

含 Ce_2O_3 渣系作用浓度的计算模型

吴铖川, 成国光, 龙 鹤

(北京科技大学 冶金与生态工程学院 钢铁冶金新技术国家重点实验室, 北京 100083)

摘 要: 为研究精炼渣中 Ce_2O_3 的加入对渣中 Al_2O_3 活度的影响, 根据炉渣结构离子与分子共存理论和相关相图, 建立 1 500 °C 下 Ce_2O_3 - Al_2O_3 和 CaO - Al_2O_3 - Ce_2O_3 渣系作用浓度的计算模型, 考察 Ce_2O_3 对 Al_2O_3 作用浓度的影响。结果表明: 对于 Ce_2O_3 - Al_2O_3 渣系, 当 Ce_2O_3 的摩尔分数在 0.49 左右时, Ce_2O_3 - Al_2O_3 的作用浓度达到最大值 0.90, 使得 Al_2O_3 和 Ce_2O_3 的作用浓度均达到较低水平; 对于 CaO - Al_2O_3 - Ce_2O_3 渣系, 模型所计算的 Al_2O_3 作用浓度与实测 Al_2O_3 活度的变化趋势一致, 即 Ce_2O_3 含量一定时, 随着 $w(\text{CaO})/w(\text{Al}_2\text{O}_3)$ 的增加, Al_2O_3 的作用浓度降低; 保持 $w(\text{CaO})/w(\text{Al}_2\text{O}_3)$ 不变, 随着 Ce_2O_3 含量的增加, Al_2O_3 的作用浓度降低。同时, 由计算结果绘出 CaO 和 Ce_2O_3 的等作用浓度线。总之, 精炼渣中添加一定量的 Ce_2O_3 能够有效地降低 Al_2O_3 的作用浓度, 这能提高精炼过程中高质量洁净钢中 Al_2O_3 的去除速率和精炼渣的精炼效率。

关键词: Ce_2O_3 - Al_2O_3 ; CaO - Al_2O_3 - Ce_2O_3 ; 共存理论; 作用浓度; 活度; 计算模型

中图分类号: TF01

文献标志码: A

Calculating model of action concentration of slag systems containing Ce_2O_3

WU Cheng-chuan, CHENG Guo-guang, LONG Hu

(State Key Laboratory of Advanced Metallurgy, School of Metallurgical and Ecological Engineering,
University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

Abstract: In order to investigate the effect of addition of Ce_2O_3 to refining slag on the activity of Al_2O_3 , thermodynamic model for the evaluation of mass action concentrations for Ce_2O_3 - Al_2O_3 and CaO - Al_2O_3 - Ce_2O_3 slag systems was formulated at 1 500 °C according to the ion and molecule coexistence theory (IMCT) for molten slags and corresponding phase diagrams, and the effect of Ce_2O_3 on the action concentration of Al_2O_3 was investigated. The results show that, for Ce_2O_3 - Al_2O_3 slag system, when the mole fraction of Ce_2O_3 is 0.49, the mass action concentration (N_i) of Ce_2O_3 - Al_2O_3 achieves its maximum value 0.90, and both the mass action concentrations of Ce_2O_3 and Al_2O_3 maintain at very low levels. For CaO - Al_2O_3 - Ce_2O_3 slag system, the change trends of calculated $N_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ are in good agreement with reported measured trends of $a_{\text{Al}_2\text{O}_3}$, which are that $N_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ decreases with the increase of $w(\text{CaO})/w(\text{Al}_2\text{O}_3)$ at a certain content of Ce_2O_3 and with the increase of Ce_2O_3 content at a certain value of $w(\text{CaO})/w(\text{Al}_2\text{O}_3)$. Moreover, the iso-curves $N_{\text{Ce}_2\text{O}_3}$ and N_{CaO} are also drawn from the calculated results. Above all, adding certain content of Ce_2O_3 to refining slag can effectively reduce $N_{\text{Al}_2\text{O}_3}$, which can improve the Al_2O_3 inclusions removal efficiency of high grade clean steel and refining efficiency of refining slag.

Key words: Ce_2O_3 - Al_2O_3 ; CaO - Al_2O_3 - Ce_2O_3 ; coexistence theory; action concentration; activity; calculating model

在铝镇静钢中, Al_2O_3 是其中的主要夹杂物, 其严重影响钢的使用性能并在连续浇铸的过程中引起水口

堵塞^[1]。这种有害的 Al_2O_3 夹杂可在精炼过程中通过精炼渣吸收或通过变质成低熔点的复合夹杂物来减少

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50734008)

收稿日期: 2012-11-12; 修订日期: 2013-06-15

通信作者: 成国光, 教授, 博士; 电话: 010-62334664; E-mail: chengguoguang@metall.ustb.edu.cn

Al_2O_3 的危害。

研究表明提高精炼渣的流动性和降低精炼渣中 Al_2O_3 的活度可以有效地提高精炼渣吸收 Al_2O_3 的能力^[2-3]。龙鹄等^[4]在研究含 Ce_2O_3 渣的熔化和流动特性时发现：高碱度精炼渣中添加适量 Ce_2O_3 后具有良好的熔化及流动特性。UEDA 等^[5]发现 $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-Ce}_2\text{O}_3$ 系中 Al_2O_3 的活度系数随着 Ce_2O_3 含量的增加而减小。另外，含 Ce_2O_3 精炼渣与含 Al 钢水的平衡会有少量的 Ce 溶入到钢液中，这部分 Ce 在钢液中可起变性 Al_2O_3 和合金化的作用^[6]。

