

生物质灰渣改质钢渣促进磷元素浸出的研究

朱隆琦^{1,2}, 吴建^{1,2}, 方赋君^{1,2}, 方佑东^{1,2}, 苏畅^{1,2}, 吕宁宁^{1,2}

(1. 安徽工业大学冶金工程学院, 安徽马鞍山 243032;

2. 冶金减排与资源综合利用教育部重点实验室, 安徽马鞍山 243002)

[摘要] 钢渣含有大量的有价元素, 其中的磷被认为是最具有回收价值的元素之一, 高效回收钢渣中的磷至关重要。本文利用生物灰渣对钢渣进行改质处理, 并选用盐酸作为浸出剂, 研究改质钢渣的浸出规律。结果表明, 经过生物灰渣改质后, 熔融状态下钢渣中 $\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8$ 、 $\text{K}_4\text{CaP}_2\text{O}_8$ 的活度升高, Ca_3SiO_5 、 Ca_2SiO_4 的活度降低, 从而促进了含磷固溶体的形成; 改质钢渣中含磷固溶体相的晶型发生改变, 提高了固溶体的溶出率; 改质处理对镁铁相的影响较小; 当生物灰渣添加量为 20% 时, 在浓度 0.07 mol/L 的盐酸溶液中, 钢渣的磷浸出率可从改质前的 39.91% 提高到 61.12%, 铁浸出率仅为 23.86%。

[关键词] 钢渣; 改质; 浸出; 磷; 盐酸

[中图分类号] X757 **[文献标志码]** A **[文章编号]** 2097-2423(2025)01-0009-09

DOI: 10.19610/j.cnki.cn10-1873/tf.2025.01.002

0 引言

钢渣是炼钢过程中的副产物, 冶炼 1 t 粗钢约产生 0.2 t 钢渣^[1-3]。据统计, 2023 年我国的钢渣年排放量达 1 亿 t 以上, 但其资源化利用率仅为 30% 左右^[4-5]。目前, 我国大部分钢渣经选铁后被堆存弃置, 不仅造成铁矿石、土地资源的浪费, 还会污染环境。钢渣含有大量的有价元素^[6-8], 对这些有价元素进行回收利用已逐渐成为当前钢铁企业的研究热点, 其中磷被认为是钢渣中最具有回收价值的元素之一^[9-11]。磷作为农作物不可或缺的营养元素, 其每年的需求量非常大^[12-14]。鉴于磷矿石资源的日益枯竭, 众多学者逐渐重视对含磷二次资源回收利用的研究^[15-17]。钢渣中 P_2O_5 的含量通常为 3%~5%, 且随着高磷铁矿石的开发利用以及转炉

双联脱磷工艺的实施, 钢渣中 P_2O_5 含量已增至 10% 以上, 因此, 钢渣被视为高效的含磷二次资源^[18-19]。钢渣在返回冶金再利用过程中存在磷富集现象, 不利于钢渣在冶金内部的大规模利用, 因此脱除钢渣中的磷至关重要。

为了高效回收钢渣中的磷, 学者们展开了多项实验研究。Kubo 和 Yokoyama 等^[20-21] 利用钢渣中不同物相的磁性差异进行了磁选脱磷研究。Ono 等^[22] 通过浮选法, 利用富磷相与其他组分在比重上的差异实现磷回收, 研究发现, 当矿渣中总铁含量较高, 冷却起始温度较高, 接近液态温度时, 硅酸二钙更容易分离。何赛等^[23] 利用 SiO_2 和 $3\text{CaO}\cdot\text{P}_2\text{O}_5$ 对钢渣进行改质, 并采用碳热还原法回收钢渣中的有价元素, 结果表明较低碱度的钢渣有利于磷、铁资源的回收。尽管这些研究取得了一定的进展, 但是较为苛刻的高温反应条件以及高昂的成本限制了这些方法的应用。

与上述火法处理相比, 湿法脱磷具有操作方便、易于控制以及节能等优点。Numata 和 Teratoko 等^[24-25] 对钢渣中基体相与 $\text{Ca}_5\text{P}_2\text{SiO}_{12}$ 固溶体的浸出行为进行了研究, 发现固溶体中的磷等元素更易被溶出。Qiao 等^[26] 研究发现, 钢渣在硫酸溶液中的磷浸出率达到 92%。Du 等^[27] 研究了 K_2O 改质钢渣在柠檬酸溶液中的溶解行为, 结果证明 K_2O 改质能有效促进固溶体的溶解, 有利于 Ca、P 等元素的溶出。然而, 纯化学试剂改质的成本较高, 不利于工

[收稿日期] 2024-09-15

[基金项目] 国家自然科学基金(52074004), 安徽省高校自然科学基金重点项目(KJ2021A0357)。

[作者简介] 朱隆琦(1999—), 男, 硕士研究生。

[通信作者] 吕宁宁(1985—), 男, 博士, 副教授。

[引用格式] 朱隆琦, 吴建, 方赋君, 等. 生物质灰渣改质钢渣促进磷元素浸出的研究[J]. 绿色矿冶, 2025, 41(1): 9-17.

ZHU Longqi, WU Jian, FANG Fujun, et al. Study of biomass ash modified steel slag to promote phosphorus leaching [J]. Sustainable Mining and Metallurgy, 2025, 41(1): 9-17.

