

文章编号:1000-582X(2005)06-0052-05

非牛顿冶金熔渣流变特性的研究进展*

毛红霞,白晨光,邱贵宝,陈登福,温良英,董凌燕

(重庆大学材料科学与工程学院,重庆 400030)

摘要:冶金熔渣的研究以往大多是建立在牛顿流体的基础上,得到的结论具有一定的局限性.由于气、固相质点存在等原因,许多冶金熔渣表现出非牛顿流体的流变特性.文中针对非牛顿冶金熔渣的流变特性,对其测试方法、影响因素以及其粘度计算模型等方面进行了总结性阐述,为进一步深入研究含钛高炉渣的物化性能提供了思路.

关键词:冶金熔渣;泡沫化;非牛顿流体;流变特性

中图分类号:TF524

文献标识码:A

转炉炼钢的过程中,适当的泡沫渣有利于反应的顺利进行,而过多的泡沫渣则会产生溢渣喷溅等不利影响.电弧炉冶炼过程中,熔化期和氧化期的泡沫渣有利于保护电极和炉衬,电弧炉还原期也需要较多的泡沫渣.在炼铁方面,高炉冶炼钒钛磁铁矿的泡沫渣是整个工艺过程的限制性环节,自1978年以来攀钢高炉生产时配加10%~15%的普通铁矿石,熔渣中 TiO_2 含量保持在24%左右,使生产得以顺利进行,这对攀枝花钒钛磁铁矿资源的综合利用产生不利影响.现代冶金过程必须研究熔体的泡沫化行为^[1-4].目前,冶金熔体泡沫化实践成果已超前于理论研究,许多关于熔体泡沫化的基本理论和机理尚不清楚,其中冶金熔体的非牛顿流体流变特性格外引人注目.

由于在冶金工艺过程中要进行渣-金分离和除去有害元素,要求冶金熔体在高温冶炼条件下应有良好的流动性.一般认为熔渣在较高温度下是牛顿流体,但在熔渣中存在气、固相质点或产生硅酸盐的网状结构会表现出非牛顿流体的流变特性.以往对冶金熔渣的研究仅仅建立在均相、牛顿流体的基础上,有很大的局限性.而各类实际冶金熔渣多为非均相非牛顿流体,尤其是我国多金属共生矿资源的特点,使冶金熔渣的组元及结构更加复杂,同时有许多炉渣远远偏离了牛顿流体成为非牛顿流体.以我国攀枝花钒钛磁铁矿高炉冶炼终渣为例,其中含有相当数量的通过化学反应产生的高熔点 $Ti(C, N)$ 微粒以及气泡,这些微粒和气泡弥散于液相构成典型的气固液非均相非牛顿流体.

1 非牛顿冶金熔渣的流变特性

1.1 非牛顿流体

牛顿流体是粘度与剪切速率无关的流体,其流动曲线为图1中通过原点的直线 a ,而粘度随剪切速率变化的流体为非牛顿流体.非牛顿流体可分为时间独立性流体、时间相关性流体和粘弹性体.在冶金过程中,常见的流体大多为时间独立性流体,其流动曲线如图1中的除 a 外的其它曲线.时间独立性流体的粘度与温度、压力及剪切速率有关而与剪切时间无关.

时间独立性流体又分为塑性流体和粘性流体.前者在静止时具有足够刚度的三位结构,以抗拒任何小于屈服应力的应力,所以在图1中它们的曲线不通过原点(图1中 e, d, f 曲线),即在剪切速率为零时,剪切力不为零.从流动性较好的高温冶金熔体的物理化学性质看,它们不具有上述性质,故属于粘性流体,即在剪切速率为零时,剪切力也为零.

牛顿流体剪切速率 D 和剪切应力 τ 的关系曲线,是通过原点的直线,其斜率的大小与流体粘度有关,如图1中的 a 线,而非牛顿流体中粘性流体的粘度随剪切速率变化,即剪切速率和剪切应力的关系曲线通过原点但不是直线,如图1中 b 和 c 线.显然非牛顿流体的表观粘度 η_a 与真实粘度 η 是有所区别的,如图2所示.对于不同的剪切速率表观粘度不同,表观粘度是特

* 收稿日期:2005-02-08

基金项目:国家自然科学基金资助项目(50034010)

作者简介:毛红霞(1981-),女,山西平遥人,重庆大学硕士研究生,主要从事冶金物理化学的研究.

