2002年 12月

Vol.38 No.12

Dec. 2002 pp.1277-1280

高炉型高钛熔渣离子团结构与粘度的关系 *

曲彦平

杜鹤桂

(沈阳工业大学材料科学与工程学院,沈阳 110023)

(东北大学材料与冶金学院, 沈阳 110004)

摘 要 通过含 MnO 六元钛渣离子团结构模型及结构参数 P 与熔渣性质的关系、探讨了它们之间的影响规律。结果表明、随着熔渣中四配位离子的增加,其体相粘度增加,而六配位离子的作用则相反。熔渣性质与 P 值相关性很好,可用于熔渣性质预报。钛渣变稠是 TiO_2 还原导致 P 值下降所引起的。

关键词 高钛熔渣,离子团结构,体相粘度,变稠

中图法分类号 TF534

文献标识码 A

文章编号 0412-1961(2002)12-1277-04

CORRELATION OF ION-CLUSTER STRUCTURE WITH BULK VISCOSITY OF TiO₂-BEARING MOLTEN SLAG

QU Yanping

School of Materials Science and Engineering, Shenyang University of Technology, Shenyang 110023

DU Hegui

School of Materials and Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110004

Correspondent: QU Yanping, associate professor, Tel: (024)25691036, Fax: (024)25691802,

 $E ext{-}mail: qypzf@sohu.com$

Manuscript received 2001-12-10, in revised form 2002-03-21

ABSTRACT An approach was made to correlate the proposed model of ion-cluster structure and structural parameter of TiO_2 -bearing 6-system of molten slag with bulk viscosity. Results show that an increase of ions with 4-coordination number in molten slag makes the bulk viscosity increasing, while that with 6-coordination number is contrary. The structural parameter proposed is so fairly interrelated to the properties of slag, that it may be available for the prediction about properties. The reduction of TiO_2 in TiO_2 -bearing molten slag brings the parameter P becoming small and is the basic reason of the bulk viscosity increasing.

KEY WORDS TiO₂-bearing molten slag, ion-cluster structure, bulk viscosity, increase of viscosity

含 MnO 六元高钛渣系 (MnO-CaO-MgO-TiO₂-SiO₂-Al₂O₃) 的离子结构与其冶金性能密切相关,如粘度、表面张力、变稠、起泡、脱硫能力低及铁损高等. 尤其是变稠和泡沫化现象更是如此. 目前,研究高钛熔渣离子结构的文献资料不多,其中大多是三元系 (TiO₂-SiO₂-MO),也有少量是四元系和五元系,这些渣系或者其组成与高钛熔渣相差太大,或者研究不够深入. 基于此,建立了六元高钛渣系离子结构模型 ^[1]. 模型的建立不仅对进一步深入认识该渣系的冶金性能以改进高炉冶炼钒钛磁铁矿的炉料组成,提供了一定的理论依据,而且对深入分析多元炉渣中不同离子对冶金性能的影响也提供了一种

收到初稿日期: 2001-12-10, 收到修改稿日期: 2002-03-21 作者简介: 曲彦平, 男, 1963 年生, 副教授, 博士

有效的方法.

TiO₂ 在六元系熔渣中是一种两性氧化物,它的存在使高钛熔渣与普通炉渣有很大区别.它在熔渣中所形成的离子团结构随着炉渣碱度的变化而改变,因而影响了熔渣的物理化学性质.由于现代高温测试技术的限制,目前还难以直接测定六元系熔渣离子团结构.

经过适当的假设,根据含 TiO_2 三元系中 TiO_2 和含 Al_2O_3 离子团结构变化的直接测试结果 $^{[2.3]}$,建立了六元 系熔渣($MnO-CaO-MgO-TiO_2-SiO_2-Al_2O_3$)离子结 构模型 $^{[1]}$ 、本文通过此模型探讨了离子团结构变化对该 渣系体相粘度的影响规律.