业化应用。

生物质灰渣是生物质燃烧后的产物,生物质灰渣含有 20% 以上的 K_2O , 可以替代纯化合物用于改质钢渣^[28]。因此,本文利用生物质灰渣对钢渣进行改质处理,并研究改质钢渣在盐酸溶液中的浸出规律,可为生物质灰渣改质钢渣技术提供理论依据。

1 实验

1.1 渣样的制备

为减少其他杂质的影响,实验原料按照马钢实际钢渣的组成配制了渣样。首先将 CaO 、 SiO_2 、 Fe_2O_3 、 P_2O_5 、 MgO 分析纯试剂混合加入氧化镁坩埚中,再外套一个石墨坩埚,然后放入竖式 $MoSiO_2$ 电阻炉内,按照图 1 所示的升温曲线,先升温至 1 773 K,保温 60 min 后冷却至 1 623 K 并保温 60 min,最后随炉冷却至室温,所得到的钢渣成分见表 1 中的 0 号钢渣。将 0 号钢渣破碎后分别加入 10%、15%、20% 的生物质灰进行上述过程,得到 1 号钢渣、2 号钢渣、3 号钢渣,各钢渣及生物质灰成分见表 1。

表 1 不同渣样的成分组成 %

渣样	w (CaO)	w (SiO ₂)	w (Fe ₂ O ₃)	w (MgO)	w (P ₂ O ₅)	w (K ₂ O)
生物质灰	8.87	41.74	0.82	4.59	6.99	24.07
0 号钢渣	48.13	13.63	25.19	3.83	2.72	—
1 号钢渣	45.68	16.41	22.60	3.75	3.04	2.15
2 号钢渣	45.49	18.49	21.20	4.68	3.21	3.26
3 号钢渣	43.29	20.33	20.40	4.54	3.30	4.47

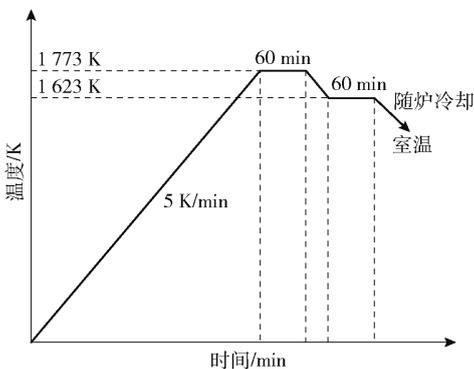


图 1 钢渣烧制过程中的温度控制制度

对部分渣样利用玛瑙研钵进行研磨处理,然后通过筛子筛选出平均粒径为 38 μm 、52 μm 、65 μm 、84 μm 、130 μm 的钢渣样品,利用 X 射线衍射仪(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)和能谱分析仪(EDS)

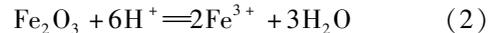
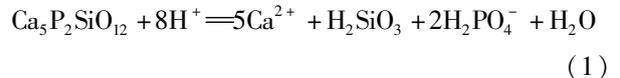
对钢渣的物相组成、微观形貌、物相成分进行分析。

1.2 热力学计算软件

为了掌握生物质灰渣改质钢渣过程的反应机理,对熔渣中各组元的活度进行了计算,所用模拟软件为 Factsage 7.2。Factsage 软件由一系列信息、数据库、计算和操作模块组成,可以进行热力学计算。本文所用的模块为 Equilib,可以计算特定元素或化合物反应达到化学平衡状态时物质的浓度。

1.3 酸浸实验

钢渣中的磷、铁元素在酸中溶解的化学反应式^[29-30]见式(1)~(2)。



利用去离子水与盐酸分析纯试剂配置不同浓度的浸出剂,将 5 g 渣样与浸出剂放入烧杯中,置于电动搅拌水浴锅装置中搅拌。渣样在恒温条件下与酸溶液反应一段时间后,使用注射器抽取 5 mL 溶液进行过滤。过滤后得到滤液与残渣,残渣经过干燥,使用 X 射线衍射进行成分分析。滤液采用电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES)测定其中的铁与磷的浓度,通过式(3)计算铁与磷的浸出率。

$$R = \frac{CV}{m} \times 100\% \quad (3)$$

式中: R 为钢渣中铁、磷溶出率,%; V 为滤液体积,L; C 为滤液中铁、磷质量浓度,mg/L; m 为钢渣中铁、磷质量,mg。

实验所选择的浸出参数见表 2。

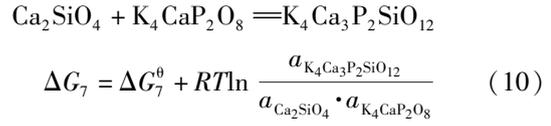
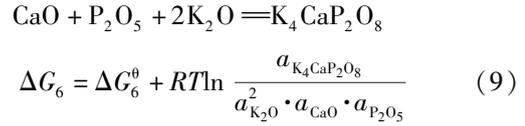
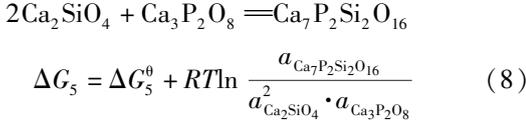
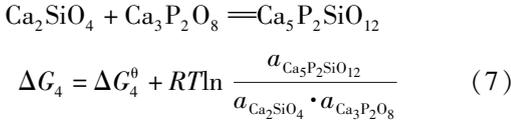
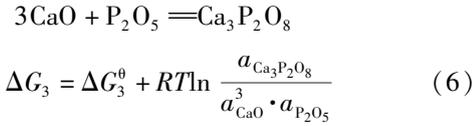
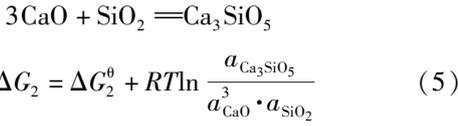
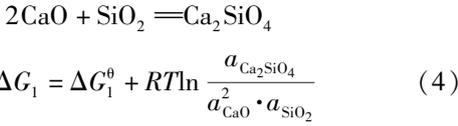
表 2 实验浸出学参数及变化范围

浸出参数	数值
酸浓度/ $mol \cdot L^{-1}$	0.01、0.03、0.05、0.07
钢渣平均粒度/ μm	65
反应温度/K	298
反应时间/min	1.5、10、30、60
搅拌速率/ $r \cdot min^{-1}$	800
液固比	100:1

