

# Study on Dephosphorization of CaO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Slag System for High Phosphorus Hot Metal

Jie Li, Zhi Wang, Yunjin Xia, Qixuan Rui, Sufen Tao, Liangjun Chen

School of Metallurgy Engineering, Anhui University of Technology, Ma'anshan Anhui  
Email: lsqlijie@126.com

Received: Apr. 9<sup>th</sup>, 2020; accepted: Apr. 22<sup>nd</sup>, 2020; published: Apr. 29<sup>th</sup>, 2020

## Abstract

Taking CaO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> slag system as the research object, the effect of slag system composition on its melting point, viscosity and component activity was calculated by Factsage thermodynamic software, and the effect of Ca/O ratio of slag system and w(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) in slag on dephosphorization of high phosphorus hot metal was studied by hot state experiment. The results show that the melting temperature of CaO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> slag system increases with the increase of Ca/O ratio, and decreases with the increase of w(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>); the viscosity of slag system increases with the increase of Ca/O ratio of slag system; the activity of CaO component in slag system decreases with the increase of w(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), and increases first and then decreases slightly with the increase of Ca/O ratio; the activity of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> component in slag system decreases first and then tends to decrease slightly with the increase of Ca/O ratio. It is relatively stable and fluctuates with the increase of w(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). The dephosphorization ability of slag system increases slightly at first and then decreases rapidly with the increase of Ca/O ratio. When Ca/O ratio is 0.45 and w(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) = 1% - 5%, the dephosphorization rate of slag system is maintained above 90%. C<sub>2</sub>S-C<sub>3</sub>P solid solution phase is the main enrichment phase of phosphorus in the slag. C<sub>3</sub>P combines with 2CaO·SiO<sub>2</sub> in the slag in the form of diffusion and precipitation to form C<sub>2</sub>S-C<sub>3</sub>P solid solution.

## Keywords

CaO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Slag system, High Phosphorus Hot Metal, Melting Point, Viscosity, Dephosphorization

## 高磷铁水用CaO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>渣系脱磷的实验研究

李杰, 王志, 夏云进, 芮其宣, 陶素芬, 陈良军

安徽工业大学, 冶金工程学院, 安徽 马鞍山

Email: lsqlijie@126.com

收稿日期: 2020年4月9日; 录用日期: 2020年4月22日; 发布日期: 2020年4月29日

## 摘要

以CaO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>渣系为研究对象, 利用Factsage热力学软件计算渣系组成对其熔点、粘度及组元活度的影响, 通过热态实验研究渣系钙氧比及渣中w(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)对高磷铁水脱磷的影响。结果表明: CaO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>渣系熔化温度随渣系钙氧比的增大而升高, 随w(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)的增大而降低; 渣系粘度随渣系钙氧比增大而升高; 渣系中CaO组元活度随着w(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)增大而降低, 随钙氧比增大先大幅度升高后略有降低; 渣系中Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>组元活度随钙氧比增大先大幅度降低后略有降低, 随w(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)增大略有波动。渣系的脱磷能力随着钙氧比的逐渐增大先略有增大后快速降低; 钙氧比为0.45, w(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) = 1%~5%时, 渣系脱磷率维持在90%以上。C<sub>2</sub>S-C<sub>3</sub>P固溶体相是熔渣中磷的主要富集相, C<sub>3</sub>P以扩散和析出的形式与熔渣中的2CaO·SiO<sub>2</sub>结合生成C<sub>2</sub>S-C<sub>3</sub>P固溶体。

## 关键词

CaO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>渣系, 高磷铁水, 熔化温度, 粘度, 脱磷

Copyright © 2020 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

## 1. 引言

对于绝大多数钢种来说, 磷是一种有害元素, 容易聚集在晶界造成钢的低温脆性和回火脆性, 还容易使钢的局部组织异常, 造成钢的机械性能不均匀。随着工业和科学技术的发展, 对钢中磷含量控制提出了更高要求, 如石油和天然气输送管线用抗氢致裂纹钢、低温用钢、海洋用钢要求含磷量小于0.01%, 甚至0.005% [1] [2]。然而, 随着优质高品位铁矿石资源日益枯竭, 以高磷铁矿石为代表的低品位铁矿石在炼铁中的用量将会逐渐增加, 高磷铁矿石的使用将导致高磷铁水量逐渐增多, 为了降低氧气转炉炼钢成本和满足生产低磷或超低磷钢的需要, 对高磷铁水进行脱磷预处理尤为重要。CaO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaF<sub>2</sub>是最常见铁水脱磷用渣系, 但是在使用这种脱磷渣系时, CaF<sub>2</sub>会侵蚀铁水包和鱼雷罐车内衬耐火材料[3] [4], 还能与熔渣中的SiO<sub>2</sub>反应生成挥发性有毒气体SiF<sub>4</sub>造成环境污染[5] [6], 熔渣中的氟易溶于水而造成土壤和地下水污染[7] [8]。因此, 限制CaO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaF<sub>2</sub>脱磷渣系中CaF<sub>2</sub>使用, 开发低氟或无氟脱磷渣系成为冶金工作者关注的热点。

