

doi:10.11835/j.issn.1000-582X.2015.05.12

磷在 $\text{CaO-SiO}_2\text{-Fe}_t\text{O-P}_2\text{O}_5$ 与 $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 颗粒界面间的传质行为

豆晓飞¹, 祝明妹^{1,2}, 林天成¹, 王 雨¹, 谢 兵¹, 朱 斌^{1,2}, 周 宏²

(1. 重庆大学 材料科学与工程学院, 重庆 400044; 2. 重庆钢铁集团公司, 重庆 400080)

摘 要:对 $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ (C_2S) 颗粒与 C_2S 饱和的 $\text{CaO-SiO}_2\text{-Fe}_t\text{O-P}_2\text{O}_5$ 渣在 $1\,500\text{ }^\circ\text{C}$ 下的反应进行了实验研究, 采用 SEM/EDS 观测了 C_2S 颗粒与熔渣界面之间不同位置各成分的含量变化, 讨论了磷在 C_2S 颗粒与熔渣界面间的传质行为。结果表明, 在 C_2S 颗粒与其周围熔渣形成的固液两相区内生成了 $n \cdot 2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2\text{-}3\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ ($n\text{C}_2\text{S-C}_3\text{P}$) 固溶体。随着反应时间的延长, $n\text{C}_2\text{S-C}_3\text{P}$ 固溶体层越来越厚, 在指向 C_2S 颗粒内部方向, $n\text{C}_2\text{S-C}_3\text{P}$ 固溶体层中的磷含量逐渐降低。了解磷在 C_2S 与熔渣界面间的传质行为, 有助于 $\text{CaO-SiO}_2\text{-Fe}_t\text{O-P}_2\text{O}_5$ 中 $n\text{C}_2\text{S-C}_3\text{P}$ 固溶体形成机理的研究。

关键词: $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$; $\text{CaO-SiO}_2\text{-Fe}_t\text{O-P}_2\text{O}_5$; 铁水脱磷; $n \cdot 2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2\text{-}3\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ 固溶体; 传质行为

中图分类号: TF14

文献标志码: A

文章编号: 1000-582X(2015)05-078-05

Behavior of phosphorus transfer from $\text{CaO-SiO}_2\text{-Fe}_t\text{O-P}_2\text{O}_5$ slags to $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ particles

DOU Xiaofei¹, ZHU Mingmei^{1,2}, LIN Tiancheng¹, WANG Yu¹,
XIE Bing¹, ZHU Bin^{1,2}, ZHOU Hong²(1. College of Materials Science and Engineering, Chongqing University, Chongqing 400044, P.R.China;
2. Chongqing Iron and Steel Group Corporation, Chongqing 400080, P.R.China)

Abstract: In this paper, the behavior of phosphorus transfer from $\text{CaO-SiO}_2\text{-Fe}_t\text{O-P}_2\text{O}_5$ slags to $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ (C_2S) particles is investigated. The reaction between C_2S particles and the slag saturated C_2S is conducted at $1\,500\text{ }^\circ\text{C}$ in laboratory. Ingredients at different positions on the interface between C_2S particles and the slag are observed and analyzed by SEM/EDS and the phosphorous transfer behavior is discussed. The result shows that C_2S particles react with the particles surrounded molten slag in the solid-liquid two phase zone and forms the $n \cdot 2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2\text{-}3\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ ($n\text{C}_2\text{S-C}_3\text{P}$) solid solution. With the reaction time progressing, the thickness of $n\text{C}_2\text{S-C}_3\text{P}$ solid solution layer increases. In the direction to the inside of C_2S particles, the phosphorus content in the $n\text{C}_2\text{S-C}_3\text{P}$ layer decreases. Knowing the behavior of phosphorus transfer from $\text{CaO-SiO}_2\text{-Fe}_t\text{O-P}_2\text{O}_5$ slags to C_2S phase is helpful to study the formation mechanism of $n\text{C}_2\text{S-C}_3\text{P}$ in the slags.

收稿日期: 2015-05-20

基金项目: 重庆市博士后特别资助项目(NO.XM201326); 中国博士后基金资助项目(NO.2013M542259)。

Supported by The Science Special Foundation for Postdoctorate Research Project of Chongqing (No. XM201326) and China Postdoctoral Foundation(No. 2013M542259).

