

稀土尾矿对CaO-SiO₂-Fe₂O₃-稀土尾矿渣系脱磷行为的影响

吕长季, 王祚涛, 汪雪峰, 李杰, 薛海蒙, 夏云进

安徽工业大学冶金工程学院, 安徽 马鞍山

收稿日期: 2023年4月10日; 录用日期: 2023年6月18日; 发布日期: 2023年6月25日

摘要

基于稀土尾矿可以作为炼钢氧化脱磷助熔剂的作用, 论文借助于Factsage软件计算了稀土尾矿对CaO-SiO₂-Fe₂O₃-稀土尾矿渣系熔化温度和粘度的影响; 通过实验研究了1390℃时, CaO-SiO₂-Fe₂O₃-稀土尾矿渣系对普通铁水氧化脱磷的影响。结果表明: 随着 $w(\text{稀土尾矿})$ 的逐渐增大, CaO-SiO₂-Fe₂O₃-稀土尾矿渣系的熔化温度先逐渐降低后略有升高, 当 $w(\text{稀土尾矿}) = 15.5\% \sim 23\%$ 时, CaO-SiO₂-Fe₂O₃-稀土尾矿渣系熔化温度可以控制在1350℃以下; $w(\text{稀土尾矿})$ 对CaO-SiO₂-Fe₂O₃-稀土尾矿渣系的粘度影响不大。随着 $w(\text{稀土尾矿})$ 的逐渐增大, CaO-SiO₂-Fe₂O₃-稀土尾矿渣系的脱磷率先增大后减小, 当 $w(\text{稀土尾矿})$ 控制在15.5%~21.5%时, CaO-SiO₂-Fe₂O₃-稀土尾矿渣系的脱磷率达到90%以上。

关键词

CaO-SiO₂-Fe₂O₃-稀土尾矿渣系, 氧化脱磷, 熔化温度, 粘度

Effect of Rare Earth Tailings on Dephosphorization Behavior in CaO-SiO₂-Fe₂O₃-Rare Earth Tailings Slag System

Changji Lv, Zuotao Wang, Xuefeng Wang, Jie Li, Haimeng Xue, Yunjin Xia

School of Metallurgical Engineering, Anhui University of Technology, Ma'anshan Anhui

Received: Apr. 10th, 2023; accepted: Jun. 18th, 2023; published: Jun. 25th, 2023

Abstract

Based on the role of rare earth tailings as flux for oxidation dephosphorization in steelmaking

文章引用: 吕长季, 王祚涛, 汪雪峰, 李杰, 薛海蒙, 夏云进. 稀土尾矿对 CaO-SiO₂-Fe₂O₃-稀土尾矿渣系脱磷行为的影响[J]. 冶金工程, 2023, 10(2): 46-55. DOI: 10.12677/meng.2023.102006

process, this paper calculates the effects of rare earth tailings on the melting point and viscosity of CaO-SiO₂-Fe₂O₃-rare earth tailings slag system with the help of Factsage software. The effect of CaO-SiO₂-Fe₂O₃-rare earth tailings slag system on oxidation and dephosphorization of ordinary hot metal at 1390°C was studied experimentally. The results show that with the gradual increase of $w(\text{rare earth tailings})$, the melting temperature of CaO-SiO₂-Fe₂O₃-rare earth tailings slag system firstly decreases gradually and then increases slightly. When $w(\text{rare earth tailings}) = 15.5\sim 23\%$, the melting temperature of CaO-SiO₂-Fe₂O₃-rare earth tailings slag system can be controlled below 1350°C. But $w(\text{rare earth tailings})$ has little effect on the viscosity of CaO-SiO₂-Fe₂O₃-rare earth tailings slag system. As $w(\text{rare earth tailings})$ gradually increases, the dephosphorization rate of CaO-SiO₂-Fe₂O₃-rare earth tailings slag system first increases and then decreases. When $w(\text{rare earth tailings})$ is controlled between 15.5% and 21.5%, the dephosphorization rate of CaO-SiO₂-Fe₂O₃-rare earth tailings slag system reaches over 90%.

Keywords

CaO-SiO₂-Fe₂O₃-Rare Earth Tailings Slag System, Oxidative Dephosphorization, Melting Temperature, Viscosity

Copyright © 2023 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

稀土尾矿是白云鄂博矿经选别后产生的固体废弃物，其中含有的赤铁矿、萤石、氟碳铈矿、独居石等矿物都是可以二次利用的对象[1]。稀土尾矿的综合利用主要体现在对其进行减量化、资源化的处理[2]。减量化处理主要是对稀土尾矿中的有用成分进行再回收，王维维等通过磨矿 - 两段弱磁选 - 再磨 - 弱磁选的方法回收其中的铁元素[3]，Yang 等采用煤基直接还原 - 弱磁选工艺回收稀土尾矿中的金属铁[4]，贺宇龙等采取梯度磁选法回收稀土[5]。稀土尾矿的资源化处理主要体现在将稀土尾矿作为原材料制备各种有用材料，如 Li 等采用熔融法制备了以白云鄂博稀土尾矿为主要原料的稀土尾矿微晶玻璃[6] [7]，李梅等采用熔盐和碱混合焙烧与盐酸酸化相结合的方法制备了无定型态的水合二氧化硅白炭黑[8]，张丽清等采用稀硫酸溶解稀土尾矿结合乙醇重结晶的方法制备了硫酸钙晶须[9]；侯丽敏等利用硫酸预处理白云鄂博稀土尾矿，采用浸渍法使其负载 5% 乙酸锰，经微波焙烧制成了脱硝催化剂[10]。

上述对稀土尾矿减量化处理主要是针对其中铁、稀土等单一有用成分的回收或者是几个有用成分的综合回收，对稀土尾矿资源化处理也只是部分地利用了稀土尾矿中的某些成分制备各种新材料。如何加大稀土尾矿的利用量并将稀土尾矿中尽量多的有用成分加以综合利用成为提高稀土尾矿综合利用率的一个重要研究方向。本文将稀土尾矿作为炼钢脱磷的造渣材料，以 CaO-SiO₂-Fe₂O₃ 渣系为基础渣系，研究添加稀土尾矿对 CaO-SiO₂-Fe₂O₃ 基脱磷渣系物理性质及其脱磷效果的影响，以为稀土尾矿在炼钢过程中造渣脱磷提供理论依据和数据参考。