2 结果分析与讨论

2.1 生物质灰渣改质钢渣的热力学分析

0 号钢渣中含磷固溶体的生成反应见式(1)~(8)。



式中, a_{CaO} 、 a_{SiO_2} 、 $a_{\text{P}_2\text{O}_5}$ 、 $a_{\text{Ca}_2\text{SiO}_4}$ 、 $a_{\text{Ca}_3\text{SiO}_5}$ 、 $a_{\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8}$ 、 $a_{\text{Ca}_5\text{P}_2\text{SiO}_{12}}$ 、 $a_{\text{Ca}_7\text{P}_2\text{Si}_2\text{O}_{16}}$ 分别是 CaO 、 SiO_2 、 P_2O_5 、 Ca_2SiO_4 、 Ca_3SiO_5 、 $\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8$ 、 $\text{Ca}_5\text{P}_2\text{SiO}_{12}$ 、 $\text{Ca}_7\text{P}_2\text{Si}_2\text{O}_{16}$ 的活度; $\Delta G_1 \sim \Delta G_5$ 分别是式(4)~(8)的吉布斯自由能。由于 $\text{Ca}_5\text{P}_2\text{SiO}_{12}$ 和 $\text{Ca}_7\text{P}_2\text{Si}_2\text{O}_{16}$ 是纯物质, 活度设为 1。改质后 1# 钢渣、2# 钢渣和 3# 钢渣中含磷固溶体的生成反应除了式(4)~(8), 还有式(9)和式(10)。

式(4)~(10)是钢渣在高温熔融状态下发生的反应, 熔融钢渣在 1773 K 下各组元活度的变化如图 2 所示。由图 2 可知, 随着生物质灰渣的加入, 钢渣的碱度降低 ($2 < R < 3$), $\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8$ 、 $\text{K}_4\text{CaP}_2\text{O}_8$ ($2\text{K}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$) 的活度升高, Ca_3SiO_5 、 Ca_2SiO_4 活度降低。生物质灰渣对固溶体生成的影响可从 $\lg(a_{\text{Ca}_2\text{SiO}_4} \cdot a_{\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8})$ 、 $\lg(a_{\text{Ca}_2\text{SiO}_4}^2 \cdot a_{\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8})$ 、 $\lg(a_{\text{Ca}_2\text{SiO}_4} \cdot a_{\text{K}_4\text{CaP}_2\text{O}_8})$ 的变化中得知, $\lg(a_{\text{Ca}_2\text{SiO}_4} \cdot a_{\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8})$ 、 $\lg(a_{\text{Ca}_2\text{SiO}_4} \cdot a_{\text{K}_4\text{CaP}_2\text{O}_8})$ 升高, 相对应的反应(7)和(10)的吉布斯自由能降低, 有利于反应(7)和(10)的进行, 而 $\lg(a_{\text{Ca}_2\text{SiO}_4}^2 \cdot a_{\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8})$ 的降低则使对应的反应(8)的吉布斯自由能升高, 不利于反应(8)的进行。为了分析活度变化以及生物质灰渣中 K_2O 对各组元活度的影响, 将表 1 中 4 种钢渣的 K_2O 含量设为 0, 其余成分不变, 模拟计算出了 1773 K 时各个组元的活度, 结果如图 3 所示。

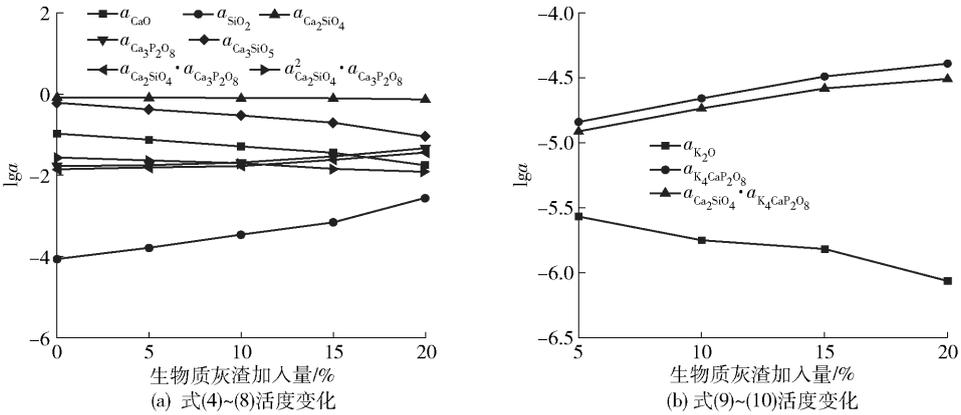


图 2 改质前后钢渣组元活度的变化

由图 3 可知, 随着钢渣碱度的降低, 熔融状态下钢渣中 CaO 、 Ca_2SiO_4 、 Ca_3SiO_5 的活度降低, SiO_2 、 $\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8$ 的活度升高; $\lg(a_{\text{Ca}_2\text{SiO}_4} \cdot a_{\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8})$ 升高, $\lg(a_{\text{Ca}_2\text{SiO}_4}^2 \cdot a_{\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8})$ 降低, 相对应式(7)的吉布斯自由能降低, 式(8)的吉布斯自由能升高。

图 4 显示了碱度为 2.12 时, K_2O 含量对钢渣中各组元活度的影响。由图 4 可知, K_2O 的加入使 $\lg(a_{\text{Ca}_2\text{SiO}_4} \cdot a_{\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8})$ 升高, $\lg(a_{\text{Ca}_2\text{SiO}_4}^2 \cdot a_{\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8})$ 降低, 促进了 $\text{Ca}_5\text{P}_2\text{SiO}_{12}$ 的生成, 有利于钢渣中磷元素的

浸出。

2.2 改质前后钢渣的表征分析

钢渣改质前后的 XRD 图谱如图 5 所示。由图 5 可知, 钢渣中均有 $\text{Ca}_5\text{P}_2\text{SiO}_{12}$ 、 Fe_2O_3 、 $\text{MgO}-\text{Fe}_x\text{O}$ 、 $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ 存在; 经高粱灰渣改质后, 钢渣中出现了 $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 - 2\text{K}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$, 这说明在 K_2O 的作用下, 一部分 $\text{Ca}_5\text{P}_2\text{SiO}_{12}$ 的晶型发生改变, 当灰渣加入量达到 20% 时, $\text{Ca}_5\text{P}_2\text{SiO}_{12}$ 的晶型完全改变, 杂峰减少。

