

温度和气氛对 $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-Fe}_t\text{O}$ 渣系 Fe_tO 活度的影响

赵丽树¹, 吕 庆², 张淑会², 黄建明², 李福民²

(1. 东北大学 材料与冶金学院, 沈阳 110004;

2. 河北理工大学 冶金与能源学院, 唐山 063009)

摘 要: 采用 $\text{Mo}|\text{Mo}+\text{MoO}_2|\text{ZrO}_2(\text{MgO})|\text{Fe}+(\text{Fe}_t\text{O})+\text{Ag}|\text{Fe}$ 固体电解质电池测定不同温度和气氛条件下组成 $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-Fe}_t\text{O}$ 五元渣系的 Fe_tO 活度。结果表明, 当 Ar 作为保护气氛时, 温度由 1 673 K 升高到 1 785 K, 炉渣的 Fe_tO 活度变化不明显。当气氛中 CO , CO_2 和 Ar 组成固定时, 炉渣的 Fe_tO 活度随温度的升高而增大。温度为 1 673 K 时, 炉渣的 Fe_tO 活度随着气氛中 CO_2/CO 的增加而增大。温度和气氛对渣系 Fe_tO 活度的影响均通过体系的 O_2 分压实现。

关键词: $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-Fe}_t\text{O}$ 五元渣系; Fe_tO 活度; 温度; 气氛

中图分类号: TF 534.1

文献标识码: A

Effect of temperature and gas ratio on Fe_tO activity of $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-Fe}_t\text{O}$ slags

ZHAO Li-shu¹, LÜ Qing², ZHANG Shu-hui², HUANG Jian-ming², LI Fu-min²

(1. School of Materials and Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110004, China;

2. College of Metallurgy and Energy, Hebei Polytechnic University, Tangshan 063009, China)

Abstract: The Fe_tO activities of $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-Fe}_t\text{O}$ slags of fixed component was determined by the solid electrolyte cell: $\text{Mo}|\text{Mo}+\text{MoO}_2|\text{ZrO}_2(\text{MgO})|\text{Fe}+(\text{Fe}_t\text{O})+\text{Ag}|\text{Fe}$ under different temperatures and gas ratios. The results reveal that, only Ar as the protective gas, the effect of temperature on the Fe_tO activity is not distinct while temperature increases from 1 673 K to 1 785 K. The Fe_tO activity rises as temperature increases while the ratio of CO , CO_2 , and Ar of mixed gas is constant. While temperature is 1 673 K, the Fe_tO activity rises as the ratio of CO_2/CO of mixed gas increases. The influence of temperature and gas ratio on the Fe_tO activity is both carried out by the partial pressure of O_2 actually.

Key words: $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-Fe}_t\text{O}$ slags; Fe_tO activity; temperature; gas ratio

目前熔融还原炼铁法存在多种工艺^[1-2], 各工艺的炉渣 Fe_tO 含量存在较大差异, 其成分与常规的高炉渣和炼钢渣的不同^[3-5], 炉渣的 $a(\text{Fe}_t\text{O})$ (Fe_tO 活度, 下同) 是其主要的热力学性质之一, 研究此类炉渣的 $a(\text{Fe}_t\text{O})$ 具有重要的理论意义和实际价值^[6-7]。前人利用固体电解质电池法测定了不同冶金熔渣中的 $a(\text{Fe}_t\text{O})$, 但其炉

渣的成分范围特别是 Fe_tO 含量, 与熔融还原炼铁法使用的炉渣有很大差别^[8-9], 关于这一渣系的研究成果还很少。炉渣的 $a(\text{Fe}_t\text{O})$ 不仅与炉渣成分存在密切的关系, 而且生产过程的温度和气氛对其具有重要的影响。本文作者重点讨论温度和气氛对 $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-Fe}_t\text{O}$ 渣系 $a(\text{Fe}_t\text{O})$ 的影响。

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50574036)