目前，国内含 RE_2O_3 渣的研究主要有包头白云鄂博矿的富稀土高炉渣系^[7-8]，钢液精炼过程的含 Ce_2O_3 精炼渣系^[4,6]，稀土钢浇铸过程含稀土氧化物的中间包覆盖剂^[9]和结晶器保护渣系^[10-11]，电渣重熔冶炼稀土钢的含 RE_2O_3 渣系^[12]。国外主要研究含 RE_2O_3 精炼渣系：1 500 °C 下 $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-Ce}_2\text{O}_3$ 渣系 Al_2O_3 的活度^[5]和 $\text{CaO-SiO}_2\text{-Ce}_2\text{O}_3$ 渣系脱硫能力的研究^[13]。但是，对含 Ce_2O_3 精炼渣系的系统性研究及热力学计算模型尚未见报道。

自炉渣结构的离子与分子共存理论^[14]提出以来，在研究炉渣热力学性质方面取得了与实际较为符合的研究结果^[15-19]。该理论基于熔渣中既存在分子又存在离子的事实，建立离子、简单分子和复杂分子之间的化学平衡关系，根据已有的化学平衡热力学数据，计算出组元 i 的摩尔分数，定义其为质量作用浓度 N_i ，相当于传统应用的活度 a_i ，并与实测活度值对比以验证模型的合理性。

因此，本文作者根据炉渣结构共存理论和相关相图，建立 $\text{Ce}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-Ce}_2\text{O}_3$ 渣系作用浓度的计算模型。通过 Matlab 软件计算出每个结构组元的作用浓度，将 $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-Ce}_2\text{O}_3$ 渣系中计算的 Al_2O_3 作用浓度与实验测得的 Al_2O_3 活度进行对比，讨论 CaO 、 Al_2O_3 和 Ce_2O_3 作用浓度的影响因素。这些结果将为进一步系统地研究和开发稀土氧化物在炼钢精炼过程中的应用打下科学的基础。

1 热力学模型的建立

1.1 假设

根据炉渣共存理论的经典假设^[20]，建立热力学模型计算 $\text{Ce}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-Ce}_2\text{O}_3$ 渣中结构组元和离子对的作用浓度的主要的假设可简单的总结如下：

1) 渣系中结构组元：简单离子为 Ca^{2+} 、 Ce^{3+} 和

O^{2-} ，简单分子为 SiO_2 和 Al_2O_3 ，复杂分子为硅酸盐和铝酸盐。渣中每个组元有自己独立的位置。形成复合分子时从同一个组元产生的阳离子和阴离子都以离子对的形式参加，如 $(\text{Ca}^{2+}+\text{O}^{2-})$ 或 $(2\text{Ce}^{3+}+3\text{O}^{2-})$ 。

2) 简单离子和分子间进行着动平衡反应形成复合分子以 $(2\text{Ce}^{3+}+3\text{O}^{2-})$ 和 Al_2O_3 形成 $\text{Ce}_2\text{O}_3\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ 为例，如 $(2\text{Ce}^{3+}+3\text{O}^{2-})+\text{Al}_2\text{O}_3=(\text{Ce}_2\text{O}_3\cdot\text{Al}_2\text{O}_3)$ 。

3) 形成复杂分子的化学反应遵守质量守恒定律。这意味着本模型中化学平衡常数可通过表 1 定义的作用浓度来表示。

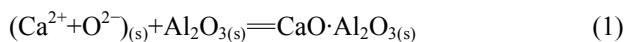
1.2 $\text{Ce}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-Ce}_2\text{O}_3$ 渣中结构组元的确定

根据二元 $\text{Ce}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ 相图^[21]和炉渣结构的共存理论，可以合理地认为在冶金温度下 $\text{Ce}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ 中有两个简单离子 Ce^{3+} 和 O^{2-} 、一个简单分子 Al_2O_3 、两个复合分子 $\text{Ce}_2\text{O}_3\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ 和 $\text{Ce}_2\text{O}_3\cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$ ，如表 1 所列。另外，由三元 $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-Ce}_2\text{O}_3$ 相图^[5]并与 $\text{Ce}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ 对比可知， $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-Ce}_2\text{O}_3$ 中增加了一个简单离子和 5 个复合分子，即 $\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CaO}\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CaO}\cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ 和 $12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ ，如表 1 所列。