定剪切速率下的实际粘度,它们的表达式分别如下^[5]:

$$\eta_a = \operatorname{tg}\alpha = \frac{\tau_i}{D_i} \quad (1)$$

$$\eta = \operatorname{tg}\theta = \left. \frac{d\tau}{dD} \right|_{D=D_i} \quad (2)$$

式中 i 表示关系曲线中任意一点.

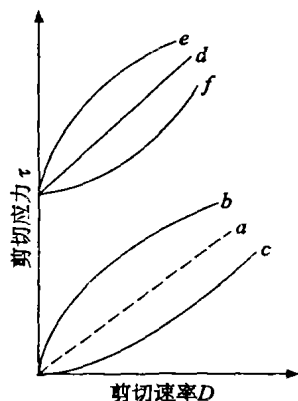


图1 牛顿流体和时间独立性非牛顿流体的流动特性曲线

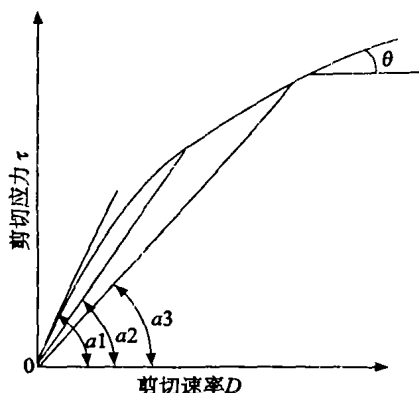


图2 表观粘度和实际粘度的关系

1.2 非牛顿冶金熔渣流变特性的测量方法

关于非均相、非牛顿的冶金熔渣,过去的研究大都是建立在均相、牛顿流体的基础之上,使得研究结果具有很大局限性. 比如对炉渣粘度进行测量时,以往多采用建立在牛顿均相流体理论基础上的测量方法如定转速旋转法. 但因非牛顿流体的粘度随剪切速率而变,所以其测量结果无法真实的表达这些非均相非牛顿熔渣的情况.

目前,对于高温熔体的流变特性多采用拟牛顿流体测量方法,这是一种相对测量方法,即将未知流体特性的熔体先按牛顿流体处理. 通过可调转速的高温旋转粘度计,可以得到不同剪切速率下对应的剪切应力,通过两者是否为线性关系来判断熔体是否为牛顿流体^[6]. 高温旋转粘度计的测量原理是基于浸入流体中的测头旋转时,将受到流体粘性力矩的作用,粘性力矩的大小与流体的粘度成正比. 选定某一固定转速可测该转速流体的表观粘度 η_a ,其计算公式如下^[5]:

$$\eta_a = K \cdot \Delta t \quad (3)$$

其中, K 为仪器常数, Pa; Δt 为偏转 α_1 角度所需时间, s; α_1 为测量时吊丝下端的感应片滞后于吊丝上端感应片的角度, ω 为角速度, rad.

$$\alpha_1 = \omega \cdot \Delta t \quad (4)$$

当容器尺寸确定后,剪切速率仅与转速有关^[7]. 首先根据不同的转速,求出不同的剪切速率. 实际在测得 Δt 值后,又已知仪器常数 K 的情况下,由式(3)可求得这一转速下的 η_a 值. 根据式(1)可求得 τ_i 值;再根据不同的 D 值的 τ 值,作出流体的 $\tau - D$ 曲线,即流体的流变特性曲线,进而求出流体的本构方程. 按牛顿流体的定义可判断熔体是否为牛顿流体. 根据本构方程的形式和 D 的指数大于或小于 1,进而判断为哪类非牛顿流体. 指数 n 偏离 1 越远,非牛顿性越强. 这样,研究高温非牛顿熔体的流变特性,可以用熟悉的普通高温旋转法测量粘度来解决.

1.3 影响非牛顿冶金熔渣流变特性的因素

通过可变转速粘度计,许多冶金工作者考察了碱度、温度以及添加物等诸多因素对熔渣非牛顿流变的影响.

重庆大学利用自行设计的可变转速高温粘度计测定了熔渣在不同碱度及 TiO_2 含量变化条件下剪切速率和剪切应力的关系,建立了熔渣的本构方程,确定了流变特性参数,并探明碱度、 TiO_2 含量对熔渣流变特性的影响规律. 所研究的渣系为 $\text{CaO} - \text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{MgO} - \text{TiO}_2$ 五元渣系,根据攀钢的实际生产, Al_2O_3 和 MgO 分别定为 14% 和 9%,碱度 $\text{CaO}(\text{SiO}_2)$ 变化为 0.9 ~ 1.3, TiO_2 含量从 20% ~ 50%,采用单因素分析法来研究 2 个子渣系的粘度,每个渣样分别在 4 个转速下测定. 结果表明:

1) 随着碱度的升高,熔渣表面粘度呈下降趋势. 这一现象可用离子结构解释,随着碱度的升高, CaO 含量增加,它离解产生的 O^{2-} 也随之增加,进入到硅氧复合阴离子内的 O^{2-} 使其 O/Si 值不断增加,复合阴离子结构更加趋于简单,使粘度降低.