作者简介: 豆晓飞(1988-), 男, 主要从事转炉脱磷方面的研究;

祝明妹(联系人), 女, 重庆大学副教授, (E-mail)zhumingmei@cqu.edu.cn.

Key words: 2CaO·SiO₂ particles; CaO-SiO₂-Fe₁O-P₂O₅ slags; hot metal dephosphorization; 2CaO·SiO₂-3CaO·P₂O₅ solid solution; behavior of phosphorus transfer

一般的铁水脱磷渣和转炉炼钢渣主要是以CaO-SiO₂-Fe₁O-P₂O₅渣系为主,而且成分通常在2CaO·SiO₂(C₂S)饱和范围内,以固液共存的状态存在^[1]。前人做了大量的研究^[2-8],认为CaO-SiO₂-Fe₁O-P₂O₅渣系中的磷主要以 $n \cdot 2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 - 3\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ ($n\text{C}_2\text{S} - \text{C}_3\text{P}$)固溶体的形式富集在C₂S相中,而其他相中几乎不存在磷。因此,在转炉冶炼过程中可以通过调整成渣路线,使炉渣中的磷以最大的限度进入C₂S相中形成 $n\text{C}_2\text{S} - \text{C}_3\text{P}$ 固溶体,这样可以减少磷在液相渣中的含量,使得炉渣脱磷的驱动力增大,并且磷在固溶体中很稳定,可以减少冶炼后期回磷,最终提高铁水脱磷率。

铁水脱磷和炼钢脱磷的理论前人进行了广泛的研究^[9-14],但对磷在C₂S相与熔渣界面之间的传质行为和机理研究不够详细。一般只是宏观地讨论磷在C₂S相与熔渣界面间传质的组成环节,而对每个环节没有较深入的分析,尤其是对反应机理的研究^[14]。对C₂S颗粒与CaO-SiO₂-Fe₁O-P₂O₅在1500℃下的反应进行了实验研究,采用SEM/EDS观测了C₂S颗粒与熔渣界面之间各成分含量的变化,讨论了磷在C₂S颗粒与熔渣界面间的传质行为。为研究磷富集相 $n\text{C}_2\text{S} - \text{C}_3\text{P}$ 固溶体的形成机理做了初步的基础研究,对铁水脱磷和转炉脱磷基础理论的建立有一定的参考价值。

1 实验

1.1 实验渣配制

实验渣CaO-SiO₂-Fe₁O-P₂O₅由化学分析纯试剂配制而成,其中FeO在保护气氛下通过分解FeC₂O₄·2H₂O得到,其他组元的有效成分分别由CaO、SiO₂和3CaO·P₂O₅得到。表1为配制的实验渣成分。图1为实验渣成分在1500℃时CaO-SiO₂-FeO渣系液相线图上的位置,可以看出实验渣成分刚好在1500℃时的液相线上。

表1 实验渣成分/%

CaO	SiO ₂	FeO	P ₂ O ₅
40.9	34.1	20.0	5.0

1.2 固体C₂S的制备

将CaO与SiO₂化学纯试剂按摩尔比2:1充分混匀后,在50 MPa的压力下保压3 min压制小圆柱棒,再将压制好的小圆柱棒装入石墨坩埚,在真空感应炉中加热至1500℃时保温24 h,冷却后取出试样,制成粉末后加入1%~2%B₂O₃来防止C₂S在低温下发生粉化,充分混匀后,再在50 MPa下保压3 min,压成小圆柱棒之后再装入石墨坩埚中,在1500℃下保温24 h。合成的C₂S的XRD分析结果如图2所示,与标准卡片中的衍射峰对比可知几乎全部为C₂S。

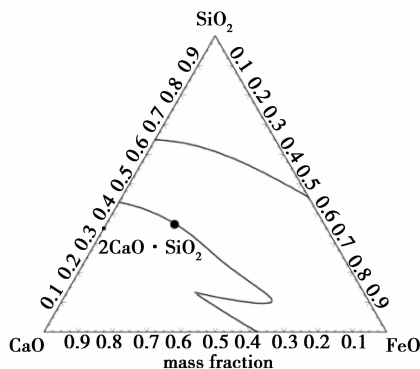


图1 1500℃时渣在CaO-SiO₂-FeO液相线图上的位置
Fig.1 Compositions of slag in liquidus of CaO-FeO-SiO₂ ternary system at 1500℃