1.3 作用浓度计算模型

熔渣中成分的定义分别如下： $b_1 = \sum n_{\text{CaO}}$ 、 $b_2 = n_{\text{Ce}_2\text{O}_3}$ 和 $a_1 = n_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ 。所有结构组元的作用浓度符号表示如下： $N_1 = N_{\text{CaO}}$ ， $N_2 = N_{\text{Ce}_2\text{O}_3}$ ， $N_3 = N_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ ， $N_4 = N_{\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3}$ ， $N_5 = N_{\text{CaO}\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3}$ ， $N_6 = N_{\text{CaO}\cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3}$ ， $N_7 = N_{3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3}$ ， $N_8 = N_{12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3}$ ， $N_9 = N_{\text{Ce}_2\text{O}_3\cdot\text{Al}_2\text{O}_3}$ 和 $N_{10} = N_{\text{Ce}_2\text{O}_3\cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3}$ 。

1 500~1 600 °C 范围下的化学平衡定义如下^[22]：



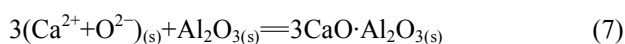
$$\Delta G^\ominus = -18\,120 - 19.62T, \quad N_4 = K_1 N_1 N_2 \quad (2)$$



$$\Delta G^\ominus = -16\,400 - 26.8T, \quad N_5 = K_2 N_1 N_2^2 \quad (4)$$



$$\Delta G^\ominus = -17\,430 - 37.2T, \quad N_6 = K_3 N_1 N_2^6 \quad (6)$$



$$\Delta G^\ominus = -17\,000 - 32.0T, \quad N_7 = K_4 N_1^3 N_2 \quad (8)$$

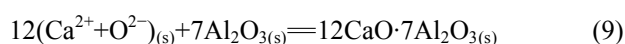
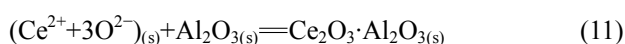


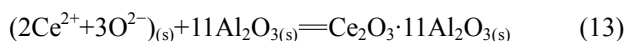
表 1 基于共存理论冶金温度下 Ce_2O_3 - Al_2O_3 和 CaO - Al_2O_3 - Ce_2O_3 渣系中结构组元及其摩尔数和作用浓度的表达式**Table 1** Expression of structural units, their mole numbers and mass action concentrations of Ce_2O_3 - Al_2O_3 and CaO - Al_2O_3 - Ce_2O_3 slags at metallurgical temperature based on ion and molecule coexistence theory

Slag system	Structural unit	Number	Mole of structural unit	Mass action concentration
Ce_2O_3 - Al_2O_3	$2\text{Ce}^{3+}+3\text{O}^{2-}$	2	$n_2 = n_{\text{Ce}_2\text{O}_3}$	$N_2 = 5n_2 / \sum n_i$
	Al_2O_3	3	$n_3 = n_{\text{Al}_2\text{O}_3}$	$N_3 = n_3 / \sum n_i$
	$\text{Ce}_2\text{O}_3 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	9	$n_9 = n_{\text{Ce}_2\text{O}_3 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3}$	$N_9 = n_9 / \sum n_i$
	$\text{Ce}_2\text{O}_3 \cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$	10	$n_{10} = n_{\text{Ce}_2\text{O}_3 \cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3}$	$N_{10} = n_{10} / \sum n_i$
CaO - Al_2O_3 - Ce_2O_3	$\text{Ca}^{2+}+\text{O}^{2-}$	1	$n_1 = n_{\text{CaO}}$	$N_1 = 2n_1 / \sum n_i$
	$\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	4	$n_4 = n_{\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3}$	$N_4 = n_4 / \sum n_i$
	$\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$	5	$n_5 = n_{\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3}$	$N_5 = n_5 / \sum n_i$
	$\text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$	6	$n_6 = n_{\text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3}$	$N_6 = n_6 / \sum n_i$
	$3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	7	$n_7 = n_{3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3}$	$N_7 = n_7 / \sum n_i$
	$12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$	8	$n_8 = n_{12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3}$	$N_8 = n_8 / \sum n_i$

$$\Delta G^\ominus = -86100 - 205.1T, \quad N_8 = K_5 N_1^{12} N_2^7 \quad (10)$$



$$\Delta G^\ominus = -58555.5 - 15.04T, \quad N_9 = K_6 N_2 N_3 \quad (12)$$



$$\Delta G^\ominus = 49323 - 80.56T, \quad N_{10} = K_7 N_2 N_3^{11} \quad (14)$$

所有反应的平衡常数 $K_i^\ominus$ 可以通过 $K_i^\ominus = \exp[-\Delta_r G_{m,i}^\ominus / (RT)]$ 计算。

1.3.1 Ce_2O_3 - Al_2O_3 渣系

Ce_2O_3 - Al_2O_3 中所有结构组元总平衡摩尔数量可表示为

$$\sum n_i = 5n_2 + n_3 + n_9 + n_{10} \quad (15)$$

根据共存理论, 所有结构组元的作用浓度可定义为组元 i 的平衡摩尔分数与所有结构组元的总平衡物质的量的比值, 并且以简单离子、简单分子和复杂分子存在的结构组元的作用浓度可通过 $N_i = \frac{n_i}{\sum n_i}$ 计算。离子对的作用浓度 $N_{\text{Me}_2\text{O}_3}$, 即 $(2\text{Me}^{3+}+3\text{O}^{2-})$, 计算公式为

$$N_{\text{MeO}} = N_{\text{Me}^{2+}, \text{MeO}} + N_{\text{O}^{2-}, \text{MeO}} = \frac{2n_{\text{Me}^{3+}, \text{MeO}} + 3n_{\text{O}^{2-}, \text{MeO}}}{\sum n_i} = \frac{5n_{\text{MeO}}}{\sum n_i} \quad (16)$$

