

·工程应用·

(17) 105-109

含钛炉渣碱度表示方法的比较

Comparison of Different Expressions of the Basicities of Slags-containing Titania

徐宗亮

Xu Zhongliang

TF524

(重庆大学资源综合利用工程研究中心, 重庆, 630044)

A 摘要 从脱硫的角度对3种实用的含钛炉渣碱度表示方法作了比较。光学碱度在炉渣组分变化很大的范围内, 均能较满意地揭示含钛炉渣的冶金性能。在1500℃和1450℃下由气/渣和金/渣平衡数据, 分别求得硫容量与光学碱度的相互关系:

$$1500^{\circ}\text{C}: \lg C_s = 9.20 A - 10.08 \quad r = 0.90$$

$$1450^{\circ}\text{C}: \lg C_s = 15.26 A - 13.28 \quad r = 0.99.$$

关键词 含钛炉渣; 硫容量; 光学碱度

中国图书资料分类法分类号 TF521.6

炉渣

ABSTRACT Three kinds of the practical basicity for slags-containing titania were compared from desulphurization standpoint. The research shows that the optical basicity can satisfactorily reveal the metallurgical property of these slags within wide range of component varying. The relationships between optical basicity and sulphure capacity obtained respectively from equilibrium experiments of gas-slag and metal-slag are as follows

$$\text{at } 1500^{\circ}\text{C}: \lg C_s = 9.20 - 10.08 \quad r = 0.90$$

$$\text{at } 1450^{\circ}\text{C}: \lg C_s = 15.26 - 13.28 \quad r = 0.99.$$

KEYWORDS slag-containing titania; sulphure capacity; optical basicity

0 引 言

使用钛铁矿或钛磁铁矿冶炼时, 含钛炉渣对冶金过程有着十分重要的影响。因此, 国内外的一些冶金工作者, 针对钛的氧化物在炉渣中的酸碱行为, 以及含钛炉渣的冶金特性作了不少的研究。并提出了在高炉冶炼条件下, 含钛炉渣碱度的不同表示方法, 以此作为控制冶金过程的一个重要参数。

鉴于炉渣的脱硫能力是冶金炉渣很重要的一个功能, 在实际生产中通过调节炉渣碱度,

* 收文日期 1993-09-13

国家自然科学基金资助课题

除达到控制炉渣的熔化特性外,很重要的就是要得到脱硫能力强的炉渣。众所周知,炉渣的脱硫能力可用炉渣的硫容量来表征。本文将从硫容量的角度,比较含钛炉渣的不同碱度表示方法的合理性。

1 炉渣的硫容量

炉渣硫容量 C_s 通常根据气 / 渣反应被定义为^[1]:

$$C_s = W_s \left(\frac{p_{O_2}}{p_{S_2}} \right)^{1/2} = K \frac{a_{O^{2-}}}{f_s} \quad (1)$$

也可以根据金 / 渣反应被定义为另一种形式:^[2] $C_s = W_s \frac{a_{[O]}}{a_{[S]}}$ (2)

C_s 与 C_s' 间存在下述关系^[2]:

$$C_s = C_s' / K_{\infty} \quad \lg K_{\infty} = -935 / T + 1.357 \quad (3)$$

由(1)式可知,等式右端的任何一个量都不能单独地测出。但硫容量作为一个复合量,则可通过测定渣中硫含量 W_s 和平衡气相中氧、硫的分压 p_{O_2} 、 p_{S_2} (在气 / 渣系统),或者金属液中氧、硫的活度 $a_{[O]}$ 、 $a_{[S]}$ (在金 / 渣系统)方便地求得。硫容量反映了炉渣脱硫能力的大小。分析(1)式可以看出,当温度一定时 K 值是一常数。一般说来,炉渣中硫的活度系数 f_s 变化不太大,也可视为常数,而渣中氧离子活度 $a_{O^{2-}}$ 与炉渣碱度有关。因此,炉渣的硫容量主要取决于炉渣碱度。这就是本文选择硫容量作为评价含钛炉渣碱度表示方法的理论依据。