1 MnO-CaO-MgO-TiO₂-SiO₂-Al₂O₃ 六元 渣系离子团结构模型简介

鉴于 TiO_2 和 Al_2O_3 都是两性氧化物,在有较多碱性和酸性氧化物共存的条件下,它们彼此间的结构影响可

^{*} 冶金部高炉冶炼钒钛磁铁矿基金资助项目

以忽略. 因此可将一个六元系按 TiO_2 和 Al_2O_3 的摩尔分数分成两个拟五元系,即 $MnO-CaO-MgO-SiO_2-Al_2O_3$ 系和 $MnO-CaO-MgO-TiO_2-SiO_2$ 系. 又由于在二个拟五元系中, MnO, CaO 和 MgO 彼此无结构影响,可以认为它们分别对 TiO_2 和 Al_2O_3 的结构产生影响。故可按 MnO, CaO 和 MgO 的摩尔分数比将二个拟五元系分成六个拟三元系。即 $CaO-SiO_2-Al_2O_3$ (CSA 系), $MgO-SiO_2-Al_2O_3$ (MSA 系), $MnO-SiO_2-Al_2O_3$ (NSA 系), $CaO-SiO_2-TiO_2$ (CST 系), $MgO-SiO_2-TiO_2$ (CST 系), $CaO-SiO_2-TiO_2$ (CST 系)。在各拟三元系中,可分别考虑各自两性氧化物的结构变化。根据前人的测试结果 [4],四配位 Al 离子占全部 Al 离子的比例可按下式计算

$$r = (2x_{MO} + 3x_{Al} - P_2 x_{Si})/x_{Al}(P_2 + 4)$$
 (1)

式中,r 为四配位离子占全部离子摩尔分数的比值; P_2 为拟二元系离子团结构参数; x_{MO} 为体系中 CaO,MgO 和 MnO 氧化物的摩尔分数; x_{Al} 和 x_{Si} 分别为体系中 Al 离子和 Si 离子的摩尔分数.

对 CST 系和 MST 系,可根据文献 [2] 中六配位 Ti 离子与全部 Ti 离子的等比例线图进行解析,得到四配位 Ti 离子占全部 Ti 离子的比值.

$$x_{\text{Ti}(4)}/x_{\text{Ti}} = x_{\text{CaO}} + 0.5x_{\text{Ti}}$$
 (2)

$$x_{\text{Ti}(6)}/x_{\text{Ti}} = x_{\text{Si}} + 0.5x_{\text{Ti}}$$
 (3)

式中, $x_{Ti(4)}$ 和 $x_{Ti(6)}$ 分别为 CST 体系中四配位和六配位 Ti 离子的摩尔分数, x_{Ti} 和 x_{CaO} 分别为 CST 体系中 Ti 离子和 CaO 的摩尔分数.

$$x_{\text{Ti}(4)}/x_{\text{Ti}} = 1 - (1/6)[5(x_{\text{Si}} + 0.4x_{\text{Ti}})]$$
 (4)

$$x_{\text{Ti}(6)}/x_{\text{Ti}} = (1/6)[5(x_{\text{Si}} + 0.4x_{\text{Ti}})]$$
 (5)

式中, $x_{\text{Ti}(4)}$ 和 $x_{\text{Ti}(6)}$ 分别为 MST 体系中四配位和六配位 Ti 离子的摩尔分数, x_{Ti} 和 x_{Si} 分别为 MST 体系中 Ti 离子和 Si 离子的摩尔分数.

对 NST 系,可根据文献 [5] 六配位 Ti 离子与全部 Ti 离子的等比例线图进一步解析而得解析式.

$$x_{\text{Ti}(4)}/x_{\text{Ti}} = 1 - (1/5)[5.5(x_{\text{Si}} + 0.4x_{\text{Ti}})]$$
 (6)

$$x_{\text{Ti}(6)}/x_{\text{Ti}} = (1/5)[5.5(x_{\text{Si}} + 0.4x_{\text{Ti}})]$$
 (7)

式中, $x_{Ti(4)}$ 和 $x_{Ti(6)}$ 分别为 NST 体系中四配位和六配位 Ti 离子的摩尔分数, x_{Ti} 和 x_{Si} 分别为 NST 体系中 Ti 离子和 Si 离子的摩尔分数.