杨双平等[9]研究了无氟型CaO-SiO<sub>2</sub>-FeO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MnO预熔脱磷渣的熔化温度和粘度特性, 轩心宇等[10]对CaO-SiO<sub>2</sub>-FeO-Na<sub>2</sub>O-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>渣系在中高磷铁水中的脱磷行为进行了研究, 刁江[11]分析了无氟CaO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Na<sub>2</sub>O渣系中Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>和Na<sub>2</sub>O对磷含量0.42%的铁水脱磷时的渣金间磷分配比、P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>活度系数和磷容量等的影响, Inoue等[12] [13]人研究了包含2CaO·SiO<sub>2</sub>颗粒的CaO-SiO<sub>2</sub>-FeO渣系的脱磷机理。本文拟以CaO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>渣系为研究对象, 用Factsage热力学软件计算渣系组成对其熔点、粘度及组元活度的影响, 通过热态实验研究渣系w(CaO)/w(Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) (以下简称钙氧比)及渣中w(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)对高磷铁水脱磷的影响, 以期得到脱磷效果与CaO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaF<sub>2</sub>相当而无氟环保的脱磷渣系。

## 2. 实验材料及方法

### 2.1. Factsage 热力学软件计算条件

用 Factsage 热力学软件中的 Equilib 模块和 Viscosity 模块, 选择 FToxide 数据库, 输入不同的渣系成分, 即可分别计算得到 CaO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 渣系的熔化温度和渣系各组分的活度。模拟计算整个渣系的总质量为 100 g, 分别改变渣系钙氧比和渣中 w(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), 反应气氛设置为 Ar, 平衡压力为 1 × 10<sup>5</sup> Pa。

渣系粘度计算也是选择 Equilib 模块和 FToxide 数据库, 先计算出 1450 °C 下 CaO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 渣系中液相所占比例及 CaO、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 分别占整个液相渣的比例, 将 CaO、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的质量分数代入 Viscosity 模块, 计算出 1450 °C 时渣系的液相粘度, 最后利用公式(1)计算得出 CaO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 渣系的粘度。

$$\text{Viscosity}_{(\text{solid}+\text{liquid})} = \text{Viscosity}_{(\text{liquid})} \times (1 - \%(\text{Solid}))^{-2.5} \quad (1)$$

式中,  $\text{Viscosity}_{(\text{liquid})}$  表示渣系的液相粘度,  $(1 - \%(\text{Solid}))^{-2.5}$  表示渣中液相所占的比例,  $\text{Viscosity}_{(\text{solid}+\text{liquid})}$  是整个渣系的粘度。

### 2.2. 热态实验材料及方法

实验过程所用 CaO、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 为分析纯试剂, 其中 CaO 在 800 °C 高温煅烧 6 h, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 在恒温 120 °C 干燥箱中干燥 12 h, 按表 1 中的设计成分进行配比并在研钵中机械混匀。实验用高磷铁水由生铁样熔化后配加磷铁得到, 所用生铁样成分及其含量为: w(C) = 4.3%、w(Si) = 0.45%、w(Mn) = 0.87%、w(P) = 0.137%、w(S) = 0.045%, 所用磷铁成分及其含量为: w(C) = 0.43%、w(Si) = 1.30%、w(Mn) = 0.14%、w(P) = 20.00%。

**Table 1.** Control compositions of CaO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> slag system %

**表 1.** CaO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 脱磷渣系成分控制(质量分数)

序号	CaO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	钙氧比	序号	CaO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	钙氧比
1	24.37	69.63	6	0.35	6	30.72	68.28	1	0.45
2	31.33	62.67	6	0.50	7	30.1	66.9	3	0.45
3	37.03	56.97	6	0.65	8	29.48	65.52	5	0.45
4	41.78	52.22	6	0.80	9	28.86	64.14	7	0.45
5	45.79	48.21	6	0.95	10	28.14	62.76	9	0.45

脱磷实验如下: 称取 500 g 生铁样, 放于刚玉坩埚中, 将刚玉坩埚放入石墨坩埚中, 放入硅钼棒高温炉; 升温至(1450 ± 5) °C, 加入磷铁, 调整铁水中磷的质量分数至 0.48%, 保温 10 min, 取金属初始样以备后续成分检测; 称取 CaO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 脱磷渣 100 g, 加入到铁水中进行脱磷, 25 min 后用生铁棒粘出脱磷后熔渣(用于 SEM 等分析), 取金属终样以备后续成分检测。

### 2.3. 渣铁样分析与检测

所取金属样中的 Si、Mn、P 元素含量用电感耦合等离子体发射光谱仪(Thermo Electron Corporation, IRIS intrepid II)进行检测, C、S 元素含量用 CS-8800 型红外碳硫分析仪进行检测。脱磷后渣样的物相组成采用 X 射线衍射仪(Bruker, D8ADVANCE)检测, 控制参数如下: Cu 靶, 管电压 60 kV, 管电流 60 mA, 采集步长 0.01°, 连续采集工作模式, 扫描角度为 10°~90°。脱磷后渣样形貌采用 JSM-6490LV 型扫描电子显微镜进行观察分析。

