

文章编号: 1000-582X(2002)07-0063-04

铁浴法熔融还原熔渣的粘度计算模型*

董凌燕, 邱贵宝, 张丙怀

(重庆大学材料科学与工程学院, 重庆 400044)

摘要: 熔融还原工艺是钢铁工业的前沿技术之一。铁浴法熔融还原因近似周期性地加料, 使得熔渣组成及性质在冶炼过程中具有动态变化特性。熔渣粘度对于冶炼过程有重要影响, 熔渣粘度计算模型的建立可以对粘度进行快速预测。根据熔渣的离子结构理论及铁浴法熔融还原熔渣的特点, 建立了熔渣粘度计算的模型, 并编制了计算程序。该模型与 Georges Urbain 提出的建立在二元和三元熔体粘度数据基础上的多元渣系粘度计算模型比较, 作者的计算值与测量值吻合更好。与测定的熔融还原渣系粘度比较, 计算值与测定值吻合较好。该模型可较好地用于铁浴法熔融还原熔渣粘度的计算。

关键词: 熔融还原; 熔渣; 粘度

中图分类号: TF534.1

文献标识码: A

熔融还原工艺是钢铁工业的前沿技术之一, 铁浴法熔融还原由于具有铁浴熔池温度高、搅拌条件好、反应速度快等特点而备受关注。我国制定的熔融还原工艺流程是采用球团矿竖炉预还原和铁浴终还原相结合的流程。铁浴法熔融还原因近似周期性地加料, 使得熔渣组成及性质在冶炼过程中具有动态变化特性。熔渣粘度对于冶炼过程有重要影响, 熔渣粘度计算模型的建立可以对粘度进行快速预测, 为铁浴法熔融还原操作提供指导依据。

1 粘度计算模型的建立

熔渣的离子结构理论认为^[1], 液态熔渣是由简单离子和复合阴离子构成, 质点间的相互作用力是静电力。离子理论并不否定液态中有氧化物或复合化合物的存在, 可是它们不是电中性的分子, 而是带电的离子团。铁浴法熔融还原熔渣属于硅酸盐渣系, 在高温熔融为均一液相情况下, 渣中氧化物以离子形式存在。根据离子结构理论, 熔渣中各种阳离子对阴离子主要为(O²⁻)的吸引力取决于它的静电势。静电势小的以单独的阳离子存在, 静电势大的则以复合阴离子形式存在。硅酸盐熔渣中硅氧复合阴离子的尺寸最大, 因

此移动时需要的活化能也最大。(SiO₄⁴⁻)是最简单的硅氧复合阴离子, 实际上在熔融还原熔渣中由于组分的变化, 特别是渣中(FeO)的明显变化, (SiO₄⁴⁻)会聚合形成更为复杂的硅氧复合阴离子, 如: (Si₂O₇⁶⁻)、(Si₃O₉⁶⁻)、(Si₄O₁₂⁸⁻)等, 这些离子半径比(SiO₄⁴⁻)半径大得多。因此硅氧复合阴离子是渣中主要的粘滞流动单元。金属阳离子半径小, 其移动不影响熔渣的流动性, 即不直接影响熔渣的粘度。金属阳离子的种类和数量对熔渣粘度的作用是通过影响硅氧复合阴离子的聚合程度而间接影响的。因此, 熔渣的粘度不仅与温度有关, 而且与熔渣的成分有关。

熔渣中硅氧复合阴离子的能量分布服从玻尔兹曼分布, 熔渣粘度与温度的关系可用指数规律表示为^[2]:

$$\eta = \eta_0 \exp\left(\frac{E_\eta}{RT}\right) \quad (1)$$

式中, η_0 ——指前系数, Pa·s; E_η ——粘流活化能, J/mol。

式(1)两边取对数:

$$\ln \eta = \ln \eta_0 + \frac{E_\eta}{RT} \quad (2)$$

* 收稿日期: 2002-02-17

基金项目: 国家自然科学基金项目(59504003)