质量平衡公式列出如下:

$$b_2 = \sum n_i \cdot (0.2N_2 + N_9 + N_{10}) \quad (17)$$

$$a_1 = \sum n_i \cdot (N_3 + N_9 + 11N_{10}) \quad (18)$$

$$N_2 + N_3 + N_9 + N_{10} = 1 \quad (19)$$

因此, 式(11)~(14)以及(17)~(19)是建立的计算 Ce_2O_3 - Al_2O_3 渣中结构组元和离子对的作用浓度 N_i 的控制方程。

由未知量为 N_1 和 N_2 对应的方程有(17)和(18), 两个方程可求解两个未知量。所以, 在一定温度条件下, 将一定的炉渣成分 b_2 和 a_1 代入该方程组, 经过线性化处理后, 采用牛顿迭代法就可以计算出 N_1 和 N_2 , 然后将 N_1 和 N_2 代入式(11)~(14)可求出各组元的作用浓度。

1.3.2 CaO - Al_2O_3 - Ce_2O_3 渣系

CaO - Al_2O_3 - Ce_2O_3 中所有结构组元总平衡物质的量可表示为

$$\sum n_i = 2n_1 + 5n_2 + n_3 + n_4 + n_5 + n_6 + n_7 + n_8 + n_9 + n_{10} \quad (20)$$

质量平衡公式列出如下:

$$b_1 = \sum n_i \cdot (0.5N_1 + N_4 + N_5 + N_6 + 3N_7 + 12N_8) \quad (21)$$

$$b_2 = \sum n_i \cdot (0.2N_2 + N_9 + N_{10}) \quad (22)$$

$$a_1 = \sum n_i \cdot (N_3 + N_4 + 2N_5 + 6N_6 + N_7 + 7N_8 + N_9 + 11N_{10}) \quad (23)$$

$$N_1 + N_2 + N_3 + N_4 + N_5 + N_6 + N_7 + N_8 + N_9 + N_{10} = 1 \quad (24)$$

因此, 式(1)~(14)和(21)~(24)是建立的计算

CaO-Al₂O₃-Ce₂O₃ 渣中结构组元和离子对的作用浓度 N_i 的控制方程。

未知量为 N_1 、 N_2 和 N_3 ，方程有(21)~(24)，3 个方程可解 3 个未知量。所以，在一定温度条件下，将一定的炉渣成分 b_1 、 b_2 和 a_1 代入该方程组，经过线性化处理后，采用牛顿迭代法就可以计算出 N_1 、 N_2 和 N_3 ，然后将 N_1 、 N_2 和 N_3 代入式(1)~(14)可求出各组元的作用浓度。

2 结果和讨论

在一定的温度下和一定的炉渣成分范围内，计算可以通过控制方程在平衡状态和标准态下进行。线性化后，通过 Matlab 软件利用牛顿迭代法可获得所有结构组元和离子对的作用浓度。

2.1 Ce₂O₃-Al₂O₃ 渣系

图 1 所示为在 1 873 K 下 Ce₂O₃-Al₂O₃ 二元系中各组元的作用浓度与 Ce₂O₃ 摩尔分数的关系。从图 1 中可以看出：由于 Ce₂O₃ 和 Al₂O₃ 有较强的结合形成 Ce₂O₃·Al₂O₃ 的能力，当 Ce₂O₃ 的摩尔分数在 0.49 时，Ce₂O₃·Al₂O₃ 的作用浓度达到最大值 0.90，使得 Al₂O₃ 和 Ce₂O₃ 的作用浓度均达到较低水平。然而，当 Ce₂O₃ 的摩尔分数大于 0.5 时，Ce₂O₃ 的作用浓度急剧增加；当 Ce₂O₃ 的摩尔分数小于 0.5 时，Al₂O₃ 的作用浓度迅速上升。

由图 1 可知，Ce₂O₃ 对 Al₂O₃ 活度的影响非常大，

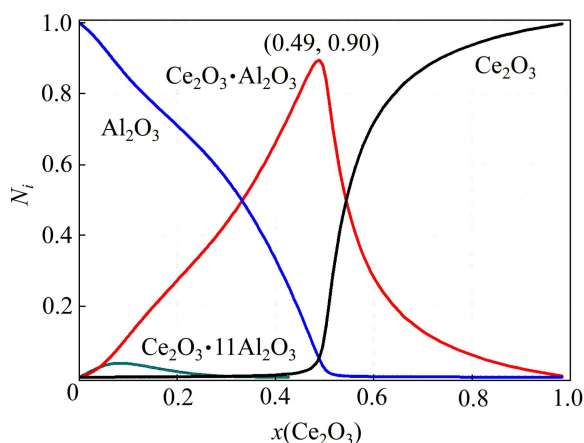


图 1 1 873 K 时 Ce₂O₃-Al₂O₃ 二元渣中各组元作用浓度(N_i)与 Ce₂O₃ 浓度的关系

Fig. 1 Relationship between N_i in Ce₂O₃-Al₂O₃ slag and concentration of Ce₂O₃ at 1 873 K

