

Al_2O_3 和二元碱度对炼钢炉渣中磷酸盐富集机理的综合影响

李晋岩¹⁾, 张 梅¹⁾, 郭 敏¹⁾✉, 杨学民²⁾

1) 北京科技大学冶金与生态工程学院, 北京 100083 2) 中国科学院过程工程研究所绿色过程与工程重点实验室, 北京 100190

✉ 通信作者, E-mail: guomin@ustb.edu.cn

摘 要 以六元 $\text{CaO-SiO}_2\text{-FeO-P}_2\text{O}_5\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ 炼钢渣系为研究对象, 结合热力学计算和实验检测, 分析(Al_2O_3)和二元碱度 B 综合变化对该六元渣系中磷酸盐富集行为的影响。结果表明: 炼钢炉渣中生成游离 C_2S 含量对磷酸盐富集相 $n\text{C}_2\text{S-C}_3\text{P}$ 内的(P_2O_5)至关重要。该渣系中增加 SiO_2 会降低总的 C_2S 生成量, 增加 Al_2O_3 可促进钙铝黄长石 C_2AS 相生成, 降低游离 C_2S ($f\text{-C}_2\text{S}$) 的量, 进而影响磷酸盐的富集。六元 $\text{CaO-SiO}_2\text{-FeO-P}_2\text{O}_5\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ 炼钢炉渣获得较好磷酸盐富集程度, 渣中二元碱度 B 和 Al_2O_3 含量需满足的耦合关系为: ($\%\text{Al}_2\text{O}_3$) = $-27.70 + 21.62B$, (Al_2O_3) < 20.0% , $B > 1.3$ 。

关键词 炼钢炉渣; 氧化铝; 碱度; 磷酸盐; 富集

分类号 TF09

Comprehensive effect of Al_2O_3 content and binary basicity on the enrichment mechanism of phosphates in quenched steelmaking slags

LI Jin-yan¹⁾, ZHANG Mei¹⁾, GUO Min¹⁾✉, YANG Xue-min²⁾

1) School of Metallurgical and Ecological Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China

2) Key Laboratory of Green Process and Engineering, Institute of Process Engineering, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China

✉ Corresponding author, E-mail: guomin@ustb.edu.cn

ABSTRACT A comprehensive effect of Al_2O_3 content and binary basicity B on the enrichment behavior of phosphates in rapidly quenched $\text{CaO-SiO}_2\text{-FeO-P}_2\text{O}_5\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ steelmaking slags was investigated through thermodynamic calculations and experimental determination. It is found that the determined mass percentage of P_2O_5 in the phosphate-enriched phase $n\text{C}_2\text{S-C}_3\text{P}$ depends on the forming of free C_2S in the steelmaking slags and increasing the SiO_2 content can result in an obviously decreasing tendency of formed C_2S . Adding Al_2O_3 as a dilute agent for decreasing the viscosity and melting point of the steelmaking slags can be easily bonded with free C_2S to form a gehlenite (C_2AS) solid solution. Thus, adding Al_2O_3 in the steelmaking slags can decrease the amount of free C_2S in the steelmaking slags, which affects phosphate enrichment. In order to obtain a greater phosphate enrichment in the steel-making slags, a coupling relationship between the binary basicity B and the mass percentage of Al_2O_3 in the initial steelmaking slags should be kept as ($\%\text{Al}_2\text{O}_3$) = $-27.70 + 21.62B$ under the conditions of (Al_2O_3) < 20.0% and the binary basicity $B > 1.3$.

KEY WORDS steelmaking slags; alumina; basicity; phosphates; enrichment

二元碱度和铁氧化物均较低的高炉炉渣已广泛用于水泥原料和筑路辅助原料, 而二元碱度和铁氧化物均较高的炼钢炉渣在钢铁企业外资源化利用程度低,

而且因其含有一定量磷酸盐也限制其在钢铁冶金现有流程内的循环利用。合理利用炼钢炉渣中磷酸盐或含 P 组元, 不仅对炼钢炉渣资源化利用具有理论意义, 而

且对钢铁产量大国的中国具有迫切的现实意义. 将可有效富集炉渣中 $\text{B}^{[1]}$ 、 $\text{V}^{[2]}$ 、 $\text{Ti}^{[3]}$ 等微量组元的选择性富集和相分离的学术思想应用于炼钢炉渣的含 P 组元处理, 可望实现含炼钢炉渣中磷酸盐的资源化利用.

铁液中 P 进入炼钢炉渣的基本步骤^[4-5]为: (1) 炉渣中 CaO 首先与 SiO_2 结合生成低熔点 $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ (C_2S); (2) 经过脱 P 反应进入炉渣中的磷组元主要以 $3\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ (C_3P) 赋存; (3) C_2S 和 C_3P 有较大亲和力, 可生成 $n\text{C}_2\text{S}-\text{C}_3\text{P}$ 复杂化合物. 因此, 采用选择性富集和相分离的学术思想实现炼钢炉渣中含 P 组元富集的技术关键为: (1) 通过调整或加入其他组元, 使得炼钢炉渣满足达到易生成 $\text{C}_2\text{S}-\text{C}_3\text{P}$ 复杂化合物的最佳成分; (2) 采取合理冷却制度, 使得炼钢炉渣中 $\text{C}_2\text{S}-\text{C}_3\text{P}$ 复杂化合物在冷却过程进一步长大.

前期研究结果表明: 五元 $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{FeO}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{Fe}_2\text{O}_3$ 炼钢炉渣的二元碱度 B 在 2.0 ~ 3.5 范围内时^[4], 调整二元碱度 B 为 2.5, 磷酸盐富集相 $n\text{C}_2\text{S}-\text{C}_3\text{P}$ 中 (P_2O_5) 最高, 可达到 17.07%; 五元 $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{FeO}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{Fe}_2\text{O}_3$ 炼钢炉渣的二元碱度 B 在 1.0 ~ 2.0 范围内时^[5], 调整二元碱度 B 为 1.3, 磷酸盐富集相 $n\text{C}_2\text{S}-\text{C}_3\text{P}$ 中 (P_2O_5) 最高, 达到 31.09%. 显然, 磷酸盐含量一定的炼钢炉渣, 调整其中游离的 C_2S ($f-\text{C}_2\text{S}$) 生成量对凝固后炼钢炉渣中磷酸盐富集相 $n\text{C}_2\text{S}-\text{C}_3\text{P}$ 内 P_2O_5 的质量分数至关重要. 调整炼钢炉渣二元碱度 B 和增加除 SiO_2 外的酸性或两性氧化物可调整炉渣中 $f-\text{C}_2\text{S}$ 数量. 我们知道, 炼钢炉渣中常见组元 Al_2O_3 是典型的两性氧化物, 可一定程度降低炉渣黏度和熔化温度. Lin 等^[6] 研究 Al_2O_3 对炼钢炉渣中磷酸盐富集行为的促进作用, 进而采用磁选分离的方式回收炉渣中磷酸盐. Wang 等^[7] 从动力学角度研究 Al_2O_3 和 P_2O_5 对炼钢炉渣黏度的影响, 并建立了炉渣结构与黏度之间的关系. 但文献对两性氧化物 Al_2O_3 特别是包含二元碱度和 Al_2O_3 的复杂碱度对炼钢炉渣中磷酸盐富集影响的报道尚不多. 本文以 $\text{CB} = (\% \text{CaO}) / [0.93(\% \text{SiO}_2) + 0.18(\% \text{Al}_2\text{O}_3)]$ ^[8] 表征的复杂碱度 CB 为衡量指标, 研究两性氧化物 Al_2O_3 和二元碱度 B 综合变化对炼钢炉渣中磷酸盐的富集影响程度和机理.