2. 稀土尾矿作为炼钢脱磷造渣材料的分析

磷对于绝大多数钢种来说是一种有害元素，脱磷是转炉炼钢过程重要任务之一，炼钢过程中最主要的脱磷方法是氧化性脱磷，CaO-SiO₂-Fe₂O₃ 基渣系是炼钢过程造渣氧化脱磷的基础渣系。CaO-SiO₂-Fe₂O₃ 基氧化脱磷渣系主要由氧化剂、造渣剂和助熔剂组成，氧化剂的主要作用是提供氧源，通过氧化反应将

铁水中的磷氧化为 P_2O_5 ；造渣剂主要是通过渣化反应将 P_2O_5 转变为磷酸钙稳定进入熔渣中；而助熔剂主要是调整脱磷渣系的熔点和粘度，以获得流动性良好的脱磷熔渣。

典型稀土尾矿的主要成分[9] [11]-[19]为： $w(\text{CaO}) = 16.10\% \sim 30.34\%$ ， $w(\text{TFe}) = 13.06\% \sim 18.20\%$ （以 Fe_2O_3 形式存在为主）， $w(\text{SiO}_2) = 11.71\% \sim 18.30\%$ ， $w(\text{CaF}_2) = 5.90\% \sim 12.94\%$ ， $w(\text{REO}) = 3.77\% \sim 7.43\%$ ， $w(\text{MgO}) = 1.80\% \sim 5.10\%$ ，还有少量的 K_2O 、 Na_2O 、 BaO 、 MnO 、 Al_2O_3 等。

稀土尾矿中含有的 CaO 是炼钢脱磷过程所需要的造渣剂，主要是调整脱磷渣系的碱度，起到脱磷固磷的作用； Fe_2O_3 是炼钢脱磷过程所需要的氧化剂，可以调整脱磷渣系氧化性的强弱； SiO_2 可以调整脱磷渣系的碱度和粘度； CaF_2 可以作为炼钢助熔剂，调整脱磷渣系的粘度，改善渣系的流动性[20]； MgO 可以调整脱磷渣系的粘度，保护镁质炼钢炉衬[21]； Al_2O_3 可以与脱磷渣系中的 CaO 形成低熔点复合化合物，降低脱磷渣系的熔点[22] [23]； REO 可以降低脱磷渣系的粘度，改善渣系的流动性[24]； K_2O 、 Na_2O 、 BaO 等属于强碱性氧化物，可以调整渣系的碱度，起到强化脱磷的作用。因此，将稀土尾矿作为炼钢脱磷过程的造渣材料，可以起到脱磷助熔剂、氧化剂、造渣剂的作用，充分将稀土尾矿中尽量多的成分得以综合利用。

3. 稀土尾矿对 $\text{CaO-SiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 基渣系熔化温度和粘度的影响

借助于 Factsage 7.2 热力学软件，计算 $\text{CaO-SiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -稀土尾矿渣系的熔化温度和粘度。选择 Factsage 热力学计算软件中的 Equilib 模块(选择 FToxid 和 FcatPS 数据库)和 Viscosity 模块，输入熔渣成分，即可分别计算得到 $\text{CaO-SiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -稀土尾矿渣系的熔化温度和粘度。计算时整个渣系的总质量为 100 g， $w(\text{CaO})/w(\text{SiO}_2) = 5.0$ 、 $w(\text{Fe}_2\text{O}_3) = 45\%$ ，改变 $w(\text{稀土尾矿})$ ，平衡压力为 $1 \times 10^5 \text{ Pa}$ 。

计算 $\text{CaO-SiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -稀土尾矿渣系的粘度时，如果渣系液相线温度低于设定温度，使用 Viscosity 模块直接进行计算；如果渣系液相线温度高于设定温度，先用 Equilib 模块计算出此温度下含有的固相和液相成分及含量，再将使用 Equilib 模块计算得到的液相成分输入到 Viscosity 模块下计算渣系的粘度，再通过修正后的 Einstein-Roscoe 公式进行粘度的估算校正。修正后的 Einstein-Roscoe 公式为：

$$\eta = \eta_0 (1 - \omega)^{-n} \quad (1)$$

式中， η 为包含固相颗粒的液态渣粘度， η_0 为不包含固相颗粒的液态渣粘度， ω 为固相质量分数， n 为与颗粒形状及可变形性有关的常数，Einstein 模型中颗粒为硬球形， $n = 2.5$ 。

3.1. 对渣系熔化温度的影响

稀土尾矿添加量的变化对 $\text{CaO-SiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -稀土尾矿渣系熔化温度的影响如图 1 所示。可以看出，随着 $w(\text{稀土尾矿})$ 的逐渐增大， $\text{CaO-SiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -稀土尾矿渣系的熔化温度先逐渐降低后略有升高。 $w(\text{稀土尾矿})$ 添加量由 10% 增大到 18.87% 时， $\text{CaO-SiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -稀土尾矿渣系的熔化温度由 1456.95°C 降低到 1334.29°C ；再进一步增大 $w(\text{稀土尾矿})$ 至 30% 时， $\text{CaO-SiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -稀土尾矿渣系的熔化温度为 1392.62°C ，与 $w(\text{稀土尾矿}) = 18.87\%$ 时相比较， $\text{CaO-SiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -稀土尾矿渣系的熔化温度升高了 58.33°C 。当 $w(\text{稀土尾矿}) = 15.5\% \sim 23\%$ 时， $\text{CaO-SiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -稀土尾矿渣系的熔化温度可以控制在 1350°C 以下。