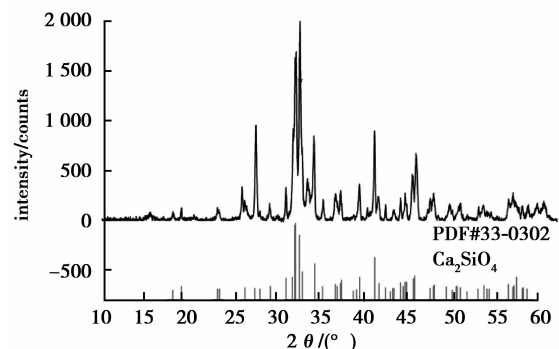


图2 合成C₂S的XRD分析结果
Fig.2 XRD analysis result of the prepared C₂S

1.3 步骤和检测方法

把配好的渣预先充分熔化之后再磨成细粉,取 15 g 预熔渣与 3 g 粒径 100 μm 左右的 C_2S 颗粒在研磨中充分混匀之后装入 MgO 坩埚(外径:33 mm,内径:30 mm,高:53 mm)中,外套石墨坩埚一起放入高温 MoSi_2 炉中加热,等温度升至 1 500 $^\circ\text{C}$ 时开始计时,分别在 1 s、60 s 和 300 s 时用小钢棒蘸取渣样,并迅速用液氮冷却。冷却后的渣样镶嵌于环氧树脂与乙二胺配制的溶液中,等充分凝固之后,渣样表面抛光并喷金,用 SEM/EDS 观测磷在 C_2S 颗粒与熔渣界面间的分布。

2 结果与讨论

图 3(a)、(b)和(c)分别为 C_2S 颗粒与 $\text{CaO-SiO}_2\text{-Fe}_t\text{O-P}_2\text{O}_5$ 升温至 1 500 $^\circ\text{C}$ 后在 1 s、60 s 和 300 s 时的 SEM 照片。从图中很明显的看到熔渣和 C_2S 颗粒之间有一层产物层,根据前人的研究结果^[2-9]可知此产物层为 $n\text{C}_2\text{S-C}_3\text{P}$ 固溶体。随着反应时间的延长产物层越来越厚,而 C_2S 颗粒越来越小。基于熔渣的分子结构理论^[15],把图 1 中不同位置的 EDS 分析结果转换成氧化物含量列于表 2 中,从表 2 中可以看出靠近反应产物层的熔渣中, P_2O_5 含量比熔渣本体中的要低,例如图 3(a)、(b)和(c)中的位置 3、2 和 2。还可以看出 $n\text{C}_2\text{S-C}_3\text{P}$ 固溶体层中的 P_2O_5 含量比熔渣中的要高很多,最高能达到 8.9%,这是由于 C_2S 颗粒富集熔渣中磷的结果。而且,在指向 C_2S 颗粒内部的方向, $n\text{C}_2\text{S-C}_3\text{P}$ 固溶体层中的 P_2O_5 含量是逐渐降低的。表 2 中各个位置的成分在 $\text{CaO-SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$ 三元成分图中的位置如图 4 所示。从图 4 中可以看出随着反应时间的延长,产物层中的各成分越来越靠近 $\text{C}_2\text{S-C}_3\text{P}$ 连线,这说明随着反应时间的延长,产物层的成分越来越接近 $n\text{C}_2\text{S-C}_3\text{P}$,此从另一方面证明了熔渣与 C_2S 反应的产物为 $n\text{C}_2\text{S-C}_3\text{P}$ 固溶体。

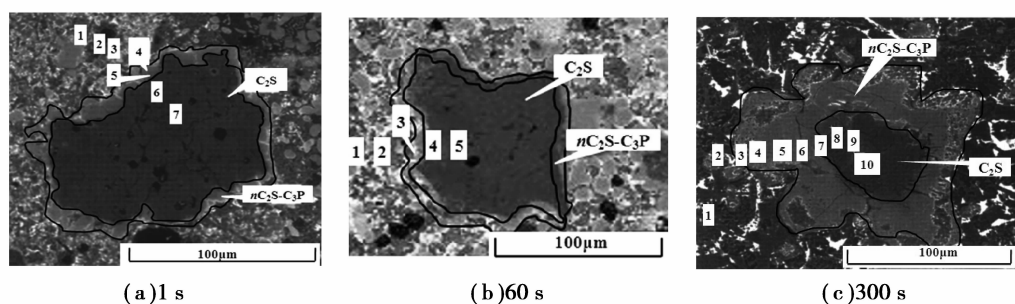


图 3 C_2S 颗粒与熔渣在不同反应时间的 SEM 照片

Fig.3 SEM images of the reaction between C_2S particles and molten slag at different time

