工程科学学报，第 40 卷，增刊 1：100－107，2018 年 12 月
Chinese Journal of Engineering，Vol. 40，Suppl. 1：100－107，December 2018
DOI：10. 13374/j. issn2095－9389. 2018. s1. 015；http：//journals. ustb. edu. cn

CaO 基含 V_2O_5 及 TiO_2 脱磷终渣磷酸盐赋存形式

王宝华[1,2,3)]，刘　崇[4)]，朱　荣[1,2)]，张明博[3)]✉，程玉君[3)]，韩　宇[3)]

1）北京科技大学冶金与生态工程学院，北京 100083　2）高端金属特种熔炼与制备北京市重点实验室，北京 100083
3）河钢股份有限公司承德分公司，承德 067102　4）河钢集团钢研总院，石家庄 050023
✉通信作者，E-mail：zhangmingbo45@163. com

摘　要　以 CaO 基含 V_2O_5、TiO_2 脱磷终渣为研究对象，采用共存理论建立磷富集程度 R_{ci-cj} 模型，并与实际渣系的磷酸盐赋存形式进行对比研究. 结果表明：随着碱度的增加，$3CaO\cdot P_2O_5$ 的质量作用浓度逐渐降低，$4CaO\cdot P_2O_5$ 的质量作用浓度逐渐增加，而 $2CaO\cdot SiO_2$ 的质量作用浓度呈现出先增加后降低的趋势；$C_3P + C_4P$ 的富集可能性范围 87% ～94%，C_2S 既是主要的硅酸钙化合物也是形成富磷产物必不可少的物质，磷酸盐富集相中主要以 C_2S－C_3P 和 C_2S－C_4P 的形式存在于炉渣中，结合扫描电镜（SEM）结果、X 射线衍射（XRD）分析与假设，计算可得深灰色富磷区域内的含 P_2O_5 固溶体为 $2CaO\cdot SiO_2$－$3CaO\cdot P_2O_5$ 和 $2CaO\cdot SiO_2$－$4CaO\cdot P_2O_5$，此结果与理论计算相吻合.

关键词　脱磷终渣；共存理论；磷富集模型；富磷矿相
分类号　TF703. 6

Form of phosphate enrichment of the CaO base containing V_2O_5 and TiO_2 semi-steel slag

WANG Bao-hua[1,2,3)]，*LIU Chong*[4)]，*ZHU Rong*[1,2)]，*ZHANG Ming-bo*[3)]✉，*CHENG Yu-jun*[3)]，*HAN Yu*[3)]

1) School of Metallurgical and Ecological Engineering，University of Science and Technology Beijing，Beijing 100083，China
2) Beijing Key Laboratory of Special Melting and Preparation of High-end Metal Materials，Beijing 100083，China
3) Chengde Steel Company，Hebei Steel Company Group，Chengde 067102，China
4) Central Iron and SteelResearch Institute，HBIS Group，Shijiazhuang 050023，China
✉Corresponding author，E-mail：zhangmingbo45@163. com

ABSTRACT　Studying on the CaO base containing V_2O_5 and TiO_2 semi-steel slag，a model of enrichment degree R_{ci-cj} was built with the help of the ion and molecule coexistence theory，the result was compared with the actual enrichment form of phosphate. The results indicate that with the increasing of basicity，the mass action concentration of $3CaO\cdot P_2O_5$ gradually decreases，and the mass action concentration of $4CaO\cdot P_2O_5$ gradually increases. While the mass action concentration of $2CaO\cdot SiO_2$ first increases and then decreases. The enrichment possibility range of the $C_3P + C_4P$ is 87%－94% and the C_2S that is the essential substance for the formation of the rich phosphate mineral phase is main calcium silicate compounds. The solid solution $2CaO$－SiO_2－$3CaO$－P_2O_5（C_2S－C_3P）and $2CaO$－SiO_2－$4CaO$－P_2O_5（C_2S－C_4P）are the primary phosphate enrichment phase in the slag. According to the scanning electron microscopy（SEM）results，X-ray diffraction（XRD）analysis and hypothesis，the containing P_2O_5 solid solution in dark grey area is calculated as $2CaO\cdot SiO_2$－$3CaO\cdot P_2O_5$ and $2CaO\cdot SiO_2$－$4CaO\cdot P_2O_5$，which is consistent with the theoretical calculation results.

KEY WORDS　end dephosphorization slag；ion and molecule coexistence theory；phosphorus enrichment model；rich phosphate mineral phase

收稿日期：2018－01－15

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

随着钢铁结构的调整与产品升级,钢铁企业对钢中的 P 含量尤其是超深冲钢和超高强汽车大梁钢中的 P 含量要求愈发严格,采用常规转炉脱磷方式往往不能满足冶炼低磷钢的需求,因此需要进行铁水预脱磷处理. 目前,国内外普通铁水的预脱磷渣的矿相研究已较为完善[1],为普通铁水预脱磷调整渣系以及提高脱磷效果提供了理论和实验基础,但是对于含钒钛铁水预脱磷终渣磷富集程度和磷赋存状态的研究甚少. 本文以某厂含钒钛铁水预脱磷终渣为研究对象,建立了 $CaO-FeO-MgO-SiO_2-MnO-TiO_2-V_2O_5-P_2O_5$ 炉渣磷富集程度模型,重点研究渣中碱度-($TiO_2+V_2O_5$)对磷酸盐、硅酸钙产物和 P 富集程度 $R_{ci\text{-}cj}$ 的影响,并采用扫描电镜(SEM)和 X 射线衍射(XRD)对预脱磷渣终渣样品进行分析,判断磷富集程度模型计算结果与实际磷赋存矿相结构是否一致,为含钒钛铁水脱磷终渣矿相结构和磷酸盐选择性富集机理提供理论依据,也为脱磷的渣系的选择和优化奠定理论和实验基础.

1 建立模型

1.1 炉渣的结构单元和质量作用浓度计算模型

根据分子离子共存理论[2-3]以及相图[4-6] $CaO-P_2O_5-SiO_2$、$MgO-P_2O_5$、$CaO-FeO-P_2O_5$、$CaO-MnO-P_2O_5$、$CaO-MgO-SiO_2$、$FeO-SiO_2$、$MnO-SiO_2$、$CaO-SiO_2-TiO_2$、$FeO-MnO-TiO_2$、$CaO-V_2O_5$、$MgO-V_2O_5$、$MnO-V_2O_5$. 经过分析研究 $CaO-FeO-MgO-SiO_2-MnO-TiO_2-V_2O_5-P_2O_5$ 转炉半钢渣系中所包含的结构单元为:

简单阳离子: Ca^{2+}、Mg^{2+}、Fe^{2+}、Mn^{2+}.

简单氧化物: P_2O_5、SiO_2、V_2O_5、TiO_2.

