$CaO-SiO_2-FeO-Al_2O_3-Na_2O-TiO_2-P_2O_5$ 渣系的脱磷热力学模型

孙嘉丽，刘承军*，姜茂发

（多金属共生矿生态化冶金教育部重点实验室，东北大学冶金学院，辽宁 沈阳 110819）

摘　要：基于分子离子共存理论 (IMCT) 建立了 $CaO-SiO_2-FeO-Al_2O_3-Na_2O-TiO_2-P_2O_5$ 渣系的磷分配比预测模型，并讨论了组分变化对磷分配比的影响以及各碱性组元对磷分配比的贡献。结果表明，该模型计算的磷分配比与实测值吻合度较好；随着 $w(CaO)$ 增加，磷分配比先增加后趋于平缓，其中 30% 是较合适的 CaO 含量；随着 $w(Na_2O)$ 增加，磷分配比逐渐增加，且 Na_2O 比 CaO 脱磷作用更强；随着 $w(FeO)$ 增加，磷分配比总体呈上升趋势；随着 $w(Al_2O_3)$、$w(SiO_2)$ 和 $w(TiO_2)$ 的增加，磷分配比均呈下降趋势，且相较于 Al_2O_3，SiO_2 对渣系脱磷能力的不利影响更明显；熔渣中碱性组元 CaO 和 Na_2O 对渣系的脱磷能力贡献最大。

关键词：赤泥；脱磷渣；分子离子共存理论；热力学模型；活度；磷分配比

中图分类号：TF713.3，X756　　**文献标志码：**A　　**文章编号：**1004−7638(2021)02−0146−06

DOI：10.7513/j.issn.1004-7638.2021.02.024　　**开放科学 (资源服务) 标识码 (OSID)：**

听语音 聊科研 与作者互动

Thermodynamic model for dephosphorization of $CaO-SiO_2-FeO-Al_2O_3-Na_2O-TiO_2-P_2O_5$ slag

Sun Jiali, Liu Chengjun*, Jiang Maofa

(Key Laboratory for Ecological Metallurgy of Multimetallic Ores (Ministry of Education), School of Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110819, Liaoning, China)

Abstract: A prediction model for phosphorus distribution ratio of the $CaO-SiO_2-FeO-Al_2O_3-Na_2O-TiO_2-P_2O_5$ slag system was established based on the ion and molecule coexistence theory(IMCT). The influence of component changes on the phosphorus distribution ratio and the contributions of basic components to the phosphorus distribution ratio had been analyzed. The results indicate that the calculated phosphorus distribution ratio of model agrees well with the experimental phosphorus distribution ratio. The phosphorus distribution ratio first increases and then tends to be gentle with the increase of $w(CaO)$, and the appropriate content of CaO is 30%. The phosphorus distribution ratio increases gradually with the increase of $w(Na_2O)$, and Na_2O has stronger dephosphorization ability than CaO. The phosphorus distribution ratio increases with the increase of $w(FeO)$, but decreases gradually with the increase of $w(Al_2O_3)$, $w(SiO_2)$ and $w(TiO_2)$, and SiO_2 is more unfavorable to the dephosphorization ability of slag than Al_2O_3. The dephosphorization capacity of molten slag is mainly attributed to CaO and Na_2O.

Key words: red mud, phosphorus slag, ion and molecule coexistence theory, thermodynamic model, activity, phosphorus distribution ratio

收稿日期：2020−12−22

基金项目：国家重点研发计划 (2017YFC0805100)；国家自然科学基金 (51874082)；国家自然科学基金辽宁联合基金 (U1908224)。

作者简介：孙嘉丽 (1994—)，女，博士生，主要从事铁水精炼的理论和工艺研究工作，E-mail: sunjl16@163.com。　*通讯作者：刘承军 (1974—)，男，博士，教授，E-mail: liucj@smm.neu.edu.cn。

