate rock solid waste treatment in Guizhou Province[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2019(1):11-15.
- [7] 裴陈新, 裴英豪, 王立涛. 电工钢中钛的行为研究[J]. 安徽冶金, 2016(2):13-15.
- PEI C X, PEI Y H, WANG L T. Study on behavior of titanium in electrical steel[J]. Anhui Metallurgy, 2016(2):13-15.
- [8] 李国峰, 韩跃新, 高鹏, 等. 高磷鲕状赤铁矿深度还原过程中磷在金属相富集热力学研究[J]. 矿产综合利用, 2019(2):152-158.
- LI G F, HAN Y X, GAO P, et al. Thermodynamic study on phosphorus enrichment in metal phase during deep reduction of high phosphorus oolitic hematite[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2019(2):152-158.
- [9] 白倩. 磷铁真空热分解及磷铁加镍制备金属磷化物[D]. 云南: 云南师范大学, 2016.
- BAI Q. Preparation of metal phosphide by vacuum thermal decomposition of ferrophosphorus and addition of nickel to ferrophosphorus [D]. Yunnan: Yunnan Normal University, 2016.
- [10] 赵乃成, 张启轩. 铁合金生产实用技术手册[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1998.
- ZHAO N C, ZHANG Q X. Practical technical manual for ferroalloy production [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1998.
- [11] Cahn R W, Haasen P, Kramer E J. Materials science and technology: a comprehensive treatment[M]. VCH, 1996.

(下转第 40 页)

magnesium from serpentine leaching solution at normal temperature and pressure was proposed. In this process, the solution crystallization method was used to recover the magnesium from the acid leaching solution of serpentine. The test conditions were optimized by response surface methodology to determine the optimal crystallization process conditions. In this study, response surface method was employed to optimize test conditions and select the best crystallization process conditions. In addition, the effect and interaction of crystallization time, temperature, and absolute ethanol consumption on magnesium sulfate crystallization efficiency were study. The results showed that the magnesium sulfate crystallization efficiency reached 93.52% under the optimum condition (crystallization time: 97 min, crystallization temperature: 18°C and absolute ethanol consumption: 68 mL). Moreover, the absolute ethanol consumption exhibited significant influence on magnesium sulfate crystallization, while temperature had the least effect, and the interaction between absolute ethanol consumption and crystallization temperature or time was significant. The crystalline product was rod-shaped magnesium sulfate hexahydrate, which met the production requirements of domestic class IV $\text{MgSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ products.

Keywords: Solventing-out crystallization; Serpentine; Eluent; Magnesium sulfate; Response surface methodology

////////////////////////////////////
(上接第 32 页)

Experimental Research on Influencing Factors of High-purity Ferro-Phosphorus and Silicon Thermal Method

Lin Baoquan¹, Pang Jianming², Song Yaixin², Li Shiwen¹, Yue Jintao¹

(1. Central Iron & Steel Research Institute, Beijing, China; 2. Resource Application and Alloy Materials Division, China Iron and Steel Research Institute Group, Beijing, China)

Abstract: In this study, phosphate rock and iron powder were used as raw materials, and industrial silicon is used as a reducing agent. Through orthogonal experiments, the effects of smelting temperature, holding time and silicon ratio on the carbon content, titanium content, phosphorus content and the recovery rate of phosphorus in ferro-phosphorus alloy products are studied. The results show that the carbon content in ferro-phosphorus alloys obtained in the experiment is less than 0.043%, and the titanium content is less than 0.036%. The order of the degree of influence of various factors on the phosphorus content and the recovery rate of phosphorus from large to small is: silicon ratio, smelting temperature, holding time. The best process conditions for preparing ferro-phosphorus alloy by electro-silicothermic process are smelting temperature of 1390 °C, holding time of 60 min, and silicon ratio of 1.2. Under these conditions, the ferro-phosphorus alloy has a carbon content of 0.010%, a titanium content of 0.036%, and a phosphorus content of 27.78%. The recovery rate of phosphorus was 96.49%.

Keywords: Phosphorus ferroalloy; Orthogonal experiments; Electro-silicothermic process; Recovery rate of phosphorus