复杂化合物: $CaO\cdot SiO_2$、$2CaO\cdot SiO_2$、$3CaO\cdot SiO_2$、$2CaO\cdot P_2O_5$、$3CaO\cdot P_2O_5$、$4CaO\cdot P_2O_5$、$CaO\cdot TiO_2$、$3CaO\cdot 2TiO_2$、$4CaO\cdot 3TiO_2$、$2FeO\cdot SiO_2$、$3FeO\cdot P_2O_5$、$4FeO\cdot P_2O_5$、$FeO\cdot TiO_2$、$FeO\cdot 2TiO_2$、$2FeO\cdot TiO_2$、$FeO\cdot V_2O_5$、$3MnO\cdot P_2O_5$、$MnO\cdot SiO_2$、$2MnO\cdot SiO_2$、$MnO\cdot TiO_2$、$2MnO\cdot TiO_2$、$MgO\cdot SiO_2$、$2MgO\cdot SiO_2$、$2MgO\cdot P_2O_5$、$3MgO\cdot P_2O_5$、$MgO\cdot TiO_2$、$MgO\cdot 2TiO_2$、$2MgO\cdot TiO_2$、$CaO\cdot MgO\cdot SiO_2$、$CaO\cdot MgO\cdot 2SiO_2$、$2CaO\cdot MgO\cdot 2SiO_2$、$3CaO\cdot MgO\cdot 2SiO_2$、$CaO\cdot FeO\cdot SiO_2$、$CaO\cdot SiO_2\cdot TiO_2$、$3CaO\cdot V_2O_5$、$2CaO\cdot V_2O_5$、$CaO\cdot V_2O_5$、$2MgO\cdot V_2O_5$、$MgO\cdot V_2O_5$、$MnO\cdot V_2O_5$.

此渣系中各个成分的质量作用浓度分别用 N_i 表示,各组元之间的反应及其达到平衡时的标准吉布斯自由能 ΔG^{θ},如表 1 所示. a_1、a_2、a_3、a_4、b_1、b_2、b_3、b_4分别为 100 g 炉渣中各相应物质的总物质的量,设平衡时各组元的物质的量分别用 $a_1=\sum n(SiO_2)$、$a_2=\sum n(TiO_2)$、$a_3=\sum n(V_2O_5)$、$a_4=\sum n(P_2O_5)$、$b_1=\sum n(CaO)$、$b_2=\sum n(FeO)$、$b_3=\sum n(MgO)$、$b_4=\sum n(MnO)$ 来表示,脱磷渣的总物质的量为 $\sum n$,$\sum n=100$ g 炉渣中平衡后各组元的物质的量之和. 根据质量守恒定律,得到以下关系式如式(1) ~(9).

根据质量作用定律,该渣系中各个组元之间的物料平衡关系为:

$$\sum_{i=1}^{8} N_i+\sum_{i=9}^{48} N_i=1 \tag{1}$$

$$a_1=(N_1+N_9+N_{10}+N_{11}+N_{18}+N_{26}+N_{27}+N_{30}+N_{31}+N_{37}+2N_{38}+2N_{39}+2N_{40}+N_{41}+N_{42})\sum n_i \tag{2}$$

$$a_2=(N_2+N_{15}+2N_{16}+3N_{17}+N_{21}+2N_{22}+N_{23}+N_{28}+N_{29}+N_{34}+2N_{35}+N_{36}+N_{42})\sum n_i \tag{3}$$

$$a_3=(N_3+N_{24}+N_{43}+N_{44}+N_{45}+N_{46}+N_{47}+N_{48})\sum n_i \tag{4}$$

$$a_4=(N_4+N_{12}+N_{13}+N_{14}+N_{19}+N_{20}+N_{25}+N_{32}+N_{33})\sum n_i \tag{5}$$

$$b_1=(0.5N_5+N_9+2N_{10}+3N_{11}+2N_{12}+3N_{13}+4N_{14}+N_{15}+3N_{16}+4N_{17}+N_{37}+N_{38}+2N_{39}+3N_{43}+2N_{44}+N_{45})\sum n_i \tag{6}$$

$$b_2=(0.5N_6+2N_{18}+3N_{19}+4N_{20}+N_{21}+N_{22}+2N_{23}+N_{24}+N_{41})\sum n_i \tag{7}$$

$$b_3=(0.5N_7+N_{30}+2N_{31}+2N_{32}+3N_{33}+N_{34}+N_{35}+2N_{36}+N_{37}+N_{38}+N_{39}+N_{40}+2N_{46}+N_{47})\sum n_i \tag{8}$$

$$b_4=(0.5N_8+3N_{25}+N_{26}+2N_{27}+N_{28}+2N_{29}+N_{48})\sum n_i \tag{9}$$

应用 MATLAB 软件求解公式(1) ~(9)式联立的多元高次方程组,求解出的 N_1、N_2、N_3、N_4、N_5、N_6、N_7、N_8和 $\sum n_i$,其中 N_1、N_2、N_3、N_4、N_5、N_6、N_7、N_8分别为 SiO_2、TiO_2、V_2O_5、P_2O_5、CaO、FeO、MgO、MnO 的质量作用浓度.

1.2 磷酸盐富集程度模型

基于 IMCT[9-10],八元渣系 $CaO-FeO-MgO-SiO_2-MnO-TiO_2-V_2O_5-P_2O_5$ 在炼钢温度下,可生成含 P_2O_5 的复杂分子有 8 种,分别为: $2CaO\cdot P_2O_5$、$3CaO\cdot$

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

表1　$CaO-FeO-MgO-SiO_2-MnO-TiO_2-V_2O_5-P_2O_5$ **渣系中形成复杂分子的化学反应及平衡时的标准吉布斯自由能和质量作用浓度的表达式**[3,7-8]

Table 1　Chemical reaction formulae of possible formed complex molecules, their standard molar Gibbs free energy change $\Delta G^{\ominus}$ and mass concentration N_i in $CaO-FeO-MgO-SiO_2-MnO-TiO_2-V_2O_5-P_2O_5$ slag at elevated temperature[3,7-8]