2) 由于测试是在无还原反应,并有氮气保护的条件下进行的,所以没有考察低价钛氧化物及 $\text{Ti}(\text{C}, \text{N})$ 的行为,但四价钛氧化物 TiO_2 本身对熔渣表面粘度的影响不明显,这与以往的研究结果一致^[8-10].

3) 从实验得到的剪切应力和剪切速率关系图上可以看出,所配置的渣样均属非牛顿流体,且为粘弹性流体.

北京科技大学也进行了这方面的研究^[11-13],在不同温度及加入不同粒度的含碳材料和 CaO 添加物的条件下,测量了冶金过程中一些常见熔渣的一维本构方程. 结果表明:

1) 渣样(30% CaO, 60% SiO₂, 10% CaF₂) 在降温过程中, 熔渣由高温时的牛顿流体转变为非牛顿流体. 这可用硅酸盐熔渣的结构模型来解释. 一系列的实验表明, 熔渣存在一个由牛顿流体转变为非牛顿流体的转变温度 T_N , 它与熔渣的成分和物理性质有关. T_N 值越高, 熔渣在熔化的较大范围内表现出非牛顿流体特性.

2) 实验考察了 3 类添加物对熔渣流变特性的影响: 没有挥发成分的细小粉粒、大颗粒和易于挥发并生成较多气体的颗粒. 它们对熔渣成为非牛顿流体的影响差异较大. 细小粉粒的添加物(200 m) 加入到牛顿流体的熔渣中, 将弥散于高温熔渣中形成类似于悬浮液胶体的非均相体系, 导致非牛顿流体流变; 如果将细小粉粒加入到已经是非牛顿流体的熔渣中, 相当于增加了形成非牛顿流体的固相质点的数量, 表现出非牛顿流体的流变特性, 使偏离牛顿流体线性关系的趋势更为显著. 加入相同量的大颗粒, 熔渣偏离牛顿流体的程度比加入小颗粒时小得多, 这是因为单位体积中大颗粒的数量要比小颗粒的数量少, 则大颗粒之间碰撞的机会就少一些, 颗粒间的相互作用力也相对较弱, 颗粒间弱的作用势必导致基本熔渣的作用加强^[14]. 一些添加物加入到熔渣中会伴随气体的产生, 如煤粉加入熔渣中, 高温条件下(1 500 °C) 煤中的挥发份迅速分解、膨胀并逸出熔池, 产生沸腾现象; 并且气体的膨胀使熔渣呈现出膨胀性的非牛顿流体流变特性, 这是因为这种添加物不但会使熔渣中有固相颗粒, 而且还相当于提供一些内生气源.

2 非牛顿冶金熔渣流变特性与泡沫化的关系

北京科技大学在通过可变转速粘度计测一些熔渣的本构方程的同时, 也测定了熔渣由添加物、外生气源引起的发泡性能方程, 讨论了非牛顿熔渣的流变特性与泡沫化的关系.

实验发现在没有添加物和加入细小粉粒添加物时, 熔渣的流变曲线和发泡性能曲线变化趋势相同, 而加入较大颗粒的焦炭时, 发泡性能曲线却处于基渣的下方. 按胶体化学的基本理论, 细小粉粒添加物的尺寸比泡沫层气泡的尺寸小, 能够在气泡间的液膜处起到扎钉作用, 因此限制了泡沫薄膜层排液, 起到稳定泡沫的作用^[15]. 大颗粒的尺寸本身较大, 与生成气泡的尺寸相当, 它的表面本身就包含有许多活性孔隙, 能够吸附形成的微小气泡, 甚至可以吸附一些较大的气泡, 有利于气泡的排出^[16]. 当渣中加入较大粒度的焦炭时, 熔渣的热容量增加, 熔渣的粘度降低程度减缓, 也对消泡十分有利^[17].