$\text{CaO-SiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -稀土尾矿渣系的熔化温度主要受到渣系中高熔点组元的影响，此渣系中的高熔点物相主要是硅酸二钙(Ca_2SiO_4 ，熔点 2130°C)和尖晶石相；而低熔点物相主要是铁酸一钙(CaFe_2O_4 ，熔点 1220°C)、铁酸二钙($\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ ，熔点 1420°C)、枪晶石($\text{Ca}_4\text{Si}_2\text{F}_2\text{O}_7$ ，熔点 1362°C)、白硅钙石($\text{Ca}_7\text{Mg}(\text{SiO}_4)_4$ ，熔点 1200°C)和三氧化二铁(Fe_2O_3 ，熔点 1457°C)，还有少量的高铁酸钙(CaFe_4O_7 ，熔点 1240°C)。图 2 是稀土尾矿含量对 $\text{CaO-SiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -稀土尾矿渣系结晶过程中产生高熔点物相的影响，可以看出，随着渣系

中稀土尾矿添加量的逐渐增加, 硅酸二钙的开始析出温度逐渐降低, 硅酸二钙的析出量也逐渐减少; 而尖晶石的开始析出温度逐渐升高, 尖晶石的析出量在逐渐增大, 但其析出总量相对较少。这些高熔点物相的产生, 使得 $\text{CaO-SiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -稀土尾矿渣系的熔点升高。

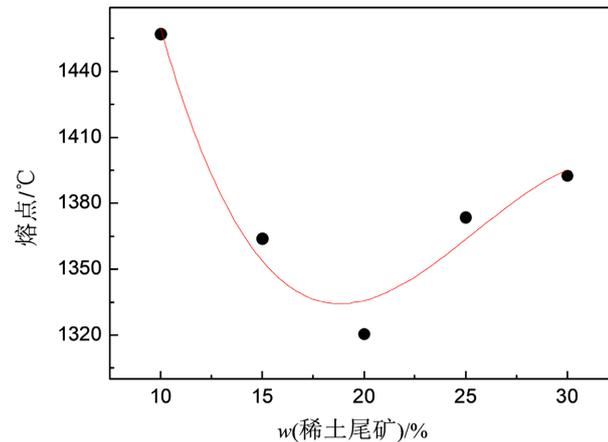
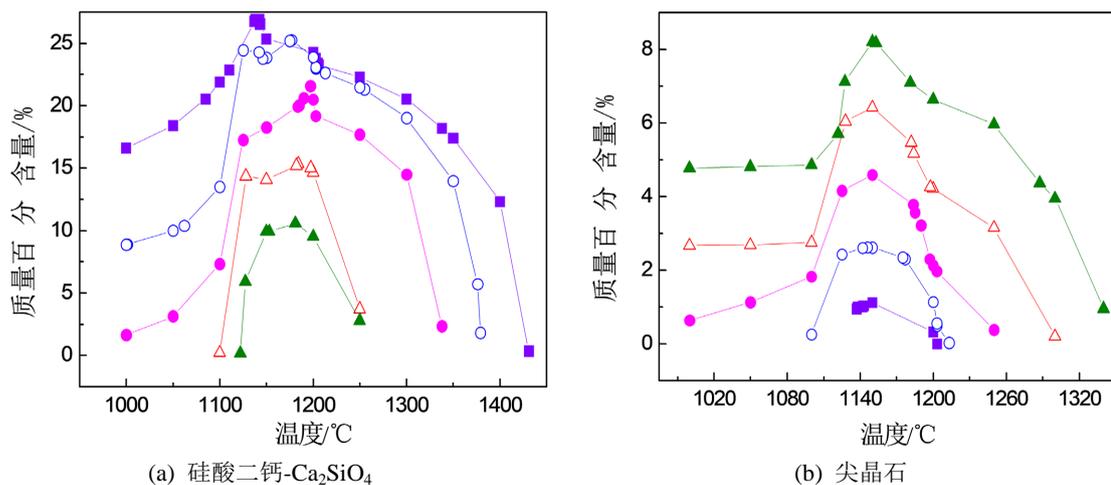


Figure 1. Effect of $w(\text{rare earth tailings})$ on melting point of $\text{CaO-SiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -rare earth tailings slag system

图 1. $w(\text{稀土尾矿})$ 对 $\text{CaO-SiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -稀土尾矿渣系熔点的影响



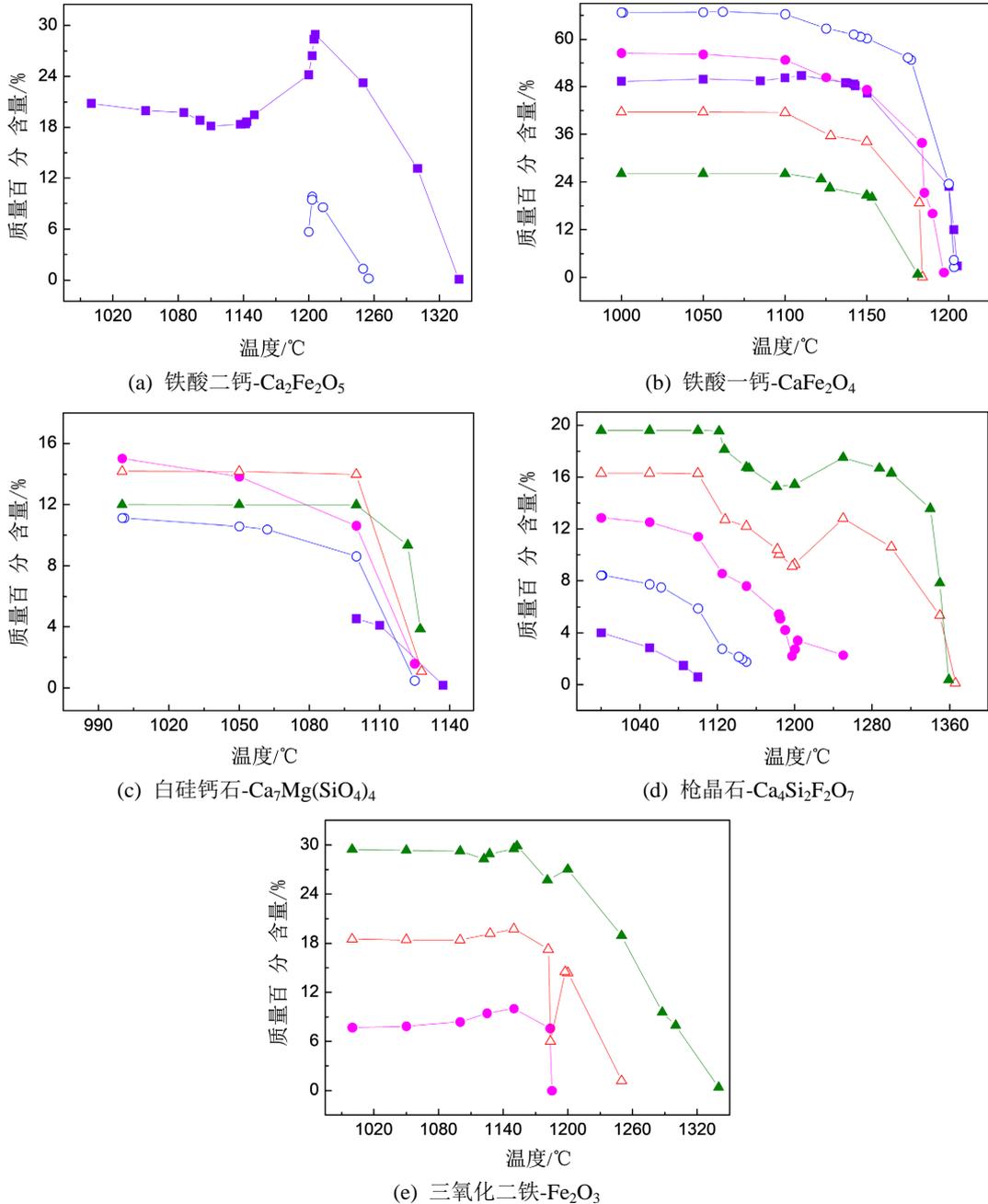
-■- $w(\text{稀土尾矿}) = 10\%$, -○- $w(\text{稀土尾矿}) = 15\%$, -●- $w(\text{稀土尾矿}) = 20\%$, -△- $w(\text{稀土尾矿}) = 25\%$, -▲- $w(\text{稀土尾矿}) = 30\%$ 。