本研究以 $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{FeO}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$ 六元炼钢炉渣为研究对象, 采用一定冷却制度下得到的水淬渣样的 X 射线衍射、扫描电镜和能谱分析测试结果为实验依据, 以炉渣的分子与原子共存理论 (ion and molecule coexistence theory, IMCT)^[9-11] 和 FactSage 软件的热力学平衡计算^[12-14] 结果为理论依据, 采用实验结果和理论计算结果相结合的研究手段, 探讨 Al_2O_3 组元和二元碱度 B 对水淬炼钢炉渣中磷酸盐富集程度的影响, 进而揭示磷酸盐富集机理. 研究结果以期对炼钢炉

渣中磷酸盐的资源化工艺提供必要的理论依据.

1 炼钢炉渣水淬实验及物相检测

1.1 炼钢炉渣成分设计

本研究以人工配制的六元 $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{FeO}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$ 渣系模拟炼钢炉渣. FeO 由实验室制备得到, 其制备方法见文献 [4-5]. 其他组元如 CaO 、 SiO_2 、 Fe_2O_3 、 Al_2O_3 和 P_2O_5 均为试剂纯化学试剂.

为了考察 Al_2O_3 含量和二元碱度 B 对炼钢炉渣中磷酸盐富集程度的影响, 本研究设计了分别标记为 No. 1 ~ No. 6 的六组实验, 对应的初始成分见表 1. No. 1 ~ No. 2 两组实验以期研究二元碱度 B 为 1.3 时 Al_2O_3 含量变化对炼钢炉渣中磷酸盐富集程度的影响, No. 2 ~ No. 4 三组以期研究 (Al_2O_3) 为 10% 时二元碱度 B 变化对渣中磷酸盐富集程度的影响, No. 1、No. 3、No. 5 和 No. 6 四组实验以期研究 Al_2O_3 含量和二元碱度 B 含量的综合作用对磷酸盐富集程度的影响.

表 1 六组配制的炼钢炉渣化学成分

Table 1 Chemical composition of six groups of synthesized $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{FeO}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$ steelmaking slags

No.	炉渣化学成分(质量分数) / %						B	CB
	CaO	P_2O_5	SiO_2	Fe_2O_3	FeO	Al_2O_3		
1	34.18	5.00	26.30	18.98	15.54	0	1.3	1.40
2	30.58	5.00	23.52	17.00	13.90	10	1.3	1.29
3	32.72	5.00	19.24	18.18	14.86	10	1.7	1.66
4	35.02	5.00	14.60	19.46	15.92	10	2.4	2.28
5	31.88	5.00	15.94	17.70	14.48	15	2.0	1.82
6	30.90	5.00	12.88	17.16	14.04	20	2.4	1.98

1.2 炼钢炉渣水淬渣样的制备

本研究采用 Pt 坩埚熔化炉渣, 实验中将 Pt 坩埚内置于 Al_2O_3 保护坩埚内. 所使用的 MoSi_2 电阻加热炉的 PID 型温度控制系统可保证反应管恒温区的温度误差为 $\pm 3 \text{ K}$. 实验全程均采用净化处理的高纯 Ar 保护, Ar 流量为 $0.5 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$ (标准状态下). 净化处理高纯 Ar 是为了防止炼钢炉渣中 FeO 在实验过程被氧化. 高纯 Ar (99.999%) 净化处理主要包括脱水、脱氧等净化环节.

所采炼钢炉渣的升温 and 降温的温度制度如图 1 所示. 由图 1 可知, 温度制度包含升温、保温和两段式降温三个环节. 温度首先由室温升高到目标温度 1773 K (1500 °C), 升温速率为 $2.0 \sim 5.0 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$. 在目标温度 1773 K 保温 30 min, 确保渣样充分熔化. 两段式降温首先将温度由 1773 K 降到 1573 K, 保温 30 min 后; 温度进一步降到 1373 K. 两段降温的速率均控制在 $2.0 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$, 第 1 段是为了析出 C_3P , 第 2 段是为了确

保炉渣中磷酸盐相结晶长大. 在 1373 K 时, 将炉渣快速取出高温炉进行水淬冷却. 水淬冷却的渣样在 403 K (130 °C) 烘箱中烘干 4 h, 供后续的物相检测.

需要指出的是: 渣样在熔化和冷却的过程中 FeO 与 Fe_2O_3 质量比为常数, 因为实验过程中一直有高纯 Ar 保护.

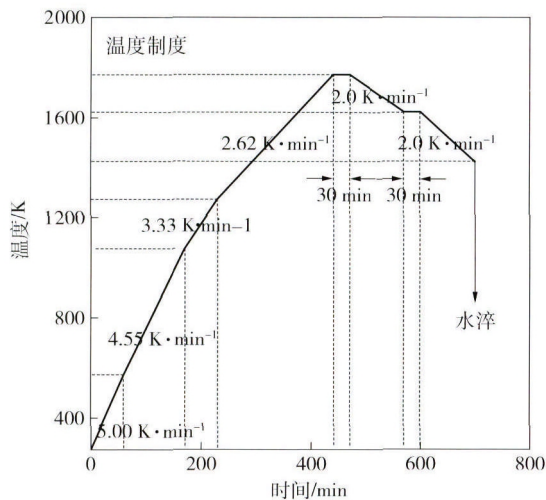


图1 炼钢炉渣从 273 K 到 1773 K 的温度变化曲线

Fig. 1 Temperature change curve from 273 K to 1773 K for the steel-making slags

1.3 物相表征方法

一部分水淬渣样破碎研磨筛分至 0.074 mm (200 目) 以下供物相检测. 物相检测采用日本理学公司生产的 X 射线衍射分析仪 (XRD, TTR III 型). X 射线衍射扫描为 $10^\circ \cdot \text{min}^{-1}$.

