

试验研究

CaO-SiO₂-FeO_x及CaO-SiO₂-P₂O₅-FeO_x渣系热力学性质的研究

苏 畅,于景坤,吕宁宁

(东北大学 材料与冶金学院,辽宁 沈阳 110819)

摘 要:CaO-SiO₂-FeO_x三元渣系和CaO-SiO₂-P₂O₅-FeO_x四元渣系是转炉脱磷用渣的主要子渣系,研究这两种渣系的热力学性质可为脱磷渣的高效利用提供理论依据。利于相图软件FactSage分别绘制了这两种渣系的相图,并分析了温度和氧分压对体系相平衡关系和液相线的影响规律。分析结果表明:升高温度会使这两种渣系的液相区扩大,初晶相稳定区域显著减小;降低氧分压会导致尖晶石固溶体相的初晶区消失,磷石英(SiO₂)、伪硅灰石(CaSiO₃)、α'-Ca₂SiO₄固溶体相减小。

关键词:CaO-SiO₂-FeO_x渣系;CaO-SiO₂-P₂O₅-FeO_x渣系;热力学研究;温度;氧分压

中图分类号:TF704.4

文献标识码:A

文章编号:1004-4620(2012)05-0036-03

1 前 言

目前,钢铁企业普遍采用转炉脱磷工艺进行脱磷,所用脱磷渣的成分主要有CaO、FeO、SiO₂、P₂O₅、Al₂O₃、MnO和MgO等氧化物,其中CaO、FeO、SiO₂、P₂O₅在转炉渣中所占的比重达85%以上^[1-2]。因此,CaO-FeO-SiO₂三元渣系和CaO-SiO₂-P₂O₅-FeO_x四元渣系的相平衡关系和液相区变化对转炉渣的热力学性质影响较大,开展这两种渣系的热力学性质研究可为高效利用炉渣脱磷提供理论依据。然而前人的研究^[3-4]大多集中在对三元渣系热力学性质的研究,对四元及多元氧化物体系的研究较少,除一些常见渣系外,其他绝大多数四元渣系以及多元渣系的热力学性质尚未被研究过,其中鲜有CaO-SiO₂-P₂O₅-FeO_x四元渣系热力学性质方面的研究。

本研究利用热力学计算软件FactSage^[5]绘制了CaO-SiO₂-FeO_x三元渣系及CaO-SiO₂-P₂O₅-FeO_x四元渣系的相图,并分析了同温度和氧分压对这两种渣系相平衡关系和液相线的影响规律。

2 CaO-SiO₂-FeO_x渣系相图计算

氧分压和温度对CaO-SiO₂-FeO_x体系液相线的影响如图1所示。在氧分压(100 Pa)较高时,CaO-SiO₂-FeO_x体系在1 573 K下的相平衡关系比较复杂,有包括磷石英(SiO₂)、伪硅灰石(CaSiO₃)、硅钙石(Ca₃Si₂O₇)、Ca₂Fe₂O₅、固溶体相α'-Ca₂SiO₄和尖晶石相(Spinel)6个初晶区。其中,尖晶石固溶体相的稳定区域较大,其液相线上铁氧化物最低含量为26.8%,最高含量高达78%,伪硅灰石液相线上铁氧

化物含量最高处的CaO与SiO₂含量几乎相等,液相区呈狭长带状。当温度升高至1 673 K时,液相区迅速扩大,尖晶石相和伪硅灰石相的液相线受温度的影响较大,其稳定区随温度升高明显减小。当温度升高至1 773 K时,液相区迅速向高铁区和CaO-SiO₂边界扩展;伪硅灰石相、硅钙石相和Ca₂Fe₂O₅的初晶区消失,并伴有简单氧化物CaO的初晶区出现;尖晶石相的稳定区显著缩小,液相线上铁氧化物含量为88.5%~93%。