Figure 2. Effect of rare earth tailings on the high melting point phase during the crystallization process of $\text{CaO-SiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -rare earth tailings slag system

图 2. 稀土尾矿对 $\text{CaO-SiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -稀土尾矿渣系结晶过程高熔点物相的影响

图 3 是稀土尾矿含量对 $\text{CaO-SiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -稀土尾矿渣系结晶过程中产生低熔点物相的影响, 可以看出, 稀土尾矿添加量相对较低时, 渣系中有铁酸二钙析出, 随着稀土尾矿添加量的逐渐增大, 渣系中析出的铁酸二钙逐渐减少并转变为铁酸一钙。当 $w(\text{稀土尾矿}) = 15\sim 20\%$ 时, 渣系中析出的铁酸一钙量相对较多; 进一步增加稀土尾矿的添加量时, 由于稀土尾矿带入的 Fe_2O_3 量的增加, 使得铁酸一钙进一步转变为熔点相对更低的高铁酸钙(CaFe_4O_7 , 熔点 1240°C)。在 $\text{CaO-SiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -稀土尾矿渣系中, 由于稀土尾矿带入了大量的 CaF_2 , 使得渣系中出现了低熔点枪晶石物相, 且随着 $w(\text{稀土尾矿})$ 的逐渐增大, 枪晶石析出量也呈现逐渐增大的趋势; 稀土尾矿带入的 MgO 使得 $\text{CaO-SiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -稀土尾矿渣系中还出现了低熔点白硅钙石物相, 且随着 $w(\text{稀土尾矿})$ 的逐渐增大, 白硅钙石析出量逐渐增大。这些低熔点

物相的析出使得 CaO-SiO₂-Fe₂O₃-稀土尾矿渣系的熔点逐渐降低。由于 w(稀土尾矿)相对较低时, 高熔点硅酸二钙和尖晶石的析出量相对较大, 且其熔点也相对更高, 使得 CaO-SiO₂-Fe₂O₃-稀土尾矿渣系的熔点保持在较高的水平; 但是随着 w(稀土尾矿)的逐渐增大, 低熔点的铁酸二钙、铁酸一钙、白硅钙石、枪晶石及三氧化二铁的析出量逐渐增大, 使得 CaO-SiO₂-Fe₂O₃-稀土尾矿渣系的熔点又呈现逐渐降低的变化趋势。



-■-w(稀土尾矿)=10%, -○-w(稀土尾矿)=15%, -●-w(稀土尾矿)=20%, -△-w(稀土尾矿)=25%, -▲-w(稀土尾矿)=30%。

Figure 3. Effect of rare earth tailings on the low melting point phase during the crystallization process of CaO-SiO₂-Fe₂O₃-rare earth tailings slag system

图 3. 稀土尾矿对 CaO-SiO₂-Fe₂O₃-稀土尾矿渣系结晶过程低熔点物相的影响

3.2. 对渣系粘度的影响

CaO-SiO₂-Fe₂O₃-稀土尾矿渣系粘度的变化如图 4 所示。可以看出,随着 $w(\text{稀土尾矿})$ 的逐渐增大, CaO-SiO₂-Fe₂O₃-稀土尾矿渣系的粘度先逐渐降低后略有升高;随着温度的逐渐升高,该渣系的粘度逐渐降低。当 $w(\text{稀土尾矿}) = 10\%$ 时, CaO-SiO₂-Fe₂O₃-稀土尾矿渣系在 1350℃、1400℃ 和 1450℃ 时的粘度分别为 0.072 poise、0.059 poise 和 0.038 poise; 当 $w(\text{稀土尾矿}) = 25\%$ 时, CaO-SiO₂-Fe₂O₃-稀土尾矿渣系在 1350℃、1400℃ 和 1450℃ 时的粘度分别为 0.057 poise、0.044 poise 和 0.035 poise, 再进一步增大 $w(\text{稀土尾矿})$ 时, CaO-SiO₂-Fe₂O₃-稀土尾矿渣系的粘度略有增大; 总体来看, $w(\text{稀土尾矿})$ 对 CaO-SiO₂-Fe₂O₃-稀土尾矿渣系的粘度影响不大。