一部分原始未破碎的块状渣样镶嵌于环氧树脂内, 以三乙烯四胺 ($\text{C}_6\text{H}_{18}\text{N}_4$) 为硬化剂, 抛光喷碳处理后矿相解离检测. 矿相检测采用 FEI 公司生产的矿相解离分析仪 (MLA250 型), 包括 FEI Quanta 250 多用途扫描电镜和高速、高能量 X 射线能谱仪. 扫描电镜采用背散射电子成像分析矿相嵌布特征, 能谱采用点扫描和面扫描进行成分定量分析.

2 Al_2O_3 在炉渣中赋存形式及冷却温度的热力学计算

2.1 Al_2O_3 在炉渣中赋存形式和质量的热力学分析

分子与离子共存理论^[9-11]是一种基于相图中可能存在的化合物为结构单元, 采用质量作用定律定量计算炉渣中结构单元数量或反应能力的炉渣结构理论. 该理论认为, 六元 $\text{CaO-SiO}_2\text{-FeO-P}_2\text{O}_5\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ 炼钢炉渣在高温的结构单元为: (1) 三种简单离子 Ca^{2+} 、 Fe^{2+} 和 O^{2-} ; (2) 四种简单分子 SiO_2 、 P_2O_5 、 Fe_2O_3 和 Al_2O_3 ; (3) 20 种诸如 C_2S 和 C_3P 的复杂大分子. 需要提及的是, IMCT 认为^[9-11], 高温所生成的复杂大分

子是由 ($\text{Ca}^{2+} + \text{O}^{2-}$) 和 ($\text{Fe}^{2+} + \text{O}^{2-}$) 离子对和简单分子反应生成的.

根据 $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 三元系相图^[15-16], 在 1623 ~ 1873 K 温度范围内, 该六元系中可能存在的含钙硅铝的三元化合物主要有两种, 分别为钙铝黄长石 $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ (C_2AS) 和钙长石 $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ (CAS_2). 根据 IMCT^[9-11] 建立模型的基本方法, 即炉渣组元化学分析得到的含量和基于 IMCT 观点生成复杂大分子后的物质守恒, 建立了 IMCT 计算模型, 即 $\text{IMCT-}N_i$ 模型. IMCT- N_i 模型的建立过程在本文不再赘述. 利用所建立的六元渣系的 IMCT- N_i 模型可得到表征自由 Al_2O_3 、 C_2AS 和 CAS_2 反应能力的质量作用浓度 N_i 和平衡物质的量 n_i . 质量作用浓度 N_i 和平衡物质的量 n_i 间的关系为

$$N_i = \frac{n_i}{\sum n_i} \quad (1)$$

该六元渣系的 IMCT- N_i 模型结果表明 $\sum n_i$ 变化不大. 因此, 质量作用浓度 N_i 不仅可表征结构单元的反应能力, 而且可与结构单元的质量 n_i 建立线性对应关系.

图 2 给出 1673 K (1400 °C) 时不同初始 (Al_2O_3) 含量与生成的 C_2AS 和 CAS_2 平衡物质的量 $n_{\text{C}_2\text{AS}}$ 和 n_{CAS_2} 之间的关系. 由图 2 可知, 随着初始 (Al_2O_3) 增加, 炉渣中 C_2AS 和 CAS_2 的平衡物质的量 $n_{\text{C}_2\text{AS}}$ 和 n_{CAS_2} 均增大; 但 CAS_2 的质量远小于 C_2AS 的质量. 因此, 炉渣中因为添加 Al_2O_3 所生成的主要物相为 C_2AS , 而不是 CAS_2 .

表 1 所列举六组实验中 No. 1 炉渣中无 Al_2O_3 , 其成分和文献 [5] 五元 $\text{CaO-SiO}_2\text{-FeO-Fe}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ 渣系的成分一致, 且磷酸盐富集相中 P_2O_5 的质量分数最高. 因此可推断, 其他五组添加 Al_2O_3 的炉渣中 Al_2O_3 主要与 C_2S 结合生成钙铝黄长石 C_2AS 相. 由 Al_2O_3 和 C_2S 的化学计量比可知, 六元炼钢炉渣二元碱度 B 为 1.7 时, 需要添加的 Al_2O_3 的质量分数为 10%; 二元碱度 B 为 2.0 时, 需要添加的 Al_2O_3 的质量分数为 15%; 二元碱度 B 为 2.4 时, 需要添加的 Al_2O_3 的质量分数为 20%. 为了验证这一推论, 设计的实验成分见表 1.

2.2 冷却温度确定

为了确定炉渣缓慢的最高温度或将炉渣取出加热炉进行水冷的最低温度, 采用以拟化学模型为实质的 FactSage 6.3 软件^[12-14] 对表 1 中的六组炼钢炉渣成分进行热力学平衡计算. 本文仅以 No. 3 炉渣为代表说明 FactSage 6.3 软件的计算结果. 100 g 的 No. 3 炉渣在温度范围为 1300 ~ 2000 K 时, 炉渣中主要生成物的质量分数与温度的关系见图 3. 由图 3 可看出, No. 3

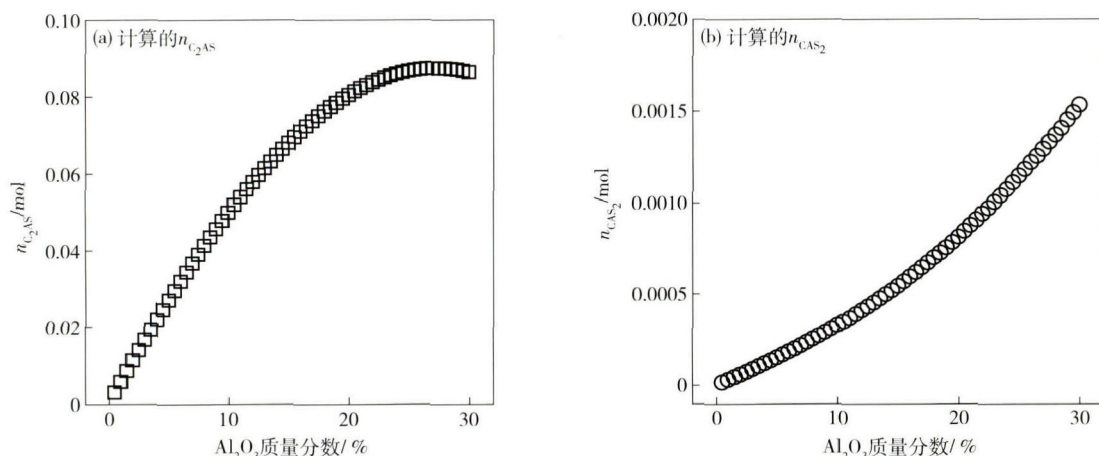


图2 1673 K 时 $\text{CaO-SiO}_2\text{-FeO-Fe}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-Al}_2\text{O}_3$ 渣系中 Al_2O_3 质量分数与计算的平衡物质的量 $n_{\text{C}_2\text{AS}}$ (a) 和 n_{CAS_2} (b) 之间的关系