收稿日期: 2007-09-10; 修订日期: 2007-12-25

通讯作者: 吕 庆, 教授, 博士; 电话: 0315-2592017; E-mail: lq@heut.edu.cn

1 实验原理

实验使用的固体电解质电池可写成如下形式:
 $\text{Mo}|\text{Mo}+\text{MoO}_2|\text{ZrO}_2(\text{MgO})|\text{Fe}+(\text{Fe}_t\text{O})+\text{Ag}|\text{Fe}$, 其电动势为^[10]

$$E = \frac{RT}{\varepsilon} \ln \frac{p_{\text{O}_2}^{1/3}(\text{Mo} + \text{MoO}_2) + p_e^{1/4}}{p_{\text{O}_2}^{1/4}[\text{Fe} + (\text{Fe}_t\text{O})] + p_e^{1/4}} + E_t \quad (1)$$

式中 E_t 为 Mo-Fe 间的热电势; $p_{\text{O}_2}(\text{Mo}+\text{MoO}_2)$ 为参比电极的平衡 O_2 分压; p_e 为固体电解质 $\text{ZrO}_2(\text{MgO})$ 管的电子导电特征氧分压。 p_e 和 T 之间的关系如下:

$$\lg(p_e / p^\circ) = -74370 / T + 24.42 \quad (2)$$

当 $T=1673\text{ K}$ 时, 式(2)的 p_e 为 $9.267 \times 10^{-16}\text{ Pa}$, 相对于 p_{O_2} 可忽略, 式(1)简化为

$$E = \frac{RT}{\varepsilon} \ln \frac{p_{\text{O}_2}^{1/3}(\text{Mo} + \text{MoO}_2)}{p_{\text{O}_2}^{1/4}[\text{Fe} + (\text{Fe}_t\text{O})]} + E_t \quad (3)$$

同时, 该渣系的 $a(\text{Fe}_t\text{O})$ 可表示为

$$a(\text{Fe}_t\text{O}) = \left(\frac{p_{\text{O}_2}[\text{Fe} + (\text{Fe}_t\text{O})]}{p_{\text{O}_2}^0[\text{Fe} + (\text{Fe}_t\text{O})]} \right)^{1/2} \quad (4)$$

式中 $p_{\text{O}_2}[\text{Fe}+(\text{Fe}_t\text{O})]$ 为体系的平衡 O_2 分压; $p_{\text{O}_2}^0[\text{Fe}+(\text{Fe}_t\text{O})]$ 为纯铁与纯 Fe_tO 的平衡 O_2 分压。因此, 忽略电子导电的影响, 由式(1)和式(3)可得到:

$$E - E^0 = -\frac{RT}{2F} \ln a(\text{Fe}_t\text{O}) \quad (5)$$

式中 E^0 为纯铁与纯固体 Fe_tO 达到平衡时的标准电动势, 表示为^[11]

$$E^0 = (147.9 \pm 1.1) + (0.1286 \pm 0.0008)T \quad (6)$$

因此, 通过试验测得电动势 E , 利用式(5)可计算得到炉渣的 $a(\text{Fe}_t\text{O})$ 。

2 实验

实验用渣样成分中 CaO , SiO_2 , MgO , Al_2O_3 和 Fe_2O_3 的质量分数分别为 39%, 35.8%, 7.64%, 9.76% 和 7.8%, 其中 CaO , SiO_2 , Al_2O_3 和 MgO 均为分析纯化学试剂, Fe_2O_3 由 Fe_2O_3 分析纯试剂经 CO 还原制

得^[12]。经分析, 制备的 Fe_tO 中 FeO , Fe_2O_3 和全铁含量分别为 56.93%, 43.07% 和 74.42%, 无单质铁存在。使用时称取定量的预熔四元均相渣和 Fe_tO 混合制成实验用渣样。采用纯 $\text{Ag}(99.99\%)$ 作金属浴。 $\text{CO-CO}_2\text{-Ar}$ 混合气体控制体系的 O_2 分压, 气体经净化处理后用三组毛细管流量计控制气体的流量经混气装置自刚玉管底部通入炉内。