### 3. 实验结果与讨论

#### 3.1. 渣系熔化温度和黏度的分析

由 Factsage 热力学软件计算得到  $w(\text{CaO})/w(\text{Fe}_2\text{O}_3) = 0.4, 0.5, 0.6, 0.7$  时不同  $w(\text{Al}_2\text{O}_3)$  及  $w(\text{Al}_2\text{O}_3) = 3\%, 5\%, 7\%, 9\%$  时不同钙氧比对  $\text{CaO-Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$  渣系熔化温度的影响分别如图 1~2 所示。由图可知, 当渣系钙氧比小于 0.7 时,  $\text{CaO-Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$  渣系熔化温度随钙氧比增大略有升高, 随  $w(\text{Al}_2\text{O}_3)$  增大略有降低, 但是基本上保持在  $1450^\circ\text{C}$  以下, 可以满足铁水脱磷温度( $1450^\circ\text{C}$ )下渣系完全熔化的要求; 渣系钙氧比大于 0.8 时,  $\text{CaO-Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$  渣系熔化温度随钙氧比增大呈现大幅度升高, 随  $w(\text{Al}_2\text{O}_3)$  增大而降低, 但是基本上保持在  $1450^\circ\text{C}$  以上。当钙氧比相对较小时, 随  $w(\text{Al}_2\text{O}_3)$  的增大,  $\text{CaO-Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$  渣系中会生成一系列低熔化温度的硅铝酸盐化合物与正铁酸钙, 使得渣系的熔化温度降低。当钙氧比相对较大时, 随着钙氧比增大, 渣系中自由  $\text{CaO}$  量继续增加, 过量的  $\text{CaO}$  将以高熔点的铝酸钙(如  $\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $2\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ )或固体  $\text{CaO}$  质点的形式存在渣系中, 从而使渣系的熔化温度升高。

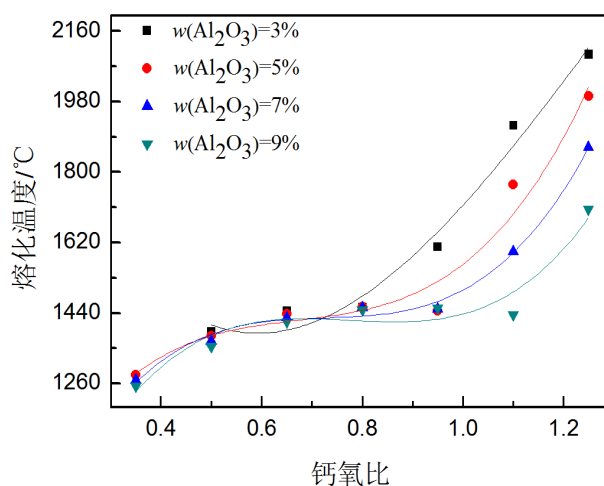


Figure 1. Effect of Ca/O ratio on the melting temperature of slag system

图 1. 钙氧比对渣系熔化温度的影响

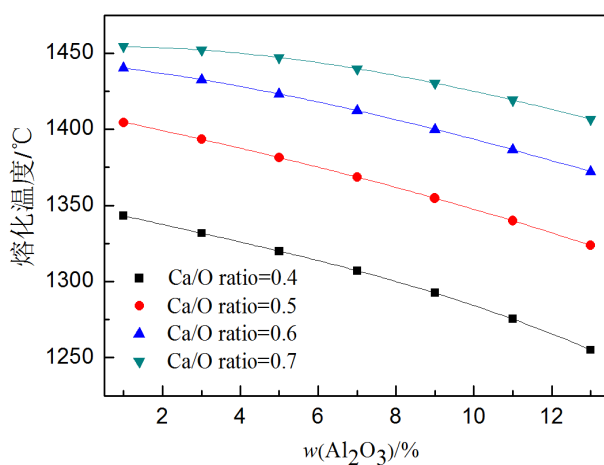


Figure 2. Effect of  $w(\text{Al}_2\text{O}_3)$  on the melting temperature of slag system

图 2.  $w(\text{Al}_2\text{O}_3)$  对渣系熔化温度的影响

图3~4分别是由Factsage热力学软件计算得1450℃时 $w(\text{Al}_2\text{O}_3) = 3\%, 5\%, 7\%, 9\%$ 不同钙氧比及钙氧比为0.4, 0.5, 0.6, 0.7不同 $w(\text{Al}_2\text{O}_3)$ 对 $\text{CaO-Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ 渣系粘度的影响结果。由图可知, 当渣系钙氧比小于1.1时,  $\text{CaO-Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ 渣系粘度随钙氧比的增大而升高, 随 $w(\text{Al}_2\text{O}_3)$ 的增大而增大; 当渣系钙氧比等于1.1时,  $\text{CaO-Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ 渣系粘度达到0.402~0.438 Pa·s; 钙氧比大于1.1时, 渣系粘度随钙氧比的增大略有升高, 随 $w(\text{Al}_2\text{O}_3)$ 增大而略有降低, 当渣系钙氧比等于1.25时, 渣系粘度达到0.495~0.517 Pa·s, 与渣系钙氧比等于1.1时相比, 渣系粘度平均升高了18.84%。主要原因是 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 会形成复杂的阴离子团, 从而增大离子流动阻力, 使得渣系的流动性变差、粘度增大; 过大的钙氧比引入过量的自由 $\text{CaO}$ , 使渣系中自由 $\text{CaO}$ 量增大, 而 $\text{CaO}$ 的熔点相对较高, 在渣系中容易以固体质点形式存在, 导致渣系的粘度相对较大。

