

文章编号: 1000 - 582X(2002)12 - 0039 - 03

# 含 TiO<sub>2</sub> 三元渣系粘度计算模型

贾娟鱼, 白晨光, 邱贵宝, 陈登福, 范志刚

(重庆大学材料科学与工程学院, 重庆 400044)

**摘要:**根据炉渣结构的共存理论与 CaO - SiO<sub>2</sub> - TiO<sub>2</sub> 三元渣系在不同温度和 TiO<sub>2</sub> 成分下粘度的文献值, 建立了此三元渣系的作用浓度和粘度计算模型。在模型计算过程中, 采用 MATLAB 编制相应的计算程序, 并绘制了 1 400 °C、1 500 °C 在碱度 R = 0.9 ~ 1.0 之间、不同 TiO<sub>2</sub> 含量下, 渣系的粘度随 TiO<sub>2</sub> 百分含量变化的曲线。结果表明 TiO<sub>2</sub> 含量增加, 其作用浓度增加, CaO - SiO<sub>2</sub> - TiO<sub>2</sub> 三元渣系的粘度下降, 并且温度升高粘度降低, 计算值与实测值有很好的 consistency, 从而说明模型的合理性。

**关键词:** 共存理论; CaO - SiO<sub>2</sub> - TiO<sub>2</sub> 渣系; 粘度; 计算模型

**中图分类号:** TF01

**文献标识码:** A

任何冶炼过程都要求熔渣有适宜的粘度。它不仅对冶炼过程能否顺利进行至关重要, 而且与传质、传热速度有密切的关系, 从而影响反应速率以及炉衬寿命、熔池的活跃与否等<sup>[1-2]</sup>。

冶金工作者探讨了如何利用已知的实测粘度建立数据模型, 进行粘度的预测, 在这方面已取得了一定的成果<sup>[3-5]</sup>, 但对于含 TiO<sub>2</sub> 的渣系, 由于粘度测量过程中容易产生固相质点和钛的低价氧化物, 测量比较困难, 故报道的资料比较少<sup>[6]</sup>。鉴于粘度对冶炼过程的重要性, 建立含 TiO<sub>2</sub> 的渣系粘度模型是十分必要的。

## 1 炉渣中各组元作用浓度的计算模型及结果

### 1.1 结构单元

对于 CaO - SiO<sub>2</sub> - TiO<sub>2</sub> 渣系, 查阅了相图 CaO - SiO<sub>2</sub> - TiO<sub>2</sub><sup>[7]</sup>, CaO - SiO<sub>2</sub>, CaO - TiO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub> - TiO<sub>2</sub>。根据炉渣结构的共存理论<sup>[5]</sup>, 确定了在 1 464 ~ 1 800 °C 之间渣系的结构单元: Ca<sub>3</sub>SiO<sub>5</sub>、Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>、CaSiO<sub>3</sub>、Ca<sub>3</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub>、CaTiO<sub>3</sub>、CaTiSiO<sub>5</sub> 6 种复杂化合物以及 Ca<sup>2+</sup>、O<sup>2-</sup>、SiO<sub>2</sub>、TiO<sub>2</sub> 4 种简单离子和分子。

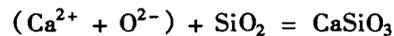
### 1.2 计算模型

设定  $b = \sum X_{CaO}$ ,  $a_1 = \sum X_{SiO_2}$ ,  $a_2 = \sum X_{TiO_2}$ ;  $N_1 = N_{CaO}$ ,  $N_2 = N_{SiO_2}$ ,  $N_3 = N_{TiO_2}$ ,  $N_4 = N_{Ca_3SiO_5}$ ,  $N_5 = N_{Ca_2SiO_4}$ ,  $N_6 = N_{CaSiO_3}$ ,  $N_7 = N_{Ca_3Ti_2O_7}$ ,  $N_8 = N_{CaTiO_3}$ ,  $N_9 = N_{CaTiSiO_5}$ ;  $x = x_{CaO}$ ,  $y_1 = x_{SiO_2}$ ,  $y_2 = x_{TiO_2}$ ,  $z = x_{Ca_3SiO_5}$ ,  $w = x_{Ca_2SiO_4}$ ,  $u = x_{CaSiO_3}$ ,  $v = x_{Ca_3Ti_2O_7}$ ,  $s =$