作者简介: 董凌燕(1969-), 女, 四川仁寿人, 重庆大学博士, 副教授。主要从事冶金物化及钢铁冶金方向研究。

温度一定时,熔渣粘度仅与熔渣的成分有关。连铸保护渣与熔融还原渣都是低粘度的、在冶炼温度下可认为是无固相质点的液态熔渣,曾有作者在假设 $\ln \eta_0$ 、 E_γ 与熔渣成分具有线性关系的条件下建立了保护渣粘度与组分的模型^[3],模型计算结果与测定值吻合较好。仿照此方法,假设 $\ln \eta_0$ 、 E_γ 与熔渣成分具有多元线性关系,即:

$$\ln \eta_0 = a_0 + \sum_{i=1}^n a_i (\%i) \quad (3)$$

$$E_\gamma = b_0 + \sum_{i=1}^n b_i (\%i) \quad (4)$$

式中, $(\%i)$ ——熔渣中第 i 个组元的质量百分数; a_0 、 a_i ——常数项及第 i 个组元的系数; b_0 、 b_i ——常数项及第 i 个组元的系数。

普通矿熔融还原熔渣的主要成分是 CaO、SiO₂、FeO、Al₂O₃、MgO,钒钛矿熔融还原熔渣的主要成分除以上 5 种氧化物外还包括 TiO₂。因此模型中包括 $(\%CaO)$ 、 $(\%SiO_2)$ 、 $(\%FeO)$ 、 $(\%Al_2O_3)$ 、 $(\%MgO)$ 、 $(\%TiO_2)$ 。令: $x_1 = (\%CaO)$, $x_2 = (\%SiO_2)$, $x_3 = (\%FeO)$, $x_4 = (\%Al_2O_3)$, $x_5 = (\%MgO)$, $x_6 = (\%TiO_2)$, $x_7 = \frac{1}{RT}$, $x_8 = \frac{(\%CaO)}{RT}$, $x_9 = \frac{(\%SiO_2)}{RT}$, $x_{10} = \frac{(\%FeO)}{RT}$, $x_{11} = \frac{(\%Al_2O_3)}{RT}$, $x_{12} = \frac{(\%MgO)}{RT}$, $x_{13} = \frac{(\%TiO_2)}{RT}$, $a_7 = b_0$,

$a_8 = b_1$, $a_9 = b_2$, $a_{10} = b_3$, $a_{11} = b_4$, $a_{12} = b_5$, $a_{13} = b_6$ 。则式(2)简化为:

$$\ln \eta = a_0 + \sum_{i=1}^{13} a_i x_i \quad (5)$$

式(5)即为铁浴法熔融还原熔渣粘度与熔渣成分及温度关系的模型。

2 粘度模型的求解

2.1 数据采样

由以下渣系的等粘度图读取数据点: 1 400 ℃、1 500 ℃、1 800 ℃、1 900 ℃及 2 000 ℃, Al₂O₃ - CaO - SiO₂ 系; 1 500 ℃及 1 600 ℃, Al₂O₃ - CaO - TiO₂ 系; 1 250 ~ 1 300 ℃, Al₂O₃ - FeO - SiO₂ 系; 1 500 ℃, Al₂O₃ - MgO - SiO₂ 系; 1 700 ℃, Al₂O₃ - SiO₂ - TiO₂ 系; 1 400 ℃, CaO - FeO - SiO₂ 系; 1 500 ℃, CaO - MgO - SiO₂ 系; 1 400 ~ 1 600 ℃, CaO - SiO₂ - TiO₂ 系; 1 300 ℃, Al₂O₃ - CaO - FeO - SiO₂ 系; 1 500 ℃, Al₂O₃ - CaO - MgO - SiO₂ 系; 1 600 ℃, Al₂O₃ - CaO - SiO₂ - TiO₂ 系; 1 250 ~ 1 500 ℃, Al₂O₃ - CaO - FeO - MgO - SiO₂ 系^[4] 共读取数据点 561 个。

2.2 模型求解

采用最小二乘法编程计算,程序模块图见图 1。模型中各系数值见表 1:

表 1 系数值表

a_0	a_1	a_2	a_3	a_4	a_5	a_6
-1.764×10^1	-1.135×10^{-1}	5.601×10^{-2}	3.020×10^{-4}	2.114×10^{-1}	-5.824×10^{-1}	-1.419×10^{-1}
a_7	a_8	a_9	a_{10}	a_{11}	a_{12}	a_{13}
2.117×10^4	-1.429×10^2	1.008×10^2	9.731×10^1	-2.148×10^2	1.106×10^3	4.116×10^2