0　引言

赤泥是一种产量大、利用率低且存在环境污染的冶金固体废渣[1−3], 主要组元为 CaO、Fe_2O_3、Al_2O_3、Na_2O、SiO_2、TiO_2, 其中 CaO、SiO_2、Fe_2O_3 是转炉脱磷渣系中的经典组元, Na_2O、Al_2O_3 也是高效脱磷渣系中的常见组元[4−6], 因此有望将其应用到铁水脱磷过程中。然而由于赤泥成分复杂, 试验优化渣系成分工作量巨大, 所以从理论上对该复杂渣系的脱磷能力进行初步探究具有重要意义。为了精确表征炉渣的脱磷能力, 前人建立了诸多渣系的磷分配比 (L_P) 预测模型, 如 Healy 模型[7]、Stuito 模型[8−9] 和 Balajiva 模型[10], 然而上述模型都是利用实测值回归拟合得到, 不能很好地表达出脱磷机理, 且对渣系要求严格, 不能应用到其它渣系, 甚至不同作者研究的同一渣系试验数据也会出现很大偏差。近年来, 张鉴[11−12] 等人在分子离子共存理论 (IMCT) 的基础上提出了 L_P 预报模型, 并将计算值与实测值对比, 证实了 IMCT-L_P 预报模型的准确性较高, 但现有的 IMCT-L_P 预报模型主要针对 $CaO-SiO_2-Fe_tO-(MgO)$ 渣系, 对于含 Al_2O_3, Na_2O, TiO_2 的渣系研究较少。因此, 笔者利用 IMCT 理论建立了 $CaO-SiO_2-FeO-Al_2O_3-Na_2O-TiO_2-P_2O_5$ 渣系脱磷热力学模型, 考察了组分变化对渣系磷分配比的影响以及渣中各碱性组元对渣系磷分配比的贡献, 研究结果为优化相关渣系成分, 促进赤泥或其它类似冶金废渣在铁水脱磷中的应用提供重要的理论依据。

1　$CaO-SiO_2-FeO-Al_2O_3-Na_2O-TiO_2-P_2O_5$ 渣系作用浓度计算模型

分子离子共存理论认为熔渣中同时存在离子、简单分子和复合分子, 利用其计算的作用浓度可以和活度一样表征组元的反应性, 在冶金炉渣中具有良好的应用效果[13]。结合相关相图信息, 确定本渣系含有以下 50 种结构单元。

1) 离子: Ca^{2+}、Na^+、Fe^{2+}、O^{2-};

2) 分子: SiO_2、Al_2O_3、TiO_2、P_2O_5、$CaO\cdot SiO_2$、$2CaO\cdot SiO_2$、$3CaO\cdot SiO_2$、$3CaO\cdot 2SiO_2$、$Na_2O\cdot SiO_2$、$Na_2O\cdot 2SiO_2$、$2FeO\cdot SiO_2$、$CaO\cdot Al_2O_3$、$3CaO\cdot Al_2O_3$、$12CaO\cdot 7Al_2O_3$、$CaO\cdot 2Al_2O_3$、$CaO\cdot 6Al_2O_3$、$Na_2O\cdot 6Al_2O_3$、$FeO\cdot Al_2O_3$、$3CaO\cdot 2TiO_2$、$CaO\cdot TiO_2$、$4CaO\cdot 3TiO_2$、$2FeO\cdot TiO_2$、$FeO\cdot TiO_2$、$FeO\cdot 2TiO_2$、$Na_2O\cdot TiO_2$、$2Na_2O\cdot TiO_2$、$2CaO\cdot P_2O_5$、$3CaO\cdot P_2O_5$、$4CaO\cdot P_2O_5$、$2Na_2O\cdot P_2O_5$、$3FeO\cdot P_2O_5$、$4FeO\cdot P_2O_5$、$Na_2O\cdot Al_2O_3\cdot 4SiO_2$、$Na_2O\cdot Al_2O_3\cdot 6SiO_2$、$2Na_2O\cdot CaO\cdot 3SiO_2$、$Na_2O\cdot CaO\cdot 5SiO_2$、$Na_2O\cdot 2CaO\cdot 3SiO_2$、$Na_2O\cdot 3CaO\cdot 6SiO_2$、$Al_2O_3\cdot TiO_2$、$CaO\cdot Al_2O_3\cdot 2SiO_2$、$2CaO\cdot Al_2O_3\cdot SiO_2$、$3Al_2O_3\cdot 2SiO_2$、$2CaO\cdot Na_2O\cdot 2SiO_2$、$CaO\cdot Na_2O\cdot SiO_2$、$CaO\cdot SiO_2\cdot TiO_2$、$CaO\cdot FeO\cdot SiO_2$。

假定 $\sum X$ 为 100 g 熔渣平衡时各结构单元总的摩尔数; x_i (1、2……49) 为反应平衡后某物质的摩尔数; m_i (i=1、2……7) 为反应前 CaO、SiO_2、FeO、Al_2O_3、Na_2O、TiO_2、P_2O_5 的总摩尔数; N_i (i=1、2……49) 为熔渣中各组元的作用浓度, 其中 $N_i=\dfrac{x_i}{\sum X}$。模型所涉及的化学反应方程式如下, 其中吉布斯自由能见文献 [14−15]。

$$(Ca^{2+}+O^{2-})+SiO_2=CaO\cdot SiO_2$$
$$\Delta G_1^\theta=-92\,528+2.512T \quad N_8=K_1N_1N_2 \tag{1}$$

$$2(Ca^{2+}+O^{2-})+SiO_2=2CaO\cdot SiO_2$$
$$\Delta G_2^\theta=-118\,905-11.304T \quad N_9=K_2N_1^2N_2 \tag{2}$$

$$3(Ca^{2+}+O^{2-})+SiO_2=3CaO\cdot SiO_2$$
$$\Delta G_3^\theta=-93\,366-23.03T \quad N_{10}=K_3N_1^3N_2 \tag{3}$$

$$3(Ca^{2+}+O^{2-})+2SiO_2=3CaO\cdot 2SiO_2$$
$$\Delta G_4^\theta=-236\,973+9.63T \quad N_{11}=K_4N_1^3N_2^2 \tag{4}$$