$$x_{CaTiO_3}, t = x_{CaTiSiO_5}.$$

其中:  $\sum X$  为平衡时的总摩尔分数;  $X_i$  为冶金熔体中反应平衡后某物质的摩尔分数;  $N_i$  为冶金熔体中某物质的作用浓度。

据此可写出化学平衡:



$$K_1 = N_6 / (N_1 N_2) \quad N_6 = K_1 N_1 N_2 \quad u =$$

$$K_1 N_1 N_2 \sum X$$

$$\Delta G^0 = -22\,476 - 38.52T, J/mol^{[5]} \quad (1\,464 \sim 1\,800 \text{ } ^\circ\text{C})$$



$$K_2 = N_4 / (N_1^3 N_2) \quad N_4 = K_2 N_1^3 N_2 \quad z =$$

$$K_2 N_1^3 N_2 \sum X$$

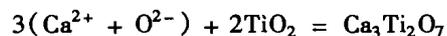
$$\Delta G^0 = -93\,366 - 23.03T, J/mol^{[5]} \quad (1\,464 \sim 1\,800 \text{ } ^\circ\text{C})$$



$$K_3 = N_5 / (N_1^2 N_2) \quad N_5 = K_3 N_1^2 N_2 \quad w =$$

$$K_3 N_1^2 N_2 \sum X$$

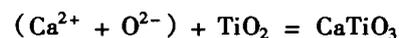
$$\Delta G^0 = -100\,986 - 24.03T, J/mol^{[5]} \quad (1\,464 \sim 1\,800 \text{ } ^\circ\text{C})$$



$$K_4 = N_7 / (N_1^3 N_3^2) \quad N_7 = K_4 N_1^3 N_3^2 \quad v =$$

$$K_4 N_1^3 N_3^2 \sum X$$

$$\Delta G^0 = -207\,100 - 11.51T, J/mol^{[8]} \quad (25 \sim 1\,400 \text{ } ^\circ\text{C})$$



$$K_5 = N_8 / (N_1 N_3) \quad N_8 = K_5 N_1 N_3 \quad s =$$

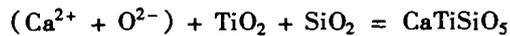
• 收稿日期: 2002 - 08 - 10

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50074036); 教育部重点科技资助项目

作者简介: 贾娟鱼(1976 -), 女, 陕西韩城人, 重庆大学硕士研究生, 主要从事钢铁冶金及数模的研究。

$$K_5 N_1 N_3 \sum X$$

$$\Delta G^0 = -79\,900 - 3.35T, \text{J/mol}^{[8]} \quad (25 \sim 1\,400\text{ }^\circ\text{C})$$



$$K_6 = N_9 / (N_1 N_2 N_3) \quad N_9 = K_6 N_1 N_2 N_3$$

$$t = K_6 N_1 N_2 N_3 \sum X$$

$$\Delta G^0 = -122\,591.2 + 10.88T, \text{J/mol}^{[9]} \quad (25 \sim 1\,400\text{ }^\circ\text{C})$$

由质量平衡有:

$$N_1 + N_2 + N_3 + N_4 + N_5 + N_6 + N_7 + N_8 + N_9 = 1$$

即

$$N_1 + N_2 + N_3 + K_2 N_1^2 N_2 + K_3 N_1^2 N_2 + K_1 N_1 N_2 + K_4 N_1^3 N_3^2 + K_5 N_1 N_3 + K_6 N_1 N_2 N_3 - 1 = 0$$

$$b = \sum X_{\text{CaO}} = x + 3z + 2w + u + 3v + s + t = \sum X(0.5 + 3K_2 N_1^2 N_2 + 2K_3 N_1 N_2 + K_1 N_2 + 3K_4 N_1^2 N_3^2 + K_5 N_3 + K_6 N_2 N_3) N_1 \quad (1)$$

$$a_1 = \sum X_{\text{SiO}_2} = y_1 + z + w + u + t = \sum X(1 + K_2 N_1^3 + K_3 N_1^2 + K_1 N_1 + K_6 N_1 N_3) N_2 \quad (2)$$

$$a_2 = \sum X_{\text{TiO}_2} = y_2 + 2v + s + t = \sum X(1 + 2K_4 N_1^3 N_3 + K_5 N_1 + K_6 N_1 N_2) N_3 \quad (3)$$