在外生气源条件下, 吹气产生泡沫层的过程可以看成吹气对熔渣进行剪切的过程. 吹气速率越大, 剪切

速率也越大. 当熔渣组成和温度确定之后, 吹气所产生的稳定泡沫的高度主要与粘滞因素产生的剪切应力有关. Fruehan 等对其实验结果用量纲分析法给出了泡沫化指数与熔渣的物性参数之间的关系^[18]

$$\sum = 1.83\eta^{1.2}/(\sigma^{0.2}\rho d^{0.9}) \quad (5)$$

文献[19]对合成高炉渣中 TiO₂ 还原的发泡特性参数进行了研究, 认为含 TiC 熔渣中碳还原 TiO₂ 引起的发泡过程相当复杂, 初渣中 TiC 含量较高和 TiO₂ 量较多时, 发泡过程会出现数个峰. 反应界面上的 TiC 浓度和扩散速度影响峰的个数、幅度和出现的频率. 采用发泡系数和消泡系数, 对发泡和消泡程度进行了定量描述, 用平均发泡寿命和发泡强度, 对整个过程的发泡情况也进行了定量描述.

研究 TiO₂ 对合成渣中 Fe₂O₃ 还原发泡过程的影响认为^[20]: 在含 Fe₂O₃ 和 TiO₂ 的熔渣与碳还原引起的发泡过程中, 当温度较低时, 产生还原气体的量的强度低, 熔渣发泡性能不好, 在 1 580 °C 时熔渣的发泡性能最好; 当温度更高时, 由于熔渣粘度下降, 发泡能力有所减弱; 加入渣中 TiO₂ 含量增加, 熔渣的发泡能力增加, 渣中 TiO₂ 含量过高, 熔渣发泡性能不好; 熔渣中 TiC 含量增加, 熔渣发泡能力增加, 当初渣中 TiC 含量高和加入的 TiO₂ 量达到一定量时, 发泡过程会出二次发泡现象.

3 非牛顿冶金熔渣的粘度计算模型

就目前的研究来看, 从非牛顿流体角度研究冶金熔渣的粘度的文献还很少, 有限的研究多集中在熔渣中存在固相颗粒或者存在结晶的情况下^[21-23]. 要构建固液两相共存的高温冶金熔渣的粘度计算模型, 需要知道体系中固相的体积分数以及剩余液相的化学成分, 二者是随温度而发生变化的. 因此, 该类模型的难点是如何知道体系中固相的体积分数, 采用的方法主要有显微矿相分析、密度测量、相平衡计算等方法.

对于高温固液两相体系的粘度, Einstein - Roscoe 方程是目前普遍认为最合适的模型:

$$\eta = \eta_0(1 - af)^{-n} \quad (6)$$

式中, η 和 η_0 分别是含固态颗粒的粘度及剩余液相的粘度, f 是固态颗粒的体积分数, a 和 n 是常数. 对于均匀尺寸的圆形颗粒, a 和 n 分别等于 1.35 和 2.5, a 的倒数表示体系粘度达到无限大时液相中含有的固相颗粒的最大量. 但对于不同的体系, 有研究者认为 a 和 n 应该是可变的.

文献[21]在 1 373 °C 条件下, 对 Al₂O₃(20%) - CaO(28%) - MgO(10%) - SiO₂(42%) 渣系的粘度进行了研究, 使体系充分达到平衡, 认为该温度和组分条

件下,体系中尖晶石($MgAl_2O_4$)达到饱和.继续加入不同体积和粒度的尖晶石颗粒,研究体系的粘度变化.粘度计算模型中的固相体积分数成为已知数据,而 $a = 2.6 \sim 3.4$, $n = 2.5$ 时与实验结果有很好的吻合.分析认为,实验采用的剪切速率是影响 a 值大小的主要因素,同时 Einstein - Roscoe 方程中是假定固态颗粒是均匀圆形的.同一研究者采用同样的方法研究了 $1280\text{ }^\circ\text{C}$ 条件下 $CaO(19\%) - FeO_x(81\%)$ 体系的粘度^[22],得到的 $a = 4.4$, $n = 2.5$.

文献[23]研究了 $Al_2O_3 - CaO - "FeO" - SiO_2$ 体系存在结晶情况下的粘度计算模型.研究认为,该类体系首先为非牛顿流体,在还原气氛下使体系与铁液达到平衡,采用 FACT 软件计算结晶渣(固相)和剩余液相的体积分数以及剩余液相的成分,然后根据纯液相体系的粘度计算模型计算该剩余液相的粘度.对整个体系的粘度,作者采用了多个非均相粘度模型进行了计算,认为 Einstein - Roscoe 方程($a = 2.04$, $n = -1.29$)计算得到的粘度与实验结果吻合最好.