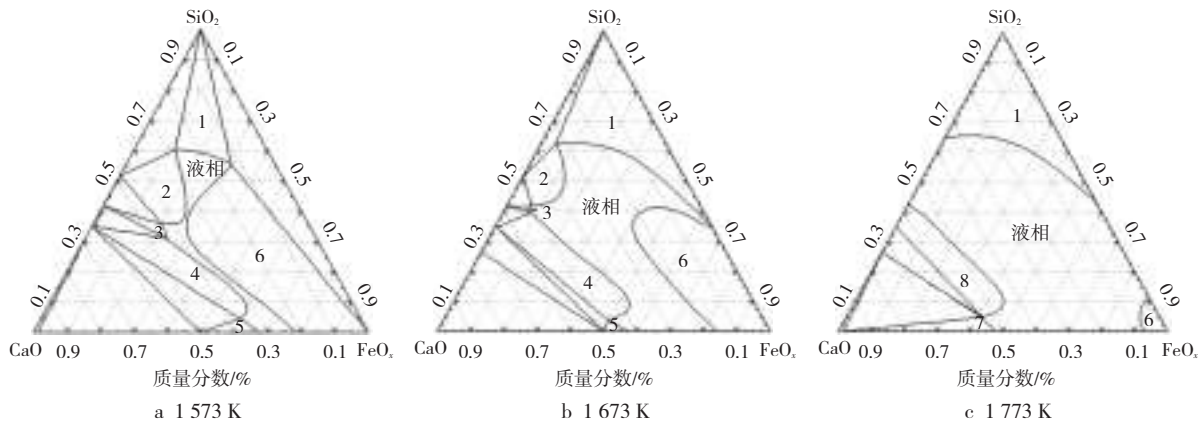
图2为温度对CaO-SiO₂-FeO_x系液相线的影响。随着温度的升高,CaO-SiO₂-FeO_x体系液相区逐渐扩大。图3为氧分压对CaO-SiO₂-FeO_x体系的相平衡关系和液相区的影响。随着氧分压由100 Pa降至1 Pa,CaO-SiO₂-FeO_x体系的液相区向高铁区扩展,尖晶石固溶体相的稳定区域明显减小。相平衡关系亦发生变化,Ca₂Fe₂O₅初晶区消失,同时出现了新相CaO的初晶区。当氧分压继续降低至0.001 Pa时,尖晶石固溶体相消失。

3 CaO-SiO₂-P₂O₅-FeO_x渣系相图计算

考虑到脱磷过程中少量的P₂O₅会进入炉渣中,本研究计算了CaO-SiO₂-P₂O₅-FeO_x渣系的相图。图4示出了氧分压为100 Pa,温度分别为1 573 K、1 673 K及1 773 K时CaO-SiO₂-P₂O₅(10%)-FeO_x渣系的等温截面图。由图4a可知,1 573 K时的相平衡关系较为复杂,有磷石英(SiO₂)、CaSiO₃、Ca₃Si₂O₇、α'-Ca₂SiO₄和Spinel 5个初晶区,铁尖晶石固溶体相稳定区域较大。当温度升至1 673 K时(图4b),CaO-SiO₂-P₂O₅(10%)-FeO_x体系的液相区域迅速向CaO-SiO₂边界扩展,Ca₃Si₂O₇和伪硅灰石相的初晶区缩小,并有新相Ca₂SiO₄相生成。当温度升至1 773 K时(图4c),液相区域继续扩大。

收稿日期:2012-09-19

作者简介:苏畅,女,1981年生,东北大学钢铁冶金专业在读博士研究生,研究方向为转炉炼钢新工艺。



1-液相+SiO₂; 2-液相+CaSiO₃; 3-液相+Ca₃Si₂O₇; 4-液相+α'-Ca₂SiO₄; 5-液相+Ca₂Fe₂O₅; 6-液相+尖晶石; 7-液相+CaO; 8-液相+Ca₂SiO₄。

图1 氧分压 100 Pa 下CaO-SiO₂-FeO_x系等温截面

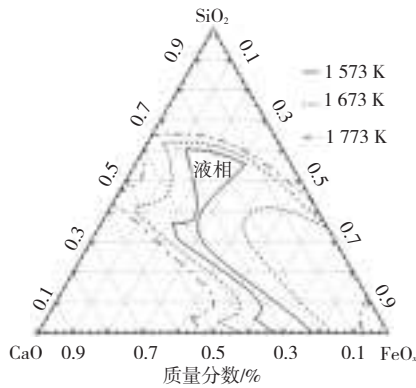


图2 温度对CaO-SiO₂-FeO_x系液相线的影响 (氧分压=100 Pa)