由此,可得各拟三元系中的四配位 Al 离子和 Ti 离子的摩尔分数之和,即为其在六元系中的摩尔分数值.在六元系中, MnO, CaO 和 MgO 均为六配位, SiO₂ 为四

配位,根据 Ti-O 及 Al-O 离子形成四配位的特点,可求 出体系中单键氧的摩尔分数与四配位离子摩尔的比值,即 可用来表示熔渣离子团中四面体个数的参数 P 和其它结构参数. 部分渣样的成分、结构参数 P 和体相粘度 η 。值见表 1.

表 1 部分渣样的成分、结构参数和体相粘度值

Table 1 Composition, structural parameter (P) and bulk viscosity (η_b) of TiO₂-bearing molten slag

Composition (mass fraction, %)						\boldsymbol{x}		P	$\eta_{ m b}$
MnO	CaO	MgO	${ m TiO_2}$	${ m SiO_2}$	Al_2O_3	x_{O} -	x_{O^0}		$P\mathbf{a}{\cdot}\mathbf{s}$
1.0	27.5	8.0	25	25.9	14	1.1299	0.3066	2.5635	0.089
5.0	25.1	8.0	20	22.9	13	1.1036	0.2936	2.5832	0.022
1.5	28.1	8.0	25	23.4	12	1.1153	0.2932	2.5842	0.054
1.5	24.4	8.0	15	29.3	11	1.0538	0.3532	2.3758	0.116

Note: $x_{\rm O^-}$ —the mole fraction of single valence oxygen in molten slag, $x_{\rm O^0}$ —the mole fraction or bridge oxygen in molten slag

2 实验方法

渣样采用 MoSi₂ 电炉加热,计算机程序自动控温. 双 Pt-Rh 热电偶预先由三级标准热电偶校正,紧贴坩埚底部. 氩气保护,石墨坩埚内衬钼片,刚玉测杆、钼质测头. 1500 ℃恒温测定. 实验采用旋转式粘度计,悬丝平均转角差由计算机荧光屏显示.

实验所用渣样采用化学纯试剂,共测定了 24 个渣样,渣样各组分 (质量分数,%) 的范围为: TiO_2 15—25, MnO 0.5—5.0, Al_2O_3 11.0—14.0, MgO 8.0. 碱度 $R(CaO/SiO_2)=0.9$ —1.2.

3 实验结果及分析

3.1 渣中 SiO_2 , Al_2O_3 和 TiO_2 摩尔分数对体相粘度的影响

表 2 示出渣中 SiO_2 , Al_2O_3 和 TiO_2 的摩尔分数 x. 离子团结构参数 P 与体相粘度 η_b 的关系.

表 2 SiO₂, Al₂O₃ 和 TiO₂ 摩尔分数与体相粘度的关系 **Table 2** SiO₂, Al₂O₃ and TiO₂ mole fraction (x) vs bulk viscosity (η_b)

	SiO_2			${\rm Al_2O_3}$		${ m TiO_2}$			
\boldsymbol{x}	$P = \eta_{ m b}$		\boldsymbol{x}	P	$\eta_{ m b}$	\boldsymbol{x}	P	$\eta_{ m b}$	
		$Pa \cdot s$			$Pa \cdot s$			Pa·s	

0.2387 2.6010 0.033 0.0693 0.25401 0.072 0.1161 2.3758 0.116 0.2828 0.25832 0.046 0.0745 0.25368 0.066 0.1577 2.4670 0.087 0.3817 2.5493 0.072 0.0832 2.5328 0.070 0.2016 2.4679 0.076 0.4517 2.54321 0.094 0.0874 2.5321 0.076 0.2439 2.6746 0.038 0.5812 2.3758 0.116 0.0896 2.5302 0.087 0.2811 2.6783 0.022

由表 2 可见, 渣中 SiO_2 含量对熔渣体相粘度的影响最大, Al_2O_3 次之, 而 TiO_2 与之相反, 具有稀渣作用. 这是因为, 虽然四配位离子都是网络形成体, 并具有类似