当炉温升至预定温度时, 通入 $\text{CO-CO}_2\text{-Ar}$ 混合气体, 将装有 5 g 纯 Ag 和 10 g 渣样的铁坩埚放入炉内, 不断搅拌, 恒温 50 min 后测定电动势, 先将氧探头预热, 然后, 插入炉内如图 1 所示位置, 确保探头同时与液态 Ag 和待测渣相接触。稳定的电动势在探头浸入后 5 min 后获得, 代表性的记录曲线如图 2 所示。

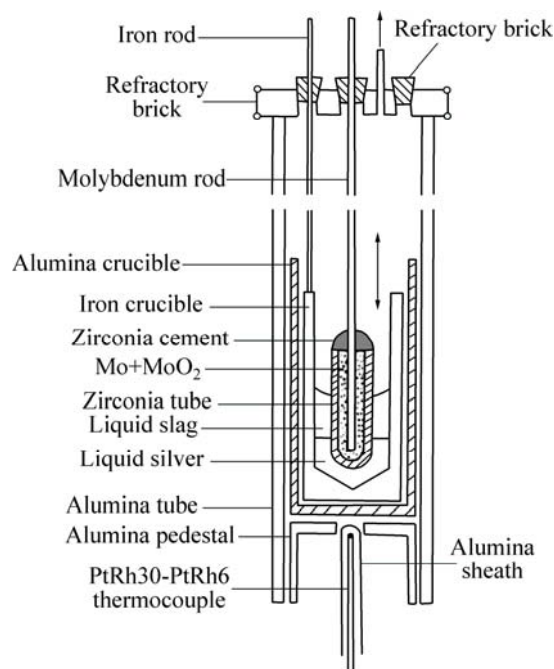


图 1 固体电解质电池测定电动势装置图

Fig.1 Sketch map of determining EMF by solid electrolyte cell

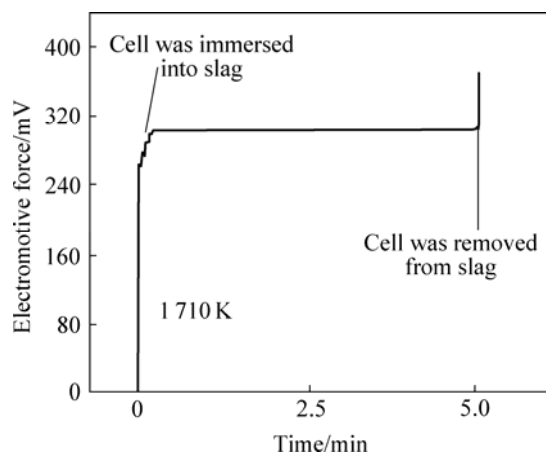


图 2 代表性的电动势记录曲线

Fig.2 Typical EMF record curve

对同一试样测定 2~3 次, 经确认得到相同的稳定电动势后, 实验结束。分别改变反应温度和气体配比重复上述过程。

3 结果与分析

3.1 纯 Ar 气氛条件下温度对 Fe_2O_3 活度的影响

在纯 Ar 气氛下改变温度, 得到 $a(\text{Fe}_2\text{O}_3)$ 与温度的关系如图 3 所示。由图 3 可知, 当体系中只有 Ar 保护性气氛时, 随着温度的升高, $a(\text{Fe}_2\text{O}_3)$ 并没有明显的变化趋势, 这与文献[13-14]的研究结果一致。一般认为, 硅酸盐渣系中成分的活度对温度的依存性很小, 这是由于温度对硅酸盐渣构造的影响很小。ELLIOTT 认为^[15], 对于含硅酸盐的渣系, $a(\text{Fe}_2\text{O}_3)$ 不仅受温度的影响很小, 而且 Fe_2O_3 的活度系数与温度的关系可用下式表示:

$$RT \ln \gamma(\text{Fe}_2\text{O}_3) = \text{常数} \quad (7)$$

陈兆平^[16]研究了 1 473 K 和 1 573 K 时 $\text{BaO-BaF}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 渣系中 $a(\text{Fe}_2\text{O}_3)$, 指出当 $x(\text{BaO})/x(\text{BaF}_2)$ 一定时, $RT \ln \gamma(\text{Fe}_2\text{O}_3)$ 与温度无关, 可用 1 条水平直线表示, 即 $\text{BaO-BaF}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 三元渣系中 Fe_2O_3 的活度系数和温度的关系也符合式(7)。由以上分析可知, 在保护气氛条件下, 改变温度不会引起五元渣系的 $a(\text{Fe}_2\text{O}_3)$ 发生明显变化, 即温度对 $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-Fe}_2\text{O}_3$ 五元渣系的 $a(\text{Fe}_2\text{O}_3)$ 影响较小。

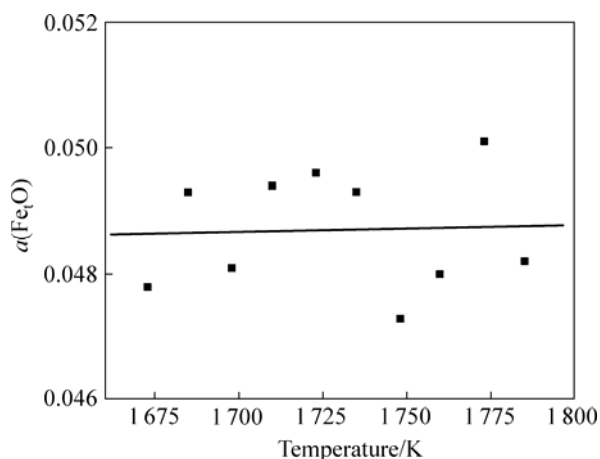


图 3 纯 Ar 气氛条件下 $a(\text{Fe}_2\text{O}_3)$ 与温度的关系

Fig.3 Relationship between $a(\text{Fe}_2\text{O}_3)$ and temperature under Ar gas

3.2 定组成混合气体条件下温度对 Fe_2O_3 活度的影响

当气氛中 $V(\text{CO}):V(\text{CO}_2):V(\text{Ar})$ 为 1:2:2 时, 改变

反应温度进行实验, 得到温度和 $a(\text{Fe}_2\text{O}_3)$ 的关系如图 4 所示, 经计算得到体系 O_2 分压与温度的关系如图 5 所示。由图 4 和图 5 可知, 混合气体中 O_2 分压随温度的升高增大, 由 $8.0 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ 增大到 $110 \times 10^{-4} \text{ Pa}$, $a(\text{Fe}_2\text{O}_3)$ 也随反应温度的升高而增大。这是因为 $2\text{CO} = 2\text{CO} + \text{O}_2$ 是吸热反应, 升高温度有利于反应向右进行。结合图 4 和图 5 可知, 引起 $a(\text{Fe}_2\text{O}_3)$ 变化根本原因在于温度的变化引起了混合气体中 O_2 分压的变化。

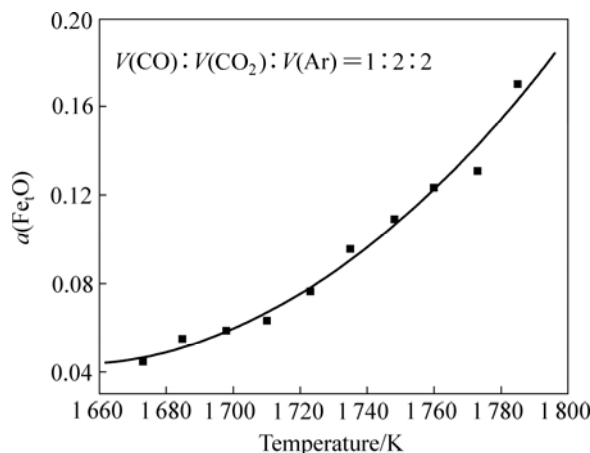


图 4 定组成混和气体条件下 $a(\text{Fe}_2\text{O}_3)$ 与温度的关系

Fig.4 Relationship between temperature and $a(\text{Fe}_2\text{O}_3)$ under fixed gas mixture