……

$$2(Ca^{2+}+O^{2-})+P_2O_5=2CaO\cdot P_2O_5$$
$$\Delta G_{23}^\theta=-484\,372-26.569T \quad N_{30}=K_{23}N_1^2N_7 \tag{5}$$

$$3(Ca^{2+}+O^{2-})+P_2O_5=3CaO\cdot P_2O_5$$
$$\Delta G_{24}^\theta=-694\,563.125+50T \quad N_{31}=K_{24}N_1^3N_7 \tag{6}$$

$$4(Ca^{2+}+O^{2-})+P_2O_5=4CaO\cdot P_2O_5$$
$$\Delta G_{25}^\theta=-729\,080.98+40.3T \quad N_{32}=K_{25}N_1^4N_7 \tag{7}$$

$$2(2Na^{+}+O^{2-})+P_2O_5=2Na_2O\cdot P_2O_5$$
$$\Delta G_{26}^\theta=-1\,080\,040+138.7T \quad N_{33}=K_{26}N_5^2N_7 \tag{8}$$

$$3(Fe^{2+}+O^{2-})+P_2O_5=3FeO\cdot P_2O_5$$
$$\Delta G_{27}^\theta=-430\,404+92.708T \quad N_{34}=K_{27}N_3^3N_7 \tag{9}$$

$$4(Fe^{2+}+O^{2-})+P_2O_5=4FeO\cdot P_2O_5$$
$$\Delta G_{28}^\theta=-381\,831.469+47.36T \quad N_{35}=K_{28}N_3^4N_7 \tag{10}$$

……

$$(Ca^{2+}+O^{2-})+SiO_2+TiO_2=CaO\cdot SiO_2\cdot TiO_2$$
$$\Delta G_{41}^\theta=27\,078.6-76.3T \quad N_{48}=K_{41}N_1N_2N_6 \tag{11}$$

$$(Ca^{2+}+O^{2-})+(Fe^{+}+O^{2-})+SiO_2=CaO\cdot FeO\cdot SiO_2$$
$$\Delta G_{42}^\theta=-72\,996.8-29.32T \quad N_{49}=K_{42}N_1N_3N_2 \tag{12}$$

根据质量守恒定律可得:

$$\sum_{i=1}^{49} N_i=1 \tag{13}$$

$$m_1=\sum X(N_1/2+N_8+2N_9+3N_{10}+3N_{11}+N_{15}+3N_{16}+12N_{17}+N_{18}+N_{19}+3N_{22}+N_{23}+4N_{24}+2N_{30}+3N_{31}+4N_{32}+N_{38}+N_{39}+2N_{40}+3N_{41}+N_{43}+2N_{44}+2N_{46}+N_{47}+N_{48}+N_{49}) \tag{14}$$

$$m_2=\sum X(N_2+N_8+N_9+N_{10}+2N_{11}+N_{12}+2N_{13}+N_{14}+4N_{36}+6N_{37}+3N_{38}+5N_{39}+3N_{40}+6N_{41}+2N_{43}+N_{44}+2N_{45}+2N_{46}+N_{47}+N_{48}+N_{49}) \tag{15}$$

$$m_3=\sum X(N_3/2+2N_{14}+N_{21}+2N_{25}+N_{26}+N_{27}+3N_{34}+4N_{35}+N_{49}) \tag{16}$$

$$m_4=\sum X(N_4+N_{15}+N_{16}+7N_{17}+2N_{18}+6N_{19}+6N_{20}+N_{21}+N_{36}+N_{37}+N_{42}+N_{43}+N_{44}+3N_{45}) \tag{17}$$

$$m_5=\sum X(N_5/3+N_{12}+N_{13}+N_{20}+N_{28}+2N_{29}+2N_{33}+N_{36}+N_{37}+2N_{38}+N_{39}+N_{40}+N_{42}) \tag{18}$$

$$m_6=\sum X(N_6+2N_{22}+N_{23}+3N_{24}+N_{25}+N_{26}+2N_{27}+N_{28}+N_{29}+N_{42}+N_{48}) \tag{19}$$

$$m_7=\sum X(N_7+N_{30}+N_{31}+N_{32}+N_{33}+N_{34}+N_{35}) \tag{20}$$

式 (1) ~ (20) 即为 $CaO\text{-}SiO_2\text{-}FeO\text{-}Al_2O_3\text{-}Na_2O\text{-}TiO_2\text{-}P_2O_5$ 渣系作用浓度计算模型。对以上计算模型采用 Matlab 软件求解高次非线性方程组,即可得出熔渣中各组元的作用浓度。