主要是因为两者之间生成了 Ce₂O₃·Al₂O₃。由此，精炼渣中加入少量的 Ce₂O₃，可以有效地降低渣中 Al₂O₃ 的活度，即增强了精炼渣对钢液中 Al₂O₃ 夹杂物的吸收能力。

2.2 CaO-Al₂O₃-Ce₂O₃ 渣系

根据建立的热力学模型，在 1 773 K 下，计算 CaO-Al₂O₃-Ce₂O₃ 渣中每个组元的作用浓度，其中 $w(\text{CaO})/w(\text{Al}_2\text{O}_3)$ 范围为 0.7~1.5，且 Ce₂O₃ 的质量分数范围为 0~45%。

2.2.1 Al₂O₃ 的作用浓度

由计算结果绘制 1 773 K 时等 Al₂O₃ 作用浓度线，并与 SHIGERU 的实测 Al₂O₃ 活度值进行比较，其结果如图 2 所示。图 2 所示为计算的 Al₂O₃ 作用浓度值与 SHIGERU 利用 CaO-Al₂O₃-Ce₂O₃ 熔剂与铜化学平衡法在一定的氧分压下所测得 Al₂O₃ 的活度相比较，可发现二者变化趋势一致，即都随着 $w(\text{CaO})/w(\text{Al}_2\text{O}_3)$ 或者 $w(\text{Ce}_2\text{O}_3)/w(\text{Al}_2\text{O}_3)$ 的增大，Al₂O₃ 的作用浓度均降低。这与 CaO 和 Ce₂O₃ 与 Al₂O₃ 有较强的结合能力，能生成各种化合物有关。然而，计算所得的 Al₂O₃ 作用浓度为实测值的 0.1 倍，差距较大。其原因为活度和作用浓度两者所选取的标准态不同，如 Ce₂O₃ 活度的标准态为渣体系中 Ce₂O₃ 的饱和态，Ce₂O₃ 作用浓度的标准态为 Ce₂O₃ 的纯物质态。

图 3 所示为 Al₂O₃ 的作用浓度随 $w(\text{CaO})/w(\text{Al}_2\text{O}_3)$ 和 Ce₂O₃ 含量的变化规律。即 Ce₂O₃ 含量一定时，随着 $w(\text{CaO})/w(\text{Al}_2\text{O}_3)$ 的增加，Al₂O₃ 的作用浓度降低；同时，保持 $w(\text{CaO})/w(\text{Al}_2\text{O}_3)$ 不变，Al₂O₃ 的作用浓度随 Ce₂O₃ 含量增加而降低。另外，Ce₂O₃ 含量一定时， $w(\text{CaO})/w(\text{Al}_2\text{O}_3)$ 从 0.7 增大到 0.9 时，对 Al₂O₃ 的作用浓度的影响比 $w(\text{CaO})/w(\text{Al}_2\text{O}_3)$ 从 0.9 增大到 1.1 对 Al₂O₃ 的作用浓度的影响要大。考虑到 $w(\text{CaO})/w(\text{Al}_2\text{O}_3)$ 值对精炼渣流动性能的影响，可选择一个适当的 $w(\text{CaO})/w(\text{Al}_2\text{O}_3)$ 值。

铝镇静钢中的 Al₂O₃ 主要通过精炼过程中精炼渣的吸收或变质成低熔点的复合夹杂物来减少其危害。提高精炼渣的流动性和降低精炼渣中 Al₂O₃ 的活度可以有效提高精炼渣吸收 Al₂O₃ 的能力。为此，可以通过获得 CaO/Al₂O₃ 较大，Ce₂O₃ 含量较高时的精炼渣，由图 3 可知，此时，Al₂O₃ 的活度较小，可以提高精炼渣吸收 Al₂O₃ 的能力。然而， $w(\text{CaO})/w(\text{Al}_2\text{O}_3)$ 较大，Ce₂O₃ 含量较高时，同时需要考虑精炼渣的流动性能。所以，综合考虑对 Al₂O₃ 活度和精炼渣流动性能的影响后，选取最优 Ce₂O₃ 的添加量和 $w(\text{CaO})/w(\text{Al}_2\text{O}_3)$ 值，以获得最强的精炼渣吸收 Al₂O₃ 的能力。

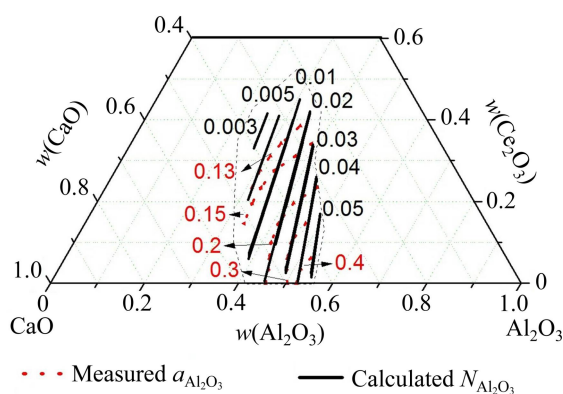


图 2 1 773 K 时 $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-Ce}_2\text{O}_3$ 三元渣系中计算的等 Al_2O_3 作用浓度线和测量的等 Al_2O_3 活度线