Fig. 2 Relationships of the mass percentage of Al_2O_3 from 0 to 30% against the calculated equilibrium amount of substance $n_{\text{C}_2\text{AS}}$ (a) or n_{CAS_2} (b) for the $\text{CaO-SiO}_2\text{-FeO-Fe}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-Al}_2\text{O}_3$ steelmaking slags at 1673 K

炉渣中各生成物的含量与温度变化密切相关: (1) 温度高于 1613 K (1340 °C) 时, No. 3 炉渣存在 CaO 、 SiO_2 、 FeO 、 Fe_2O_3 和 Al_2O_3 五种简单氧化物, 而 P_2O_5 以 C_3P 形式存在; (2) 温度低于 1613 K 时, 炉渣中的简单氧化物逐步减少, 同时析出 Fe_3O_4 和 C_2AS 相; (3) 可推断 No. 3 炉渣的熔点为 1613 K; (4) 温度低于 1513 K (1240 °C) 时, No. 3 炉渣中简单氧化物进一步减少, $\beta\text{-C}_2\text{S}$ 相析出; (5) 温度为 1497 K (1224 °C) 时, No. 3 炉渣中自由的简单氧化物几乎全部消失, Fe_3O_4 、 C_2AS 和 $\beta\text{-C}_2\text{S}$ 析出达到最大值; (6) 温度低于 1358 K (1085 °C) 时, 生成的 $\beta\text{-C}_2\text{S}$ 相开始分解。

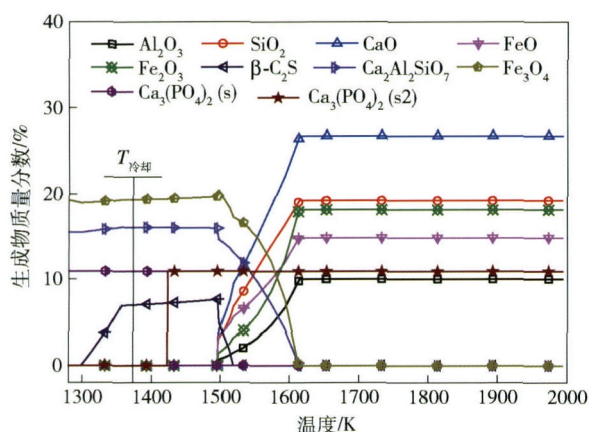


图3 利用 FactSage 软件计算得到的温度由 1300 K 到 2000 K 变化时 No. 3 炼钢炉渣中可能存在的组元质量分数的变化

Fig. 3 Change in mass percentage of possibly formed components in No. 3 steelmaking slag calculated by FactSage software when the temperature increases from 1300 K to 2000 K

虽然分子与离子共存理论^[9-11]和基于拟化学模型的 FactSage 6.3 软件^[12-14]对冶金炉渣的基本观点不尽一致, 但两种热力学计算结果均表明, 本研究所设计的

含有 Al_2O_3 的六元炼钢炉渣冷却后容易生成钙铝黄长石 C_2AS 相。表 2 给出六组炼钢炉渣的熔点及取出温度。可看出, 六组炼钢炉渣的熔点 T_m 在 1593 ~ 1668 K, FactSage 计算得到的适宜的水淬取出温度 $T_{\text{冷却}}$ 在 1358 ~ 1493 K 之间。因此 2.1 节中述及的六组炼钢炉渣升温的目标温度为 1773 K (1500 °C), 而降温过程的终点温度为 1373 K (1100 °C)。

表2 FactSage 计算的六组炼钢炉渣熔点、 C_2S 相存在的温度范围和实验采用的取出温度点

Table 2 Estimated melting point, temperature range of C_2S phase formation for steelmaking slags calculated by FactSage software, and adopted temperature for quenching slag samples

No.	熔点/K	生成 C_2S 相的温度范围/K	取出温度/K
1	1593	1373 ~ 1468	1373
2	1643	1373 ~ 1435	1373
3	1613	1358 ~ 1497	1373
4	1643	1373 ~ 1383	1373
5	1673	1373 ~ 1493	1373
6	1668	1373 ~ 1478	1373

3 结果与讨论

3.1 水淬渣样的矿相确定

为了确定水淬渣样的矿相结构, 对表 1 所示六组实验的水淬渣样进行的 X 射线衍射检测结果如图 4 所示。

No. 1 水淬渣样(图 4(a)), 二元碱度 B 为 1.3, (Al_2O_3) 为 0, 主要矿相为 Fe_3O_4 、磷酸盐富集相 $n\text{C}_2\text{S}$ — C_3P 固溶体及部分 $\text{Ca}_3\text{Fe}_2(\text{SiO}_4)_3$ 基质相^[5]。

No. 2 水淬渣样(图 4(b)), 二元碱度 B 仍保持为 1.3 (Al_2O_3) 由 No. 1 的 0 增加至 10%, 其基质相

$\text{Ca}_3\text{Fe}_2(\text{SiO}_4)_3$ 增多,但存在于 No. 1 水淬渣样的富磷酸盐相 $n\text{C}_2\text{S}-\text{C}_3\text{P}$ 固溶体消失. 因此,二元碱度 B 为 1.3 的炉渣中,增加 Al_2O_3 含量会恶化水淬渣样中磷酸盐的富集. 造成富磷酸盐相 $n\text{C}_2\text{S}-\text{C}_3\text{P}$ 固溶体消失的原因可归结于:二元碱度 B 为 1.3 时,增加 Al_2O_3 可促进钙铝黄长石相 C_2AS 的生成,进而减少 $f-\text{C}_2\text{S}$ 相的生成; C_2S 相的减少会减少生成 $n\text{C}_2\text{S}-\text{C}_3\text{P}$ 的数量,因此磷酸盐富集程度变差.

No. 3 水淬渣样(图 4(c)),二元碱度 B 提高至 1.7,保持(Al_2O_3) 为 10%,主要矿相为富 Fe 相 Fe_3O_4 、磷酸盐富集相 $n\text{C}_2\text{S}-\text{C}_3\text{P}$ 、 C_2AS 及少量基质相 C_2S . No. 3 水淬渣样中生成钙铝黄长石相 C_2AS ,且水淬渣样中磷酸盐进行富集.

No. 4 水淬渣样(图 4(d)),二元碱度 B 进一步提高到 2.4,保持(Al_2O_3) 为 10%,主要矿相为钙铝黄长

石相 C_2AS 及基质相 C_2S . 造成这一结果的原因是因为尽管增加 Al_2O_3 ,水淬渣样中生成部分 C_2AS 相,但由于二元碱度 B 过大,水淬渣样中生成的 C_2S 较多,最终导致 $f-\text{C}_2\text{S}$ 数量过多,所以磷酸盐富集程度不明显.