反应方程式	$\Delta G^{\ominus}/(\mathrm{J\cdot mol^{-1}})$	N_i
$(Ca^{2+}+O^{2-})+(SiO_2)=(CaO\cdot SiO_2)$	$-81416-10.498T$	$N_9=K_9\cdot N_1\cdot N_5$
$2(Ca^{2+}+O^{2-})+(SiO_2)=(2CaO\cdot SiO_2)$	$-160431+4.106T$	$N_{10}=K_{10}\cdot N_1\cdot N_5^2$
$3(Ca^{2+}+O^{2-})+(SiO_2)=(3CaO\cdot SiO_2)$	$-93366-23.03T$	$N_{11}=K_{11}\cdot N_1\cdot N_5^3$
$2(Ca^{2+}+O^{2-})+(P_2O_5)=(2CaO\cdot P_2O_5)$	$-120427.13-290.52T$	$N_{12}=K_{12}\cdot N_4\cdot N_5^2$
$3(Ca^{2+}+O^{2-})+(P_2O_5)=(3CaO\cdot P_2O_5)$	$-694563.13+49.9T$	$N_{13}=K_{13}\cdot N_4\cdot N_5^3$
$4(Ca^{2+}+O^{2-})+(P_2O_5)=(4CaO\cdot P_2O_5)$	$-822509.8+95.89T$	$N_{14}=K_{14}\cdot N_4\cdot N_5^4$
$(Ca^{2+}+O^{2-})+(TiO_2)=(CaO\cdot TiO_2)$	$-79900-3.35T$	$N_{15}=K_{15}\cdot N_2\cdot N_5$
$3(Ca^{2+}+O^{2-})+2(TiO_2)=(3CaO\cdot 2TiO_2)$	$-207100-11.51T$	$N_{16}=K_{16}\cdot N_2^2\cdot N_5^3$
$4(Ca^{2+}+O^{2-})+3(TiO_2)=(4CaO\cdot 3TiO_2)$	$-292900-17.573T$	$N_{17}=K_{17}\cdot N_2^3\cdot N_5^4$
$2(Fe^{2+}+O^{2-})+(SiO_2)=(2FeO\cdot SiO_2)$	$-28596+3.349T$	$N_{18}=K_{18}\cdot N_1\cdot N_6^2$
$3(Fe^{2+}+O^{2-})+(P_2O_5)=(3FeO\cdot P_2O_5)$	$-430404+92.71T$	$N_{19}=K_{19}\cdot N_4\cdot N_6^3$
$4(Fe^{2+}+O^{2-})+(P_2O_5)=(4FeO\cdot P_2O_5)$	$-381831.47+47.38T$	$N_{20}=K_{20}\cdot N_4\cdot N_6^4$
$(Fe^{2+}+O^{2-})+(TiO_2)=(FeO\cdot TiO_2)$	$27293.75-26.25T$	$N_{21}=K_{21}\cdot N_2\cdot N_6$
$(Fe^{2+}+O^{2-})+2(TiO_2)=(FeO\cdot 2TiO_2)$	$-27839.2+3.6T$	$N_{22}=K_{22}\cdot N_2^2\cdot N_6$
$2(Fe^{2+}+O^{2-})+(TiO_2)=(2FeO\cdot TiO_2)$	$-33913.08+5.86T$	$N_{23}=K_{23}\cdot N_2\cdot N_6^2$
$(Fe^{2+}+O^{2-})+(V_2O_5)=(FeO\cdot V_2O_5)$	$-45190+16.32T$	$N_{24}=K_{24}\cdot N_3\cdot N_6$
$3(Mn^{2+}+O^{2-})+(P_2O_5)=(3MnO\cdot P_2O_5)$	$-526421.41+102.05T$	$N_{25}=K_{25}\cdot N_4\cdot N_8^3$
$(Mn^{2+}+O^{2-})+(SiO_2)=(MnO\cdot SiO_2)$	$-30013-5.02T$	$N_{26}=K_{26}\cdot N_1\cdot N_8$
$2(Mn^{2+}+O^{2-})+(SiO_2)=(2MnO\cdot SiO_2)$	$-86670+16.81T$	$N_{27}=K_{27}\cdot N_1\cdot N_8^2$
$(Mn^{2+}+O^{2-})+(TiO_2)=(MnO\cdot TiO_2)$	$-24662+1.254T$	$N_{28}=K_{28}\cdot N_2\cdot N_8$
$2(Mn^{2+}+O^{2-})+(TiO_2)=(2MnO\cdot TiO_2)$	$-37620-1.672T$	$N_{29}=K_{29}\cdot N_2\cdot N_8^2$
$(Mg^{2+}+O^{2-})+(SiO_2)=(MgO\cdot SiO_2)$	$-36425+1.675T$	$N_{30}=K_{30}\cdot N_1\cdot N_7$
$2(Mg^{2+}+O^{2-})+(SiO_2)=(2MgO\cdot SiO_2)$	$-63220+1.884T$	$N_{31}=K_{31}\cdot N_1\cdot N_7^2$
$2(Mg^{2+}+O^{2-})+(P_2O_5)=(2MgO\cdot P_2O_5)$	$168369-339.35T$	$N_{32}=K_{32}\cdot N_4\cdot N_7^2$
$3(Mg^{2+}+O^{2-})+(P_2O_5)=(3MgO\cdot P_2O_5)$	$-486715.5+36.84T$	$N_{33}=K_{33}\cdot N_4\cdot N_7^3$
$(Mg^{2+}+O^{2-})+(TiO_2)=(MgO\cdot TiO_2)$	$-26400+3.41T$	$N_{34}=K_{34}\cdot N_2\cdot N_7$
$(Mg^{2+}+O^{2-})+2(TiO_2)=(MgO\cdot 2TiO_2)$	$-27600-0.63T$	$N_{35}=K_{35}\cdot N_2^2\cdot N_7$
$2(Mg^{2+}+O^{2-})+(TiO_2)=(2MgO\cdot TiO_2)$	$-25500-1.26T$	$N_{36}=K_{36}\cdot N_2\cdot N_7^2$
$(Ca^{2+}+O^{2-})+(Mg^{2+}+O^{2-})+(SiO_2)=(CaO\cdot MgO\cdot SiO_2)$	$-124766.6+3.768T$	$N_{37}=K_{37}\cdot N_1\cdot N_5\cdot N_7$
$(Ca^{2+}+O^{2-})+(Mg^{2+}+O^{2-})+2(SiO_2)=(CaO\cdot MgO\cdot 2SiO_2)$	$-80386-51.916T$	$N_{38}=K_{38}\cdot N_1^2\cdot N_5\cdot N_7$
$2(Ca^{2+}+O^{2-})+(Mg^{2+}+O^{2-})+2(SiO_2)=(2CaO\cdot MgO\cdot 2SiO_2)$	$-73688-63.639T$	$N_{39}=K_{39}\cdot N_1^2\cdot N_5^2\cdot N_7$
$3(Ca^{2+}+O^{2-})+(Mg^{2+}+O^{2-})+2(SiO_2)=(3CaO\cdot MgO\cdot 2SiO_2)$	$-315469+24.786T$	$N_{40}=K_{40}\cdot N_1^2\cdot N_5^3\cdot N_7$
$(Ca^{2+}+O^{2-})+(Fe^{2+}+O^{2-})+(SiO_2)=(CaO\cdot FeO\cdot SiO_2)$	$-72996.8-29.3169T$	$N_{41}=K_{41}\cdot N_1\cdot N_5\cdot N_6$
$(Ca^{2+}+O^{2-})+(SiO_2)+(TiO_2)=(CaO\cdot SiO_2\cdot TiO_2)$	$27078.6-76.3T$	$N_{42}=K_{42}\cdot N_1\cdot N_2\cdot N_5$
$3(Ca^{2+}+O^{2-})+(V_2O_5)=(3CaO\cdot V_2O_5)$	$-321960-24.686T$	$N_{43}=K_{43}\cdot N_3\cdot N_5^3$
$2(Ca^{2+}+O^{2-})+(V_2O_5)=(2CaO\cdot V_2O_5)$	$-262338-10.042T$	$N_{44}=K_{44}\cdot N_3\cdot N_5^2$
$(Ca^{2+}+O^{2-})+(V_2O_5)=(CaO\cdot V_2O_5)$	$-143512-8.368T$	$N_{45}=K_{45}\cdot N_3\cdot N_5$
$2(Mg^{2+}+O^{2-})+(V_2O_5)=(2MgO\cdot V_2O_5)$	$-82006-19.3337T$	$N_{46}=K_{46}\cdot N_3\cdot N_7^2$
$(Mg^{2+}+O^{2-})+(V_2O_5)=(MgO\cdot V_2O_5)$	$-972780-2.748T$	$N_{47}=K_{47}\cdot N_3\cdot N_7$
$(Mn^{2+}+O^{2-})+(V_2O_5)=(MnO\cdot V_2O_5)$	$-53356-8.368T$	$N_{48}=K_{48}\cdot N_3\cdot N_8$