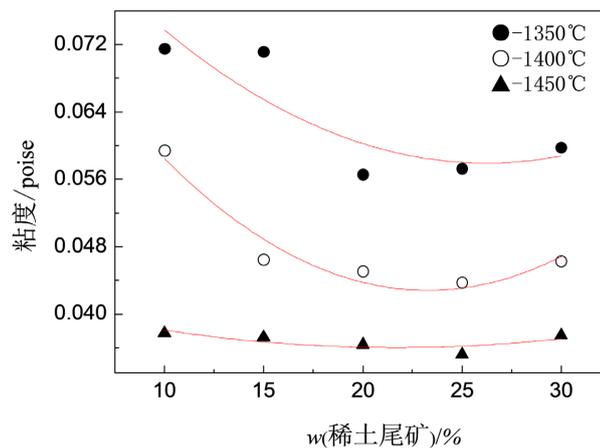


Figure 4. Effect of $w(\text{rare earth tailings})$ on the viscosity of CaO-SiO₂-Fe₂O₃-rare earth tailings slag system
图 4. $w(\text{稀土尾矿})$ 对 CaO-SiO₂-Fe₂O₃-稀土尾矿渣系粘度的影响

CaO-SiO₂-Fe₂O₃-稀土尾矿渣系粘度的变化主要受到渣系中粘滞流动单元 - 复合阴离子的影响。随着 $w(\text{稀土尾矿})$ 的逐渐增大, CaO-SiO₂-Fe₂O₃-稀土尾矿渣系中 Fe₂O₃ 及 $\sum\text{SiO}_2$ (把渣系中的 P₂O₅、Al₂O₃ 折算成等摩尔数的 SiO₂) 的数量变化如图 5 所示。由图 5 可以看出,随着 $w(\text{稀土尾矿})$ 的逐渐增大, CaO-SiO₂-Fe₂O₃-稀土尾矿渣系中 Fe₂O₃ 的总量也逐渐增大, Fe₂O₃ 在高温下分解产生 FeO, 而此时渣系的碱度也处在相对较高的水平, 熔渣中有近似铁酸钙组成的离子团出现(如(2)式、(3)式), 熔渣中铁酸钙复合阴离子团的出现使得 CaO-SiO₂-Fe₂O₃-稀土尾矿渣系中粘滞流动单元数量增多, 导致渣系的粘度可能出现升高的变化趋势。而 CaO-SiO₂-Fe₂O₃-稀土尾矿渣系中 $\sum\text{SiO}_2$ 的总量的逐渐增大, 会使渣系中原来存在的 SiO₄⁴⁻ 硅氧复合阴离子聚合成更为复杂的 Si₃O₉⁶⁻ 复合阴离子团(如(4)式所示), 使得渣系的粘度升高。



随着 CaO-SiO₂-Fe₂O₃-稀土尾矿渣系中稀土尾矿添加量的逐渐增大, 渣系中 CaF₂ 及 $\sum\text{CaO}$ (把渣系中的 MgO、Na₂O 折算成等摩尔数的 CaO) 的数量变化如图 6 所示。由图 6 可以看出, 随着 $w(\text{稀土尾矿})$ 的逐渐增大, CaO-SiO₂-Fe₂O₃-稀土尾矿渣系中的 CaF₂ 也逐渐增多, 大量 F⁻ 的引入起到了使熔渣中硅氧复合阴离子结构发生解体((如(5)式所示))的作用; 同样, CaO-SiO₂-Fe₂O₃-稀土尾矿渣系中存在的大量 O²⁻ 离子可使熔渣中聚合而形成的复杂的硅氧复合阴离子解体并分裂成比较简单的硅氧复合离子((如(6)式所示))。CaO-SiO₂-Fe₂O₃-稀土尾矿渣系中硅氧复合阴离子的解体, 使其结构发生改变, 进而导致熔渣的粘度相应

地降低。但是，随着 $w(\text{稀土尾矿})$ 的逐渐增大， $\text{CaO-SiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -稀土尾矿渣系中存在的 O^{2-} 离子数量逐渐降低(如图 6 所示)， O^{2-} 离子数量降低使熔渣中复杂硅氧复合阴离子解体的能力逐渐降低，进而使得渣系的粘度又有可能出现升高的趋势。由于 $\text{CaO-SiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -稀土尾矿渣系中硅氧复合阴离子的解体大于聚合，进而使 $\text{CaO-SiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -稀土尾矿渣系的粘度在温度一定时随着 $w(\text{稀土尾矿})$ 的逐渐增大而逐渐降低，但是 $\text{CaO-SiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -稀土尾矿渣系的粘度变化不是很大。

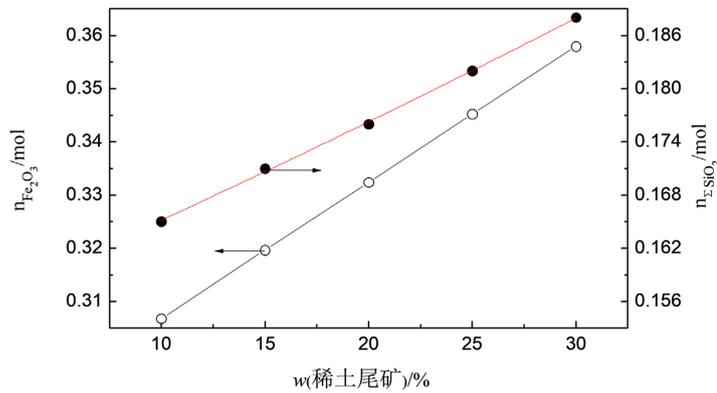
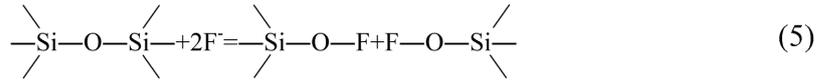


Figure 5. Effect of $w(\text{rare earth tailings})$ on Fe_2O_3 and ΣSiO_2 content in $\text{CaO-SiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -rare earth tailings slag system
图 5. $w(\text{稀土尾矿})$ 对 $\text{CaO-SiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -稀土尾矿渣系中 Fe_2O_3 及 ΣSiO_2 量的影响