2 $CaO\text{-}SiO_2\text{-}FeO\text{-}Al_2O_3\text{-}Na_2O\text{-}TiO_2\text{-}P_2O_5$ 渣系的磷分配比预测模型

该渣系与铁水接触后,铁水中的 P 可能发生以下反应:

$$2[P]+5(Fe_tO)=(P_2O_5)+5t[Fe]$$
$$\Delta G_0^\theta=-122\,412+312.522T \quad J/mol$$
$$K_0=N_{P_2O_5}/N_{Fe_tO}^5a_P^2=\exp(-\Delta G_0^\theta/RT)$$
$$N_{P_2O_5}/a_P^2=K_0N_{Fe_tO}^5 \tag{21}$$

$$2[P]+5(Fe_tO)+2(Ca^{2+}+O^{2-})=(2CaO\cdot P_2O_5)+5t[Fe]$$
$$K_{023}=N_{2CaO\cdot P_2O_5}/N_{Fe_tO}^5a_P^2N_{CaO}^2$$
$$N_{2CaO\cdot P_2O_5}/a_P^2=K_{023}N_{Fe_tO}^5N_{CaO}^2 \tag{22}$$

$$2[P]+5(Fe_tO)+3(Ca^{2+}+O^{2-})=(3CaO\cdot P_2O_5)+5t[Fe]$$
$$K_{024}=N_{3CaO\cdot P_2O_5}/N_{Fe_tO}^5a_P^2N_{CaO}^3$$
$$N_{3CaO\cdot P_2O_5}/a_P^2=K_{024}N_{Fe_tO}^5N_{CaO}^3 \tag{23}$$

$$2[P]+5(Fe_tO)+4(Ca^{2+}+O^{2-})=(4CaO\cdot P_2O_5)+5t[Fe]$$
$$K_{025}=N_{4CaO\cdot P_2O_5}/N_{Fe_tO}^5a_P^2N_{CaO}^4$$
$$N_{4CaO\cdot P_2O_5}/a_P^2=K_{025}N_{Fe_tO}^5N_{CaO}^4 \tag{24}$$

$$2[P]+5(Fe_tO)+2(2Na^{+}+O^{2-})=(2Na_2O\cdot P_2O_5)+5t[Fe]$$
$$K_{026}=N_{2Na_2O\cdot P_2O_5}/N_{Fe_tO}^5a_P^2N_{Na_2O}^2$$
$$N_{2Na_2O\cdot P_2O_5}/a_P^2=K_{026}N_{Fe_tO}^5N_{Na_2O}^2 \tag{25}$$

$$2[P]+5(Fe_tO)+3(Fe^{2+}+O^{2-})=(3FeO\cdot P_2O_5)+5t[Fe]$$
$$K_{027}=N_{3FeO\cdot P_2O_5}/N_{Fe_tO}^5a_P^2N_{FeO}^3$$
$$N_{3FeO\cdot P_2O_5}/a_P^2=K_{027}N_{Fe_tO}^5N_{FeO}^3 \tag{26}$$

$$2[P]+5(Fe_tO)+4(Fe^{2+}+O^{2-})=(4FeO\cdot P_2O_5)+5t[Fe]$$
$$K_{028}=N_{4FeO\cdot P_2O_5}/N_{Fe_tO}^5a_P^2N_{FeO}^4$$
$$N_{4FeO\cdot P_2O_5}/a_P^2=K_{028}N_{Fe_tO}^5N_{FeO}^4 \tag{27}$$

将式 (21) ~ (27) 后边的表达式等号左、右合并相加,并同时乘以 $141.94\sum X$,合并同类项后得到式 (28)。Banya S[16] 认为 Fe_tO 与 FeO 之间热力学关系见式 (29),利用共存理论浓度模型,将得到 N_{FeO},代入式 (28) 中,则可得到磷分配比预测模型,如式 (30) 所示。

$$w_{(P_2O_5)}/w_{[P]}^2=141.94N_{Fe_tO}^5\sum XK_0f_P^2(1+K_{23}N_{CaO}^2+K_{24}N_{CaO}^3+K_{25}N_{CaO}^4+K_{26}N_{Na_2O}^2+K_{27}N_{FeO}^3+K_{28}N_{FeO}^4) \tag{28}$$

$$N_{Fe_tO}=N_{FeO}\cdot\exp(-1\,027/T+0.859) \tag{29}$$

$$L_P=w_{(P_2O_5)}/w_{[P]}^2=141.94[N_{FeO}\cdot\exp(-1\,027/T+0.859)]^5\sum XK_0f_P^2(1+K_{23}N_{CaO}^2+K_{24}N_{CaO}^3+K_{25}N_{CaO}^4+K_{26}N_{Na_2O}^2+K_{27}N_{FeO}^3+K_{28}N_{FeO}^4) \tag{30}$$