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

P_2O_5、$4CaO \cdot P_2O_5$、$3FeO \cdot P_2O_5$、$4FeO \cdot P_2O_5$、$3MnO \cdot P_2O_5$、$2MgO \cdot P_2O_5$ 和 $3MgO \cdot P_2O_5$. 为了定量描述渣中磷酸盐的富集程度[11]，定义了渣中磷酸盐富集可能性的一个参数 $N_{ci\text{-}cj}$，$N_{ci\text{-}cj}$ 是代表硅酸钙类化合物 ci 的质量作用浓度 N_{ci} 与代表含 P_2O_5 的复杂大分子 cj 的质量作用浓度 N_{cj} 的乘积得到，表达式如下:

$$N_{ci-cj} = N_{ci} \times N_{cj}, i = 1,2,3; j = 4,5,6 \quad (10)$$

其中，N_{ci} 表示化合物 ci 的质量作用浓度; N_{cj} 表示化合物 cj 的质量作用浓度.

以上提到的 9 种结构单元的总的富集可能性则可表示为:

$$\sum_{\substack{i=1,2,3\\ j=4,5,6}} \left(N_{ci\text{-}cj} \frac{M_{P_2O_5}}{M_{ci\text{-}cj}} \right) = N_{c1\text{-}c4} \frac{M_{P_2O_5}}{M_{c1\text{-}c4}} + N_{c1\text{-}c5} \frac{M_{P_2O_5}}{M_{c1\text{-}c5}} + N_{c1\text{-}c6} \frac{M_{P_2O_5}}{M_{c1\text{-}c6}} + N_{c2\text{-}c4} \frac{M_{P_2O_5}}{M_{c2\text{-}c4}} + N_{c2\text{-}c5} \frac{M_{P_2O_5}}{M_{c2\text{-}c5}} + N_{c2\text{-}c6} \frac{M_{P_2O_5}}{M_{c2\text{-}c6}} + N_{c3\text{-}c4} \frac{M_{P_2O_5}}{M_{c3\text{-}c4}} + N_{c3\text{-}c6} \frac{M_{P_2O_5}}{M_{c3\text{-}c6}} \quad (11)$$

式中，$M_{P_2O_5}$ 表示化合物 P_2O_5 的相对分子质量; $M_{ci\text{-}cj}$ 表示化合物 ci—cj 的相对分子质量.

因此，定义的富集可能性与以上提到的九种结构单元的总的富集可能性的比值[11]，就是定义的富集程度 $R_{ci\text{-}cj}$，即:

$$R_{ci\text{-}cj} = \frac{N_{ci\text{-}cj} \dfrac{M_{P_2O_5}}{M_{ci\text{-}cj}}}{\sum\limits_{\substack{i=1,2,3\\ j=4,5,6}} \left(N_{ci\text{-}cj} \dfrac{M_{P_2O_5}}{M_{ci\text{-}cj}} \right)}, \quad i = 1,2,3; j = 4,5,6 \quad (12)$$

式中，$N_{ci\text{-}cj}$ 为渣中磷酸盐富集可能性，侧重于衡量磷酸盐固溶体形成的难易程度.

$R_{ci\text{-}cj}$ 为渣中磷酸盐富集程度，侧重于衡量某一种含磷酸盐固溶体能富集到含磷或 P_2O_5 的质量占所有可能形成磷酸盐固溶体中富集的含磷或 P_2O_5 的质量分数[12].

2 讨论与分析

2.1 碱度—($TiO_2 + V_2O_5$) 对磷酸盐的影响

根据建立的 IMCT—N_i 模型，可得到 8 种包含 P_2O_5 的结构单元的质量作用浓度 N_{cj}，根据(10)式可计算得出富集可能性 $N_{ci\text{-}cj}$，将其计算结果代入式(12)可得到磷酸盐富集程度 $R_{ci\text{-}cj}$，理论计算的成分和实际炉渣成分见表 2.

表 2 理论计算以及渣中实际的各物质的质量分数

Table 2 Composition range of substances for the theoretical calculation

质量分数	碱度	w_{FeO}/%	w_{MgO}/%	w_{MnO}/%	w_{TiO_2}/%	$w_{V_2O_5}$/%	$w_{P_2O_5}$/%
计算范围	1 ~ 5	15 ~ 35	3 ~ 11	4 ~ 12	2 ~ 10	2 ~ 10	4.8 ~ 7.6
渣的实际成分	3	19.18	5.85	6.82	5.9	5.7	6.1

本文所建立的 IMCT—N_i 模型指出，CaO—FeO—MgO—SiO_2—MnO—TiO_2—V_2O_5—P_2O_5 八元渣系中含 P_2O_5 的复杂分子有 8 种，分别为 $2CaO \cdot P_2O_5$、$3CaO \cdot P_2O_5$、$4CaO \cdot P_2O_5$、$3FeO \cdot P_2O_5$、$4FeO \cdot P_2O_5$、$3MnO \cdot P_2O_5$、$2MgO \cdot P_2O_5$ 和 $3MgO \cdot P_2O_5$. 八元渣系中这 8 种结构单元计算的质量作用浓度 N_{cj} 与碱度—($w_{TiO_2} + w_{V_2O_5}$) 的关系如图 1 所示. 由图 1 可知，随着 w_{CaO}/w_{SiO_2} 的增加，C_3P、F_3P、F_2P、Mn_3P、Mg_2P、Mg_3P 的质量作用浓度逐渐降低，而 N_{C_4P} 随着碱度的升高而升高，N_{C_2P} 随着碱度的升高先增加后降低，在碱度为 3.0 时达到最大值. 同时随着($V_2O_5 + TiO_2$) 质量分数的增加，C_3P、F_3P、F_2P、Mn_3P、Mg_2P、Mg_3P 的质量作用浓度逐渐增加，而 N_{C4P} 随着($V_2O_5 + TiO_2$) 质量分数的增加而降低，而($V_2O_5 + TiO_2$) 在高碱度下对 N_{C2S} 的影响比较大，此外碱度对各质量作用浓度的影响大于($V_2O_5 + TiO_2$) 质量分数的影响.