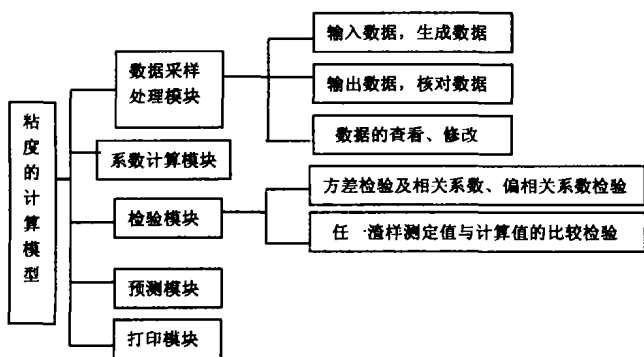


图 1 程序各模块功能图

2.3 粘度模型的检验

对复相关系数进行统计检验,结果表明,复相关系数显著异于 0,相关性很强。回归显著性检验表明, $\ln \eta$ 与变量 x_1, x_2, \dots, x_{13} 之间线性关系显著。式(5)线性关系模型正确。

3 粘度模型的验证及应用条件

3.1 粘度模型的验证

Georges Urbain^[5]提出了一种建立在二元和三元熔体粘度数据基础上多元渣系粘度的计算模型。通过对氧化物性质假设(酸性、碱性及中性)进行计算。粘

度计算式为：

$$U = A \exp(1000 B/T) \quad (6)$$

式中， U ——粘度； A 、 B ——参数，对于不同类型的熔体，取值不同。 A 、 B 之间的关系为：

$$-\ln A = mB + n \quad (7)$$

对离子熔体，取： $m = 0.29, n = 11.57$

对于网状结构液体，取： $m = 0.207, n = 10.288$

Georges Urbain 计算了一些渣的粘度。取其中 2 个含有熔融还原渣系成分的渣样作对比。渣样成分见表 2，计算结果见表 3、表 4。

表 2 渣样成分 %

渣号	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO
1	44.9	29.9	25.2
2	42.0	19.8	338.2

表 3 与 1 号渣样的比较 Pa.s

T/°C	1 603	1 653	1 703	1 753	1 803	1 853	1 903
测量值	1.97	1.42	1.04	0.76	0.58	0.44	0.34
Georges 计算值	3.1	2.1	1.5	1.1	0.79	0.58	0.44
作者计算值	1.33	1.05	0.84	0.68	0.56	0.46	0.38

表 4 与 2 号渣样的比较 Pa.s

T/°C	1 338	1 409	1 573	1 652	1 724
测量值	6.9	3.8	1.2	0.7	0.46
Georges 计算值	3.56	1.45	0.39	0.27	0.20
作者计算值	3.93	1.96	0.76	0.51	0.37

由表 3、表 4 可以看出，作者的计算值较 Georges 的计算值与测量值吻合更好。同时也可以看出，作者的计算值在高温下比在低温下吻合更好。这是因为作者的模型是建立在熔渣离子结构理论基础上的，低温时渣中有固相质点的析出，粘度急剧增大，致使计算结果误差很大。

从测定的 3 个熔融还原渣系等粘度曲线图^[6]：

(1 500 °C CaO - SiO₂ - Al₂O₃ - MgO - FeO 系、1 500 °C CaO - SiO₂ - Al₂O₃ - MgO - FeO - TiO₂ - V₂O₅ 系 (TiO₂ = 15%，Al₂O₃ = 10%，MgO = 10%，V₂O₅ = 1%)、1 500 °C CaO - SiO₂ - Al₂O₃ - MgO - FeO - TiO₂ - V₂O₅ 系 (FeO = 15%，Al₂O₃ = 10%，MgO = 10%，V₂O₅ = 1%) 中分别随机抽取 6 个点，检验粘度测定值与计算值的吻合情况，见表 5、表 6、表 7，计算时忽略 V₂O₅。由表 5、

表 6、表 7 可以看出，该模型可以较好地应用于熔融还原熔渣的粘度预测。

表 5 熔融还原渣系粘度测定值

与计算值的比较 (1) Pa.s

渣号	P1	P9	P13	P23	P27	P31
测定值	0.68	0.36	0.41	0.21	0.23	0.23
计算值	0.82	0.36	0.62	0.19	0.27	0.41