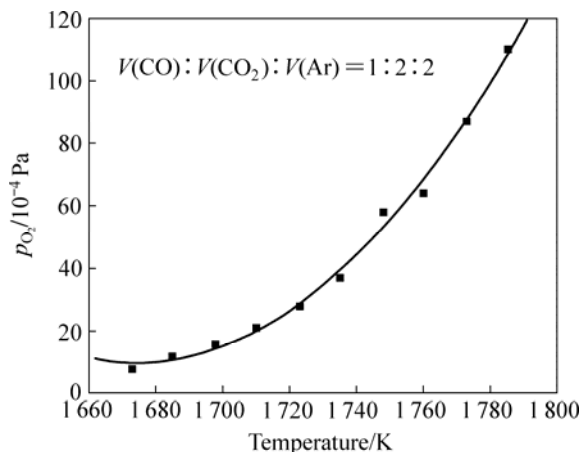


图 5 定组成混合气体中 O_2 分压与温度的关系

Fig.5 Relationship between O_2 partial pressure of fixed gas mixture and temperature

3.3 混合气体配比对 Fe_2O_3 活度的影响

在 1 673 K 条件下, 改变反应气氛中 CO , CO_2 和 Ar 组成, 得到 $a(\text{Fe}_2\text{O}_3)$ 与体系 O_2 分压的关系如图 6 所示, 经计算得到体系 O_2 分压与气体中 CO_2/CO 的关系如图 7 所示。可见, 对于 $w(\text{CaO})=39\%$, $w(\text{SiO}_2)=35.8\%$, $w(\text{CaO})/w(\text{SiO}_2)=1.09$, $w(\text{MgO})=7.64\%$, $w(\text{Al}_2\text{O}_3)=$

9.76%, $w(\text{Fe}_2\text{O}_3)=7.8\%$ 的渣样,由于进入气体 CO , CO_2 和 Ar 的体积比的改变,引起气氛中 O_2 分压的变化。气氛中的 O_2 分压由 $0.14 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ 增大到 $14 \times 10^{-4} \text{ Pa}$, 渣系的 $a(\text{Fe}_2\text{O}_3)$ 随之增大。这是因为随着气氛中 O_2 分压的增加,导致体系氧势升高。另一方面,过渡金属的某些低价氧化物,如 FeO 和 FeS 等非化学计量化合物,具有较大的电子导电。含有这些过渡金属元素的熔渣具有电子、离子混合导电的特性,例如, $\text{FeO-Fe}_2\text{O}_3$ 熔体(FeO 含量为 93%~97%)的电导率为 $10^4/(\Omega \cdot \text{cm})$, 介于熔渣($0.1 \sim 10/(\Omega \cdot \text{cm})$)和金属($10^9/(\Omega \cdot \text{cm})$)的电导率之间,呈现半导体性质。这种半导体性质是因为熔渣所含有的过渡金属元素的氧化物中氧离子的浓度比化学计量过剩或不足,破坏了熔渣内化学计量的关系,于是,体系在高氧势的条件下,出现反应 $1/2\text{O}_2 = \text{O}^{2-} + 2\text{e}$, 产生了 O^{2-} 及电子空位($\square\text{e}$),

即进入熔渣中的氧原子吸收了电子形成 O^{2-} , 故出现了电子空位。体系在低氧势的条件下,出现了反应 $\text{O}^{2-} = 1/2\text{O}_2 + 2\text{e}$, 渣中的 O^{2-} 转变为氧原子(分子)并放出电子。虽然在一般的氧势条件下, $\square\text{e}$ 和 e 的浓度都不高,但它们易于流动,所以,能显著地改善熔渣的物化性质。