图 1 中 C_2P、C_3P、C_4P 的数量级在 $10^{-2} \sim 10^{-5}$，F_3P、F_2P 的数量级在 $10^{-15} \sim 10^{-8}$，Mn_3P 的数量级在 $10^{-13} \sim 10^{-7}$，Mg_2P、Mg_3P 的数量级在 $10^{-11} \sim 10^{-6}$. 比较上述 8 种物质的 N_{cj} 的数量级的大小，可以忽略 F_3P、F_2P、Mn_3P、Mg_2P 和 Mg_3P 5 种复杂分子的存在. 将图 1 中得到的 8 种含磷相结构单元的质量作用浓度 N_{cj} 代入到式(12)中，可计算得到各种含磷相结构单元的富集可能性 R_{cj} 的范围. 计算得到 $C_3P + C_4P$ 的富集可能性范围 87% ~ 94%，这与 Ito[13] 等报道的相一致.

2.2 碱度—($TiO_2 + V_2O_5$) 对 3 种硅酸钙产物的影响

炼钢炉渣二元碱度与 3 种硅酸钙类化合物 CS、C_2S 和 C_3S 的质量作用浓度 N_{ci} 的关系见图 2. 从图 2 可以看出 C_2S 的质量作用浓度 N_{C2S} 随着二元碱度的升高呈现出先增加后降低的趋势，在碱度为 2.0 左右达到最大值; 而 N_{C3S} 随着二元碱度的升高逐渐降低，N_{CS} 随着二元碱度的升高逐渐升高，但是变化不太明显，几乎呈现一条直线; CS 的质量作用浓度 N_{CS} 随着二元碱度

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

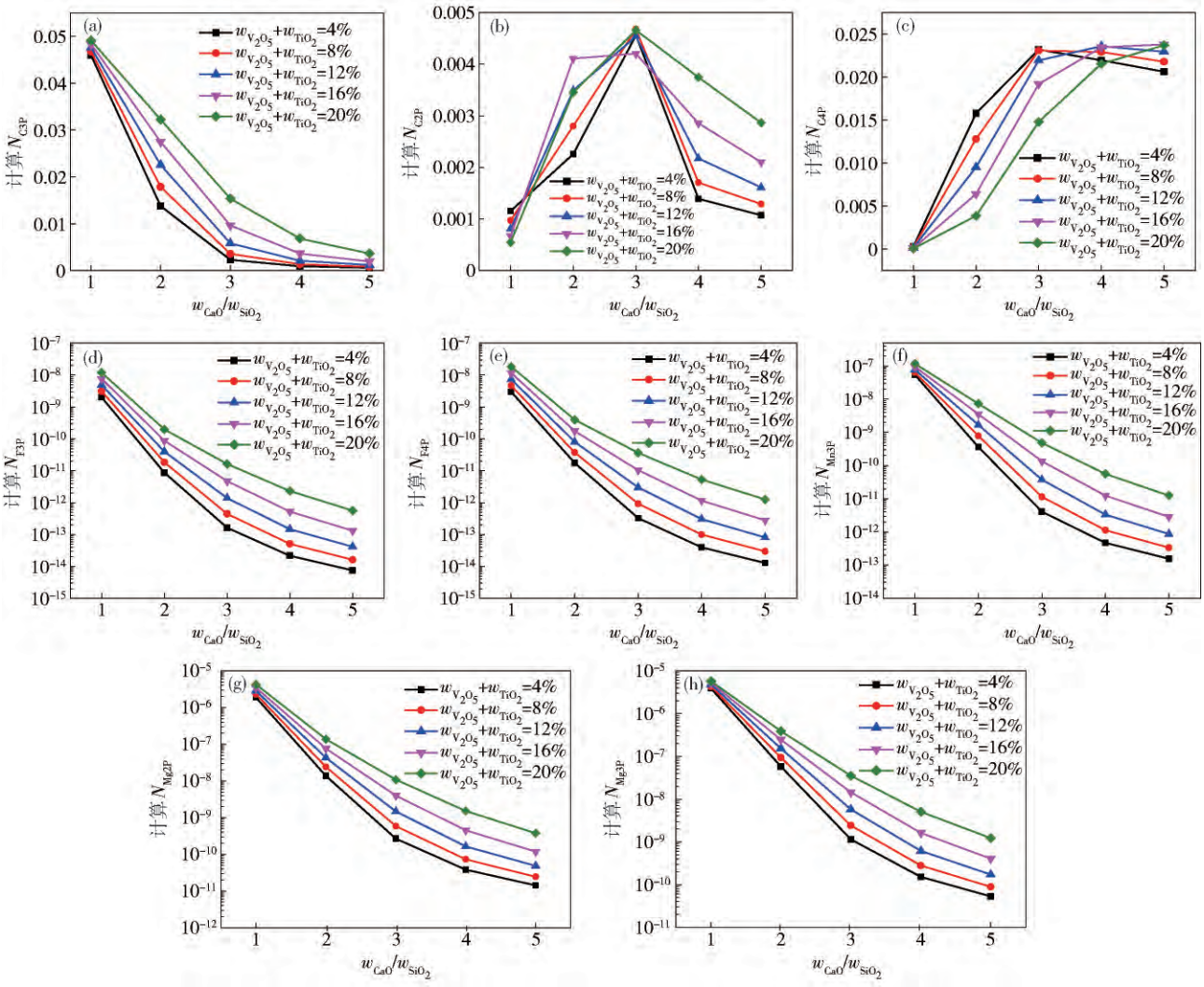

图 1　碱度—(V_2O_5 + TiO_2) 和 8 种含磷相结构单元质量作用浓度 N_{ci} 的关系

Fig. 1　Relation between binary—(V_2O_5 + TiO_2) and the mass action concentration N_{ci} of the 8 phosphorous phase structures

的升高逐渐降低. 随着(V_2O_5 + TiO_2) 质量分数的增加，硅酸钙类化合物 CS 和 C_3S 的质量作用浓度 N_{ci} 逐渐降低，而 CS 的质量作用浓度在碱度为 1.8 左右时，(V_2O_5 + TiO_2) 对其的影响发生突变.