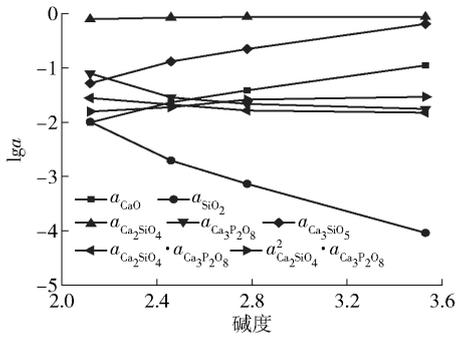


图3 不同碱度钢渣各组元活度的变化

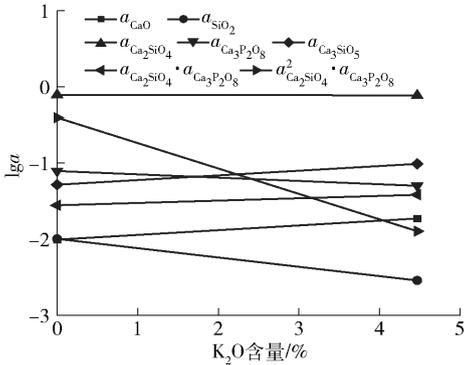


图4 K₂O含量对钢渣各组元活度的影响

钢渣改质后的扫描电镜图如图6所示,各种物相的元素含量组成见表3。由图6可知,钢渣存在三种不同的物相,分别是白色的铁镁相、灰色的基体

相以及黑色的含磷固溶体相。在初始渣样中,铁镁相在缓慢的冷却过程中从基体相中析出,区域较大、形状规则且致密。加入生物质灰改质后,铁镁相的生成区域形状松散,固溶体侵蚀基体相。

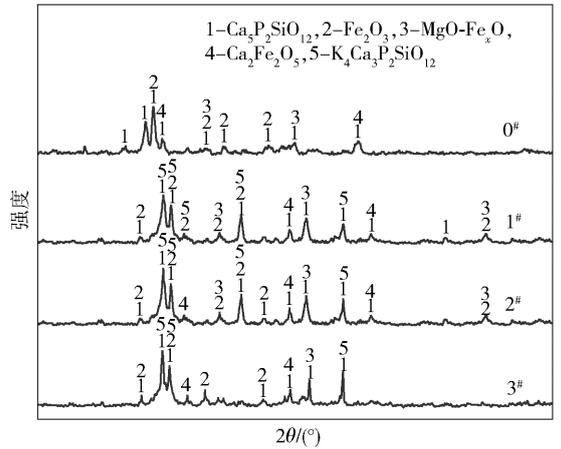
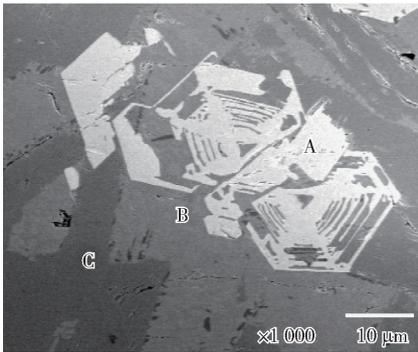
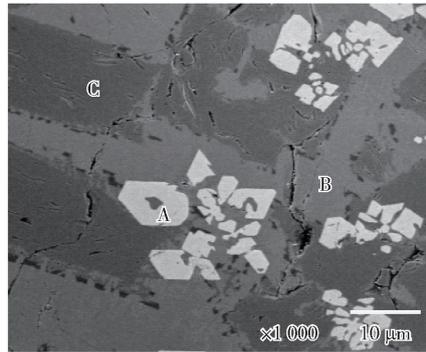


图5 改质前后钢渣的XRD图谱

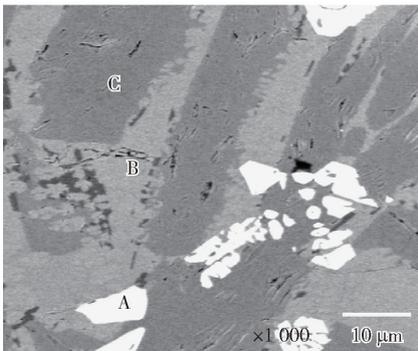
由表3可知,改质后,基体相和固溶体中均有K₂O存在,分布在固溶体中的K₂O含量高于基体相;K₂O进入固溶体后,主要以2K₂O·CaO·P₂O₅的形式存在,一部分Ca₅P₂SiO₁₂以2CaO·SiO₂-2K₂O·CaO·P₂O₅形式存在。随着生物质灰含量的增加,基体相和固溶体中的K₂O含量逐渐增大,基体相中部分P₂O₅迁移到固溶体中,但由于固溶体区域逐渐增



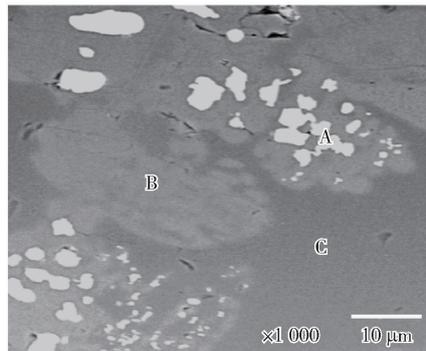
(a) 未添加生物质灰渣



(b) 生物质灰渣添加量10%



(c) 生物质灰渣添加量15%



(d) 生物质灰渣添加量20%

图6 改质后钢渣的扫描电镜图

大, 固溶体中的 P_2O_5 含量呈下降趋势。

利用表 1、表 3 的数据对钢渣中各物相的质量分数进行计算, 计算公式^[27] 见式(11) ~ (12)。

$$N_{MO_n} = \alpha N_{MO_n}^\alpha + \beta N_{MO_n}^\beta + \gamma N_{MO_n}^\gamma \quad (11)$$

$$\alpha + \beta + \gamma = 1 \quad (12)$$

式中, α 、 β 和 γ 分别是镁铁相、基体相和固溶体的质量百分比, %; N_{MO_n} 是钢渣中 MO_n 的含量, %; $\alpha N_{MO_n}^\alpha$ 、 $\beta N_{MO_n}^\beta$ 、 $\gamma N_{MO_n}^\gamma$ 分别是 α 、 β 及 γ 相中 MO_n 的含量, %。