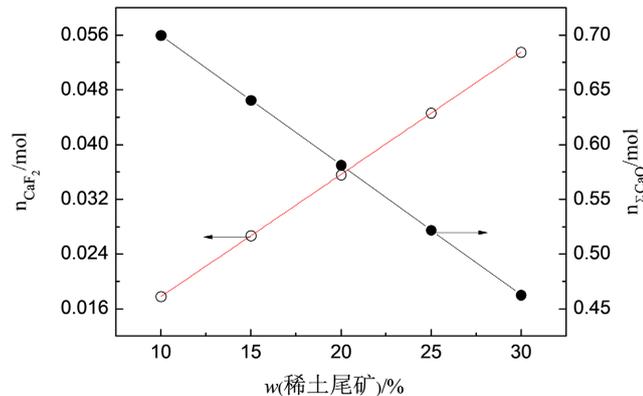


Figure 6. Effect of $w(\text{rare earth tailings})$ on CaF_2 and ΣCaO content in $\text{CaO-SiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -rare earth tailings slag system
图 6. $w(\text{稀土尾矿})$ 对 $\text{CaO-SiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -稀土尾矿渣系中 CaF_2 及 ΣCaO 量的影响

4. 稀土尾矿对 $\text{CaO-SiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 基渣系脱磷效果的影响

4.1. 实验材料

实验用生铁样来自国内某钢厂，其化学成分(质量百分数)为： $w[\text{C}] = 4.61\%$ 、 $w[\text{Si}] = 0.50\%$ 、 $w[\text{Mn}] = 0.05\%$ 、 $w[\text{P}] = 0.058\%$ 、 $w[\text{S}] = 0.045\%$ ；实验过程所用磷铁化学成分为： $w[\text{C}] = 0.43\%$ 、 $w[\text{Si}] = 1.30\%$ 、 $w[\text{Mn}] = 0.14\%$ 、 $w[\text{P}] = 26.00\%$ 。 $\text{CaO-SiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -稀土尾矿脱磷渣系中的 CaO 、 SiO_2 和 Fe_2O_3 是纯化学试剂，稀土尾矿的化学成分为： $w(\text{CaO}) = 6.8\%$ 、 $w(\text{SiO}_2) = 21.9\%$ 、 $w(\text{CaF}_2) = 13.9\%$ 、 $w(\text{TFe}) = 14.32\%$ 、 $w(\text{MgO}) = 4.7\%$ 、 $w(\text{Na}_2\text{O}) = 3.9\%$ 、 $w(\text{CeO}_2) = 1.9\%$ 、 $w(\text{MnO}) = 2.2\%$ 、 $w(\text{Al}_2\text{O}_3) = 1.5\%$ 、 $w(\text{P}_2\text{O}_5) = 2.3\%$ 。

4.2. 实验过程

实验在硅钼棒高温炉中进行, 用 $\phi 60 \text{ mm} \times 110 \text{ mm}$ 的氧化镁坩埚外套石墨坩埚熔化 500 克生铁块, 实验温度 1390°C , 实验过程中通氩气保护。生铁块完全熔化后加入 4 克磷铁以调整铁水中的磷含量, 保温 5 min 以均匀铁水的成分和温度。加入 $\text{CaO}:\text{Fe}_2\text{O}_3 = 4:6$ 的脱硅剂对所得铁水进行预脱硅处理, 脱硅处理 10 min 后扒除脱硅渣, 用石英管取铁水样作为初始样。加入 100 克脱磷剂对铁水进行脱磷处理, 20 min 后用生铁棒将脱磷渣粘出, 用石英管取铁水样作为终点样。所取金属样经磨样机破碎后制成粉末, 用化学分析法分析其化学成分。

4.3. 实验结果及分析

当 $w(\text{CaO})/w(\text{SiO}_2) = 5.0$ 、 $w(\text{Fe}_2\text{O}_3) = 45\%$ 时, 改变 $w(\text{稀土尾矿})$, 其对 $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{Fe}_2\text{O}_3$ -稀土尾矿渣系脱磷率的影响如图 7 所示。可以看出, 随着 $w(\text{稀土尾矿})$ 的逐渐增大, $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{Fe}_2\text{O}_3$ -稀土尾矿渣系的脱磷率先增大后减小。 $w(\text{稀土尾矿}) = 18.45\%$ 时, $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{Fe}_2\text{O}_3$ -稀土尾矿渣系脱磷率为 91.02%; $w(\text{稀土尾矿})$ 控制在 15.5%~21.5%, $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{Fe}_2\text{O}_3$ -稀土尾矿渣系的脱磷率可以达到 90% 以上。

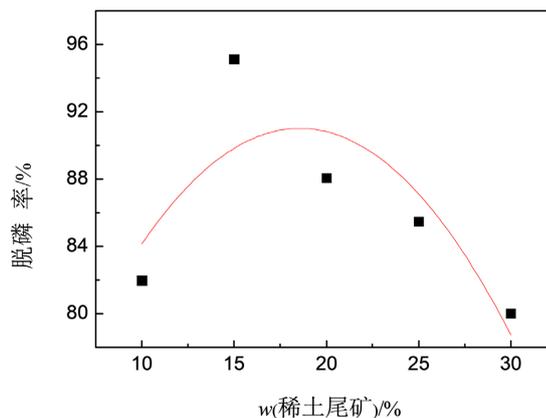


Figure 7. Effect of $w(\text{rare earth tailings})$ on the dephosphorization rate of $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{Fe}_2\text{O}_3$ -rare earth tailings slag system
图 7. $w(\text{稀土尾矿})$ 对 $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{Fe}_2\text{O}_3$ -稀土尾矿渣系脱磷率的影响

用 $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{Fe}_2\text{O}_3$ -稀土尾矿渣系对铁水进行氧化脱磷时, 铁水中的磷首先被氧化为 +5 价磷, 然后 +5 价磷在熔渣界面极化 O^{2-} 生成磷氧络离子 PO_4^{3-} 且存在于熔渣中, 即 $2[\text{P}] + 5[\text{O}] + 3\text{O}^{2-} = 2\text{PO}_4^{3-}$ 。磷氧络离子 PO_4^{3-} 再进一步通过渣化反应生成稳定的磷酸钙进入熔渣中, 即 $3\text{Ca}^{2+} + 2\text{PO}_4^{3-} = 3\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ 。