将图 2 中得到的 3 种硅酸钙的质量作用浓度 N_{ci} 代入到式(12) 中，可计算得出 3 种硅酸钙类化合物的富集可能性 R_{ci} 的范围，其中计算的 CS 富集可能性 R_{CS} 的范围是 5.9% ~44%，R_{C_2S} 的范围是 46% ~89%，R_{C_3S} 的范围是 0.1% ~3.9%，因此 C_2S 是渣中主要的硅酸钙类复杂大分子[14-15].

2.3　碱度—(TiO_2 + V_2O_5) 对磷酸盐富集程度影响

基于以上研究可知，可生成的含硅酸钙化合物的结构单元有 3 种，分别为: $CaO·SiO_2$、$2CaO·SiO_2$、$3CaO·SiO_2$，生成含磷化合物的结构单元主要有 3 种: $2CaO·P_2O_5$、$3CaO·P_2O_5$、$4CaO·P_2O_5$，根据排列组合的关系可以得到 9 种含 P_2O_5 固溶体的大分子，

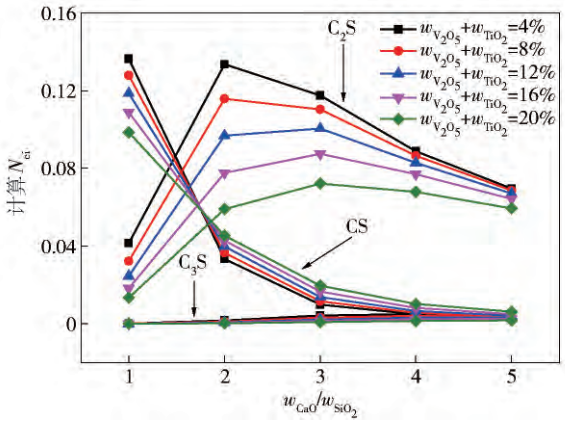

图 2　二元碱度和计算出的 3 种硅酸钙的质量作用浓度 N_{cj} 之间的关系

Fig. 2　Relation between binary and the calculated mass action concentration N_{cj} of the three calcium silicates

分别为 $CaO-SiO_2-2CaO·P_2O_5$、$CaO-SiO_2-3CaO·P_2O_5$、$CaO-SiO_2-4CaO·P_2O_5$、$2CaO-SiO_2-2CaO·$

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

P_2O_5、$2CaO-SiO_2-3CaO \cdot P_2O_5$、$2CaO-SiO_2-4CaO \cdot P_2O_5$、$3CaO-SiO_2-2CaO \cdot P_2O_5$、$3CaO-SiO_2-3CaO \cdot P_2O_5$、$3CaO-SiO_2-4CaO \cdot P_2O_5$.

在温度为 1623 K 的条件下，CaO 基含 TiO_2、V_2O_5 渣系中 9 种固溶体的富集程度 R_{ci-cj} 与碱度-($V_2O_5+TiO_2$) 的关系如图 3 所示，由图 3 可知：① $CS-C_3P$ 固溶体的富集程度 R_{ci-cj} 随着碱度的升高而降低，在低碱度条件下，R_{ci-cj} 随着($V_2O_5+TiO_2$) 的增加而降低，而在高碱度条件下，R_{ci-cj} 随着($V_2O_5+TiO_2$) 的增加而升高；② C_3S-C_4P 固溶体的富集程度 R_{ci-cj} 随着碱度的升高而增加，而且 R_{ci-cj} 随着($V_2O_5+TiO_2$) 的增加而增加；③ 其余 7 种含磷固溶体的富集程度 R_{ci-cj} 基本都是随着碱度的增加呈现出先升高后降低的趋势，随着($V_2O_5+TiO_2$) 的增加 R_{ci-cj} 逐渐减低. ④ 各含磷固溶体 R_{ci-cj} 的数量级是不同的，结合钢厂脱磷过程的实际情况，在 1623 K 的温度下，有利于 C_2S-C_2P、C_2S-C_3P、C_2S-C_4P 这 3 种固溶体的生成，而且在 9 种磷酸盐富集相中以 C_2S-C_3P 和 C_2S-C_4P 为主要固溶体存在于炉渣中[16]，两种固溶体富集程度达到了 90%.