的增加体相粘度的作用,但它们对炉渣性质的影响程度却有所不同. Si 离子在熔渣中全部以四配位形式存在,作用最大, Al 离子在熔渣中同时以四配位和六配位形式存在,其四配位和六配位的摩尔分数比与炉渣的碱度有关,在实验所给定的碱度范围内,根据计算,四配位的摩尔分数多于六配位的摩尔分数,因此有增大体相粘度的趋势. Ti 离子在熔渣中与 Al 离子相似,但计算结果表明, Ti 离子四配位的摩尔分数少于六配位的摩尔分数,因此,在 TiO₂ 没有被还原的条件下,具有稀渣作用.

3.2 CaO, MgO 以及 MnO 的摩尔分数对体相粘度 的影响

表 3 显示了 CaO, MgO 和 MnO 的摩尔分数 x, 离子结构参数 P 与体相粘度 η_b 的关系. CaO, MgO 和 MnO 碱性氧化物,在渣中 Ca²⁺, Mg²⁺, Mn²⁺ 是六配位离子,即网络修饰体 (network modifier),具有破解网络,使离子团体积减小作用. 因而当其比例增加时,离子团结构参数 P 值增大,渣中离子团体积减小,从而导致熔渣体相粘度降低. 不同的六配位离子的作用各不相同,由文献 [4,6,7] 可知, CaO, MgO, MnO 与 SiO₂ 的二元聚合平衡常数分别为 0.0045, 0.0750, 0.2500, 其含量相同时 P_2 值依次降低,即 Ca²⁺, Mg²⁺, Mn²⁺ 的网络修饰能力逐渐降低.

表 3 CaO, MgO 和 MnO 的摩尔分数与体相粘度的关系 Table 3 CaO, MgO and MnO mole fraction (x) vs bulk viscosity $(\eta_{\rm b})$

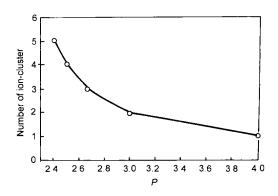
	CaO			MgO		MnO		
\overline{x}	P	$\eta_{ m b}$	\boldsymbol{x}	P	$\eta_{ m b}$	\boldsymbol{x}	P	$\eta_{ m b}$
		$Pa \cdot s$			$Pa \cdot s$			$Pa \cdot s$

 $\begin{array}{c} 0.2853\ 2.5321\ 0.076\ 0.1279\ 2.5321\ 0.076\ 0.0044\ 2.5614\ 0.105\\ 0.2891\ 2.5493\ 0.072\ 0.1297\ 2.5349\ 0.070\ 0.0090\ 2.5635\ 0.089\\ 0.3030\ 2.5532\ 0.067\ 0.1324\ 2.5388\ 0.065\ 0.0135\ 2.5670\ 0.066\\ 0.3156\ 2.5832\ 0.033\ 0.1396\ 2.5412\ 0.054\ 0.0271\ 2.5744\ 0.037\\ 0.3323\ 2.6010\ 0.022\ 0.1438\ 2.5465\ 0.038\ 0.0454\ 2.5832\ 0.035 \end{array}$

3.3 离子团体积对熔渣体相粘度的影响

当 P=4 时,离子团为简单四面体, P=3 时为双四面体, P=8/3 时为 3 个四面体相接的离子团等等 (图 1). 根据离子团结构模型所计算的结构参数 P 与离子团中的四面体个数之间有直接的相关性,因此, P 值可以表征离子团体积。 P 值增加时,离子团体积减小.

由图 1 可以看出,当 P 值增大时 (离子团体积减小),体相粘度减小,尽管各种四配位离子所形成的离子团体积有所不同,但这种差别明显小于 P 值变化所引起的离子团体积的差别. 各渣样成分所计算的 P 值与熔渣的体相粘度的关系如图 2 所示. 根据全部结构参数与表面张力、密度及粒度等性质分析结果的比较可以看出,熔渣各性质与 P 值的相关性最好,因此,完全可以用它来预测熔渣的性质.