随着 $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{Fe}_2\text{O}_3$ -稀土尾矿渣系中稀土尾矿添加量的逐渐增大, 渣系中 Fe_2O_3 及 MnO 数的变化如图 8 所示。可以看出, 随着 $w(\text{稀土尾矿})$ 的逐渐增大, $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{Fe}_2\text{O}_3$ -稀土尾矿渣系中 Fe_2O_3 、 MnO 的量逐渐增大, 脱磷渣系提供给铁水的氧源数量增多导致铁水中磷被氧化为 +5 价磷的数量增加, $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{Fe}_2\text{O}_3$ -稀土尾矿渣系的氧化脱磷能力得以提高。同时, Fe_2O_3 在高温下发生分解反应生成 FeO , FeO 和 CaO 同属立方晶系, 而且 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 、 O^{2-} 离子半径不大 ($r_{\text{Fe}^{2+}} = 0.083 \text{ nm}$ 、 $r_{\text{Fe}^{3+}} = 0.067 \text{ nm}$ 、 $r_{\text{O}^{2-}} = 0.132 \text{ nm}$), 有利于氧化铁向 CaO 晶格中迁移并与 CaO 生成低熔点化合物, 促进 CaO 的熔化。 FeO 、 MnO 和 Fe_2O_3 有穿透 $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 的作用, 能减少 $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{Fe}_2\text{O}_3$ -稀土尾矿渣系中 CaO 表面 $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 的生成, 加速渣系中 CaO 的熔化。 CaO 熔化的加速使得 CaO 向脱磷反应渣-熔体界面的传质过程强化, 进而使得渣系的脱磷能力得以提高。 $w(\text{稀土尾矿})$ 的逐渐增大使得 $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{Fe}_2\text{O}_3$ -稀土尾矿渣系中 CaF_2 、 CeO_2 的数量增加, CaF_2 、 CeO_2 改善了 $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{Fe}_2\text{O}_3$ -稀土尾矿渣系的流动性, 进而使得该渣系脱磷动力学条件得以改善, 导致该渣系氧化脱磷能力提高。

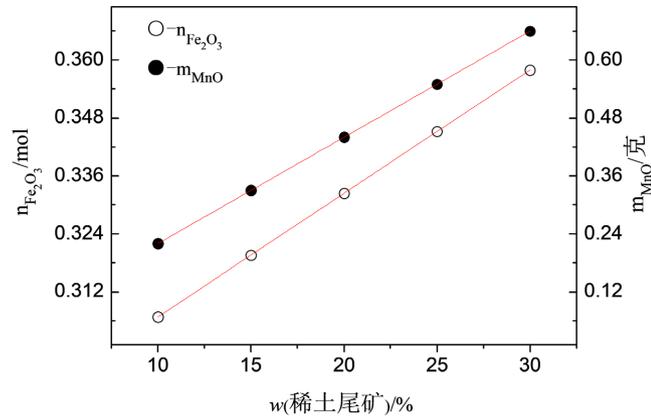


Figure 8. Effect of $w(\text{rare earth tailings})$ on Fe_2O_3 and MnO content in $\text{CaO-SiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-rare earth tailings}$ slag system
图 8. $w(\text{稀土尾矿})$ 对 $\text{CaO-SiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-稀土尾矿}$ 渣系中 Fe_2O_3 及 MnO 量的影响

$\text{CaO-SiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-稀土尾矿}$ 渣系中 Ca^{2+} 及碱性氧化物引入的自由 O^{2-} 的数量受渣系中稀土尾矿添加量的影响如图 9 所示。可以看出,随着 $w(\text{稀土尾矿})$ 的逐渐增大, $\text{CaO-SiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-稀土尾矿}$ 渣系中 Ca^{2+} 数量和碱性氧化物引入的自由 O^{2-} 的数量均呈现逐渐降低的变化趋势。 $\text{CaO-SiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-稀土尾矿}$ 渣系引入的 Ca^{2+} 数量减少,降低了磷氧络离子 PO_4^{3-} 的稳定性,增大了其活度系数,在一定程度上减缓了铁水中磷的氧化;碱性氧化物引入的自由 O^{2-} 的数量减少,也在一定程度上减缓了磷氧络离子 PO_4^{3-} 进一步生成,致使 $\text{CaO-SiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-稀土尾矿}$ 渣系脱磷率逐渐降低。上述综合作用的结果,使得 $\text{CaO-SiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-稀土尾矿}$ 渣系的脱磷率随着 $w(\text{稀土尾矿})$ 的逐渐增大而先增大后减小。

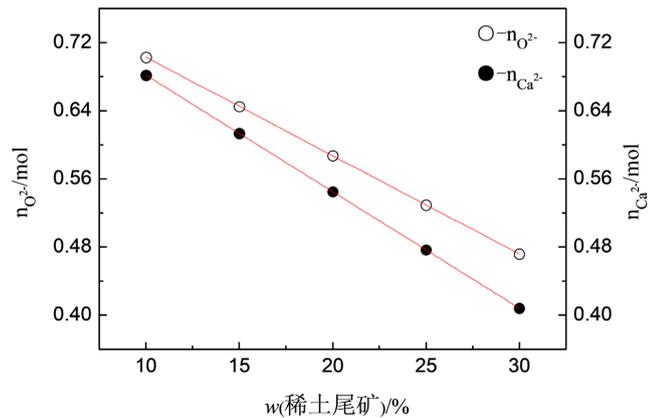


Figure 9. Effect of $w(\text{rare earth tailings})$ on the amount of Ca^{2+} and free O^{2-} introduced by basic oxide in $\text{CaO-SiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-rare earth tailings}$ slag system

图 9. $w(\text{稀土尾矿})$ 对 $\text{CaO-SiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-稀土尾矿}$ 渣系中 Ca^{2+} 及碱性氧化物引入自由 O^{2-} 量的影响