No. 5 和 No. 6 两组水淬渣样(图 4(e) 和图 4(f)),同时调整炉渣二元碱度 B 和 Al_2O_3 含量,即二元碱度 B 为 2.0, (Al_2O_3) 为 15% 时和二元碱度 B 为 2.4, (Al_2O_3) 为 20% 时,水淬渣样中的主要矿相均为富 Fe 相 Fe_3O_4 、 C_2AS 及磷酸盐富集相 $n\text{C}_2\text{S}-\text{C}_3\text{P}$ 固溶体.

比较图 4(a) ~ 图 4(f) 的 X 射线衍射检测结果可看出:提高炼钢炉渣的二元碱度 B 有利于 C_2S 相的生成,增加 Al_2O_3 有利于绑定炼钢炉渣中生成的 C_2S 为 C_2AS . 炼钢炉渣二元碱度 B 和渣中 Al_2O_3 的含量共同影响水淬渣样中磷酸盐的富集,即优化炉渣复杂碱度,水淬渣样中的磷酸盐才能得到充分富集.

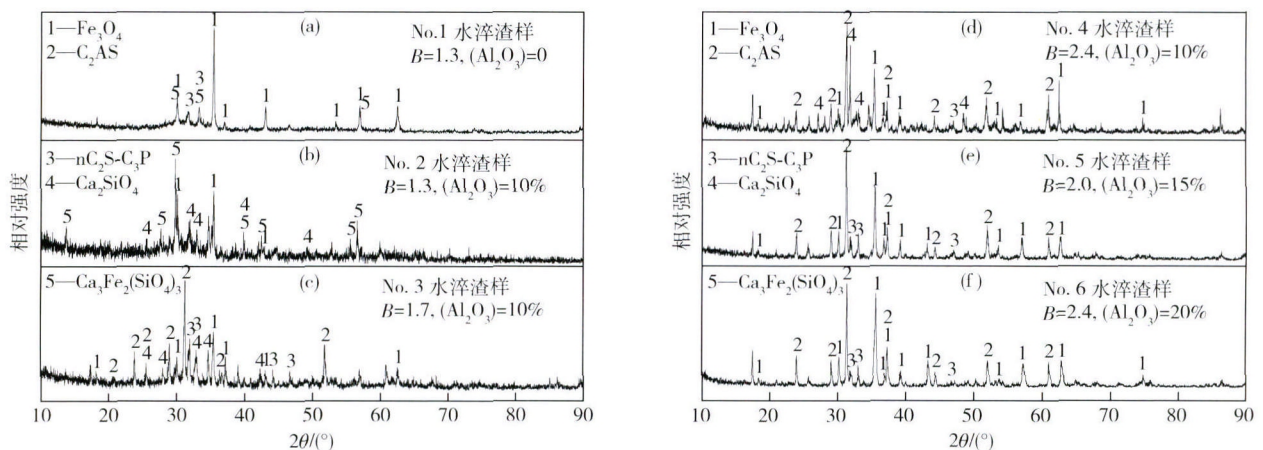


图 4 No. 1 ~ No. 6 水淬渣样的 X 射线衍射谱

Fig. 4 X-ray diffraction patterns of steelmaking slags for No. 1 to No. 6 slag samples

3.2 二元碱度和 Al_2O_3 含量对磷酸盐富集的影响

六组水淬渣样的扫描电镜照片如图 5 所示. 图 5 中标注的各点能谱检测结果见表 3. 前已述及, No. 1 实验为二元碱度 B 为 1.3, 不添加 Al_2O_3 的炉渣, 因此将 No. 1 样品视为参比或基准样品. 比较 No. 1 和 No. 2 的扫描电镜结果, 以期得到相同二元碱度下不同 Al_2O_3 含量对磷酸盐富集的影响. 通过比较 No. 2 ~ No. 4 的扫描电镜结果, 以期揭示相同 Al_2O_3 含量不同二元碱度对磷酸盐富集的影响. 通过比较 No. 1、No. 3、No. 5 和 No. 6 的扫描电镜结果, 以期探明二元碱度 B 和 Al_2O_3 含量对磷酸盐富集的交互影响.

3.2.1 相同二元碱度下不同 Al_2O_3 含量对磷酸盐富集的影响

如图 5(a) 所示 No. 1 水淬渣样的扫描电镜图中可发现三个不同区域. 与前期研究^[5] 结果相同: 白色区域为富 Fe 相, 灰色区域为基质相, 深灰色区域为富磷酸盐相. 图 5(a) 中富磷酸盐相的深色区域明显, 且尺

寸较大. 显然, 当碱度为 1.3, 不添加 Al_2O_3 时, No. 1 水淬渣样中磷酸盐相可良好富集.

在参比或基准样品中添加 10% Al_2O_3 的 No. 2 水淬渣样的扫描电镜照片如图 5(b) 所示. No. 2 水淬渣样的深色区域不明显, 与基质相灰色区域界线模糊. 显然, 与作为参比或基准样品的 No. 1 水淬渣样相比, 添加 10% Al_2O_3 的 No. 2 水淬渣样中磷酸盐没有很好地富集.

从表 3 所示 No. 1 和 No. 2 的能谱定量检测结果可知: No. 1 水淬渣样中, 代表深色富磷酸盐相的点 3 的 (P_2O_5) 为 29.54%; No. 2 水淬渣样中代表深灰色富磷酸盐相的点 6 的 (P_2O_5) 降低到 23.42%. 因此, 二元碱度 B 为 1.3 时, 添加 Al_2O_3 会恶化磷酸盐富集程度. 这一结果和 3.1 节中的 X 射线衍射检测结果一致.