式中,K_{0i} 为上述各脱磷反应的平衡常数,K_{0i} 与 K_i 的关系为:$K_{0i}=K_0\cdot K_i$;L_P 为磷分配比;$w(P_2O_5)$ 为渣中 P_2O_5 的质量分数,%;$w[P]$ 为铁液中 P 的质量分数,%;N_{Fe_tO} 为炉渣氧化能力;a_P 为铁水中 P 的活度,f_P 为铁水中 P 的活度系数。f_P 可由式 (31) ~ (32) 计算得到,其中 e_i^j 为铁水中元素 j 对元素 i 的相互作用系数,在 1 873 K 条件下,铁液中主要组元 C、P、S、Si 对 P 的相互作用系数分别为 0.13、0.062、0.028、0.12[17]。

$$f_{i(1\,873\,K)}=\sum e_i^jw(j) \tag{31}$$

$$e_{i(T)}^j=\frac{1\,873}{T}e_i^j \tag{32}$$

3　分析与讨论

3.1　热力学模型的验证

为了验证模型的可靠性, 查阅相关文献[18−19], 对比模型计算的磷分配比$L_{P,cal}$和文献实测的磷分配比$L_{P,mea}$, 其结果如图 1 所示。由图 1 可知, 本模型计算的磷分配比与实测值总体上吻合度较好, 可以利用该模型预测渣铁间的磷分配比。

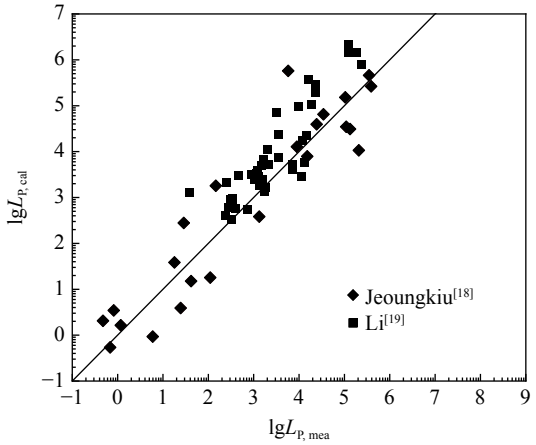

图 1　磷分配比计算值和实测值的比较

Fig. 1　Comparison between calculated and measured phosphorus distribution ratio

3.2　CaO、Na_2O 对渣系磷分配比的影响

铁水的常见成分为: w[C]≈4.5%, w[Si]≈0.2%, w[P]≈0.14%, w[S] ≈0.02%, 下文基于该铁水成分进行分析, 忽略其他微量元素。CaO 和 Na_2O 是脱磷渣中常见的固定剂, 其含量变化对 L_P 的影响如图 2、3 所示。由图 2、3 可知, 随着 w(CaO) 增加, 渣系 L_P 先增加后趋于平缓, 其中 30% 是较合适的 CaO 含量; 当渣中含有 30%CaO 时, 增加渣中 $w(Na_2O)$, 渣系 L_P 仍有较明显的增加趋势, 说明 Na_2O 比 CaO 具有更强的脱磷作用, 这与前人的研究结果一致[4−6]。Na_2O 和 CaO 均为碱性氧化物, 能够向熔渣提供自由氧离子 O^{2-}, 促进 P_2O_5 向更稳定的磷酸盐复杂化合物转变, 从而降低渣中自由态 P_2O_5 作用浓度, 且 Na_2O 比 CaO 碱性更强, 提供 O^{2-}能力更强, 因此更有利于脱磷。

3.3　FeO 对渣系磷分配比的影响

FeO 既可作为脱磷渣的氧化剂, 又可与 P_2O_5 结合生成 $3FeO·P_2O_5$、$4FeO·P_2O_5$。当温度为 1 300 ℃时, 随着渣中 w(FeO) 的增加, L_P 总体呈上升趋势, 如图 4 所示。这是因为渣中 w(FeO) 增加, 自由氧离子 O^{2-}浓度和氧活度系数升高, 渣系碱性和氧化能力增强, 促进了氧化脱磷反应的进行[20]。