 $\mathbf{B} \mathbf{1}$ 离子团中四面体个数与 P 值的关系

Fig.1 Average number of tetrahedron in ion-cluster vs P

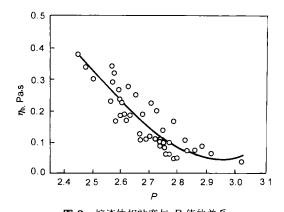


图 2 熔渣体相粘度与 P 值的关系 Fig.2 Bulk viscosity η_b of molten slag vs P (η_b=-191.43+255.87P-107.40P²+14.48P³, r=0.9228)

3.4 熔渣的离子团结构与钛渣变稠的关系

关于钛渣变稠机理的研究前人已经做了许多工作,主要有3种理论:即"高温亲液溶胶"理论、"类网状结构"理论及"悬浮体"理论.

文献 [8] 用胶体化学来解释渣变稠机理,提出"高温 亲液溶胶"理论. 认为含钛炉渣粘稠现象是由于 Ti(C,N) 固体颗粒和细小铁珠悬浮在渣液中而使熔渣变成了胶体溶液所造成的. 关于这种观点,本研究认为不妥,其主要原因是: 一是不具备足够小的固体颗粒,胶体化学认为,只有小于 $0.1~\mu m$ 的固体颗粒才能构成胶核,使整个液相形成胶体,而实际高钛渣的 Ti(C,N) 颗粒大小一般为 $1-10~\mu m$,显然与形成胶体溶液的颗粒条件有差别,二是实验和生产实践都证明在液态高钛渣中, Ti(C,N) 颗粒在垂直方向上的分布是不均匀的,这种"偏析"现象的存在说明含钛炉渣形成的不是"亲液"胶体.

"类网状结构"理论以假定了 TiO₂ 在渣中以固体颗粒形式存在,与当前大多数学者公认的离子理论不符,并且没有充足的证据证明,因此该理论有待商榷.

"悬浮体"理论认为高钛渣变稠是 Ti(C, N) 固体颗粒、铁珠、气泡存在, 使熔渣由均相体系变成了多相体系,

因而使熔渣粘度增高. 如果将这些 Ti(C, N) 颗粒、铁珠等作为悬浮的分散相看待,则其对熔渣粘度 η 的影响可由以下 Einstein 公式 [8] 计算

$$\eta = \eta_{\rm o}(1 + 2.5\varphi)$$

式中, η_o 为纯液相粘度, φ 为悬浮颗粒的体积分数.

表 4 显示实际渣液的粘度值和应用 Einstein 公式的 计算值. 可见 Einstein 公式与实际情况相差过大,说明 已不能用悬浮体理论来解释.

表 4 现场渣样的粘度与 Einstein 公式 ^[8] 的计算值对比

Table 4 Comparison of measured and calculated bulk viscosities by Einstein formula ^[8]

		(Pa·s)
φ , %	Cal.	Mea.
0.26	0.273	0.490
0.51	0.276	0.480
0.72	0.278	0.510
0.98	0.280	0.750
1.26	0.282	0.830
1.49	0.283	0.790
1.73	0.285	1.500
1.76	0.286	1.560
2.11	0.288	2.120
2.48	0.290	2.670
2.96	0.293	3.110

基于此,本研究在中性条件六元钛渣离子结构模型的基础上,做如下假设:

- (1) TiO_2 还原反应主要以 $(TiO_2)+[C]=Ti_2O_3+CO$, $(TiO_2)+[C]=\langle TiC\rangle+CO$ 形式存在.
- (2) 三价 Ti³⁺ 离子与作用相似,全部是网络形成体 (钛渣矿物组成中 Ti³⁺ 绝大多数以四配位形式存在).