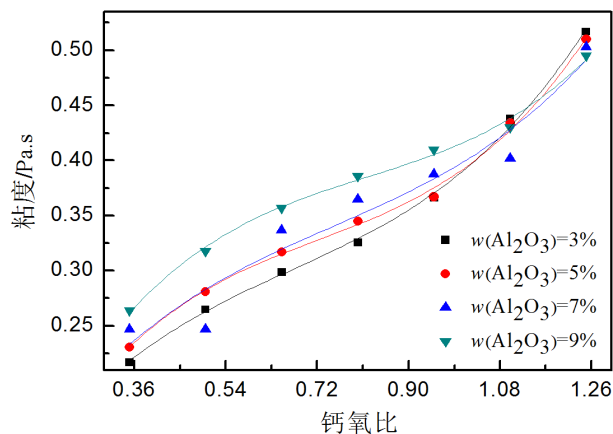


Figure 3. Effect of Ca/O ratio on the viscosity of slag system  
图3. 钙氧比对渣系粘度的影响

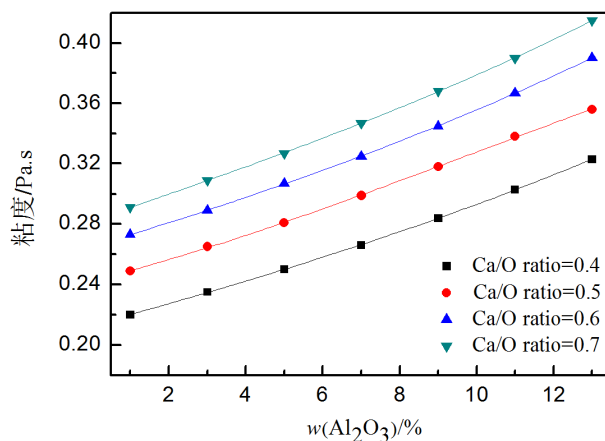


Figure 4. Effect of  $w(\text{Al}_2\text{O}_3)$  on the viscosity of slag system  
图4.  $w(\text{Al}_2\text{O}_3)$ 对渣系粘度的影响

### 3.2. 渣系组元活度分析

用Factsage热力学软件计算得到渣系钙氧比为0.4, 0.5, 0.6, 0.7时不同 $w(\text{Al}_2\text{O}_3)$ 及 $w(\text{Al}_2\text{O}_3) = 3\%$ , 5%, 7%, 9%时不同钙氧比对 $\text{CaO-Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ 渣系中 $\text{CaO}$ 活度的影响分别如图5~6所示。可以看出, 渣系钙氧比小于1.1时,  $\text{CaO-Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ 渣系中 $\text{CaO}$ 组元的活度随着 $w(\text{Al}_2\text{O}_3)$ 增大而降低, 随钙氧比的增大而升高, 如渣系钙氧比为0.4时,  $\text{CaO}$ 组元的活度为0.00878~0.0143 (平均0.0114), 渣系钙氧比为

1.1 时, CaO 组元的活度为 0.107~0.111 (平均 0.110); 渣系钙氧比大于 1.1 时, 渣系中 CaO 组元的活度随钙氧比的进一步增大而略有降低。随着  $w(\text{Al}_2\text{O}_3)$  增大, 进入渣系的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  量增加, 渣系中的自由 CaO 与  $\text{Al}_2\text{O}_3$  以及铁水中  $[\text{Si}]$  的氧化产物  $\text{SiO}_2$  结合生成了一系列硅铝酸盐化合物, 进而使渣系中自由 CaO 量减少, 使渣系中 CaO 组元的活度降低。钙氧比增大, 渣系中的自由 CaO 与  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  会生成正铁酸钙而使自由 CaO 量减少, 但是生成正铁酸钙导致自由 CaO 量减少程度小于渣系钙氧比增大导致的渣系中自由 CaO 增加的程度, 所以表现为  $w(\text{Al}_2\text{O}_3)$  一定时, 随钙氧比增大, 渣系中 CaO 组元的活度增大; 但是过大的钙氧比使渣系中出现固体 CaO 质点, 导致渣系中 CaO 组元的活度略有降低。