表 3 图 6 中不同位置的能谱分析结果

渣样	$w(\text{CaO})$	$w(\text{SiO}_2)$	$w(\text{Fe}_2\text{O}_3)$	$w(\text{MgO})$	$w(\text{P}_2\text{O}_5)$	$w(\text{K}_2\text{O})$	物相	
0# 钢渣	A	2.64	1.14	86.57	6.57	0.04	—	镁铁相
	B	53.73	16.82	17.23	2.76	2.57	—	基体相
	C	58.18	11.71	2.20	1.14	22.72	—	含磷固溶体
1# 钢渣	A	1.31	0.81	89.41	6.76	0.02	—	镁铁相
	B	54.8	16.75	15.68	2.44	1.32	1.90	基体相
	C	50.69	23.42	1.96	0.98	19.37	2.49	含磷固溶体
2# 钢渣	A	1.56	0.93	89.66	6.44	0.03	—	镁铁相
	B	51.05	24.27	17.42	2.19	1.18	3.86	基体相
	C	53.45	18.80	1.77	0.88	17.43	4.57	含磷固溶体
3# 钢渣	A	1.73	1.04	88.82	6.53	0.02	—	镁铁相
	B	52.31	17.94	23.36	1.98	0.91	3.45	基体相
	C	49.57	26.44	1.83	0.92	14.79	6.34	含磷固溶体

不同渣样中各物相的质量分数如图 7 所示。由图 7 可知, 随着生物质灰渣添加量的增加, 钢渣中固溶体的质量分数逐渐增大, 基体相的质量分数逐渐减小, 镁铁相的质量分数基本不变; 当生物质灰渣的添加量为 20% 时, 固溶体的质量分数从 22.3% 升高到 57.41%, 从而促进磷的浸出。

2.3 钢渣酸浸的结果与分析

2.3.1 盐酸浓度对酸浸效果的影响

控制钢渣平均粒径 $65 \mu\text{m}$, 反应温度为 298 K, 浸出时间为 60 min, 搅拌速度 800 r/min, 液固比为 100:1, 改质前后钢渣中磷、铁元素的浸出率随盐酸

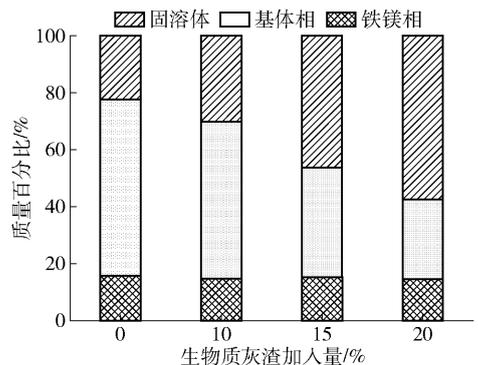


图 7 不同钢渣中各物相的质量分数浓度的变化规律如图 8 所示。

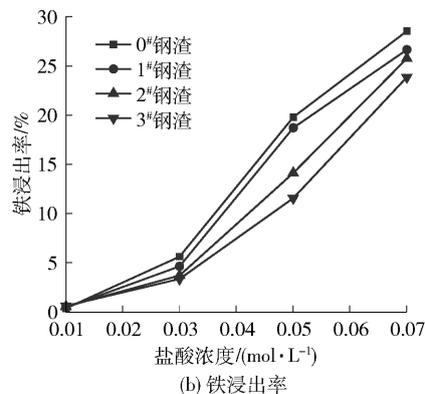
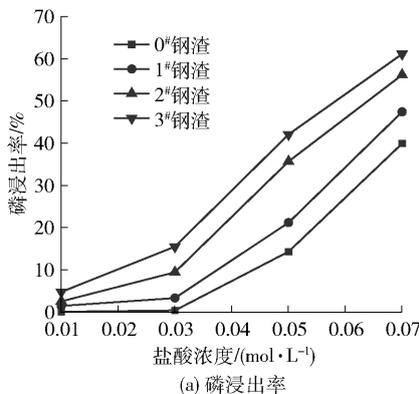


图 8 盐酸浓度对不同渣样中磷、铁元素浸出效果的影响

由图 8 可知,随着盐酸浓度的增加,磷浸出率、铁浸出率随之升高。这是由于随着溶液中 H^+ 浓度的提高,钢渣颗粒与 H^+ 的接触概率增大,从而促使磷、铁的溶解反应向正方向移动。在盐酸浓度相同的条件下,随着生物质灰添加量的提高,磷的浸出率逐渐提高,铁浸出率则逐渐降低,这表明改质后形成的 $2CaO \cdot SiO_2 - 2K_2O \cdot CaO \cdot P_2O_5$ 固溶体更容易被酸

溶液溶解。改质后固溶体区域的扩大在一定程度上阻碍了基体相和铁镁相的溶出(固溶体的溶解度较高)^[14],从而使铁的浸出率有所降低。

2.3.3 反应时间对酸浸效果的影响

控制盐酸浓度为 0.07 mol/L ,钢渣平均粒径 $65 \mu\text{m}$,反应温度为 298 K ,搅拌速度 800 r/min ,液固比为 $100:1$,反应时间对磷、铁浸出率的影响如图 9 所示。