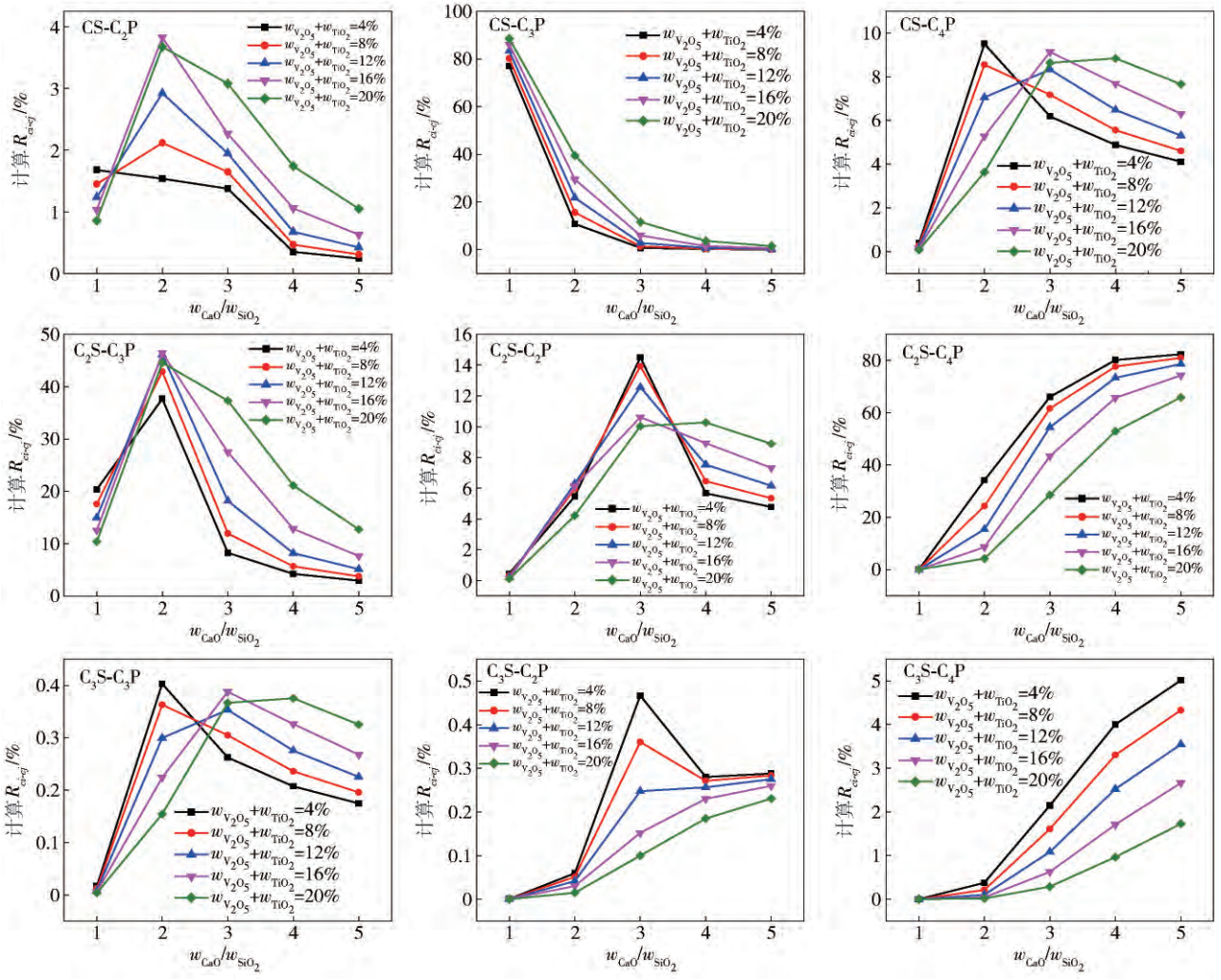

图 3　碱度-($V_2O_5+TiO_2$) 与 9 种固溶体的富集程度 R_{ci-cj} 之间的关系

Fig. 3　Relation between the binary-($V_2O_5+TiO_2$) and the degree of enrichment R_{ci-cj}

3　CaO 基含 TiO_2、V_2O_5 渣系中磷酸盐赋存形式

为了探究炉渣中含 P_2O_5 的富集相，在生产过程中取某厂 150 t 提钒转炉预脱磷后的渣样，其质量分数列于表 2. 采用扫描电镜(SEM) 照片，如图 4 所示，相应点能谱仪(EDS) 分析结果列于表 3. X 射线衍射(XRD) 进行物相检测分析结果如图 5 所示.

通过扫描电镜可以看出，实验炉渣主要有 3 个区域[17]，分别为白色、灰色和深灰色，由图 4 和表 4 可知，白色区域是 Fe、Mg、Mn 和 O 元素，能够确定白色区域的主要矿相为 RO 相，即炉渣中形成以

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

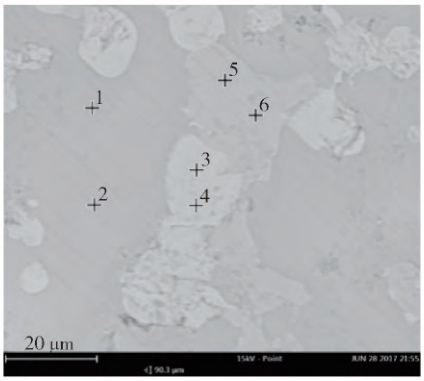

图 4　八元渣系渣样的扫描电镜图

Fig. 4　SEM image of the slag

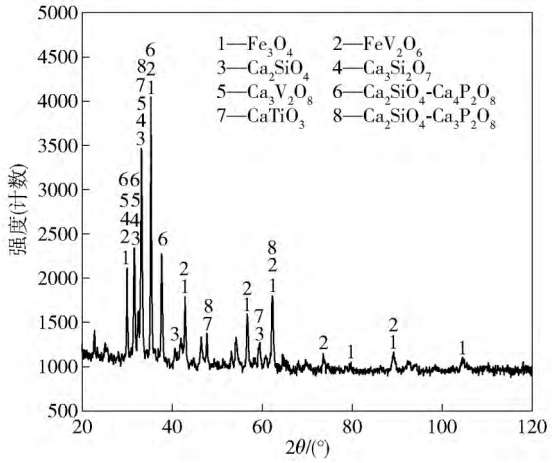

图 5　渣样中富磷相中的 XRD 分析结果

Fig. 5　XRD result of the slag sample

Fe_3O_4为主的氧化物及 MgO、MnO 等其他 2 价金属氧化物形成的广泛固溶体；灰色区域为炉渣中形成以 Ca、Ti、V、O 等各种元素的氧化物为溶剂的相，也就是基质相，也称为液相；深色区域主要是 Ca、Si、P 和 O 元素，也就是磷酸盐富集相，而且各个渣样的复磷酸盐相的深色区域占据了主要部分，且尺寸较大.

由图 5 可知，假设炉渣中的 V_2O_5 全部与 CaO 结合为复杂化合物，MgO 与 MnO 全部与 SiO_2 结合为复杂化合物，而 FeO 全部与 P_2O_5 结合为化合物，如图 5 所示，而炉渣中的 TiO_2 含量较少则可忽略不计[18]，渣中几种物质的峰值都很高，与假设条件相符合，则在深灰色区域内剩余的 CaO、SiO_2、P_2O_5 含量，根据它们的物质的量以及前面的 9 种含 P_2O_5 的固溶体的结合配比，计算可得此深灰色区域内的含 P_2O_5 固溶体为 $2CaO-SiO_2-3CaO\cdot P_2O_5$ 和 $2CaO-SiO_2-4CaO\cdot P_2O_5$，这与前面的计算结果相吻合，说明此理论模型能较好预测富磷相固溶体组成.

表 3　在图 4 中相应点的能谱定量检测结果

Table 3　Result of EDS analysis for the points shown in Fig. 4

颜色	位置	EDS 分析结果(质量分数)/%							
		CaO	FeO	MgO	SiO_2	MnO	TiO_2	V_2O_5	P_2O_5
深灰	1	51.62	2.56	2.91	21.80	2.36	1.91	4.03	13.80
深灰	2	54.00	2.27	3.23	21.20	1.66	0.58	3.29	14.78
白色	3	4.29	46.73	17.69	2.05	19.45	1.37	7.36	1.06
白色	4	4.65	46.03	18.13	1.80	19.24	0.87	7.95	1.34
灰色	5	40.16	4.19	1.14	5.63	1.99	31.80	13.43	1.65
灰色	6	39.78	4.07	1.47	7.07	1.97	30.65	12.69	2.31

4　结论

以 CaO 基含 TiO_2、V_2O_5 脱磷渣系为研究对象，建立磷富集程度 $R_{ci\text{-}ej}$ 模型，分析了碱度-(V_2O_5 + TiO_2) 对各固溶体 N_{ci} 和 $R_{ci\text{-}ej}$ 的影响，并通过实验验证了理论的正确性，主要结论如下：

(1) 随着 w_{CaO}/w_{SiO_2} 的增加，C_3P、F_3P、F_2P、Mn_3P、Mg_2P、Mg_3P 的质量作用浓度逐渐降低，而 N_{C4P} 随着碱度的升高而升高，N_{C2P} 随着碱度的升高先增加后降低，在碱度为 3.0 时达到最大值. 同时随着 ($w_{V_2O_5}$ + w_{TiO_2}) 的增加，C_3P、F_3P、F_2P、Mn_3P、Mg_2P、Mg_3P 的质量作用浓度逐渐增加，而 N_{C4P} 随着 ($w_{V_2O_5}$ + w_{TiO_2}) 的增加而降低，计算得到 C_3P + C_4P 的富集可能性范围 87% ~94%.