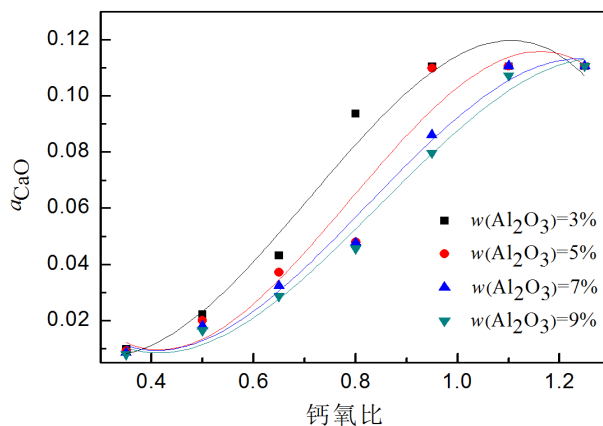


Figure 5. Effect of Ca/O ratio on the activity of CaO

图 5. 钙氧比对 CaO 活度的影响

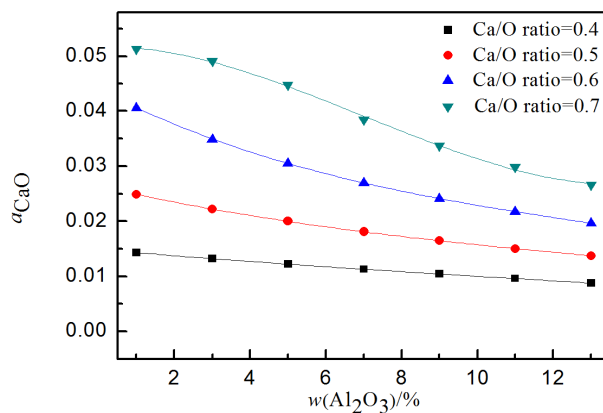


Figure 6. Effect of  $w(\text{Al}_2\text{O}_3)$  on the activity of CaO

图 6.  $w(\text{Al}_2\text{O}_3)$  对 CaO 活度的影响

$w(\text{Al}_2\text{O}_3) = 3\%, 5\%, 7\%, 9\%$  时不同钙氧比以及渣系钙氧比为 0.4, 0.5, 0.6, 0.7 时不同  $w(\text{Al}_2\text{O}_3)$  对  $\text{CaO-Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$  渣系中  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  活度的影响分别如图 7~8 所示。由图中结果可以看出, 渣系钙氧比小于 0.9 时,  $\text{CaO-Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$  渣系中  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  组元的活度随钙氧比的增大而降低, 随  $w(\text{Al}_2\text{O}_3)$  增大略有波动, 如渣系钙氧比为 0.35 时,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  组元的活度为 0.145~0.151 (平均 0.148), 渣系钙氧比为 0.90 时,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  组元的活度为 0.00172~0.00635 (平均 0.00489); 进一步增大钙氧比时,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  组元的活度趋于相对稳定。钙氧比增大, 渣系中的自由 CaO 量增加, 与  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  结合生成正铁酸钙消耗的  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  量增加, 导致渣系中  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  组元的活度降低, 渣中  $\text{Al}_2\text{O}_3$  能会与  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  结合可生成  $\text{Al}_2\text{Fe}_2\text{O}_6$  从而导致  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  组元的活度略有降低。

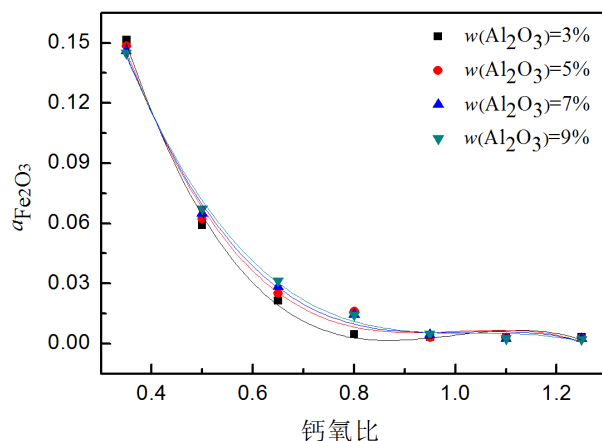


Figure 7. Effect of Ca/O ratio on the activity of  $\text{Fe}_2\text{O}_3$

图 7. 钙氧比对  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  活度的影响

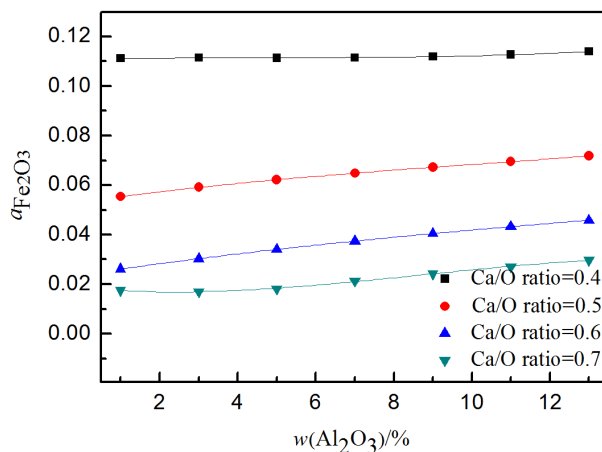


Figure 8. Effect of  $w(\text{Al}_2\text{O}_3)$  on the activity of  $\text{Fe}_2\text{O}_3$

图 8.  $w(\text{Al}_2\text{O}_3)$  对  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  活度的影响

### 3.3. 钙氧比对渣系脱磷的影响

固定实验温度  $1450^\circ\text{C}$ 、渣系  $w(\text{Al}_2\text{O}_3) = 6\%$ ，改变渣系钙氧比，其对铁水脱磷的影响如图 9 所示。可以看出： $\text{CaO-Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$  渣系的脱磷能力随着钙氧比的逐渐增大先略有增大后快速降低。渣系的钙氧比控制在  $0.35\sim 0.43$  时， $\text{CaO-Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$  渣系脱磷率在  $87\%$  以上；渣系钙氧比为  $0.95$  时， $\text{CaO-Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$  渣系的脱磷率为  $62.88\%$ ，与钙氧比为  $0.5$  时相比，渣系脱磷率降低了  $26.16\%$ 。渣系钙氧比在  $0.35\sim 0.43$  时， $\text{CaO-Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$  渣系中  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  组元的活度相对较高， $\text{Fe}_2\text{O}_3$  可以把铁水中尽量多的磷氧化为  $\text{P}_2\text{O}_5$ ；同时，渣系的熔化温度和黏度相对较低，流动性良好，脱磷的动力学条件相对较好。随着渣系钙氧比的进一步增大，渣系中  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  组元的活度降低，进而导致铁水中磷的氧化量降低；同时，钙氧比增大使  $\text{CaO-Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$  渣系中自由  $\text{CaO}$  的活度增大，更多的  $\text{CaO}$  会与磷的氧化产物  $\text{P}_2\text{O}_5$  结合生成磷酸钙进入熔渣，进而使铁水中的磷得以去除，但是过高的钙氧比也使得渣系的熔化温度升高，粘度增大，造成铁水中磷被氧化的动力学条件变差，进而使渣系的脱磷率降低。