2 二氧化钛的酸碱性

在高炉内渣中 TiO_2 虽可能被还原,但绝大部分仍以 TiO_2 的形式存在^[3]。对于氧化物体系的炉渣,根据 Lux-Flood 的酸碱概念,碱性氧化物是氧离子 O^{2-} 的施主,酸性氧化物是 O^{2-} 的受主。故酸碱对反应可写作: 碱 \rightleftharpoons 酸 + O^{2-}

在含钛的氧化物炉渣中,由于所处环境不同,可发生下述反应:



因此, TiO_2 既可是碱也可以是酸。实验室研究也证实,随环境条件不同(如 CaO/SiO_2 比值不同), TiO_2 可以呈中性,也可以呈酸性或碱性^[4]。但在还原条件下许多研究都一致结论: TiO_2 比 SiO_2 的酸性弱。与 Al_2O_3 相比,按阳离子静电势考虑, TiO_2 的碱性较 Al_2O_3 弱^[5]。但实验结果表明, TiO_2 的碱性比 Al_2O_3 略强^[6]。

3 钛渣的碱度表示

炉渣碱度表示方法很多,这里仅讨论对钛渣较为实用的3种。

3.1 经验碱度

它被冶金厂广为使用,最简单的是仅以渣中 CaO 和 SiO_2 含量的比值 $R \left(\frac{W_{CaO}}{W_{SiO_2}} \right)$ 表示炉渣碱度,在冶炼钒钛矿时也仍以此碱度作为控制渣制度的主要参数。

3.2 修正经验碱度

当采用钒钛磁铁矿冶炼时, TiO_2 常是主要的成渣组分, 忽视它对炉渣碱度的影响是不合理的。因此, 一些研究者从脱硫的角度出发, 在实验的基础上提出了一种修正经验碱度^[7]。

$$R' = W_{CaO} / (W_{SO_2} + 0.61W_{TiO_2}) \quad (4)$$

3.3 光学碱度

它是由 Duffy 等人根据 Lewis 酸碱理论, 选取 CaO 中 O^{2-} 提供电子的能力作为基准建立的一种碱度标尺^[8,9], 它与经验碱度除了在标定原理上不同外, 计算方法也不一样。前者将炉渣中各个组分对炉渣碱度的贡献都给予了考虑, 后者仅选取了部分组份参与碱度计算。炉渣理论光学碱度 Λ 的计算式为:

$$\Lambda = x_A \lambda_A + x_B \lambda_B + \dots \quad (5)$$

式中 x_A, x_B —— 炉渣组分 A, B 的当量分数; λ_A, λ_B —— 组分 A, B 的光学碱度。

只要知道了炉渣的成分, 炉渣的理论光学碱度便可由(5)式求得, 在普遍有计算机的今日, 计算尤为方便。

表1 氧化物的 λ 取值

组 分	CaO	SiO ₂	MgO	TiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO
λ	1.00	0.48	0.78	0.62	0.60	0.98

4 碱度与硫容量

如前所述, 炉渣硫容量 C_s 主要与 K 和 $a_{O^{2-}}$ 相关。当温度一定时, 则硫容量基本上取决于 $a_{O^{2-}}$ 。按酸碱的电子理论, 氧化物体系炉渣中碱度愈大, $a_{O^{2-}}$ 值也愈大, 相应地 C_s 值也增大。因此, 上述依从关系应是含钛炉渣碱度表示合理与否的判据。

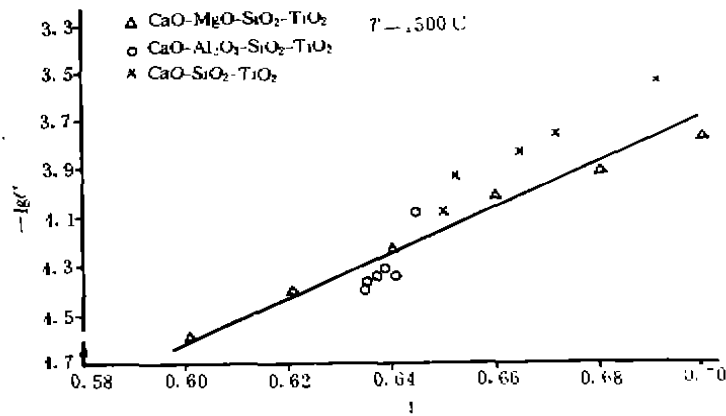


图1 硫容量与光学碱度的关系

表2是在1500℃下气/渣平衡的实验数据^[8], C_s 为 H_2, CO_2, SO_2 及 Ar 混合气体, 分别与 $CaO-SiO_2-TiO_2, CaO-SiO_2-TiO_2-Al_2O_3$ 和 $CaO-SiO_2-TiO_2-MgO$ 渣系平衡所得。表3是1450℃下的金/渣平衡实验数据^{*}, 表中 C_s 是由实验求得 C_s 后按公式(3)换算而得, 表2,3中 R, R' 和 Λ 值依文中所列公式求得。