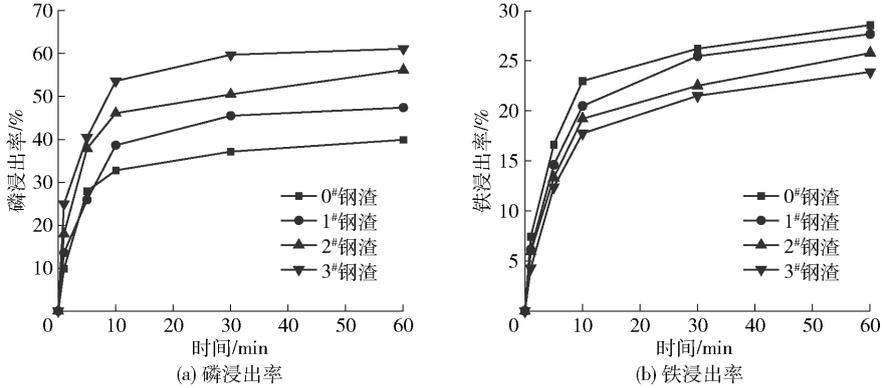


图 9 反应时间对不同渣样中磷、铁元素浸出效果的影响

由图 9 可知,反应初始阶段,随着反应时间的延长,磷、铁元素的浸出率迅速上升,之后增加幅度逐渐减缓,趋于平稳。当反应时间达到 10 min 后,钢渣中磷、铁元素的浸出反应达到平衡,在后续的 50 min 内,磷、铁元素的浸出率提高了 10% 左右。为了确保实验数据精确,反应时间确定为 60 min 为宜。

2.3.2 生物质灰渣添加量对酸浸效果的影响

控制盐酸浓度为 0.07 mol/L ,浸出时间为 60 min ,钢渣平均粒径 $65 \mu\text{m}$,反应温度为 298 K ,搅拌速度 800 r/min ,液固比为 $100:1$,改质前后钢渣中各元素浸出率的变化如图 10 所示。

质钢渣中有 61.12% 的磷、 47.58% 的钙、 46.76% 的钾、 33.92% 的硅、 23.86% 的铁以及 6.54% 的镁被溶解。相较未改质的钢渣,磷浸出率提高了 20% 左右,铁浸出率降低了 5% 左右。有研究^[30]表明, $SiO_2 - Na_2O - Fe_2O_3$ 体系中 Fe^{3+} 的四面体对称分数大于 $SiO_2 - CaO - Fe_2O_3$ 体系,由此可推断出, Na_2O 改质处理可使基体相结构变得更加稳定。由于 Na_2O 和 K_2O 具有相似的性质,利用生物质灰渣改质钢渣可抑制基体相的溶出,从而降低铁元素的溶解。

钢渣在 0.07 mol/L 盐酸中浸出前后的 XRD 分析结果如图 11 所示。由图 11 可知,酸浸后,0#钢渣

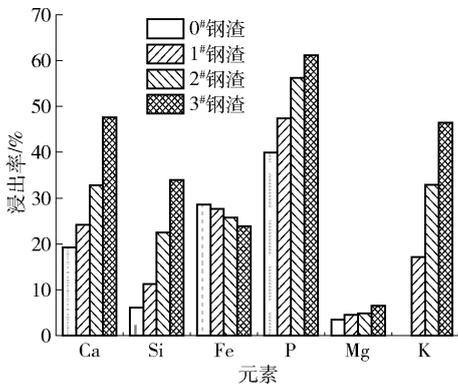


图 10 改质前后钢渣中各元素的浸出率

由图 10 可知,随着生物质灰渣添加量的提高,除了铁损率有所降低外,其他元素的浸出率均有不同程度的升高。当生物质灰的加入量为 20% 时,改

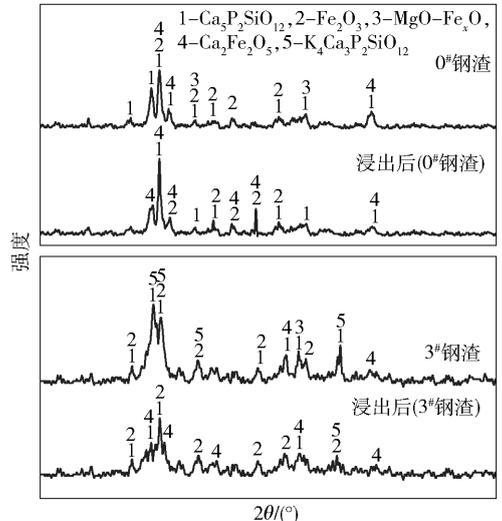


图 11 酸浸前后钢渣的 XRD 图

和3#钢渣中含磷固溶体所对应的衍射峰强度有所降低;改质钢渣(3#钢渣)酸浸后的残渣中含磷固溶体所对应衍射峰的数量少于初始钢渣(0#钢渣)酸浸后的残渣。这是由于在 K_2O 的改质作用下,含磷固溶体的晶型发生改变,在酸浸时更易被破坏,促使大量的磷被浸出。

2.4 钢渣浸出后的微观形貌和物相表征

不同渣样经0.07 mol/L盐酸酸浸后所得到残渣的微观形貌如图12和表4所示。从图12可以得出,酸浸后钢渣颗粒表面有大量孔洞形成,且随着生

物质灰添加量的增加,改质钢渣浸出后的孔洞扩大。由表4可知,图12中点2处含有大量的 Fe_2O_3 、 MgO ,而其他化合物的含量则较少,可认为点2处为镁铁相。酸浸后点1处的 P_2O_5 含量随着生物质灰渣添加量的提高而降低,当灰渣的添加量提高至15%时(2#钢渣),点1处的 P_2O_5 含量(2.28%)小于钢渣中磷元素的总含量(2.72%),因此认为0#钢渣和1#钢渣的点1处为含磷固溶体,2#钢渣和3#钢渣的点1处为镁铁相,与上述实验结果一致。