3.2.2 相同 Al_2O_3 含量不同二元碱度对磷酸盐富集的影响

比较如图 5(b) 和图 5(c) 所示 No. 2 和 No. 3 水淬

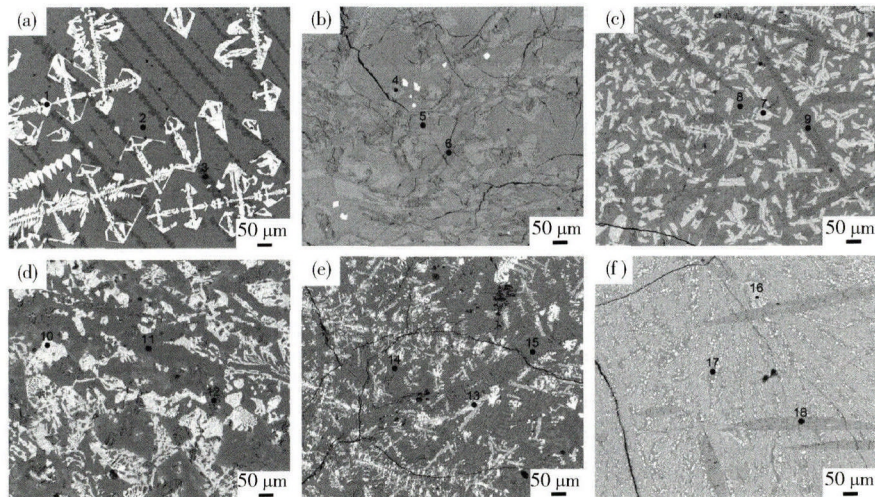


图 5 渣样 No. 1 ~ No. 6 的扫描电镜照片. (a) $B=1.3$, $(\text{Al}_2\text{O}_3) = 0\%$; (b) $B=1.3$, $(\text{Al}_2\text{O}_3) = 10\%$; (c) $B=1.7$, $(\text{Al}_2\text{O}_3) = 10\%$; (d) $B=2.4$, $(\text{Al}_2\text{O}_3) = 10\%$; (e) $B=2.0$, $(\text{Al}_2\text{O}_3) = 15\%$; (f) $B=2.4$, $(\text{Al}_2\text{O}_3) = 20\%$

Fig. 5 SEM images of steelmaking slags for No. 1 to No. 6 slag samples by keeping (P_2O_5) as 5.0% with different binary basicities B and (Al_2O_3) : (a) $B=1.3$, $(\text{Al}_2\text{O}_3) = 0\%$; (b) $B=1.3$, $(\text{Al}_2\text{O}_3) = 10\%$; (c) $B=1.7$, $(\text{Al}_2\text{O}_3) = 10\%$; (d) $B=2.4$, $(\text{Al}_2\text{O}_3) = 10\%$; (e) $B=2.0$, $(\text{Al}_2\text{O}_3) = 15\%$; (f) $B=2.4$, $(\text{Al}_2\text{O}_3) = 20\%$

表 3 扫描电镜图中各点对应的能谱定量检测结果

Table 3 Chemical composition of six slag samples and corresponding results from the EDAX analyzer

No.	位置	区域	炉渣化学成分(质量分数) /%						B	能谱分析结果(质量分数) /%				
			CaO	SiO ₂	FeO	P ₂ O ₅	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃		CaO	SiO ₂	Fe ₃ O ₄	P ₂ O ₅	Al ₂ O ₃
1	1	白								0.22	0.81	99.77	0.00	0.00
	2	灰	34.18	26.3	15.54	10.00	18.98	0	1.3	36.31	39.55	18.99	5.14	0.00
	3	黑								57.42	8.74	4.30	29.52	0.00
2	4	白								1.56	0.54	93.44	0.04	4.42
	5	灰	30.58	23.52	13.90	10.00	17	10	1.3	43.66	28.18	16.12	2.56	9.50
	6	黑								55.96	13.92	6.26	23.42	0.44
3	7	白								16.64	6.54	63.08	0.00	13.74
	8	灰	32.72	19.24	14.86	10.00	18.18	10	1.7	42.56	24.78	21.66	0.80	10.20
	9	黑								56.80	8.44	4.04	30.20	0.52
4	10	白								1.88	0.06	97.32	0.16	0.60
	11	灰	35.02	14.60	15.92	10.00	19.46	10	2.4	41.72	17.90	12.80	0.00	27.58
	12	黑								65.74	22.32	1.20	10.52	0.22
5	13	白								15.74	5.80	55.52	0.00	22.94
	14	灰	31.88	15.94	14.48	10.00	17.70	15	2.0	43.80	17.72	12.42	0.78	25.28
	15	黑								60.56	5.54	3.74	30.00	0.18
6	16	白								2.27	0.16	96.33	0.11	1.12
	17	灰	30.9	12.88	14.04	10.00	17.16	20	2.4	43.34	17.64	7.44	0.00	31.60
	18	黑								58.34	7.42	3.12	30.08	0.04

渣样的扫描电镜照片可知: 当 Al_2O_3 质量分数为 10% 时, 二元碱度 B 由 1.3 增加到 1.7 可使得扫描电镜图中三相区域边界逐渐变得明显, 深灰色富磷酸盐相出现规则性条状结构; 白色富 Fe 相分散在灰色 C_2AS 相中. 保持 Al_2O_3 含量不变, 当二元碱度 B 继续增大到 2.4 时, 图 5(d) 所示的 No. 4 水淬渣样的扫描电镜照片中, 白色富 Fe 相以及灰色 C_2AS 相面积变大, 深灰色富磷酸盐相和基质相面积减少, 且深灰色磷酸盐相呈

不规则小块状, 并与同为深灰色的基质相杂糅在一起. 显然, 与图 5(c) 所示的 No. 3 水淬渣样相比, 图 5(d) 所示的 No. 4 水淬渣样的磷酸盐富集效果变差. 这意味着, 当 Al_2O_3 质量分数为 10% 时, 单纯增加二元碱度 B 反而不利于磷酸盐富集效果. 显然, 图 5(c) 所示 No. 3 水淬渣样, 即当 Al_2O_3 质量分数为 10% 时, 二元碱度 B 为 1.7 可得到较高磷酸盐富集效果.

从表 3 所示的能谱定量测试结果可知: No. 2 水淬

渣样中深灰色富磷酸盐相点 6 的 (P_2O_5) 为 23.42%, No. 3 水淬渣样中深灰色富磷酸盐相点 9 的 (P_2O_5) 为 30.20% 而 No. 4 水淬渣样中深灰色富磷酸盐相点 12 的 (P_2O_5) 为 10.52%。显然, 当 (Al_2O_3) 为 10% 时, 二元碱度 B 由 1.3 增加到 1.7, 进而增加到 2.4 时, 富磷酸盐相中 (P_2O_5) 呈现先增加再减少。这一结果可解释为: 当二元碱度 B 小于 1.7 时, 炉渣中生成的 $f-C_2S$ 含量较少, 少量的 $f-C_2S$ 不足以磷酸盐产物 C_3P 提供足够的富集场所, 导致磷酸盐富集程度逐渐变差; 而当二元碱度 B 超过 1.7 时, 通过添加 Al_2O_3 所绑定 C_2S 的量少于二元碱度提高所生成的 C_2S 量, 渣中 $f-C_2S$ 量增多, 由此导致富磷酸盐相中 (P_2O_5) 降低。