表 2 C_2S 颗粒与熔渣不同位置各成分 EDS 检测结果/%

Table 2 Results of EDS analysis in different position of C_2S particles and molten slag/wt.%

位置	反应 1 s				反应 60 s				反应 300 s			
	CaO	SiO ₂	FeO	P ₂ O ₅	CaO	SiO ₂	FeO	P ₂ O ₅	CaO	SiO ₂	FeO	P ₂ O ₅
1	41.2	33.6	20.3	4.9	41.5	34.0	19.8	4.7	41.6	31.9	21.7	4.8
2	40.3	33.5	21.2	5.0	42.5	28.5	24.6	4.4	43.2	26.5	26.1	4.2
3	43.5	29.0	23.0	4.5	59.4	27.8	4.1	8.7	59.6	27.8	3.7	8.9
4	56.3	29.6	5.6	8.5	61.3	34.1	2.4	2.2	60.0	27.7	3.6	8.7
5	58.5	30.6	4.4	6.5	64.6	34.9	0.5	0	62.2	28.6	1.3	7.9
6	64.6	34.8	0.4	0.2					61.4	29.2	2.6	6.8
7	64.7	34.8	0.5	0					61.9	30.4	2.5	5.2
8									60.9	34.6	2.4	2.1
9									64.3	34.5	0.3	0.9
10									64.7	34.8	0.5	0

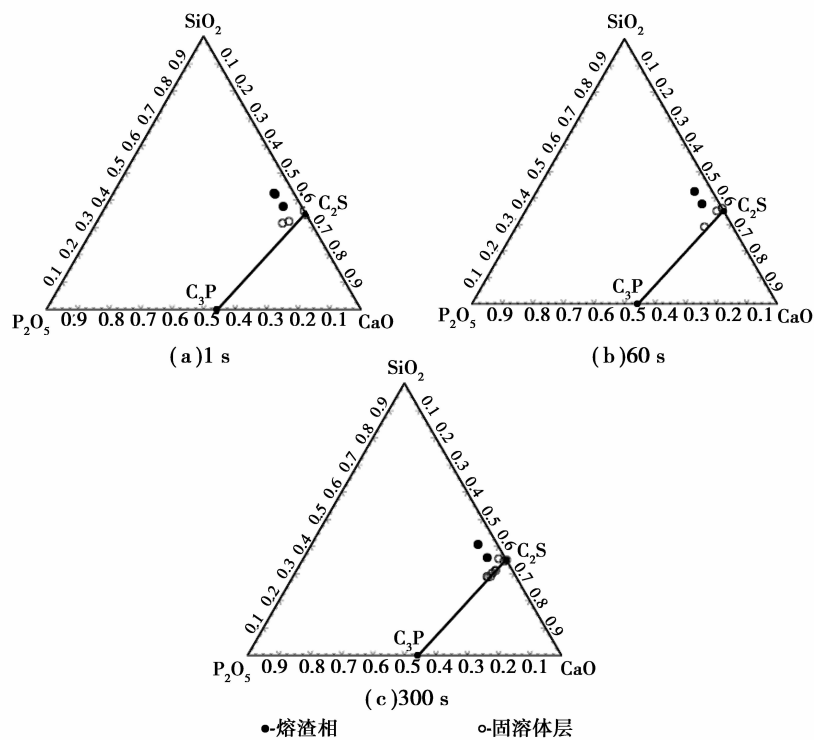


图 4 C_2S 颗粒与熔渣反应后不同位置的成分在 $\text{CaO-SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$ 三元成分图中的位置
Fig.4 Compositions in different position of C_2S particles and molten slag at different time in $\text{CaO-SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$ ternary system