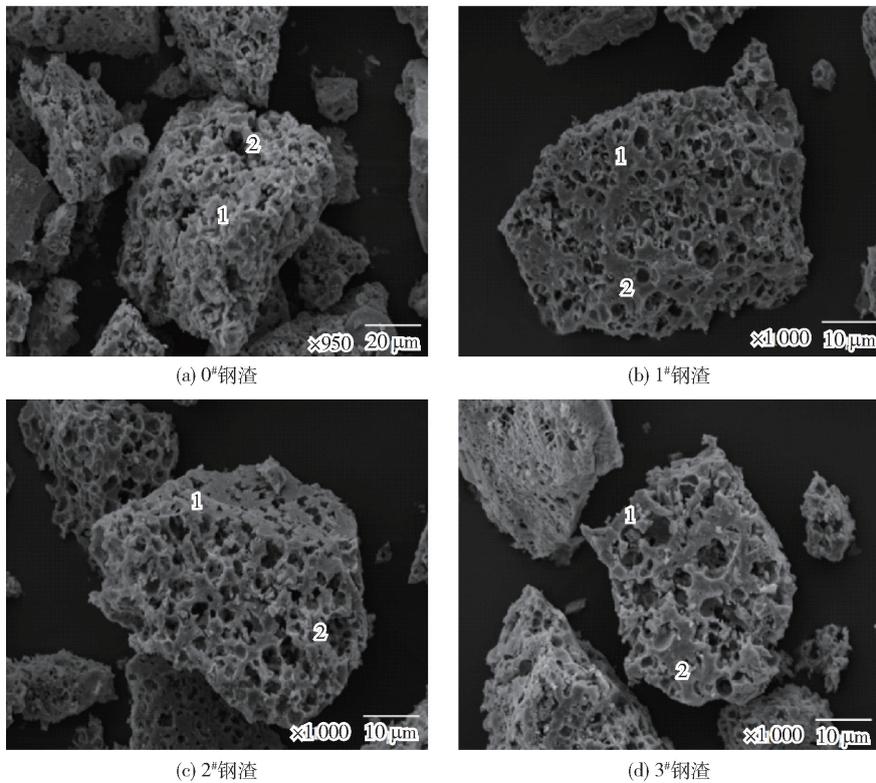


图12 不同渣样酸浸后的微观形貌

表4 图12中不同位置的能谱分析结果

渣样		$w(CaO)$	$w(SiO_2)$	$w(Fe_2O_3)$	$w(MgO)$	$w(P_2O_5)$	$w(K_2O)$	物相	%
0#钢渣	1	29.80	7.49	49.01	3.14	7.45	—	含磷固溶体	
	2	2.73	0.33	80.10	9.82	0.20	—	镁铁相	
1#钢渣	1	29.25	6.53	54.11	3.22	4.16	2.38	含磷固溶体	
	2	2.28	0.96	81.43	10.30	0.17	0.04	镁铁相	
2#钢渣	1	25.57	5.42	58.86	2.97	2.28	4.68	镁铁相	
	2	1.67	1.52	83.57	12.42	0.19	0.07	镁铁相	
3#钢渣	1	23.80	2.05	62.41	2.24	1.73	7.27	镁铁相	
	2	2.48	1.69	84.82	9.96	0.15	0.10	镁铁相	

3 结论

本文研究了生物灰渣改质对钢渣浸出的影响,通过实验分析,可以得到以下结果:

1) 添加生物质灰渣后,熔融状态下钢渣中 $\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8$ 、 $\text{K}_4\text{CaP}_2\text{O}_8$ 的活度升高、 Ca_3SiO_5 、 Ca_2SiO_4 活度降低,从而促进含磷固溶体的形成;磷在钢渣中的主要存在形式由 $\text{Ca}_5\text{P}_2\text{SiO}_{12}$ 转变为 $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 - 2\text{K}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$,同时扩大了含磷固溶体的区域。

2) 改质后钢渣中的含磷固溶体由于晶型改变更容易被破坏,从而提高了 Ca、Si 和 P 的浸出率,生物质灰改质对镁铁相的作用不大,铁损率在钢渣改质前后的变化较小。

3) 酸浸过程中,随着盐酸浓度的提高,磷浸出率与铁损率均有所提高。当生物质灰渣的添加量为 20% 时,相比改质前,钢渣中磷的浸出率从 39.91% 提高到 61.12%,镁铁相与基体相的溶出被抑制,铁损率有所降低,为 23.86%;酸浸后,钢渣中大量含磷固溶体被溶解,在残渣表面生成大量孔洞,且随着生物质灰添加量的增加,残渣颗粒的孔洞也随之扩大。

[参考文献]

[1] 周朝刚,杨会泽,艾立群,等. 转炉含磷钢渣循环利用技术的研究现状及展望[J]. 钢铁,2021,56(2):22-39.

[2] 王吉凤,付恒毅,闫晓彤,等. 钢渣综合利用研究现状[J]. 中国有色冶金,2021,50(6):77-82.

[3] 张朝晖,廖杰龙,巨建涛,等. 钢渣处理工艺与国内外钢渣利用技术[J]. 钢铁研究学报,2013,25(7):1-4.

[4] 杨金星,吕宁宁,苏畅,等. 转炉钢渣中磷资源回收利用的研究进展[J]. 应用化工,2019,48(6):1440-1446.

[5] 任旭,王会刚,吴跃东,等. “双碳”目标下钢渣处理及资源化利用探讨[J]. 环境工程,2022,40(8):220-224.

[6] 王治飞,白连强,王为振,等. 钢渣及废催化剂协同制备陶粒的工艺优化[J]. 冶金能源,2024,43(3):33-38.

[7] 张博康,罗果萍,郝帅,等. 钢渣碳热还原工艺条件优化研究[J]. 钢铁研究学报,2024,36(6):794-805.

[8] 赵帅兵,朱隆琦,方赋君,等. SiO_2 和 MgO 协同改质钢渣抑制碱性物质溶出试验研究[J]. 绿色矿冶,2024,40(3):35-40.