3.2.3 综合调整二元碱度和 Al_2O_3 含量对磷酸盐富集的影响

比较如图 5(a)、图 5(c)、图 5(e) 和图 5(f) 所示 No. 1、No. 3、No. 5 和 No. 6 水淬渣样的扫描电镜照片可知: No. 1、No. 3 和 No. 5 水淬渣样中深灰色富磷酸盐相的晶体尺寸均较大, 上述三组实验水淬渣样中磷酸盐均得到较好富集。对应的如表 3 所示的能谱定量检测结果表明, 上述三组实验水淬渣样中深灰色富磷酸盐相中 (P_2O_5) 均可达到磷酸盐富集理论固溶度, (P_2O_5) 约 30%, 即渣中磷酸盐均得到良好富集。但图 5(f) 所示 No. 6 水淬渣样的扫描电镜照片表明, 虽然存在深色的富磷酸盐相, 但富磷酸盐相尺寸较小, 且分布无规律。可以推断, No. 6 水淬渣样中 Al_2O_3 的添加量 20% 时达到其最大值, 所以 No. 6 炉渣成分不推荐为最佳富磷酸盐程度的炉渣成分。

3.2.4 水淬渣样物相中元素分布

为了进一步判断图 5 所示六组水淬渣样中各个物相的化学组成, 对 No. 3 水淬渣样的物相进行元素面分布检测。所测定的物相如图 6(a) 所示, 获得的 No. 3

水淬渣样中 Ca、P、Si、Fe、Al 和 O 的元素面分布分别示于图 6(b) ~ (g)。与图 5(c) 一样, 图 6(a) 所示 No. 3 水淬渣样的物相主要由白色、灰色和深色三个区域组成。比较图 6(e) 所示 Fe 元素面分布和图 6(g) 所示 O 元素面分布可以推断出, 图 6(a) 中白色区域主要是 Fe 和 O 元素, 即富 Fe 相。

比较图 6(b) 所示 Ca 元素面分布, 图 6(d) 所示 Si 元素面分布和图 6(f) 所示 Al 元素面分布可以推断, 图 6(a) 中灰色区域主要是 Ca、Si 和 Al 元素, 即基质相。采用同样的方法, 比较图 6(b) 所示 Ca 元素面分布, 图 6(c) 所示 P 元素面分布和图 6(d) 所示 Si 元素面分布可以推断出, 图 6(a) 中深色区域主要是 Ca、Si 和 P 元素, 即磷酸盐富集相。结合 3.1 节 X 射线衍射检测结果可知, 白色区域的富 Fe 相主要为元素 Fe 和 O 组成的 Fe_3O_4 , 灰色区域的基质相是 CS 和 C_2AS 相, 深色区域的富磷酸盐相为 nC_2S-C_3P 固溶体。

3.3 获得最佳磷酸盐富集效果的炼钢炉渣成分范围

六组水淬渣样复杂碱度 CB 和能谱定量测试富磷酸盐相中 (P_2O_5) 的关系见图 7。从图 7 可知, 复杂碱度 CB 从 1.4 提高至 2.0 时, 水淬渣样的富磷酸盐相中 (P_2O_5) 可达到 30% 左右, 接近理论磷酸盐富集相 C_2S-C_3P 中 P_2O_5 的理论固溶度。在 3.2.3 节已述及, 复杂碱度 CB 高于 2.0 时, 水淬渣样的富磷酸盐相颗粒尺寸变小, 分布无规律(见图 6(f)), 因此本研究推荐复杂碱度 CB 的变化范围为 1.4 ~ 1.8。因此, No. 1、No. 3 和 No. 5 三组实验所设计的炉渣成分在本研究所采用的冷却条件下可获得接近 P_2O_5 理论固溶度的磷酸盐富集相。

根据表 1 所列 No. 1、No. 3 和 No. 5 的三组炼钢炉渣的化学成分, 三组炼钢炉渣二元碱度 B 和 Al_2O_3 含量之间的关系见图 8。欲得到接近理论磷酸盐富集相

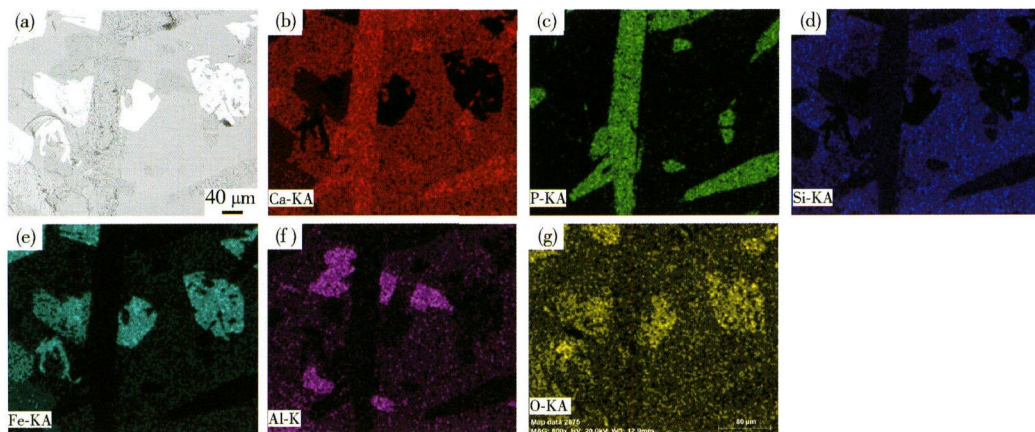


图 6 No. 3 渣样 ($B = 1.7$, (Al_2O_3) = 10%) 的元素面分布。(a) 扫描电镜照片; (b) Ca 元素; (c) P 元素; (d) Si 元素; (e) Fe 元素; (f) Al 元素; (g) O 元素

Fig. 6 SEM images and corresponding X-ray mapping photos of No. 3 slag sample with the binary basicity B as 1.7 and keeping (Al_2O_3) as 10%.

(a) SEM images; (b) element Ca; (c) element P; (d) element Si; (e) element Fe; (f) element Al; (g) element O

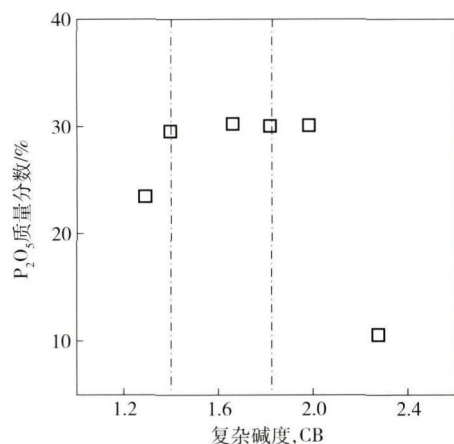


图7 复杂碱度CB和能谱测试的水淬渣样中磷酸盐富集相的(P_2O_5)之间的关系

Fig. 7 Relationship between the complex basicity CB and the determined mass percentage of P_2O_5 in the phosphate-enriched phase by EDAX analysis in quenched steelmaking slags

中 P_2O_5 的固溶度,炼钢炉渣中二元碱度 B 和 Al_2O_3 含量就需要符合的耦合关系为

$$(\% \text{Al}_2\text{O}_3) = -27.70 + 21.62B \quad (\text{Al}_2\text{O}_3) < 20.0\%, \quad B > 1.3. \quad (2)$$