5. 结论

- 1) 稀土尾矿可以用作为炼钢脱磷过程的造渣材料,起到脱磷助熔剂、氧化剂、造渣剂的作用。
- 2) 随着 $w(\text{稀土尾矿})$ 的逐渐增大, $\text{CaO-SiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-稀土尾矿}$ 渣系的熔化温度先逐渐降低后略有升高,当 $w(\text{稀土尾矿}) = 15.5\% \sim 23\%$ 时, $\text{CaO-SiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-稀土尾矿}$ 渣系熔化温度可以控制在 1350°C 以下; $w(\text{稀土尾矿})$ 对 $\text{CaO-SiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-稀土尾矿}$ 渣系的粘度影响不大。
- 3) 随着 $w(\text{稀土尾矿})$ 的逐渐增大, $\text{CaO-SiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-稀土尾矿}$ 渣系的脱磷率先增大后减小,当 $w(\text{稀土尾矿})$ 控制在 $15.5\% \sim 21.5\%$ 时, $\text{CaO-SiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-稀土尾矿}$ 渣系的脱磷率达到 90% 以上。

基金项目

国家自然科学基金资助面上项目(No. 52074003, No. 52074001)。

参考文献

- [1] 田子晨. 改性稀土尾矿基催化剂的制备及其对低浓度甲烷催化性能研究[D]: [硕士学位论文]. 包头: 内蒙古科技大学, 2020.
- [2] 冯丹阳, 刘丽霞, 彭军. 稀土尾矿的综合利用研究进展[J]. 能源环境保护, 2022, 36(4): 12-17.
- [3] 王维维, 候少春, 李二斗, 等. 白云鄂博霓石型低品位铁-稀土矿石矿选矿试验研究[J]. 中国矿业, 2021, 30(9): 132-138.
- [4] Yang, H., Rong, Y., Tang, R., Xue, X.-X. and Li, Y. (2013) Recovery of Iron from Baotou Rare Earth Tailings by Magnetizing Roast. *Rare Metals*, **32**, 616-621. <https://doi.org/10.1007/s12598-013-0158-2>
- [5] 贺宇龙, 王建英, 贾艳, 等. 某稀土浮选尾矿高梯度超导磁选富集稀土矿物试验研究[J]. 中国稀土学报, 2020, 38(2): 251-256.
- [6] Li, B., Du, Y., Zhang, X., Zhao, M. and Chen, H. (2015) Crystallization Characteristics and Properties of High-Performance Glass-Ceramics Derived from Baiyunebo East Mine Tailing. *Environmental Progress & Sustainable Energy*, **34**, 420-426. <https://doi.org/10.1002/ep.12006>
- [7] 杜永胜, 杨晓薇, 张红霞, 等. 稀土 La_2O_3 对尾矿微晶玻璃显微结构和裂纹扩展行为的影响[J]. 材料研究学报, 2018, 32(2): 97-104.
- [8] 李梅, 周富强, 高凯, 等. 白云鄂博稀土尾矿酸浸渣制备白炭黑[J]. 现代矿业, 2014, 30(9): 190-192+205.
- [9] 张丽清, 赵玲燕, 周华锋, 袁本福. 稀土尾矿中钙的提取及硫酸钙晶须的制备[J]. 中南大学学报(自然科学版), 2013, 44(1): 32-39.
- [10] 侯丽敏, 胡志斐, 乔超越, 武文斐. 硫酸浓度对 Mn 改性稀土尾矿催化剂 NH_3 -SCR 脱硝性能的影响[J]. 稀有金属与硬质合金, 2022, 50(6): 46-51.
- [11] 张波, 薛向欣, 杨合, 黄小卫. 气基磁化焙烧回收包头稀土尾矿中铁的研究[J]. 中国稀土学报, 2015, 33(3): 378-384.
- [12] 李保卫, 张邦文, 赵瑞超, 李解. 用微波还原-弱磁选工艺从包钢稀土尾矿回收铁[J]. 金属矿山, 2008(6): 45-48.
- [13] 张永, 马鹏起, 车丽萍, 等. 包钢尾矿回收稀土的试验研究[J]. 稀土, 2010, 31(2): 93-96.
- [14] 黄小宾, 杨占峰, 王振江, 等. 白云鄂博深部稀土尾矿的工艺矿物学[J]. 有色金属(选矿部分), 2019(4): 6-8+15.
- [15] 陈泉源. 包钢选矿厂稀土浮选尾矿选矿综合回收铁的研究[J]. 矿产保护与利用, 1997(1): 49-55.
- [16] 王鑫, 林海, 董颖博, 等. 不同磁浮工艺对综合回收某稀土尾矿中稀土、铁、铈和萤石的影响[J]. 稀有金属, 2014, 38(5): 846-854.
- [17] 于秀兰, 郎晓川, 王之昌. 从包钢选矿厂尾矿中回收稀土的工艺研究[J]. 矿产综合利用, 2009(4): 38-41.
- [18] 赵瑞超, 张邦文, 布林朝克, 张胤. 从稀土尾矿中回收稀土的试验研究[J]. 内蒙古科技大学学报, 2012, 31(1): 9-13.
- [19] 林海, 张文通, 董颖博, 许晓芳. 基于深度还原的某稀土尾矿选铁试验[J]. 金属矿山, 2013, 441(3): 148-151.
- [20] 杨福, 毕学工, 周进东. 助熔剂种类与对比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.
- [21] 朱斌, 周进东. 基于 Factsage 的脱磷渣中 MgO 饱和溶解度计算[J]. 武汉科技大学学报(自然科学版), 2020, 43(1): 1-6.
- [22] 王多刚, 李杰, 夏云进, 等. $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 渣系脱磷行为[J]. 钢铁研究学报, 2016, 28(7): 20-25.
- [23] 刁江. Al_2O_3 和 Na_2O 对高磷铁水脱磷的影响[J]. 钢铁研究学报, 2013, 25(2): 9-13.
- [24] 赖朝彬, 习小军, 干磊, 等. 锰铁合金脱磷综述[J]. 有色金属科学与工程, 2016, 7(2): 32-38.