根据目前的研究结果, C_2S 颗粒与 $\text{CaO-SiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ 在 1500°C 时的反应可以描述为如图 5 所示的过程。由于熔渣中 CaO 与 P_2O_5 反应的自由能远远大于与 SiO_2 和 FeO 反应的自由能^[16-18], 所以本文忽略了 FeO 对熔渣和 C_2S 颗粒反应过程的影响, 只讨论磷在熔渣与 C_2S 界面之间的分布情况。当 C_2S 颗粒与熔渣反应时, 由于 C_2S 颗粒表面有许多小裂纹, 在毛细作用下, 高温熔渣会首先渗透进入 C_2S 颗粒表面的缝隙中, 紧接着 C_2S 颗粒表层会被溶解进入周围的熔渣中。由于熔渣的成分处于 C_2S 饱和区, 所以在 C_2S 颗粒周围形成了固液共存区域。在此区域中 C_2S 与其周围熔渣中的磷发生反应生成 $n\text{C}_2\text{S-C}_3\text{P}$ 固溶体。随着时间的延长, 会不断地有 C_2S 溶解, 与此同时也不断地会有 $n\text{C}_2\text{S-C}_3\text{P}$ 固溶体生成。由于与 C_2S 反应后的熔渣中磷的含量会下降, 而且反应后的熔渣还会继续渗透进入 C_2S 颗粒内部, 这样使得内部的 C_2S 富集到的磷含量相对减少。这个过程就好像 C_2S 颗粒为一层层可以过滤掉磷的滤纸包裹而成, 当熔渣通过 C_2S 颗粒时熔渣中的磷会被一层层过滤掉, 使得指向 C_2S 颗粒内部方向的磷含量逐渐降低。如果时间够长的话, 就会不断的重复以上过程, 直到 C_2S 颗粒反应完全, 全部生成 $n\text{C}_2\text{S-C}_3\text{P}$ 固溶体。

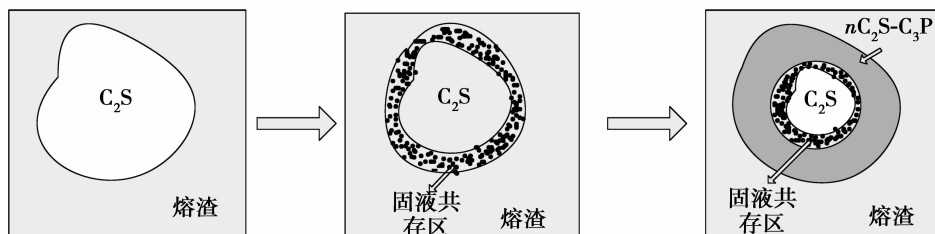


图 5 C_2S 颗粒与熔渣反应过程示意图

Fig.5 The schematic diagram of reaction process between C_2S particle and slag

3 结 论

通过实验研究了粒径大约 $100\ \mu\text{m}$ 的 C_2S 颗粒与 $\text{CaO-SiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ 在 1500°C 反应时界面间磷的传质行为, 得到的结论如下:

- 1) 随着反应时间的延长,产物层的成分越来越接近 $n\text{C}_2\text{S}-\text{C}_3\text{P}$ 固溶体; $n\text{C}_2\text{S}-\text{C}_3\text{P}$ 固溶体层越来越厚, C_2S 颗粒越来越小;
- 2) 在 C_2S 颗粒与其周围熔渣形成的固液两相区内生成了 $n\text{C}_2\text{S}-\text{C}_3\text{P}$ 固溶体;
- 3) 在指向 C_2S 颗粒内部的方向, $n\text{C}_2\text{S}-\text{C}_3\text{P}$ 固溶体层中的磷含量逐渐降低。

参考文献:

- [1] Fix W, Heymann H, Heinke R. Subsolidus relations in the system $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2-3\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ [J]. Journal of the American Ceramic Society, 2006, 52(6): 346-347.
- [2] Ito K, Yanagisawa M, Sano N. Phosphorus distribution between solid $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ and molten $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{FeO}-\text{Fe}_2\text{O}_3$ slags [J]. Tetsu-to-Hagané, 1982, 68 : 342.
- [3] Inoue R, Suito H. Phosphorous partition between $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ particles and $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{Fe}_t\text{O}$ slags [J]. ISIJ Int., 2006, 46(2): 174-179.
- [4] Shimauchi K, Kitamura S, Shibata H. Distribution of P_2O_5 between solid dicalcium silicate and liquid phases in $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{Fe}_2\text{O}_3$ system [J]. ISIJ Int., 2009, 49 (4): 505-511.
- [5] 李辽沙, 于雪峰, 余亮等. 转炉钢渣中磷的分布[J]. 中国冶金, 2007, 17 (1): 42-46.
LI Liaosha, YU Xuefeng, YU Liang, et al. Phosphorus distribution in converter slag [J]. China Metallurgy, 2007, 17(1): 42-46.(in Chinese)
- [6] 王雨, 郭成, 刁江等.高磷渣中磷元素分布及赋存形式研究[J]. 中国稀土学报, 2010, 28(专辑): 444-447.
WANG Yu, GUO Xu, DIAO Jiang, et al. Study on phosphorus distribution and existing forms in the high-phosphorus slag [J]. Journal of the Chinese Rare Earth Society, 2010, 28(Spec. Issue): 444-447.(in Chinese)
- [7] 武杏荣, 安吉南, 陈荣欢, 等.转炉钢渣中磷的富集与富磷相长大[J].安徽工业大学学报(自然科学版), 2010, 27 (3): 233-239.
WU Xingrong, AN Jinan, CHEN Ronghuan, et al. Distribution and concentration of phosphorus in factory converter slags and growth of P-concentrating phase [J]. Journal of Anhui University of Technology (Natural Science), 2010, 27 (3): 233-239.(in Chinese)
- [8] Inoue R, Suito H. Mechanism of dephosphorization with $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{Fe}_t\text{O}$ slags containing mesoscopic scale $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ particles [J]. ISIJ International, 2006, 46 (2): 188-194.
- [9] Khanh S, Yoshiaki K. Phosphorus partition in dephosphorization slag occurring with crystallization at initial stage of solidification [J]. ISIJ Int., 2008, 48 (9): 1165-1174.
- [10] 周寒梅, 包燕平, 林路. P_2O_5 对 $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{Fe}_t\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5$ 渣中富磷相的影响[J]. 中国冶金, 2013, 23 (1): 45-49.
ZHOU Hanmei, BAO Yanping, LIN Lu. Effect of P_2O_5 on rich phosphorus phase of $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{Fe}_t\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5$ slag [J]. China Metallurgy, 2013, 23 (1): 45-49.(in Chinese)
- [11] Kitamura S, Shibata H, Shimauchi K et al. Importance of dicalcium silicate for hot metal dephosphorization reaction [C]// Subject of a Presentation at the 2007 ATS International Steelmaking Conference, December 13-14, 2007, Paris; La Revue de Metallurgy-CIT-Mai 2008; 263-271.
- [12] Paklevani F, Kitamura S, Shibata H, et al. Distribution of P_2O_5 between solid solution of $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ and $3\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ and liquid phase [J]. ISIJ International, 2010, 50 (6): 822-829.
- [13] Fukagai S, Hamano T, Tsukihashi F. Formation reaction of phosphate compound on multi phase flux at 1573K [J]. ISIJ International, 2007, 47 (1): 187-189.
- [14] 王楠, 梁志刚, 陈敏, 等. $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{Fe}_t\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5$ 渣中磷的富集行为[J]. 东北大学学报(自然科学版), 2011, 32 (6): 814-817.
WANG Nan, LIANG Zhigang, CHEN Min, et al. Enrichment behavior of phosphorus in $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{Fe}_t\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5$ slag [J]. Journal of Northeast University (Natural Science), 2011, 32 (6): 814-817.(in Chinese)
- [15] 黄希祜. 钢铁冶金原理[M]. 北京:冶金工业出版社, 2012: 163-165.
HUANG Xihu. Principle of iron & steel metallurgy [M]. Metallurgy Industry Press, Beijing, 2012: 163-165.(in Chinese)
- [16] Nassaralla C, Fruehan R J. Phosphate capacity of $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ slags containing CaF_2 , BaO , Li_2O , or Na_2O [J]. Trans. Metall. B, 1992, 23 (2): 117-123.
- [17] Timucin M, Muan A. Activity-composition relations in $\text{NiAl}_2\text{O}_4-\text{MnAl}_2\text{O}_4$ solid solutions and stabilities of NiAl_2O_4 and MnAl_2O_4 at 1 300 °C and 1 400 °C [J]. J. Am. Ceram. Soc., 1922, 75 (6): 1399-1406.
- [18] Barin I, Knacke O, Kubaschewski O. Thermochemical properties of inorganic substances [M]. New York, NY: Supplement, Springer, 1977: 392.