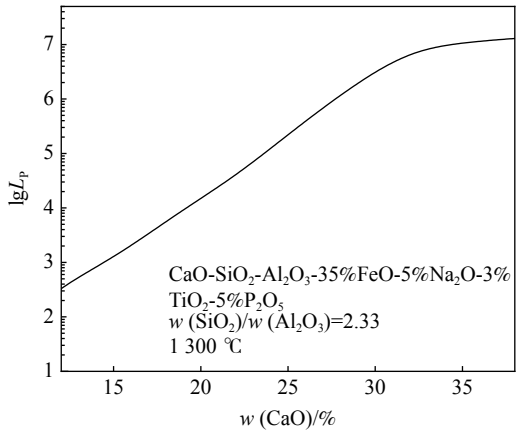

图 2　w(CaO) 对 L_P 的影响

Fig. 2　Effect of CaO content on L_P

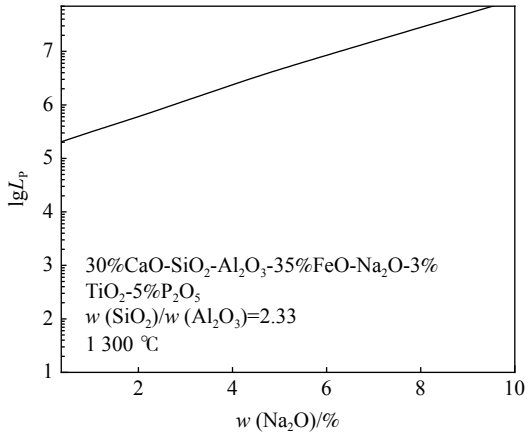

图 3　$w(Na_2O)$ 对 L_P 的影响

Fig. 3　Effect of Na_2O content on L_P

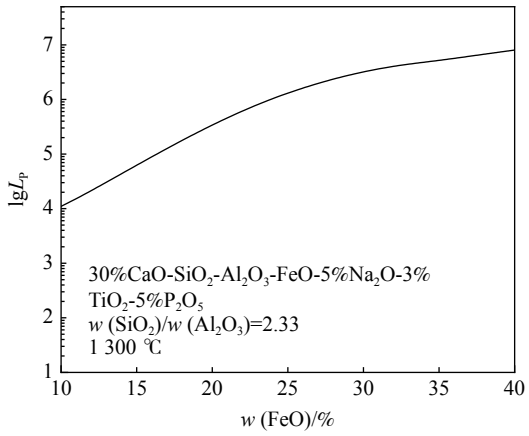

图 4　w(FeO) 对 L_P 的影响

Fig. 4　Effect of FeO content on L_P

3.4　Al_2O_3、SiO_2、TiO_2 对渣系磷分配比的影响

Al_2O_3、SiO_2 可以与碱性氧化物生成低熔点复

合化合物，如 $12CaO\cdot Al_2O_3$、$2CaO\cdot Al_2O_3\cdot SiO_2$ 等，改善脱磷的动力学条件，常作为脱磷渣中助熔剂。当温度为 1 300 ℃ 时，渣系 L_P 随 $w(Al_2O_3)$、$w(SiO_2)$ 增加整体呈降低趋势，如图 5、6 所示，且 SiO_2 比 Al_2O_3 对炉渣 L_P 的不利作用更明显。这是因为在碱性渣中，SiO_2 和 Al_2O_3 均呈酸性，可以与 CaO、Na_2O 结合，降低渣中的自由氧离子 O^{2-}，不利于脱磷反应的进行；同时由于 SiO_2 酸性强于 Al_2O_3，与 CaO、Na_2O 结合能力更强，所以 SiO_2 对 L_P 的不利作用更明显。此外，赤泥中少量存在的 TiO_2 也不利于铁水脱磷，如图 7 所示。因此，在保证渣系流动性的前提下，渣中 SiO_2，Al_2O_3，TiO_2 都应尽可能少，且 Al_2O_3 比 SiO_2 更适合作为助熔剂。