(2) C_2S 的质量作用浓度 N_{C2S} 随 w_{CaO}/w_{SiO_2} 的升高呈现出先增加后降低的趋势，在碱度为 2.0 左右达到最大值；而 N_{C3S} 随 w_{CaO}/w_{SiO_2} 的升高逐渐降低，N_{CS} 随 w_{CaO}/w_{SiO_2} 的升高逐渐升高，但是变化不太明显，几乎呈现一条直线；CS 的质量作用浓度 N_{CS} 随 w_{CaO}/w_{SiO_2} 的升高逐渐降低. CS 富集可能性 R_{CS} 的范围是 5.9% ~44%，R_{C2S} 的范围是 46% ~89%，R_{C3S} 的范围是 0.1% ~3.9%，因此 C_2S 是渣中主要的硅酸钙类复杂大分子.

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

(3) 在温度为 1623 K 时，根据 CaO 基含 TiO_2、V_2O_5 脱磷渣系的 9 种固溶体的磷富集程度 $R_{ci\text{-}cj}$ 模型：磷酸盐富集相中主要以 C_2S—C_3P 和 C_2S—C_4P 固溶体存在于含钒铁水脱磷炉渣中. 此计算结果与实际矿相分析结果一致，表明所建立的磷富集程度模型具有较好的预测效果，为下一步优化和调整含钒铁水预脱磷渣系提供理论基础.

参 考 文 献

[1] Li J Y. *Selective Enrichment and Phase Separation of Phosphate in Steelmaking Slags* [Dissertation]. Beijing: University of Science and Technology Beijing, 2017
(李晋岩. 钢渣中磷酸盐的选择性富集与分离[学位论文]. 北京: 北京科技大学, 2017)

[2] Guo H J. *The Tutorials of Physical Chemistry of Metallurgy*. 2nd Ed. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2006
(郭汉杰. 冶金物理化学教程. 2 版. 北京: 冶金工业出版社, 2006)

[3] Zhang J. *Computational Thermodynamics of Metallurgical Melts and Solutions*. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2007
(张鉴. 冶金熔体和溶液的计算热力学. 北京: 冶金工业出版社, 2007)

[4] German Association of Iron and Steel Engineers. *Slags Atlas*. Wang J, translated. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2007
(德国钢铁工程师协会编. 渣图集. 王俭, 译. 北京: 冶金工业出版社, 1989)

[5] Verein Descher Eisenhuttenlente. *Slag Atlas*. 2nd Ed. Abington: Woodhead Publishing Limited, 1995

[6] Turkdogan E T. *Physical Chemistry of High Temperature Technology*. New York: Academic Press, 1980

[7] Chen J X. *Chart Date in Steelmaking*. 2nd Ed. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2010
(陈家样. 炼钢常用图表数据手册. 2 版. 北京: 冶金工业出版社, 2010)

[8] Liang Y J, Che Y C. *Datasheet of Inorganic Thermodynamics*. Shenyang: Northeast University Press, 1993)
(梁英教, 车荫昌. 无机物热力学数据手册. 沈阳: 东北大学出版社, 1993)

[9] Hou G H, Li W F, Guo W, et al. Microstructure and mineral phase of converter. *J Chin Ceram Soc*, 2008, 36(4): 436
(侯贵华, 李伟峰, 郭伟, 等. 转炉钢渣的显微形貌及矿物相. 硅酸盐学报, 2008, 36(4): 436)

[10] Yang X M, Duan J P, Shi C B, et al. A thermodynamic model of phosphorus distribution ratio between $CaO-SiO_2-MgO-FeO-Fe_2O_3-MnO-Al_2O_3-P_2O_5$ slag and model steel during top-bottom combined blown converter steelmaking process based on the ion and molecule coexistence theory. *Metal Mater Trans B*, 2011, 42B(4): 738

[11] Ban-ya S, Hino M, Stao A, et al. O, P and S distribution equilibria between liquid iron and $CaO-Al_2O_3-Fe_tO$ slag saturated with CaO. *Tetsu-to-Hagane*, 1991, 77(5): 361

[12] Young R W, Duffy J A, Hassall G J, et al. Use of the optical basicity concept for determining phosphorus and sulphur slag/metal partitions. *Ironmaking steelmaking*, 1992, 19(3): 201

[13] Ito K, Yanagisawa M, Sano N. Phosphorus distribution between solid $2CaO\cdot SiO_2$ and molten $CaO-SiO_2-FeO-Fe_2O_3$ slag. *Tetsu-to-Hagane*, 1982, 68(2): 342

[14] Diouri A, Boukhari A, Aride J, et al. Stable Ca_3SiO_5 solid solution containing manganese and phosphorus. *Cement Concrete Res*, 1997, 27(8): 1203

[15] Zhang Y Z, Bao J W, Long Y, et al. Law of isothermal crystallization kinetic of C_2S in gas quenching slag affected by CaO. *Iron Steel*, 2013, 48(11): 84
(张玉柱, 鲍继伟, 龙跃, 等. CaO 对气淬钢渣中 C_2S 等温析晶动力学影响规律. 钢铁, 2013, 48(11): 84)

[16] Lin L, Bao Y P, Wang M, et al. Influence of titanium modification on phosphorus enrichment in P-bearing steel-making slag. *J Univ Sci Technol Beijing*, 2014, 36(8): 1013
(林路, 包艳平, 王敏, 等. 二氧化钛改质对含磷转炉渣中磷富集行为的影响. 北京科技大学学报, 2014, 36(8): 1013)

[17] Li J Y, Zhang M, Guo M, et al. The comprehensive effect of binary and Al_2O_3 on phosphate enrichment mechanism in steelmaking slag. *Chin J Eng*, 2016, 38(5): 668
(李晋岩, 张梅, 郭敏, 等. 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. 工程科学学报, 2016, 38(5): 668)

[18] Matsubae-yokoyama K, Kubo H, Nagasaka T. Recycling effects of residual slag after magnetic separation for phosphorus recovery from hot metal dephosphorization slag. *ISIJ Int*, 2010, 50(1): 65

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net