综合以上分析可知, $\text{CO-CO}_2\text{-Ar}$ 混合气体中 CO_2 配比升高,导致气氛中的氧势增加,进入熔渣中的氧原子吸收了电子形成 O^{2-} 含量增大,并产生了更多的电子空位,即熔渣中 Fe_3O_4 和 Fe_2O_3 含量相应增加, FeO 含量相对减少。由于 $a(\text{Fe}_2\text{O}_3) = a(\text{FeO}) + 6a(\text{Fe}_2\text{O}_3) + 8a(\text{Fe}_3\text{O}_4)$, 导致了渣系 $a(\text{Fe}_2\text{O}_3)$ 的升高^[17]。

4 结论

1) 当只有氩气作保护气,温度由 1 673 K 升高到 1 785 K 时,其对于定组成的 $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-FeO}$ 五元渣系 $a(\text{Fe}_2\text{O}_3)$ 的影响不明显。

2) 当体系气氛组成固定时,混合气体中 O_2 分压随着温度的升高而增大,导致定组成 $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-FeO}$ 渣系的 $a(\text{Fe}_2\text{O}_3)$ 升高。

3) 温度固定时,体系的 O_2 分压随着气氛中 CO_2 配比的升高而增加,定组成的 $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-FeO}$ 五元渣系的 $a(\text{Fe}_2\text{O}_3)$ 随着 O_2 分压的增大而升高。

4) 温度和气氛对渣系 Fe_2O_3 活度的影响均通过体系的 O_2 分压实现。

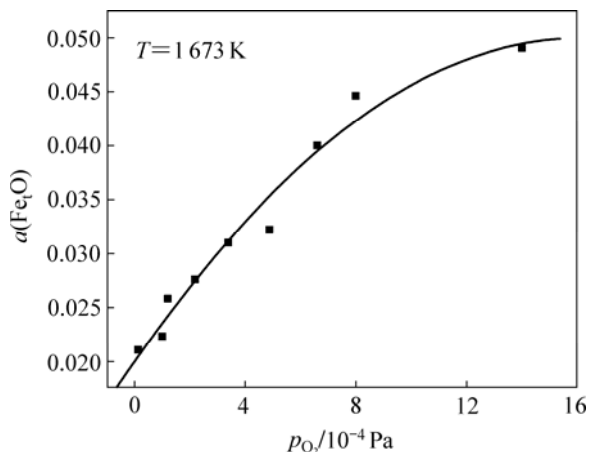


图6 $a(\text{Fe}_2\text{O}_3)$ 与混合气体 O_2 分压的关系

Fig.6 Relationship between $a(\text{Fe}_2\text{O}_3)$ and O_2 partial pressure of gas mixture

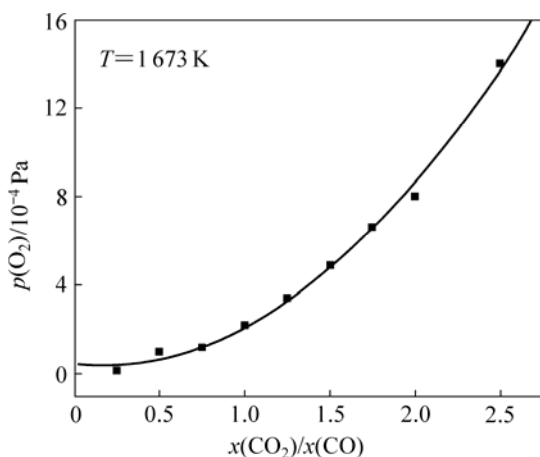


图7 混合气体中 $p(\text{O}_2)$ 与 $x(\text{CO}_2)/x(\text{CO})$ 的关系

Fig.7 Relationship between O_2 partial pressure and $x(\text{CO}_2)/x(\text{CO})$ of gas mixture