Fig. 2 Calculated iso-mass action concentration curves of Al_2O_3 and measured iso-activity curves of Al_2O_3 in $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-Ce}_2\text{O}_3$ ternary slag system at 1 773 K

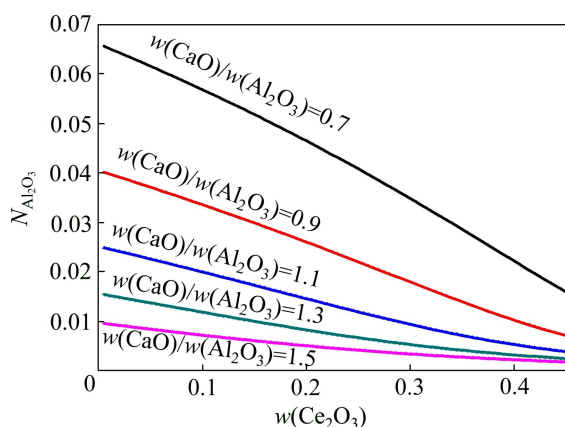


图 3 1 773 K 时 $w(\text{CaO})/w(\text{Al}_2\text{O}_3)$ 及 Ce_2O_3 含量对渣中 Al_2O_3 作用浓度的影响

Fig. 3 Influence of $w(\text{CaO})/w(\text{Al}_2\text{O}_3)$ and Ce_2O_3 content on $N_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ at 1 773 K

2.2.2 Ce_2O_3 和 CaO 的作用浓度

图 4 所示为 1 773 K 时 $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-Ce}_2\text{O}_3$ 中等 Ce_2O_3 作用浓度线。由图 4 可知, $w(\text{Ce}_2\text{O}_3)/w(\text{Al}_2\text{O}_3)$ 一定时, Ce_2O_3 的作用浓度随 Al_2O_3 含量升高而减小; 同时, Ce_2O_3 含量一定时, 随着 $w(\text{CaO})/w(\text{Ce}_2\text{O}_3)$ 的增加, Ce_2O_3 的作用浓度增加。

图 5 所示为 1 773 K 时 $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-Ce}_2\text{O}_3$ 中等 CaO 作用浓度线。由图 5 中观察可知: 当 $w(\text{CaO})/w(\text{Ce}_2\text{O}_3)$ 一定时, Al_2O_3 含量升高, CaO 作用浓度减小; CaO 含量一定时, CaO 的作用浓度随着 $w(\text{Ce}_2\text{O}_3)/w(\text{Al}_2\text{O}_3)$ 的增大而增大。

对比图 4 和 5 可知, 钢中 Ce_2O_3 的作用浓度要比 CaO 的作用浓度低一到两个数量级。所以, 在相同的

物质的量的条件下, Ce_2O_3 降低精炼渣中 Al_2O_3 活度的能力比 CaO 强。但是 Ce_2O_3 摩尔质量是 CaO 的 5.86 倍, 所以相同质量时, 两者降低精炼渣中 Al_2O_3 活度的能力还需具体条件下做进一步的比较。

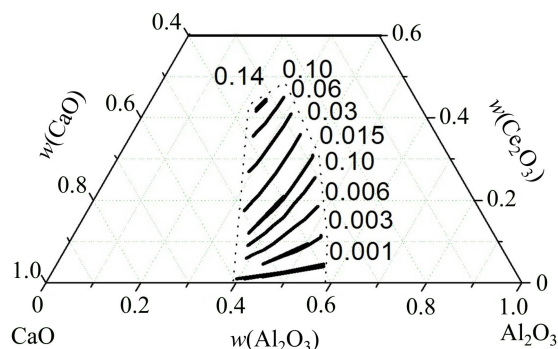


图 4 1 773 K 时 $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-Ce}_2\text{O}_3$ 三元渣系中等 Ce_2O_3 作用浓度线

Fig. 4 Iso-mass action concentration curves of Ce_2O_3 in $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-Ce}_2\text{O}_3$ ternary slag system at 1 773 K

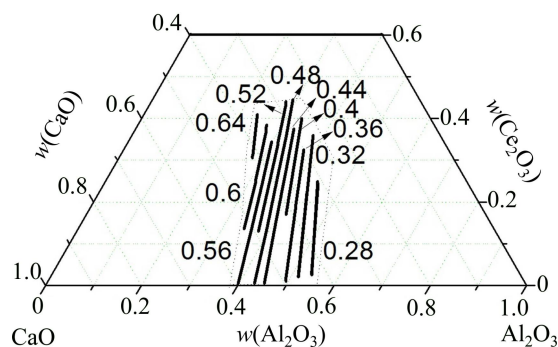


图 5 1 773 K 时 $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-Ce}_2\text{O}_3$ 三元渣系中等 CaO 作用浓度线