由式(1)和式(2)得

$$a_1(0.5 + 3K_4 N_1^2 N_3^2 + K_5 N_3 + K_6 N_2 N_3 + K_1 N_2) N_1 - b(1 + K_1 N_1 + K_6 N_1 N_3) N_2 + (3a_1 - b) K_2 N_1^2 N_2 + (2a_1 - b) K_3 N_1^2 N_2 = 0$$

由式(1)和式(3)得

$$a_2(0.5 + 3K_2 N_1^2 N_2 + 2K_3 N_1 N_2 + K_6 N_2 N_3 + K_1 N_2) N_1 + (3a_2 - 2b) K_4 N_1^3 N_3^2 + (a_2 - b) K_5 N_1 N_3 - b(1 + K_6 N_1 N_2) N_3 = 0 \quad (4)$$

直接作用浓度的计算模型:

$$N_1 + N_2 + N_3 + K_2 N_1^2 N_2 + K_3 N_1^2 N_2 + K_1 N_1 N_2 + K_4 N_1^3 N_3^2 + K_5 N_1 N_3 + K_6 N_1 N_2 N_3 - 1 = 0$$

$$a_1(0.5 + 3K_4 N_1^2 N_3^2 + K_5 N_3 + K_6 N_2 N_3 + K_1 N_2) N_1 - b(1 + K_1 N_1 + K_6 N_1 N_3) N_2 + (3a_1 - b) K_2 N_1^2 N_2 + (2a_1 - b) K_3 N_1^2 N_2 = 0$$

$$a_2(0.5 + 3K_2 N_1^2 N_2 + 2K_3 N_1 N_2 + K_6 N_2 N_3 + K_1 N_2) N_1 + (3a_2 - 2b) K_4 N_1^3 N_3^2 + (a_2 - b) K_5 N_1 N_3 - b(1 + K_6 N_1 N_2) N_3 = 0$$

$$\sum X = b / (0.5 + 3K_2 N_1^2 N_2 + 2K_3 N_1 N_2 + K_1 N_2 +$$

$$3K_4 N_1^2 N_3^2 + K_5 N_3 + K_6 N_2 N_3) N_1$$

熔渣中其它各组元的作用浓度:

$$N_4 = K_2 N_1^2 N_2, \quad N_5 = K_3 N_1^2 N_2, \quad N_6 = K_1 N_1 N_2,$$

$$N_7 = K_4 N_1^3 N_3^2, \quad N_8 = K_5 N_1 N_3, \quad N_9 = K_6 N_1 N_2 N_3$$

利用上述计算模型,即可计算不同温度和成分下熔渣中各组元的作用浓度,  $N_{\text{TiO}_2}$  的结果见表1。

表1 CaO - SiO<sub>2</sub> - TiO<sub>2</sub> 渣系中 TiO<sub>2</sub> 作用浓度

序号	CaO/%	SiO <sub>2</sub> /%	TiO <sub>2</sub> /%	$N_{\text{TiO}_2}$	
				1 400 °C	1 500 °C
1	22.80	24.70	52.50	0.371 1	0.379 1
2	24.70	25.30	50.00	0.324 8	0.343 4
3	28.00	27.00	45.00	0.254 3	0.274 2
4	29.32	30.68	40.00	0.213 7	0.229 5
5	31.81	33.19	35.00	0.162 8	0.181 3
6	34.00	36.00	30.00	0.124 6	0.141 2
7	34.50	36.50	29.00	0.117 0	0.134 4
8	36.20	35.80	28.00	0.105 2	0.119 1
9	35.75	38.25	26.00	0.098 5	0.113 2
10	36.40	38.10	25.50	0.093 7	0.108 9
11	37.70	37.30	25.00	0.086 6	0.099 2
12	37.35	38.15	24.50	0.086 3	0.099 7
13	37.90	39.10	23.00	0.078 5	0.091 8
14	38.97	39.53	21.50	0.070 2	0.081 4
15	39.80	39.40	20.80	0.064 9	0.075 3
16	40.60	39.40	20.00	0.060 0	0.070 9