REFERENCES

- [1] 周渝生. 煤基熔融还原炼铁技术工艺现状评述[J]. 钢铁, 2005, 40(11): 1-8.
ZHOU Yu-sheng. Review of current development of coal-based smelting reduction ironmaking process[J]. Iron & Steel, 2005, 40(11): 1-8.
- [2] EBERLE A, SIUKA D, BHM C, SCHIFFER W. COREX 技术的现状与最新进展[J]. 钢铁, 2003, 38(10): 68-72.
EBERLE A, SIUKA D, BHM C, SCHIFFER W. Current status of COREX technology and recent development[J]. Iron & Steel, 2003, 38(10): 68-72.
- [3] 刘文运, 徐 萌. 转炉熔融还原炼铁工艺探讨[C]//中国钢铁年会论文集. 北京: 冶金工业出版社, 2007: 62-69.
LIU Wen-sheng, XU Meng. Discuss on the BOF smelting reduction ironmaking process[C]//CSM2007 Annual Meeting Proceedings. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2007: 62-69.
- [4] 范彦军. COREX 熔融还原炼铁技术的探讨[J]. 冶金丛刊,

- 2006(4): 42–44.
- FAN Yan-jun. Discussion on COREX smelting reduction process in iron-making[J]. Metallurgical Collections, 2006(4): 42–44.
- [5] 徐国群. COREX 技术的最新进展与发展前景[J]. 炼铁, 2004, 23(2): 50–55.
- XU Guo-qun. The new development and foreground of COREX technology[J]. Ironmaking, 2004, 23(2): 50–55.
- [6] Eissa M M, El-Fawakhryk A, EL-FARAMAWY T H, AHME A M. Ferrous oxide activity in FeO-TiO₂-CaO-Al₂O₃ system[J]. ISIJ International, 1996, 36(5): 512–516.
- [7] TANIGUCHI Y, MORITA K, SANO N. Activities of FeO in CaO-Al₂O₃-SiO₂-FeO and CaO-Al₂O₃-CaF₂-FeO slags[J]. ISIJ International, 1997, 37(10): 956–961.
- [8] FUJIWARA H. Thermodynamics of iron oxide in Fe_xO-dilute CaO+Al₂O₃+SiO₂+Fe_xO slags at 1 873 K[J]. Steel Research, 2000, 71(3): 53–59.
- [9] 李连福, 姜茂发, 金成姬, 王文忠, 陈兆平. 1 673 K 下 BaO-BaF₂-Cr₂O₃ 渣系的热力学性质[J]. 东北大学学报: 自然科学版, 1998, 19(6): 558–561.
- LI Lian-fu, JIANG Mao-fa, JIN Cheng-ji, WANG Wen-zhong, CHEN Zhao-ping. Thermodynamic properties of BaO-BaF₂-Cr₂O₃ system fluxes in 1 673 K[J]. Journal of Northeastern University: Natural Science, 1998, 19(6): 558–561.
- [10] 杜挺, 孙运涌. Cu-O 溶液体系的热力学研究[J]. 中国有色金属学报, 1999, 9(2): 378–380.
- DU Ting, SUN Yun-yong. Thermodynamics of Cu-O liquid system[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 1999, 9(2): 378–380.
- [11] HOSHINO H, IWASE M. Chemical potentials of components of the system CaO+P₂O₅+FeO at 1 673 K[J]. Metallurgical and Materials Transaction B, 1996, 27B(8): 595–603.
- [12] SEO J D, KIM S H. The sulphide capacity of CaO-SiO₂-Al₂O₃-MgO(-FeO) smelting reduction slags[J]. Steel Research, 1999, 70(6): 203–214.
- [13] TURKDOGAN E T, PEARSON J. Activities of constituents (Part III): Phosphorus pentoxide[J]. ISIJ International, 1953, 173(9): 217–220.
- [14] SCHUHMANN R, ENSIO P J. Kinetics of reaction of gaseous nitrogen with iron (part II)[J]. Trans Met Soc AIME, 1951, 191(3): 401–404.
- [15] ELLIOTT J F. The thermodynamics of liquid dilute iron alloys[J]. Trans Met Soc AIME, 1955, 203(21): 401–405.
- [16] 陈兆平. 碱土金属离子及卤离子在渣中的行为[D]. 沈阳: 东北工学院, 1993.
- CHEN Zhao-ping. Study on actions of alkaline-earth metals and halogen ion in slags[D]. Shenyang: Northeastern University, 1993.
- [17] ZHANG J. 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): 110–115.

(编辑 陈爱华)