### 3.4. $w(\text{Al}_2\text{O}_3)$ 对渣系脱磷的影响

固定实验温度  $1450^\circ\text{C}$ 、渣系中钙氧比为  $0.45$ ，改变渣系中  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的加入量，实验所得  $\text{Al}_2\text{O}_3$  对铁水脱磷

的影响如图 10 所示。由图 10 可以看出, 渣中  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的质量分数在 1%~5% 之间变化时, 渣系的脱磷能力变化不是很大, 在 90%~96% 之间波动; 进一步增加渣系中  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的量时, 渣系的脱磷率呈逐渐下降变化趋势, 渣系中  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的质量分数为 9% 时, 渣系的脱磷率为 61.92%。渣中  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的质量分数在 1%~5% 之间变化时, 渣系中  $\text{CaO}$  组元的活度相对较大, 渣系中有较多的自由  $\text{CaO}$  会与磷的氧化产物  $\text{P}_2\text{O}_5$  结合生成磷酸钙进入熔渣, 进而使渣系的脱磷率保持在较高的水平; 与此同时,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  会与渣系中的碱性  $\text{CaO}$  反应生产低熔点复合化合物, 使渣系的熔化温度和粘度保持相对较低的水平, 提高了脱磷渣系的流动性, 促进了脱磷过程中渣-金间磷的传质, 并且炉渣的磷容量维持在较高水平, 从而使熔渣具有比较高的脱磷能力; 进一步增加渣系中的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  含量, 脱磷渣系的粘度增大, 脱磷的动力学条件变差, 同时渣系中  $\text{CaO}$  组元的活度降低, 自由  $\text{CaO}$  数量减少, 导致渣系的整体碱度降低, 渣系的脱磷能力逐渐降低, 从而使得渣系的脱磷率降低。

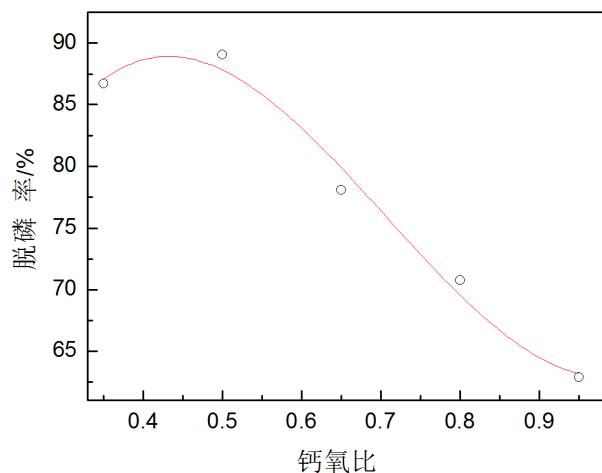


Figure 9. Effect of Ca/O ratio on  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$  slag dephosphorization of hot metal

图 9. 钙氧比对  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$  渣系脱磷的影响

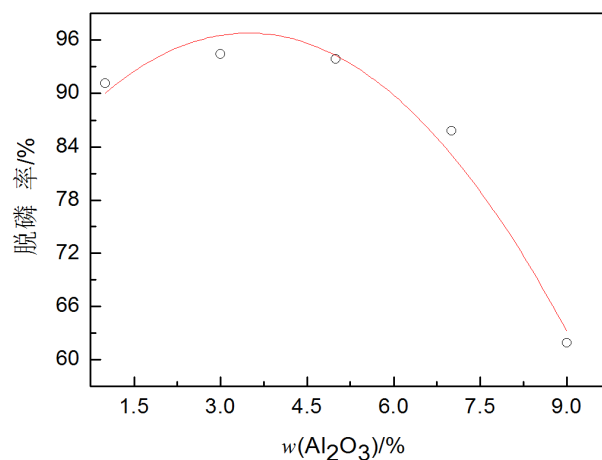


Figure 10. Effect of  $w(\text{Al}_2\text{O}_3)$  on  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$  slag dephosphorization of hot metal

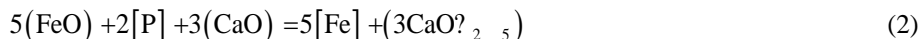
图 10.  $w(\text{Al}_2\text{O}_3)$  对  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$  渣系脱磷的影响

### 3.5. 磷在熔渣中的富集机理

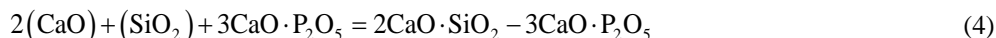
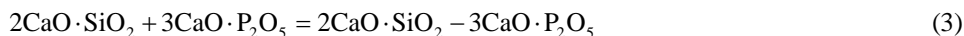
在铁水脱磷过程中, 脱磷反应主要发生在渣-金界面, 当铁水中的磷被氧化为  $\text{P}_2\text{O}_5$  后, 会进一步与熔