由表1可知,在1 500 °C, TiO<sub>2</sub> 含量为20%左右,  $N_{\text{TiO}_2} = 0.070\,9$  与实测的  $a_{\text{TiO}_2} = 0.06$  比较吻合<sup>[10]</sup>。

## 2 粘度的计算模型

根据 CaO - SiO<sub>2</sub> - TiO<sub>2</sub> 炉渣结构单元的作用浓度模型,运用不同温度和成分下熔渣各结构单元的作用浓度与渣系对应的文献值<sup>[7]</sup> 建立函数关系,采用 Arrhenius 方程以及文献[11] 回归出粘度计算模型如下:

$$\eta = A_0 \exp \sum_{i=1}^n \left( A_i + \frac{B_i}{(\theta + 273.15)} \right) N_i$$

$$\ln \eta = C_0 + \sum C_i N_i$$

式中  $\ln A_0 = C_0$ ,  $C_i = A_i + \frac{B_i}{(\theta + 273.15)}$  ( $i = 1, 2, \dots, 9$ );  $\theta$  为温度(单位: °C);  $N_i$  为各结构单元的作用浓度;  $C_i$ 、 $A_i$ 、 $B_i$  为回归系数,结果见表2。

表2 TiO<sub>2</sub> 粘度对作用浓度的回归数据

$\theta/^\circ\text{C}$	回归系数									
	$C_0$	$C_1$	$C_2$	$C_3$	$C_4$	$C_5$	$C_6$	$C_7$	$C_8$	$C_9$
1 400	17	-1 193	-27	-17	-19 100	139	-27	-28	-31	37
1 500	-5.8	1 287.2	17.9	3.1	640	-48.1	2.7	-224.7	20.9	-25.8

如图 1 所示,与文献[7]中的值相比较,运用 Matlab 编程计算出相关系数  $r = 0.9988$  (1 400 °C),  $r = 0.9979$  (1 500 °C)。由于温度不同,  $C_0$  相差较大,说明原式中的  $A_0$  在此区间对于含 TiO<sub>2</sub> 的渣系来说,不是常数。

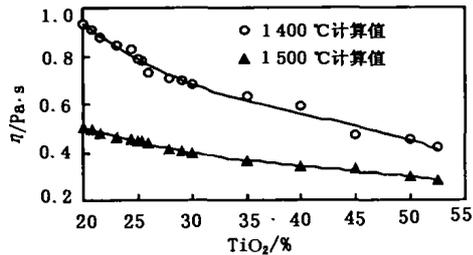


图 1 CaO - SiO<sub>2</sub> - TiO<sub>2</sub> 渣系粘度曲线

### 3 计算结果及讨论

从表 1 可知,  $R = 0.9 \sim 1.0$ , TiO<sub>2</sub> 含量为 20% 左右,其结果  $N_{TiO_2} = 0.0709$  与用渣 - 锡平衡所测得的 CaO - SiO<sub>2</sub> - TiO<sub>2</sub> 三元渣系  $a_{TiO_2} = 0.06$  相差不大<sup>[10]</sup>; 与所测 CaO - MgO - SiO<sub>2</sub> - TiO<sub>2</sub> - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 五元渣系,以纯固态 TiO<sub>2</sub> 为标准态,  $a_{TiO_2} = 0.02 \sim 0.10$  也比较一致<sup>[12]</sup>。

在 CaO - SiO<sub>2</sub> - TiO<sub>2</sub> 三元渣系中,随着 TiO<sub>2</sub> 含量的增加,液态渣的粘度是下降的。而在高炉内冶炼钒钛矿时,在高温的还原气氛下,如熔渣 TiO<sub>2</sub> 含量高于 25%,渣有很高的粘度。这是由于在高温下 TiO<sub>2</sub> 能被还原形成高熔点的 TiC(熔点 3 140 °C)、TiN(熔点 2 930 °C) 及 Ti(C,N) 固溶体,使粘度变大。