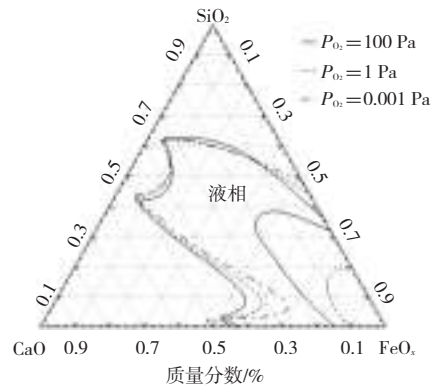
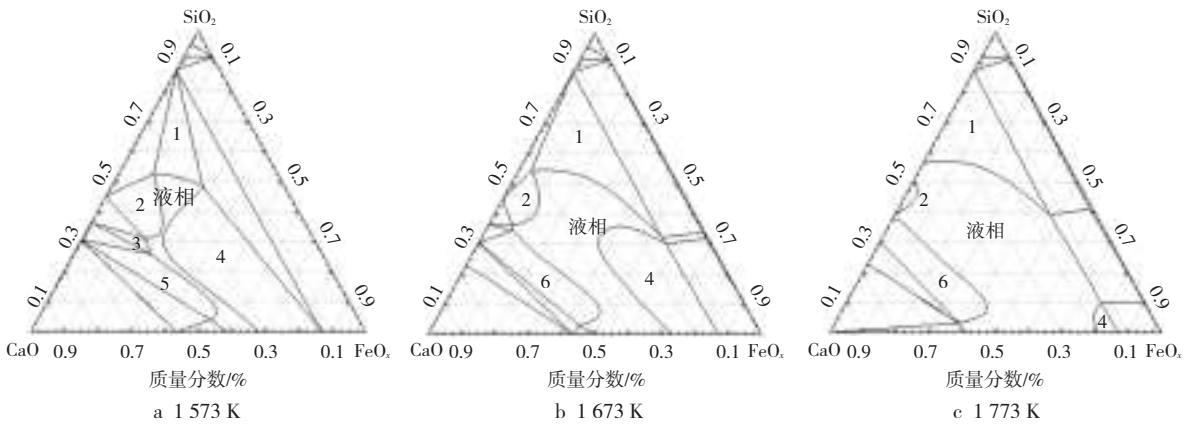


图3 氧分压对CaO-SiO₂-FeO_x系液相线的影响 (温度=1 673 K)



1-液相+SiO₂; 2-液相+CaSiO₃; 3-液相+Ca₃Si₂O₇; 4-液相+尖晶石; 5-液相+α'-Ca₂SiO₄; 6-液相+Ca₂SiO₄。

图4 氧分压 100 Pa 下CaO-SiO₂-P₂O₅(10%)-FeO_x系等温截面

图5为温度对CaO-SiO₂-P₂O₅(10%)-FeO_x系液相线的影响。随着温度的升高,CaO-SiO₂-P₂O₅(10%)-FeO_x体系液相区逐渐扩大。

图6为氧分压对CaO-SiO₂-P₂O₅(10%)-FeO_x体系的液相线和相平衡关系的影响。氧分压由100 Pa降低至1 Pa时,CaO-SiO₂-P₂O₅(10%)-FeO_x体系的液相区域迅速向FeO_x含量高的方向扩展;当氧分压降至0.001 Pa时,尖晶石固溶体相初晶区消失。

图7示出了1 673 K条件下,氧分压分别为100 Pa、1 Pa和0.001 Pa时,P₂O₅含量对CaO-SiO₂-FeO_x体系相平衡关系及液相线位置的影响。氧分压分别

为100 Pa和1 Pa时,随着P₂O₅含量的提高,液相区向CaO-FeO_x边界方向偏移,SiO₂和CaSiO₃的稳定区域扩大。当氧分压降低为0.001 Pa时,随着P₂O₅含量的提高,尖晶石固溶体相的初晶区消失,磷石英(SiO₂)、伪硅灰石(CaSiO₃)、Ca₃Si₂O₇、α'-Ca₂SiO₄固溶体相和CaO的稳定区域都有所减小。

4 结论

4.1 随着温度的升高,CaO-SiO₂-FeO_x三元渣系和CaO-SiO₂-P₂O₅(10%)-FeO_x四元渣系的液相区逐渐扩大。

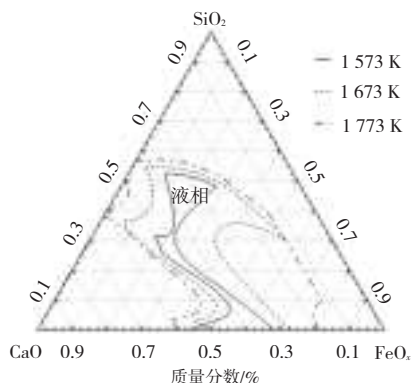


图5 温度对CaO-SiO₂-P₂O₅(10%)-FeO_x系液相线的影响(氧分压=100 Pa)