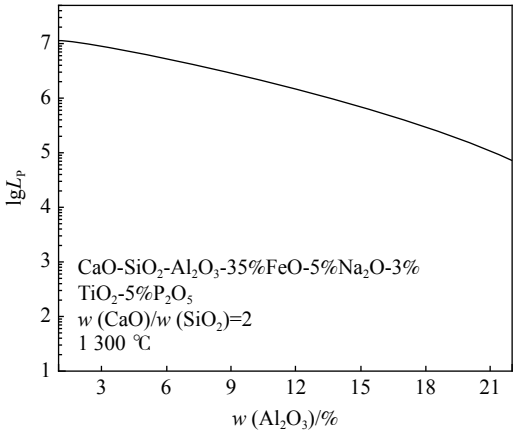

图 5　$w(Al_2O_3)$ 对 L_P 的影响

Fig. 5　Effect of Al_2O_3 content on L_P

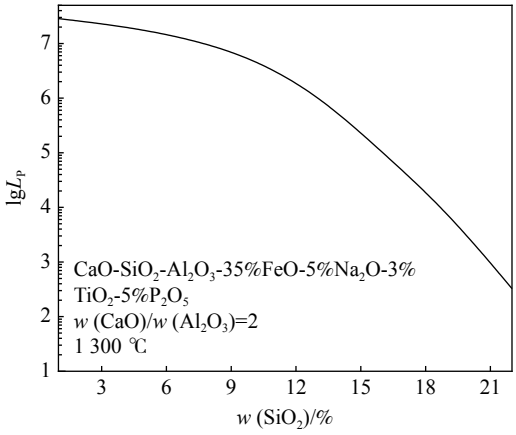

图 6　$w(SiO_2)$ 对 L_P 的影响

Fig. 6　Effect of SiO_2 content on L_P

3.5　碱性组元对磷分配比的贡献

目前通过试验测定可以得到炉渣总磷分配比，但其中的碱性组元对炉渣磷分配比的贡献度却无从得知。通过 IMCT-L_P 模型不仅可以定量预报成分变化对 L_P 的影响，还可以定量预报渣中各碱性组元对应的磷分配比 $L_{P,i}$，具体计算式见式 (33) ~ (35)，渣中碱性组元 (CaO、Na_2O、FeO) 和 P_2O_5 对 L_P 的贡献，如图 8 所示。由图 8 可知，CaO 和 Na_2O 对该渣系脱磷能力贡献最大，对渣系的脱磷能力起决定性作用。

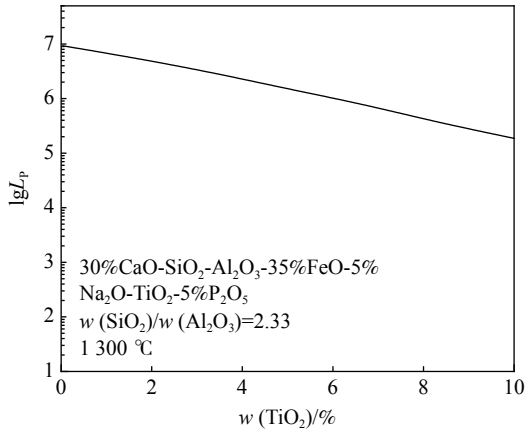

图 7　$w(TiO_2)$ 对 L_P 的影响

Fig. 7　Effect of TiO_2 content on L_P

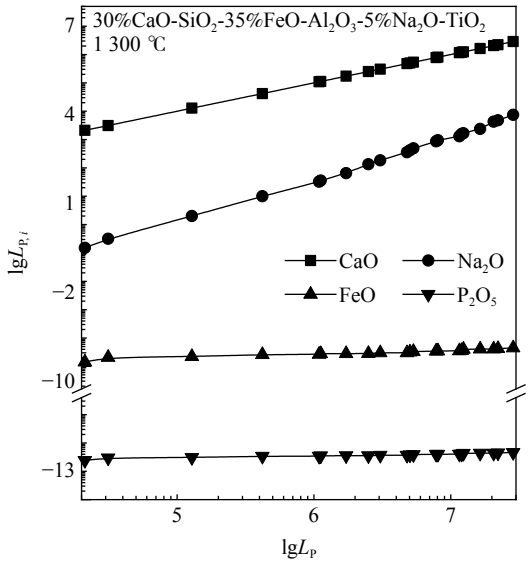

图 8　渣中碱性组元和 P_2O_5 对 L_P 的贡献

Fig. 8　Contributions of basic components and P_2O_5 in the slag to L_P

$$L_{P,CaO} = 141.94[N_{FeO}\cdot\exp(-1\,027/T+0.859)]^5 \sum XK_0f_P^2(K_{23}N_{CaO}^2+K_{24}N_{CaO}^3+K_{25}N_{CaO}^4) \quad (33)$$

$$L_{P,Na_2O} = 141.94[N_{FeO}\cdot\exp(-1\,027/T+0.859)]^5 \sum XK_0f_P^2K_{26}N_{Na_2O}^2 \quad (34)$$

$$L_{P,FeO} = 141.94[N_{FeO}\cdot\exp(-1\,027/T+0.859)]^5 \sum XK_0f_P^2(K_{27}N_{FeO}^3+K_{28}N_{FeO}^4) \quad (35)$$

4 结论

1) 基于共存理论模型, 得到 $CaO-SiO_2-FeO-Al_2O_3-Na_2O-TiO_2-P_2O_5$ 渣系与铁水间磷分配比的计算公式为:

$$L_P = w_{(P_2O_5)}/w_{[P]}^2 = 141.94[N_{FeO}\cdot\exp(-1\,027/T+0.859)]^5 \sum XK_0f_P^2(1+K_{23}N_{CaO}^2+K_{24}N_{CaO}^3+K_{25}N_{CaO}^4+K_{26}N_{Na_2O}^2+K_{27}N_{FeO}^3+K_{28}N_{FeO}^4)$$