### 4 结 论

1) 据炉渣结构的共存理论与 CaO - SiO<sub>2</sub> - TiO<sub>2</sub> 三元渣系在不同温度和成分下粘度的文献值建立了渣系

的作用浓度和粘度计算模型,计算结果与文献值比较吻合。

2) 随着渣中 TiO<sub>2</sub> 含量的增加,其作用浓度增加,这一结果与实际操作过程相符。

3) 随着渣中 TiO<sub>2</sub> 含量的增加,这种渣的粘度是下降的。

4) 温度是影响粘度的决定性因素,温度升高,粘度降低,渣的流动性好;温度降低,粘度增加。

### 参考文献:

- [1] 曲英. 炼钢学原理[M]. 第 2 版. 北京:冶金工业出版社, 1994.98 - 101.
- [2] 黄希祐. 钢铁冶金原理[M]. 北京:冶金工业出版社, 1990.122 - 128.
- [3] URBAIN G. Viscosity Estimation of Slags[J]. Steel Research, 1987,58(3):111.
- [4] 中岛敬治,水上英夫,川本正幸,等. 多元系硅酸盐融体的粘度之概略推算[J]. 铁と钢,1994,80(7):509.
- [5] 张鉴. 冶金熔体的计算热力学[M]. 北京:冶金工业出版社,1998.175 - 176.
- [6] 攀枝花钒钛磁铁矿选矿烧结高炉冶炼试验资料汇编编写小组. 攀枝花钒钛磁铁矿选矿烧结高炉冶炼试验资料汇编[M]. 北京:冶金工业出版社,1978.
- [7] 德国钢铁工程协会编. 渣图集[M]. 王俭译. 北京:冶金工业出版社,1989.92,271.
- [8] 梁英教,车荫昌. 无机物热力学数据手册[M]. 沈阳:东北大学出版社,1993.454.
- [9] TURDOGAN 特克道根著. 高温工艺物理化学[M]. 魏季和,傅杰译. 北京:冶金工业出版社,1988.17.
- [10] 董希琳. 高炉型钛渣二氧化钛活度[D]. 北京:中国科学院化工冶金研究所,1986.
- [11] 李金锡,张鉴. CaO - MgO - CaF<sub>2</sub> - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - SiO<sub>2</sub> 五元渣系粘度的计算模型[J]. 北京科技大学学报,2000,22(4):316 - 319.
- [12] 马家源. 高炉冶炼钒钛磁铁矿理论与实践[M]. 北京:冶金工业出版社,2000.177 - 180.

## Calculation Model on the Viscosity of CaO - SiO<sub>2</sub> - TiO<sub>2</sub> Slag System

JIA Juan-yu, BAI Chen-guang, QIU Gui-bao, CHEN Deng-fu, FAN Zhi-gang  
(College of Material Science and Engineering, Chongqing University, Chongqing 400044, China)

**Abstract:** The calculation model of mass action concentrations and viscosity for CaO - SiO<sub>2</sub> - TiO<sub>2</sub> slag system has been established according to the coexistence theory of slag structure and the document viscosities of CaO - SiO<sub>2</sub> - TiO<sub>2</sub> at different temperatures and TiO<sub>2</sub> compositions. With this model, corresponding calculated program is made by means of programming language Matlab5.3,  $\eta - TiO_2/\%$  curves at 1 400 °C, 1 500 °C ( $R = 0.9 \sim 1.0$ ) are plotted. The computation results show that  $N_{TiO_2}$  increases with the increase of TiO<sub>2</sub>, while viscosity for CaO - SiO<sub>2</sub> - TiO<sub>2</sub> falls down. They are in good agreement with the experiments and documents before. It is identified that the reasonability of models.

**Key words:** coexistence theory; CaO - SiO<sub>2</sub> - TiO<sub>2</sub> slag system; viscosity; calculation models

(责任编辑 李胜春)