[9] 张圣泽,曾凡哲,曹印. 剩余污泥磷释放与磷回收技术的研究进展[J]. 辽宁化工,2024,53(3):443-445,488.

[10] 张津榕,彭长宏,林金秀,等. 废旧磷酸铁锂浸出工艺

的优化及宏观动力学[J]. 化工进展,1-15.

[11] 张守逊,吴雨瑶,郭永杰,等. 磷尾矿综合利用研究现状[J]. 化工矿物与加工,2024,53(7):27-36.

[12] 于先坤,杨洪,华绍广. 冶金固废资源化利用现状及发展[J]. 金属矿山,2015,44(2):177-180.

[13] FUTATSUKA T, SHITOGIDEN K, MIKI T, et al. Dissolution behavior of nutrition elements from steelmaking slag into seawater[J]. ISIJ International, 2004, 44(4): 753-761.

[14] 吴志宏,邹宗树,王承智. 转炉钢渣在农业生产中的再利用[J]. 矿产综合利用,2005(6):25-28.

[15] 苗俊艳,齐帅亮,侯翠红,等. 磷矿资源绿色全量利用技术研究现状及突破思路[J]. 化学与生物工程,2024,41(5):1-8.

[16] 石通杉,刘旭,杨俊. 湿法磷酸净化技术研究现状及发展[J]. 磷肥与复肥,2023,38(6):26-28,52.

[17] 苏晓丹. 半水-二水湿法磷酸工艺优化与磷石膏结晶调控研究[D]. 济南:济南大学,2023.

[18] 赵斌,张娜,彭国宏,等. 复吹转炉双联工艺冶炼 X80 管线钢脱磷试验研究[J]. 特殊钢,2023,44(2):52-55.

[19] 刁江. 中高磷铁水转炉双联脱磷的应用基础研究[D]. 重庆:重庆大学,2010.

[20] KUBO H, MATSUBAE-YOKOYAMA K, NAGASAKA T. Magnetic separation of phosphorus enriched phase from multiphase dephosphorization slag[J]. ISIJ international, 2010, 50(1): 59-64.

[21] YOKOYAMA K, KUBO H, MORI K, et al. Separation and recovery of phosphorus from steel making slags with the aid of a strong magnetic field[J]. ISIJ International, 2007, 47(10):1541.

[22] ONO H, INAGAKI A, MASUI T, et al. Removal of phosphorus from lad converter slag by floating separation of dicalcium silicate during solidification[J]. Transactions ISIJ, 1981, 21(2):135-144.

[23] 何赛,林路,刘亚琴,等. 熔融改质含磷钢渣碳热还原回收有价元素试验[J]. 钢铁,2022,57(6):167-174.

[24] NUMATA M, MARUOKA N, KIM S J, et al. Fundamental experiment to extract phosphorous selectively from steelmaking slag by leaching[J]. ISIJ International, 2014, 54(54):1983-1990.

[25] TERATOKO T, MARUOKA N, SHIBATA H, et al. Dissolution behavior of dicalcium silicate and tricalcium phosphate solid solution and other phases of steelmaking slag in an aqueous solution[J]. High Temperature Materials & Processes, 2012, 31(4-5):329-338.

[26] QIAO Y, DIAO J, LIU D, et al. Dephosphorisation of

- steel slags by leaching with sulphuric acid[J]. *Mineral Processing & Extractive Metallurgy Imm Transactions*, 2017;1-5.
- [27] DU C, GAO X, UEDA S, et al. Recovery of phosphorus from modified steelmaking slag with high P_2O_5 content via leaching and precipitation[J]. *Isij International*, 2018, 58(5): 833-841.
- [28] 郑学忠, 吴建, 陈慧方, 等. 生物质灰渣改质对钢渣中磷富集行为的影响[J]. *现代交通与冶金材料*, 2023, 3(3): 85-90.
- [29] 梁柱, 李佳, 李鹏, 等. 钢渣中钙镁离子的选择性浸出行为[J]. *中国冶金*, 2020, 30(5): 51-57.
- [30] HAYASHI M, HORITA K, ENDO R, et al. Effect of coordination structure of iron ions on iron oxide activities in $Na_2O-SiO_2-FeO-Fe_2O_3$ melts[J]. *ISIJ International*, 2019, 59(10): 1744-1751.

Study of Biomass Ash Modified Steel Slag to Promote Phosphorus Leaching

ZHU Longqi^{1,2}, WU Jian^{1,2}, FANG Fujun^{1,2}, FANG Youdong^{1,2}, SU Chang^{1,2}, LV Ningning^{1,2}

(1. College of Metallurgical Engineering, Anhui University of Technology, Maanshan 243032, China;

2. Key Laboratory of Metallurgical Emission Reduction and Comprehensive Utilization of Resources, Ministry of Education, China, Maanshan 243002, China)

Abstract: Steel slag contains a large number of valuable elements, among which phosphorus is considered to be one of the most valuable elements. It is very important to recover phosphorus in steel slag efficiently. In this paper, the steel slag was modified by biological ash, and hydrochloric acid was used as leaching agent to study the leaching law of modified steel slag. The results show that the activities of $Ca_3P_2O_8$ and $K_4CaP_2O_8$ in the molten steel slag increase, and the activities of Ca_3SiO_5 and Ca_2SiO_4 decrease after biomass ash modification, which promote the formation of phosphorus-containing solid solution. The crystal form of the phosphorus-containing solid solution phase in the modified steel slag changes, which increases the dissolution rate of the solid solution. The modification treatment has little effect on the Mg-Fe phase; when the addition amount of biomass ash is 20%, the phosphorus leaching rate of steel slag can be increased from 39.91% to 61.12% in 0.07 mol/L hydrochloric acid solution, and the iron leaching rate is only 23.86%.

Key words: steel slag; modification; leaching; phosphorus; hydrochloric acid