* 待发表

表 2 1500℃下不同渣系与 H₂、CO₂、SO₂和 Ar 混合气体平衡实验数据

编号	炉渣成分 (%)					R	R'	Λ	-lgC _i
	SiO ₂	CaO	TiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO				
1	39.56	36.03	24.41	-	-	0.91	0.66	0.650	4.08
2	17.96	25.03	57.01	-	-	1.39	0.47	0.672	3.75
3	30.60	28.66	40.74	-	-	0.94	0.52	0.652	3.94
4	10.02	25.02	64.96	-	-	2.50	0.50	0.691	3.52
5	24.05	28.0	47.95	-	-	1.16	0.53	0.665	3.83
6	50.03	29.92	20.05	-	-	0.60	0.48	0.614	4.20
7	35.65	30.41	28.42	5.51	-	0.85	0.57	0.642	4.53
8	39.03	31.39	20.39	9.20	-	0.80	0.61	0.635	4.40
9	34.56	29.75	32.06	3.62	-	0.86	0.55	0.644	4.08
10	47.10	38.60	4.20	10.10	-	0.82	0.78	0.635	4.38
11	45.30	37.50	8.20	9.00	-	0.83	0.75	0.637	4.34
12	43.50	36.40	12.20	7.90	-	0.84	0.71	0.638	4.30
13	-	16.20	75.07	-	8.73	-	0.35	0.70	3.77
14	8.93	16.68	65.40	-	9.00	1.87	0.34	0.68	3.91
15	18.41	17.18	55.14	-	9.27	0.93	0.33	0.66	4.07
16	28.48	17.73	44.23	-	9.56	0.62	0.32	0.64	4.23
17	38.21	18.30	32.62	-	9.89	0.47	0.31	0.62	4.40
18	50.66	18.91	20.23	-	10.20	0.37	0.30	0.60	4.60
19	62.90	19.57	6.98	-	10.55	0.31	0.29	0.58	4.64

表 3 1450℃下金/渣平衡实验数据

编号	炉渣成分 (%)							R	R'	Λ	-lgC _i
	SiO ₂	CaO	FeO	TiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	MnO				
2A1	30.69	35.40	0.77	8.82	16.56	6.44	0.06	1.15	0.99	0.669	2.984
2A2	30.18	35.80	0.90	8.48	17.18	6.81	0.03	1.19	1.01	0.671	3.104
2A3	30.31	35.00	5.14	10.21	15.76	6.51	0.08	1.15	0.96	0.677	2.974
2C1	44.43	18.20	2.57	9.34	18.52	5.55	0.15	0.41	0.36	0.601	4.224
2C2	44.53	19.00	1.80	9.63	17.69	5.25	0.22	0.43	0.38	0.602	3.984

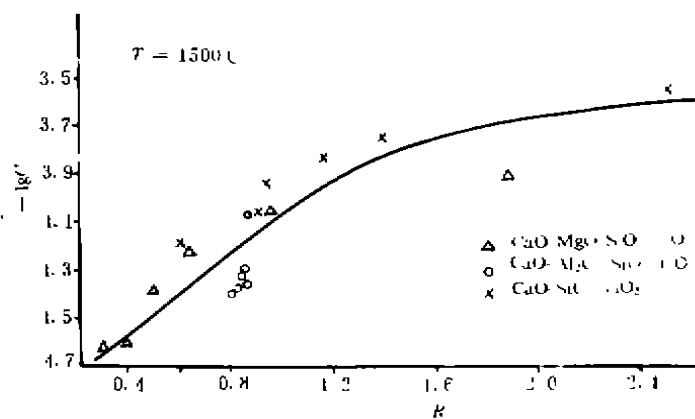


图 2 硫容量与常规经验碱度的关系

用 $\lg C_s$ 分别对 Λ 、 R 和 R' 作图,如图1、图2和图3所示。这些图是用 1500°C 的数据绘制的, 1450°C 的数据太少故未作出。从图1可看出,光学碱度与 $\lg C_s$ 的线性关系在炉渣组成变化很大的范围内仍然较好,回归分析求得它们间的关系为:

$$\lg C_s = 9.20 \Lambda - 10.08 \quad r = 0.90$$

$\lg C_s$ - R 的关系要差些(见图2),似乎在 $R=1.3$ 处斜率有明显的变化。修正经验碱度 R' 与 $\lg C_s$ 的关系,除在 $\text{CaO-SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-MgO}$ 特殊体系中(此时 CaO 和 MgO 的摩尔分数不变,仅 SiO_2 和 TiO_2 相互取代)呈现规律外,就大范围来讲 $\lg C_s$ - R' 没明显规律(见图3)。

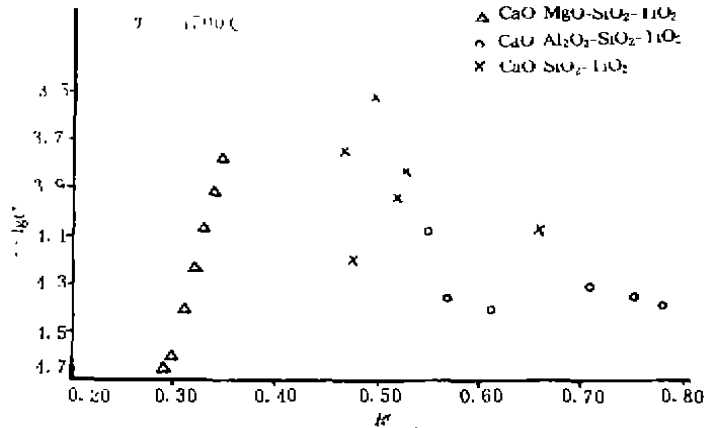


图3 硫容量与修正经验碱度的关系

由 1450°C 金/渣平衡实验数据回归分析,同样求得 $\lg C_s$ - Λ 间有很好的相关性

$$\lg C_s = 15.26 \Lambda - 13.28 \quad r = 0.99$$

5 结 语

通过含钛炉渣3种不同碱度与硫容量的关系比较表明,理论光学碱度能在炉渣组成变化很大的范围内,较满意地反映炉渣的冶金性能。炉渣理论光学碱度与硫容量存在下述关系。

$$1500^\circ\text{C}: \quad \lg C_s = 9.20 \Lambda - 10.08 \quad r = 0.90$$

$$1450^\circ\text{C}: \quad \lg C_s = 15.26 \Lambda - 13.28 \quad r = 0.99.$$

参 考 文 献

- 1 Richardson F D. The physical chemistry of steelmaking ed. by Elliot I F. JWS. New York, 1958, 61~62
- 2 Turkdogan E T. Slags and fluxes in Ferrous Ladle Metallurgy, Ironmaking and Steelmaking, 1985, 12(2), 64~78
- 3 屈经文. 高钛型泡沫渣生成机理及消除办法. 见:冶金部钒钛磁铁矿综合利用办公室编. 攀枝花资源综合利用科研报告汇编, 1987, 7, 211~224
- 4 杨祖磐等. 含氧化钛高炉渣的碱度计算. 东北工学院学报, 1981, 2(3), 53~58
- 5 Gilchrist J D. Extraction Metallurgy 2nd edition pergmon press, 1980, 218
- 6 Brown S D etc. Sulphide capacity of titania-containing slags, Ironmaking and steelmaking, 1982, 9(4), 163~167
- 7 王喜庆. 论高钛型炉渣高炉冶炼中 TiO_2 的属性. 钢铁钒钛, 1989, 10(1), 1~7
- 8 Duffy J A. Establishment of an Optical Scale for Lewis Basicity in Inorganic Oxyacids, Molten Salts and Glasses. J. Am. chem. Soc. 1971, 93(24), 6648~6658
- 9 Duffy J A etc. Acid-Base Properties of Molten Oxides and Metallurgical Slags. J. Chem. Soc. Faraday Trans, 1978, 74(6), 1410~1419