渣中的自由 CaO 结合生成磷酸钙，其反应方程式为：



反应后的磷以  $3\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$  形式进一步与  $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  结合，生成  $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 - 3\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$  (简称为  $\text{C}_2\text{S}-\text{C}_3\text{P}$ ) 固溶体，此过程的反应方程式如下：



上述反应式(3)代表了  $3\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$  与熔渣中的  $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  以扩散形式相结合生成  $\text{C}_2\text{S}-\text{C}_3\text{P}$  固溶体的方式，即：磷在进入熔渣前，熔渣中的自由 CaO 与铁水中硅的氧化产物  $\text{SiO}_2$  结合以  $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  固相的形式存在于熔渣中，当磷以  $3\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$  形式进入熔渣中后，只能以渗透扩散方式进入  $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  固相中，此过程可以用图 11 描述。反应式(4)代表了  $3\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$  以  $\text{C}_2\text{S}-\text{C}_3\text{P}$  固溶体的形式从熔渣中析出的方式，是磷被氧化以  $3\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$  形式进入熔渣后，熔渣中已经存在的  $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  固相相对较少， $3\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$  会与熔渣中的 CaO、 $\text{SiO}_2$  逐渐反应进而结合成为  $\text{C}_2\text{S}-\text{C}_3\text{P}$  固溶体，此过程如图 12 所示。在铁水脱磷过程中，磷以  $3\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$  形式向  $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  固相中富集会以上述两种方式同时进行。

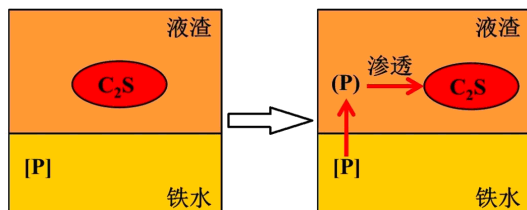


Figure 11. Schematic diagram of diffusion process  
图 11. 扩散过程示意图

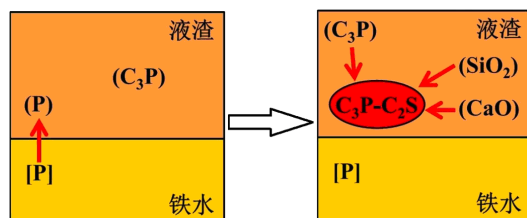


Figure 12. Schematic diagram of precipitation process  
图 12. 析出过程示意图

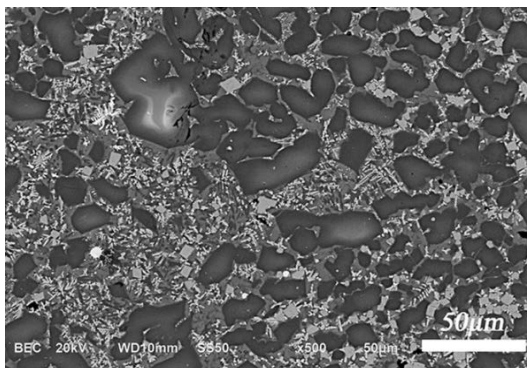


Figure 13. Electron micrograph of typical slag sample  
图 13. 典型渣样电镜照片

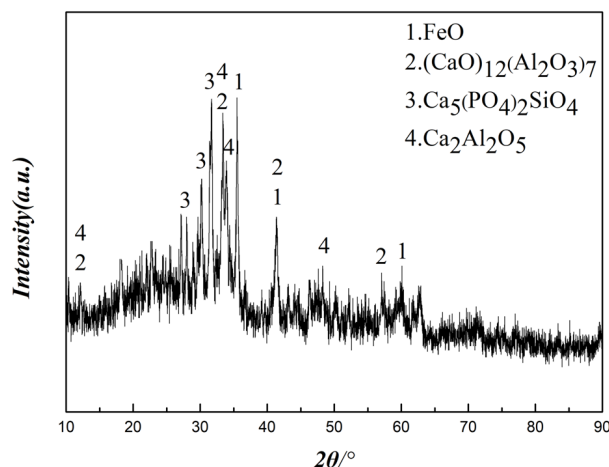


Figure 14. XRD of typical slag sample  
图 14. 典型渣样 XRD 图

Table 2. EDS analysis results of the typical slag sample, w/%  
表 2. 典型渣样的 EDS 分析结果, w/%

位置/元素	O	Al	Si	P	Ca	Fe
黑色区域	48.95	-	3.38	8.49	17.74	-
灰色区域	50.04	2.45	-	-	10.81	8.86
白色区域	43.54	8.76	3.15	-	18.52	-

对脱磷后的熔渣进行物相分析和观测, 典型结果如图 13、图 14 所示, EDS 分析结果如表 2 所示。可以看出, 脱磷后渣样主要有黑色区域、灰色区域和白色区域, 黑色区域分布的是 Ca、O、P、Si 元素, 结合 XRD 分析结果可知, 主要是  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_2\text{SiO}_4$  物相, 即  $\text{C}_2\text{S}-\text{C}_3\text{P}$  固溶体, 而 P 也在此相中得到了富集; 灰色区域主要分布的是 Ca、Fe、Al、O 元素, 主要是铝酸钙和铁酸钙物相; 白色区域分布的是 Ca、Al、Si、O 元素, 此处可能是铝酸钙、硅酸钙或硅铝酸钙物相。