Fig. 5 Iso-mass action concentration curves of CaO in $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-Ce}_2\text{O}_3$ ternary slag system at 1 773 K

3 结论

1) 基于离子分子共存理论, 建立 $\text{Ce}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-Ce}_2\text{O}_3$ 渣系各组元作用浓度的计算模型, 得到各渣系中的组元作用浓度变化规律。

2) $\text{Ce}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ 渣中二元渣系的计算结果表明: 当 Ce_2O_3 的摩尔分数在 0.5 左右时, $\text{Ce}_2\text{O}_3\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ 的作用浓度达到最大值 0.90, 使得 Al_2O_3 和 Ce_2O_3 的作用浓度均达到较低水平。然而, 当 Ce_2O_3 的摩尔分数大于 0.5 时, Ce_2O_3 的作用浓度急剧增加; 当 Ce_2O_3 的摩尔分数小于 0.5 时, Al_2O_3 的作用浓度迅速上升。

3) 在 $\text{CaO-Ce}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ 渣中, 模型所计算的 Al_2O_3 作用浓度与文献实测 Al_2O_3 活度值变化趋势一致。即 Ce_2O_3 含量一定时, 随着 $w(\text{CaO})/w(\text{Al}_2\text{O}_3)$ 的增加, Al_2O_3 的作用浓度降低; 同时, 保持 $w(\text{CaO})/w(\text{Al}_2\text{O}_3)$ 不变, Al_2O_3 的作用浓度随 Ce_2O_3 含量增加而降低。

4) 在 $\text{CaO-Ce}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ 渣中, 由计算结果绘出 CaO 和 Ce_2O_3 等作用浓度线。对比 CaO 和 Ce_2O_3 等作用浓度大小可推导出: 相同物质的量的条件下, Ce_2O_3 降低精炼渣中 Al_2O_3 活度的能力比 CaO 强。