模型计算结果与文献实测结果吻合度较高, 利用该模型可以优化相关脱磷渣系的成分, 为赤泥及其它类似冶金资源在脱磷过程中的应用提供重要的理论依据。

2) 随着 $w(CaO)$ 增加, 渣系 L_P 先增加后趋于平缓, 其中 30% 是较合适的 CaO 含量; 随着 $w(Na_2O)$ 增加, 渣系 L_P 逐渐增加, 且 Na_2O 比 CaO 具有更强的脱磷能力; 随着 $w(FeO)$ 含量的增加, 渣系 L_P 总体呈上升趋势; 随着 $w(Al_2O_3)$、$w(SiO_2)$ 和 $w(TiO_2)$ 的增加, 渣系 L_P 呈逐渐降低的变化趋势, 且 SiO_2 比 Al_2O_3 对 L_P 的不利影响更明显。

3) 该模型不仅可以定量预报组分变化对渣系 L_P 的影响, 还可以定量预报渣中碱性组元对渣系 L_P 的贡献, 具体计算公式如下:

$$L_{P,CaO} = 141.94[N_{FeO}\cdot\exp(-1\,027/T+0.859)]^5 \sum XK_0f_P^2(K_{23}N_{CaO}^2+K_{24}N_{CaO}^3+K_{25}N_{CaO}^4)$$

$$L_{P,Na_2O} = 141.94[N_{FeO}\cdot\exp(-1\,027/T+0.859)]^5 \sum XK_0f_P^2K_{26}N_{Na_2O}^2$$

$$L_{P,FeO} = 141.94[N_{FeO}\cdot\exp(-1\,027/T+0.859)]^5 \sum XK_0f_P^2(K_{27}N_{FeO}^3+K_{28}N_{FeO}^4)$$

由计算结果可知, CaO 和 Na_2O 对渣系 L_P 影响最大, 对渣系的脱磷能力起决定性作用。

致谢

本工作得到了国家重点研发计划 2017YFC0805100、国家自然科学基金 51874082 和国家自然科学基金辽宁联合基金 U1908224 的支持, 在此表示感谢。

参考文献

[1] Evans K. The history, challenges, and new developments in the management and use of bauxite residue[J]. Journal of Sustainable Metallurgy, 2016, 2(4): 316−331.

[2] Deshmukh M, Sarode D. High volume red mud composites for development of value added products in concrete industry[C]// International Conference on Communication & Signal Processing. 2017.

[3] Ekrem K. Utilization of red mud as a stabilization material for the preparation of clay liners[J]. Engineering Geology, 2006, 87(3−4): 220−229.

[4] Li G, Hamano T, Tsukihashi F. The effect of Na_2O and Al_2O_3 on dephosphorization of molten steel by high basicity MgO saturated $CaO-Fe_tO-SiO_2$ slag[J]. ISIJ International, 2005, 45(1): 12−18.

[5] Diao J. Effect of Al_2O_3 and Na_2O on dephosphorization of high phosphorus hot metal[J]. Journal of Iron and Steel Research, 2013, 25(2): 9−13.

[6] Kyoji K, Hikoya I. Effect of Na_2O on phosphorus distribution between liquid iron and CaO-based slags[J]. Transactions of the Iron & Steel Institute of Japan, 2006, 27(4): 263−269.

[7] Healy G W. A new look at phosphorus distribution[J]. Journal of the Iron and Steel Institute, 1970, 208: 664−668.

[8] Suito H, Inoue R, Takada M. Phosphorus distribution between liquid iron and MgO saturated slags of the system $CaO-MgO-Fe_tO-SiO_2$[J]. Tetsu to Hagane, 1981, 67(16): 2645−2654.

[9] Inoue R, Suito H. Phosphorus distribution between soda- and lime-based fluxes and carbon-saturated iron melts[J]. Transactions of the Iron & Steel Institute of Japan, 1985, 25(2): 118−126.

[10] Balajiva K, Vajragupta P. The effect of temperature on the phosphorus reaction in the basic steelmaking process[J]. Journal of the Iron and Steel Institute, 1947, 155(11): 563−567.

[11] Yang X M, Duan J P, Shi C B, *et al*. A thermodynamic model of phosphorus distribution ratio between $CaO-SiO_2-MgO-FeO-Fe_2O_3-MnO-Al_2O_3-P_2O_5$ slags and molten steel during a top-bottom combined blown converter steelmaking process based on the ion and molecule coexistence theory[J]. Metallurgical & Materials Transactions B, 2011, 42(4): 738−770.

[12] Li P C, Zhang J L. Retraction: a prediction model of phosphorus distribution between $CaO-SiO_2-MgO-FeO-Fe_2O_3-P_2O_5$ slags and liquid iron[J]. ISIJ International, 2014, 54(4): 756−765.

(下转第 178 页)