#### 4. 结论

1)  $\text{CaO}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$  渣系熔化温度随渣系钙氧比的增大而升高, 随  $w(\text{Al}_2\text{O}_3)$  的增大而降低。渣系粘度随渣系钙氧比的增大而升高; 当钙氧比小于 1.1 时,  $\text{CaO}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$  渣系粘度随  $w(\text{Al}_2\text{O}_3)$  的增大而增大; 钙氧比大于 1.1 时, 渣系粘度随  $w(\text{Al}_2\text{O}_3)$  增大而略有降低。

2)  $\text{CaO}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$  渣系中 CaO 组元的活度随着  $w(\text{Al}_2\text{O}_3)$  增大而降低, 随钙氧比的增大先大幅度升高后略有降低; 渣系钙氧比分别为 0.4 和 1.1 时, CaO 组元的平均活度分别为 0.0114 和 0.110。渣系中  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  组元的活度随钙氧比的增大先大幅度降低后趋于相对稳定, 随  $w(\text{Al}_2\text{O}_3)$  增大略有波动, 渣系钙氧比分别为 0.35 和 0.90 时,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  组元的平均活度分别为 0.148 和 0.00489。

3)  $\text{CaO}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$  渣系的脱磷能力随着钙氧比的逐渐增大先略有增大后快速降低, 渣系钙氧比控制在 0.35~0.43 时,  $\text{CaO}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$  渣系脱磷率在 87% 以上。

渣中  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的质量分数在 1%~5% 之间变化时, 渣系的脱磷能力变化不是很大, 脱磷率维持在 90%~96% 之间; 进一步增加渣系中  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的量时, 渣系的脱磷率逐渐下降。

4) 铁水中的磷被氧化后以  $3\text{CaO}\cdot\text{P}_2\text{O}_5$  形式进入熔渣, 与熔渣中的  $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$  结合生成  $\text{C}_2\text{S}-\text{C}_3\text{P}$  固溶体, 形成固溶体的方式有扩散和析出两种形式, 在铁水氧化脱磷过程中, 扩散和析出两种形式同时发生。

C<sub>2</sub>S-C<sub>3</sub>P 固溶体相是熔渣中磷的主要富集相。

## 基金项目

非常感谢本项目得到国家自然科学基金委员会——中国宝武钢铁集团有限公司钢铁联合研究基金(NO. U1660116, U1560109, U1960110)的资助。

## 参考文献

- [1] 田志红, 艾立群, 蔡开科, 等. 用 CaO-CaF<sub>2</sub>-FeO 系渣进行钢水深脱磷[J]. 钢铁研究学报, 2004, 16(5): 23-27.
- [2] 郭发军, 徐志成, 陆巧彤. 青钢 80t 转炉脱磷影响因素分析及实践[J]. 山东冶金, 2009, 31(4): 34-35.
- [3] 杨双平, 姬正宙, 魏起书, 等. 基于响应曲面法的铁水预熔脱磷渣组成优化[J]. 过程工程学报, 2019, 19(2): 354-361.
- [4] 祝少军, 崔园园, 付中锋, 等. 京唐铁水包用铝碳化硅碳砖与镁碳砖抗渣性能的对比分析[J]. 耐火材料, 2013, 47(2): 512-514.
- [5] 王多刚, 李杰, 夏云进, 等. CaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 渣系脱磷行为[J]. 钢铁研究学报, 2016, 28(7): 20-25.
- [6] 梁洪铭, 赵俊学, 张振强, 等. 电渣重熔过程炉渣中氟化物挥发研究[J]. 特殊钢, 2012, 33(5): 1-4.
- [7] 杨福, 毕学工, 周进东. 助溶剂种类与匹配对高磷铁水脱磷渣高温性能的影响[J]. 武汉科技大学学报, 2010, 33(5): 482-485.
- [8] Mizukami, H., Ishikawa, M., Hirata, T., *et al.* (2004) Dissolution Mechanism of Fluorine in Aqueous Solution from Fluorine Containing Synthetic Slag. *ISIJ International*, **44**, 623-629. <https://doi.org/10.2355/isijinternational.44.623>
- [9] 杨双平, 魏起书, 王琛, 等. CaO-SiO<sub>2</sub>-FeO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MnO 脱磷渣熔化温度和粘度特性[J]. 过程工程学报, 2018, 18(5): 1013-1019.
- [10] 轩心宇, 施哲, 漆鑫, 等. 基于 CaO-SiO<sub>2</sub>-FeO-Na<sub>2</sub>O-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 渣系的中高磷铁水脱磷试验研究[J]. 矿冶, 2015, 24(2): 51-54.
- [11] 刁江. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 Na<sub>2</sub>O 对高磷铁水脱磷的影响[J]. 钢铁研究学报, 2013, 25(2): 9-13.
- [12] Inoue, R. and Suito, H. (2006) Mechanism of Dephosphorization with CaO-SiO<sub>2</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Slags Containing Mesoscopic Scale 2CaO-SiO<sub>2</sub> Particles. *ISIJ International*, **46**, 188-194. <https://doi.org/10.2355/isijinternational.46.188>
- [13] Inoue, R. and Suito, H. (2006) Phosphorous Partition between 2CaO-SiO<sub>2</sub> Particles and CaO-SiO<sub>2</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Slags. *ISIJ International*, **46**, 174-179. <https://doi.org/10.2355/isijinternational.46.174>