表 6 熔融还原渣系粘度测定值

与计算值的比较 (2) Pa.s

渣号	F9	F15	F22	F24	F31	F35
测定值	0.45	0.37	0.27	0.24	0.26	0.18
计算值	0.42	0.42	0.32	0.27	0.34	0.12

表 7 熔融还原渣系粘度测定值

与计算值的比较 (3) Pa.s

渣号	T8	T16	T23	T28	T29	T36
测定值	0.38	0.34	0.35	0.42	0.40	0.42
计算值	0.43	0.39	0.20	0.49	0.46	0.55

3.2 粘度模型的应用条件

由模型建立的条件可知，该模型只能用于具有一定过热度的、液相均匀的熔渣，其中无固相质点。铁浴法熔融还原过程中铁浴温度在 1 500 °C 以上，且又有二次燃烧的存在，因此可以认为熔渣为均匀液相，熔渣粘度可以用该模型进行预测。

4 结论

建立了铁浴法熔融还原型熔渣粘度的计算模型，并编制了相应的计算程序。结果表明，对于具有一定过热度的、液相均匀（其中无固相质点）的铁浴法熔融还原型熔渣，粘度计算值与测定值吻合较好。该模型可用于此类熔渣粘度的预测。

参考文献：

- [1] 黄希祜. 钢铁冶金原理[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1995.96-99.
- [2] 毛裕文. 冶金熔体[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1992.202.
- [3] 丁运乔. 含 BaO 连铸保护渣物化性质的研究[D]. 重庆: 重庆大学, 1991.
- [4] 德国钢铁工程师协会编. 渣图集[M]. 王俭, 彭育强, 毛裕文译. 北京: 冶金工业出版社, 1989.261-282.
- [5] GEORGES U. Viscosity Estimation of Slags[J]. Steel Research, 1987,58(3):111-116.
- [6] 董凌燕. 铁浴式熔融还原动态过程熔化还原规律及熔渣性质的研究[D]. 重庆: 重庆大学, 1999.74-75.

Viscosity Calculating Model of Iron – bath Smelting Reduction Slag

DONG Ling - yan, QIU Gui - bao, ZHANG Bing - huai

(College of Materials Science and Engineering, Chongqing University, Chongqing 400044, China)

Abstract: It is thought that the smelting reduction is one of the advanced technology for metallurgical industry. The constitutes and characters change continuously because the charging is loaded periodically. The influence of slag viscosity is important for smelting process. The foundation of viscosity calculating model is propitious to rapidly forecast the slag viscosity. The viscosity calculating model of melting slag is founded according to the ion theory and the characters of iron – bath smelting reduction slag, the calculating program is finished. The result indicates that the calculating value and the measuring value is approaching. This model can be applied to calculate or forecast the iron – bath smelting reduction slag viscosity.

Key words: smelting reduction; slag; viscosity

(责任编辑 陈移峰)

~~~~~  
(上接第 62 页)

## Synthesis and the Free Radical Inhibition Rate to $O^{\cdot -}$ of Schiff Base Containing Thiadiazole and Its Complexes of Cu(II), Zn(II) and Co(II)

*WANG Jian - hua<sup>1</sup>, LEI Wen<sup>2</sup>, WANG Yuan - liang<sup>1</sup>, PAN Jun, WANG Pin - qing*

(1. College of Bioengineering, Chongqing University, Chongqing 400044, China;

2. Department of Chemistry and Chemical Engineering, Chongqing University, Chongqing 400044, China)

**Abstract:** The disadvantages of lower stability, macro molecular weight, lower penetrability and immunogenic property restrict the natural SOD's application, so the researches of SOD have been being paid close attention to by scientists and engineers. Form 2 – amino – 5 – mercapto – 1, 3, 4 – thiadiazole and salicylaldehyde, a new Schiff base containing thiadiazole is synthesized. With the Schiff base ligand, the complexes of Cu( II ), Zn( II ) and Co( II ) are prepared. The compounds have been characterized by elemental analysis, IR, UV – Visible spectra and conductivity measurements. The free radical inhibition rate to  $O^{\cdot -}$  have also been tested by NBT method. The results show that all of the obtained complexes displayed significant activities and the copper( II ) complexes showed the best inhibitive effect.

**Key words:** 2 – Amino – 5 – mercapto – 1, 3, 4 – thiadiazole; schiff bases; complexe  $O^{\cdot -}$

(责任编辑 陈移峰)