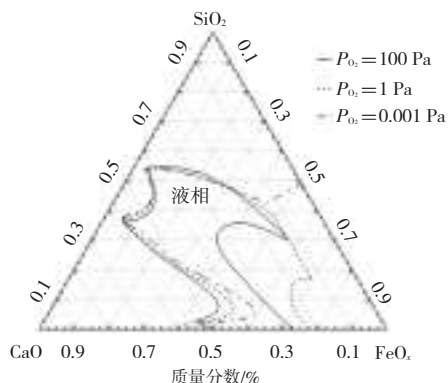
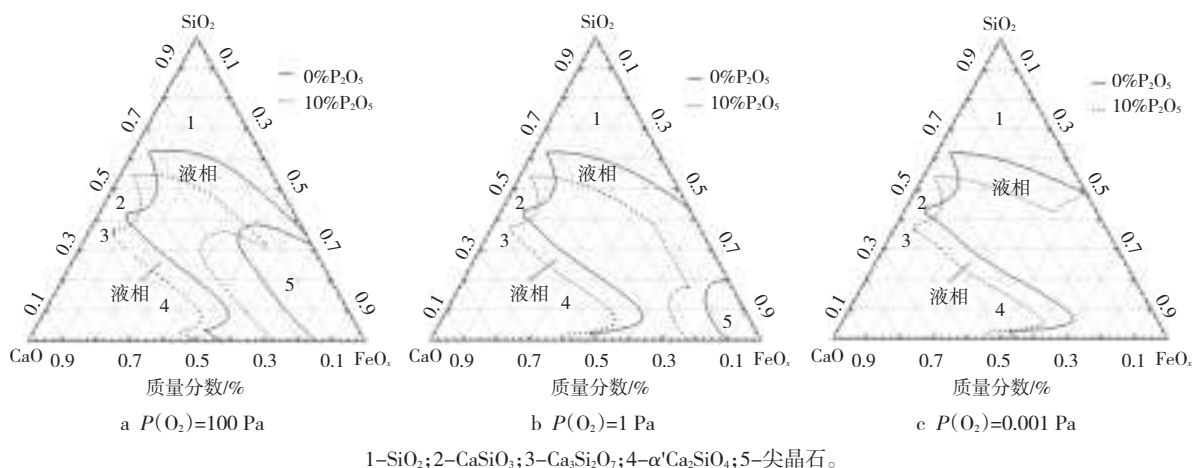


图6 氧分压对CaO-SiO₂-P₂O₅(10%)-FeO_x系液相线的影响(温度=1673 K)



1-SiO₂; 2-CaSiO₃; 3-Ca₃SiO₇; 4-α'-Ca₂SiO₄; 5-尖晶石。

图7 1673 K下P₂O₅加入对CaO-SiO₂-FeO_x系液相线位置及相平衡关系的影响

4.2 在CaO-SiO₂-FeO_x体系中,当氧分压由100 Pa降至1 Pa时,液相区迅速向FeO_x含量高的方向扩展;当氧分压继续降低至0.001 Pa时,尖晶石固溶体相消失。

4.3 在CaO-SiO₂-P₂O₅(10%)-FeO_x四元渣系中,当氧分压分别为100 Pa和1 Pa时,随着P₂O₅含量的提高,液相区向CaO-FeO_x边界方向偏移,SiO₂和CaSiO₃的稳定区域扩大;当氧分压降低为0.001 Pa时,尖晶石固溶体相的初晶区消失,磷石英(SiO₂)、伪硅灰石(CaSiO₃)、α'-Ca₂SiO₄固溶体相和CaO的稳定区域都有所减小。

参考文献:

- [1] 田彦文, 翟秀静, 刘奎仁. 冶金物理化学简明教程[M]. 北京: 化学工业出版社, 2007.
- [2] 赵沛. 合金钢冶炼[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1992.
- [3] Pelton A D. Thermodynamic Database Development Modeling and Phase Diagram Calculations in Oxide Systems[J]. Rare Metals, 2006, 25(5): 473-480.
- [4] Xu Gao, Hiroyuki Matsuura, et al. Phase Relationship of CaO-SiO₂-FeO-5 mass pct P₂O₅ System with Low Oxygen Partial Pressure at 1673 K (1400 °C) [J]. Metallurgical and Materials Transactions, 2012, 43(4): 694-702.
- [5] Bale C W, Chartrand P, Decterow S A, et al. FactSage thermochemical software and databases. Calphad[J]. 2002, 26(2): 189.

Research on the Thermodynamic Properties of CaO-SiO₂-FeO_x and CaO-SiO₂-P₂O₅-FeO_x Slag

SU Chang, YU Jingkun, LÜ Ningning

(School of Materials and Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110819, China)

Abstract: CaO-SiO₂-FeO_x and CaO-SiO₂-P₂O₅-FeO_x slag systems are the primary oxide sub-systems of slag system during the converter dephosphorization process and the analysis of thermodynamic properties of this two slag systems will provide the essential theoretical foundation for the efficient utilization of the dephosphorization slag. Based on the thermodynamic software package FactSage, both CaO-SiO₂-FeO_x and CaO-SiO₂-P₂O₅-FeO_x slag systems phase diagram were drawn, and the effect of temperature and oxygen partial pressure on the equilibrium phase relations and liquidus was analyzed. The results showed that the liquid regions in two slag systems enlarged with the increase of temperature, the primary phase fields reduced distinctly; the primary phase fields of spinel solid solution phase disappeared with the reduce the oxygen partial pressure, while SiO₂, CaSiO₃ and α'-Ca₂SiO₄ solid solution phase reduced.

Key words: CaO-SiO₂-FeO_x slag; CaO-SiO₂-P₂O₅-FeO_x slag; thermodynamic analysis; temperature; oxygen partial pressure