文献 [1] 建立了还原条件下钛渣离子结构模型. 本研究搜集了钒钛磁铁矿高炉冶炼的实际生产数据 $^{[9,10]}$,结合离子团模型,给出了炉渣体相粘度与离子结构参数 P的关系,如图 2 所示. 并与实测粘度进行了比较,如表 5

表 5 现场渣样的成分、 P 值和体相粘度

Table 5 Composition of worksite slag, P value and bulk viscosities η_b

Composition (mass fraction, %)							· P	η _b , Pa·s		
MnO	CaO	MgO	T_1	T_2	T_3	SiO_2	Al_2O_3	•	Mea.	Cal.
0.6	24.8	6.0	0.8	35.4	1.3	17.0	13.8	2.8679	0.116	0.075
0.6	25.0	6.7	0.1	31.4	1.0	20.7	13.3	2.8967	0.102	0.094
0.5	24.5	6.1	0.9	31.4	1.0	20.0	13.1	2.9168	0.107	0.088
1.7	23.1	8.0	1.4	26.1	1.2	19.3	13.1	2.8659	0.168	0.102
1.6	21.3	7.2	0.7	24.9	1.9	24.7	12.7	2.7116	0.155	0.126

Note: T1-TiO, T2-TiO2, T3-Ti2O3

所示.

由表 5 可见, TiO_2 被还原的量越大 (Ti_2O_3 含量越多),离子团结构参数 P 值越小,粘度越大. 并且实测的粘度值与利用回归公式计算的粘度值基本吻合,两者相差不大. 造成偏差的原因是没有考虑 TiC 固体颗粒和铁珠对炉渣粘度的影响. 因此可以认为,高钛渣变稠主要是 TiO_2 还原导致炉渣离子团结构发生变化 (P 值变小) 所造成的.

4 结论

- (1) 熔渣中全部四配位离子都具有增大熔渣体相粘度 的作用,全部六配位离子作用与四配位离子相反.
- (2) 结构参数 P 可表征熔渣离子团体积, 且与熔渣的体相粘度有良好的相关关系. 可用于对熔渣体相粘度进行预报.
- (3) Si, Al, Ti 四配位离子对体相粘度的作用不同, 以 Si 离子作用最强, Ti 离子最弱, Ca, Mg, Mn 六配 位离子的稀渣作用以 Ca 离子最强, Mn 离子最弱.
- (4) 钛渣变稠的主要原因是由于 TiO_2 还原,导致离子团结构参数 P 值下降所引起的.

参考文献

- [1] Qu Y P. Ph Dtheis, Northeastern University, Shenyang. 1997
 - (曲彦平. 东北大学博士学位论文, 沈阳, 1997)
- [2] Morinaga K, Suginohara Y, Yanagase T. J Jpn Inst Met. 1974; 38: 658(森永 健次, 杉之原幸夫, 柳ケ瀬 勉. 日本金属学会志, 1974; 38: 658)
- [3] Mizoguchi K, Okamoto K, Suginohara Y. J Jpn Inst Met. 1982; 46: 1055
 (滿口 数一, 岡本 一德, 杉之原幸夫. 日本金属学会志、1982; 46: 1055)
- [4] Gsskell D R. Metall Trans, 1977; 5: 131
- [5] Kasuto Y, Nakamura T, Yanagase T. J Jpn Inst Met. 1977; 41: 160 (楠田 泰敏, 中村 崇, 柳ケ瀬 勉. 日本金属学会志, 1977; 41: 160)
- [6] Kapoor M L, Mehrotra G M, Fronberg M G. Archive Eisenhutt, 1974; 45: 663
- [7] Sakawa M, Whiteway S G, Masson C R. *Tetsu Ḥagané*. 1976; 62: 176 (坂輪 光弘, Whiteway S G, Masson C R. 铁と钢, 1976; 62: 176)
- [8] Xie D S, Mao Y W, Guo S X. Iron Steel, 1986; 21: 6 (谢冬生,毛裕文,郭昭信. 钢铁, 1986; 21: 6)
- [9] Pan J Y, Iron Steel Vanadium Titanium, 1986; 7(1): 16 (潘竞业. 钢铁钒钛, 1986; 7(1): 16)
- [10] Cao Z. Iron Steel Vanadium Titanium, 1981; 2(5): 20(曹 质. 钢铁钒钛, 1981; 2(5): 30)