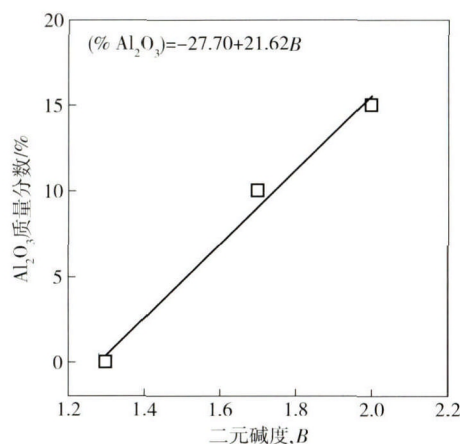


图8 No. 1、No. 3 和 No. 5 的三组炼钢炉渣二元碱度 B (1.3 ~ 2.0) 和 Al_2O_3 质量分数(0 ~ 15%)之间的关系

Fig. 8 Relationship between the binary basicity B from 1.3 to 2.0 and the mass percentage of Al_2O_3 from 0 to 15% in quenched steel-making slags

4 结论

通过研究不同 Al_2O_3 含量和二元碱度 B 对六元 $\text{CaO-SiO}_2\text{-FeO-P}_2\text{O}_5\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ 炼钢渣系中磷酸盐富集行为的影响,结合热力学计算结果,可得到如下结论:

(1) 炼钢炉渣中生成的游离 C_2S ($f\text{-C}_2\text{S}$)含量对其中磷酸盐富集程度影响显著,但过高或过低的 $f\text{-C}_2\text{S}$ 含量均不利于炉渣中磷酸盐富集,即炼钢炉渣中

$f\text{-C}_2\text{S}$ 的含量决定磷酸盐富集相 $n\text{C}_2\text{S-C}_3\text{P}$ 中(P_2O_5)的高低。

(2) Al_2O_3 组元和炉渣中 C_2S 结合生成钙铝黄长石 C_2AS 相,可降低炼钢炉渣中游离 C_2S ($f\text{-C}_2\text{S}$)相的量,进而影响炼钢炉渣中磷酸盐富集相 $n\text{C}_2\text{S-C}_3\text{P}$ 内 P_2O_5 含量。因此, Al_2O_3 含量和二元碱度 $B = \frac{(\% \text{CaO})}{(\% \text{SiO}_2)}$ 的综合作用,即复杂碱度CB,对六元炼钢炉渣的磷酸盐富集显著影响。在本研究采用的冷却条件下,控制包含 Al_2O_3 的复杂碱度

$$\text{CB} = \frac{(\% \text{CaO})}{0.93(\% \text{SiO}_2) + 0.18(\% \text{Al}_2\text{O}_3)}$$

为1.4 ~ 1.8时,可得到较高磷酸盐富集结果。

(3) 本研究采用的冷却条件下,六元 $\text{CaO-SiO}_2\text{-FeO-P}_2\text{O}_5\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ 炼钢炉渣获得较好磷酸盐富集程度的二元碱度 B ($B > 1.3$) 和 Al_2O_3 含量 ($(\text{Al}_2\text{O}_3) < 20.0\%$) 的耦合关系为 $(\% \text{Al}_2\text{O}_3) = -27.70 + 21.62B$ 。

参 考 文 献

- [1] Sui Z T, Zhang P X. Selective precipitating behavior of the boron components from the boron slag. *Acta Metall Sin*, 1997, 33(9): 943
- [2] Wu X R, Li L S, Dong Y C. Influence of P_2O_5 on crystallization of V concentrating phase in V-bearing steelmaking slag. *ISIJ Int*, 2007, 47(3): 402
- [3] Zhang L, Zhang L N, Wang M Y et al. Dynamic oxidation of the Ti-bearing blast furnace slag. *ISIJ Int*, 2006, 46(3): 458
- [4] Li J Y, Zhang M, Guo M et al. Enrichment mechanism of phosphate in $\text{CaO-SiO}_2\text{-FeO-Fe}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ steelmaking slags. *Metall Mater Trans B*, 2014, 45(5): 1666
- [5] Li J Y, Zhang M, Guo M et al. Phosphate enrichment mechanism in $\text{CaO-SiO}_2\text{-FeO-Fe}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ steelmaking slags with lower binary basicity. *Int J Miner Metall Mater*, 2016, 23(5): 520
- [6] Lin L, Bao Y P, Wang M et al. Influence of Al_2O_3 modification on phosphorus enrichment in P bearing steelmaking slag. *Ironmaking Steelmaking*, 2014, 41(3): 193
- [7] Wang Z J, Sun Y Q, Sridhar S, et al. Selective crystallization behavior of $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-Fe}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ steelmaking slags modified through P_2O_5 and Al_2O_3 . *Metall Mater Trans B*, 2015, 46(5): 2246
- [8] Venkatadri A S, Srinivasan C R, Gupta S K. Prediction of sulfide capacities of blast furnace slags. *Sand J Metall*, 1989, 18(2): 89
- [9] Zhang J. *Computational Thermodynamics of Metallurgical Melts and Solutions*. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2007
- [10] Yang X M, Duan J P, Shi C B, et al. A thermodynamic model of phosphorus distribution ratio between $\text{CaO-SiO}_2\text{-MgO-FeO-Fe}_2\text{O}_3\text{-MnO-Al}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ slags and molten steel during a top-bottom combined blown converter steelmaking process based on

- the ion and molecule coexistence theory. *Metall Mater Trans B*, 2011, 42(4): 738
- [11] Yang X M, Shi C B, Zhang M et al. A thermodynamic model of phosphate capacity for $\text{CaO-SiO}_2\text{-MgO-FeO-Fe}_2\text{O}_3\text{-MnO-Al}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ slags equilibrated with molten steel during a top-bottom combined blown converter steelmaking process based on the ion and molecule coexistence theory. *Metall Mater Trans B*, 2011, 42(5): 951
- [12] Pelton A D, Degterov S A, Eriksson G et al. The modified quasi-chemical model: I. Binary solutions. *Metall Mater Trans B*, 2000, 31(4): 651
- [13] Pelton A D, Chartrand P. The modified quasi-chemical model: Part II. Multicomponent solutions. *Metall Mater Trans A*, 2001, 32(6): 1355
- [14] Kondratiev A, Jak E. A quasi-chemical viscosity model for fully liquid slags in the $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-FeO-SiO}_2$ system. *Metall Mater Trans B*, 2005, 36(5): 623
- [15] Verein Deutscher Eisenhüttenleute. *Slag Atlas*. 2nd Ed. Abington: Woodhead Publishing Limited, 1995
- [16] Chen J X. *Handbook of Common Figures, Tables and Data for Steelmaking*. 2nd Ed. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2010
(陈家祥. 炼钢常用图表数据手册. 2版. 北京: 冶金工业出版社, 2010)