REFERENCES

- [1] KAWAKAMI K, TAKADA S, TAKASU I, NAKASHIMA K. Clean and reliable bearing steel[C]// BAKER M A. ICS Proceedings-2005. Charlotte, North Carolina: Association for Iron & Steel Technology, 2005: 209-220.
- [2] CHOI J Y, LEE H G, KIM J S. Dissolution rate of Al_2O_3 into molten $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ slags[J]. ISIJ International, 2002, 42(8): 852-860.
- [3] CHO W D, FAN P. Diffusional dissolution of alumina in various steelmaking slags[J]. ISIJ International, 2004, 44(2): 229-234.
- [4] 龙 鹄, 成国光, 吴 彬, 吴 洋. 含 Ce_2O_3 炼钢精炼渣熔化及流动特性的研究[J]. 中国稀土学报, 2010, 8(6): 721-727.
LONG Hu, CHENG Guo-guang, WU Bin, WU Yang. Research on the melting and fluidity properties of refining slag containing Ce_2O_3 for steelmaking[J]. Journal of the Chinese Rare Earth Society, 2010, 28(6): 721-727.
- [5] UEDA S, MORITA K, SANO N. Activity of $\text{AlO}_{1.5}$ for the $\text{CeO}_{1.5}\text{-CaO-AlO}_{1.5}$ system at 1 773 K[J]. ISIJ International, 1998, 38(12): 1292-1296.
- [6] YANG Xiao-hong, LONG Hu, CHENG Guo-guang, WU Cheng-chuan, WU Bin. Effect of refining slag containing Ce_2O_3 on steel cleanliness[J]. Journal of Rare Earths, 2011, 29(11): 1079-1083.
- [7] 李大纲, 卜庆才, 姜太平, 隋智通. $\text{RE}_2\text{O}_3\text{-CaO-SiO}_2\text{-CaF}_2\text{-MgO-Al}_2\text{O}_3$ 系炉渣的凝固组织[J]. 钢铁研究学报, 2004, 16(1): 30-33.
LI Da-gang, BU Qing-cai, LOU Tai-ping, SUI Zhi-tong. Morphology of solidified slag for $\text{RE}_2\text{O}_3\text{-CaO-SiO}_2\text{-CaF}_2\text{-MgO-Al}_2\text{O}_3$ system[J]. Journal of Iron and Steel Research, 2004, 16(1): 30-33.
- [8] 张 波, 姜茂发, 亓 捷, 刘承军. $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-FeO-CaF}_2\text{-La}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-TiO}_2$ 渣系的活度计算模型[J]. 东北大学学报: 自然科学版, 2011, 32(4): 524-528.
ZHANG Bo, JIANG Mao-fa, QI Jie, LIU Cheng-jun. Activity calculation model for a slag system consisting of $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-FeO-CaF}_2\text{-La}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-TiO}_2$ [J]. Journal of Northeastern University: Natural Science, 2011, 32(4): 524-528.
- [9] 刘承军, 王德永, 史培阳, 姜茂发. RE_xO_y 对中间包覆盖剂物化性能的影响[J]. 稀土, 2005, 26(5): 61-64.
LIU Cheng-jun, WANG De-yong, SHI Pei-yang, JIANG Mao-fa. Effect and mechanism of RE_xO_y on physical and chemical properties of cover fluxes[J]. Chinese Rare Earths, 2005, 26(5): 61-64.
- [10] 王德永, 姜茂发. Li_2O 和 B_2O_3 对含稀土氧化物结晶器保护渣结晶相的影响[J]. 硅酸盐学报, 2006, 34(3): 366-370.
WANG De-yong, JIANG Mao-fa. Effect of Li_2O and B_2O_3 on crystallization phases of mold fluxes bearing rare earth oxides[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2006, 34(3): 366-370.
- [11] 何生平, 徐楚韶, 王 谦, 解 丹. CeO_2 对低氟连铸保护渣转折温度和结晶性能的影响[J]. 中国稀土学报, 2007, 25(3): 377-380.
HE Sheng-ping, XU Chu-shao, WANG Qian, XIE Dan. Effect of CeO_2 on break temperature and crystallization properties of mold fluxes with low fluoride content[J]. Journal of the Chinese Rare Earth Society, 2007, 25(3): 377-380.
- [12] 王常珍, 张怡波. 稀土在钢中作用机理及含稀土渣电渣重熔冶炼含稀土钢[J]. 中国稀土学报, 2012, 30(S): 530-537.
WANG Chang-zhen, ZHANG Yi-bo. Behavior of RE in molten steel and the RE contained steel making using electroslag remelting[J]. Journal of Chinese Society of Rare Earths, 2012, 30(S): 530-537.
- [13] ANACLETO N M, LEE H G, HAYES P C. Sulphur partition between $\text{CaO-SiO}_2\text{-Ce}_2\text{O}_3$ slags and carbon-saturated iron[J]. ISIJ International, 1993, 33(5): 549-555.
- [14] ZHANG Jian. Coexistence theory of slag structure and its application to calculation of oxidizing capability of slag melts[J]. Journal of Iron and Steel Research (International), 2003, 10(1): 1-10.
- [15] YANG X M, SHI C B, ZHANG M, DUAN J P, ZHANG J. A thermodynamic model of phosphate capacity for $\text{CaO-SiO}_2\text{-MgO-FeO-Fe}_2\text{O}_3\text{-MnO-Al}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ slags equilibrated with molten steel during a top-bottom combined blown converter steelmaking process based on the ion and molecule coexistence theory[J]. Metallurgical and Materials Transactions B, 2011, 42(5): 951-977.
- [16] 李晓泉, 杜则裕, 刘鹏飞, 王光耀. MgO-CaO-SiO_2 焊接熔渣离子活度的热力学分析[J]. 中国有色金属学报, 2005, 15(1): 157-161.
LI Xiao-quan, DU Ze-yu, LIU Peng-fei, WANG Guang-yao. Thermodynamic analysis of ion activity in welding molten slag for MgO-CaO-SiO_2 ternary phase[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2005, 15(1): 157-161.
- [17] 汪金良, 张传福, 张文海. $\text{CaO-Cu}_2\text{O-Fe}_2\text{O}_3$ 三元渣系组元活度计算模型[J]. 中国有色金属学报, 2009, 19(5): 955-959.
WANG Jin-liang, ZHANG Chuan-fu, ZHANG Wen-hai. Activity calculation model for slag system of $\text{CaO-Cu}_2\text{O-Fe}_2\text{O}_3$ [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2009, 19(5): 955-959.
- [18] 王 广, 王静松, 薛庆国, 丁银贵. $\text{MgO-B}_2\text{O}_3$ 二元系熔渣质

- 量作用浓度计算模型[J]. 中国有色金属学报, 2011, 21(12): 3143–3148.
- WANG Guang, WANG Jing-song, XUE Qing-guo, DING Yin-gui. Mass action concentration calculation model for $\text{MgO-B}_2\text{O}_3$ slag melt[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2011, 21(12): 3143–3148.
- [19] 王 飞, 郭汉杰, 杨学民. 基于最小 Gibbs 自由能原理的 CaO-SiO_2 炉渣和 Si-Ca 金属两相体系平衡热力学模型[J]. 中国有色金属学报, 2012, 22(6): 1785–1790.
- WANG Fei, GUO Han-jie, YANG Xue-min. Thermodynamic model of CaO-SiO_2 binary slags equilibrated with Si-Ca binary metal system based on minimized Gibbs free energy principle[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2012, 22(6): 1785–1790.
- [20] 张 鉴, 成国光, 王力军, 朱 荣, 郭汉杰. 冶金熔体和溶液的计算热力学[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2007: 241–245.
- ZHANG Jian, CHENG Guo-guang, WANG Li-jun, ZHU Rong, GUO Han-jie. Computational thermodynamics of metallurgical melts and solutions[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2007: 241–245.
- [21] MIZUNO M, BERJOAN R, COUTURES J P, FOEX M. Phase diagram of the system $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$ at liquids temperature[J]. Yogyo-Kyokai-Shi, 1975, 83(2): 90–96.
- [22] BALE C W, CHAMAND P, DEGTEROV S A, ERIKSEON G, HACK K, Ben MEHFOUD R, MELANCAN J, PELTON A D, PETETAEN S. Factsage thermochemical software and databases[J]. Calphad, 2002, 26(2): 189–228.
- (编辑 李艳红)