对于液相中含有气泡和固相颗粒的复杂多相高温体系的粘度计算模型,目前的研究还是空白,尤其对于含钛高炉渣($Al_2O_3 - CaO - MgO - SiO_2 - TiO_2$),进行深入的研究具有很好的理论和现实意义.

4 结 语

1) 将较为普遍的固定转速高温旋转粘度计改成可变转速,可以测定在高温下流动性能较好的冶金熔体的流动特性,即得到不同剪切速率所对应的剪切应力的关系,根据对应的本构方程可以确定熔体是否为牛顿流体.对于某一渣系,存在一个由牛顿流体转变为非牛顿流体的转变温度 T_N ,它与熔渣的成分和物理性质有关. T_N 值越高,熔渣在熔化的较大范围内表现出非牛顿流体特性.

2) 熔渣体系的泡沫化与熔渣本身的非牛顿流体特性有重要关系.不同粒度的碳质材料作添加剂的熔渣的流变特性不一样,粒度小的比粒度大的呈现出更显著的非牛顿流体流变特性,更容易产生泡沫.

3) 关于非牛顿熔渣体系的粘度计算模型,大多以 Einstein - Roscoe 方程为基础,采用不同的方法确定体系中的固相体积分数.不同的研究者针对不同的体系得到不同的模型参数 a 和 n .

参考文献:

[1] 杨祖磐,吴铿,黄振奇.含氧化钛高炉型渣表面张力的测定[J].金属学报,1988,24(2):42.
 [2] 储少军,吴铿,牛强,等.冶金熔体泡沫分类的研究[J].北京科技大学学报,1998,20(1):20.
 [3] GUDENAU H W, FRIEDRICHS H A, WANZEL W, et al.

Das ESW-Verharen zum Eisenschmelzen von Eisenschwamm. Eisen u[J]. Stah l,1983,103(10):485.
 [4] COOPER C F, KITSCHNER J A. The Foaming of Molten Silicates[J]. J Iron & Steel Inst,1967,205:1034.
 [5] 陈惠钊.粘度测量[M].北京:中国计量出版社,1994.
 [6] 吴铿,潜伟,储少军,等.采用拟牛顿流体原理确定冶金熔体流动特性的方法[J].理化检验-物理分册,1999,35(9):406-410.
 [7] 储少军,王颖,吴铿,等.硼酸盐熔体发泡行为的研究[J].金属学报,1998,34(8):875.
 [8] 文光远,白晨光,朱琼华,等.高钛型高炉渣表面性质的研究[J].重庆大学学报(自然科学版),1995,18(3):80.
 [9] 杨晓源,裴鹤年,文光远.高钛型高炉渣表面性质的研究[J].昆明理工大学学报,1998,23(3):53.
 [10] 白晨光,文光远.高钛型高炉渣表面粘度的研究[J].重庆大学学报(自然科学版),1995,18(3):80-85.
 [11] 潜伟.冶金熔体非牛顿流体流变特性及其对泡沫化的影响的研究[D].北京:北京科技大学,1997.
 [12] 吴铿,储少军,潜伟.非牛顿流体冶金熔渣的流变特性[J].钢铁,1998,33(11):14.
 [13] 吴铿,储少军,潜伟,等.冶金渣发泡性能及添加剂对其影响的研究[J].钢铁,1999,34(9):11.
 [14] BARUAS H A.流变学导引[M].吴大诚,古大治译.北京:中国石化出版社,1992.
 [15] 郑忠.胶体科学导论[M].北京:高等教育出版社,1989.
 [16] OGAWA Y. Slag Foaming in Smelting Reduction and Its Control With Carbonaceous Materials[J]. ISIJ International,1992,32(1):87.
 [17] GUDENNAU H W, WU K. Formation and Effect of foaming in Smelting Reduction[J]. Steel Research,1992,63(12):512.
 [18] ZHANG Y, FREUHAN R J. Effect of Carbonaceous Particles on Slag Foaming[J]. Metall Trans, 1995, 26B(8):813.
 [19] 吴铿,赵勇,潜伟,等.合成高炉渣中 TiO_2 还原的发泡特性参数[J].中国有色金属学报,2001,12(4):817.
 [20] 吴铿,曹进,赵勇,等. TiO_2 对合成渣中 Fe_2O_3 还原发泡过程的影响[J].北京科技大学学报,2003,25(2):131.
 [21] WRIGHT S, ZHANG L, SUN S Y, et al. Viscosity of a $CaO - MgO - Al_2O_3 - SiO_2$ Melt Containing Spinel Particles at 1646[J]. K. Metallurgical and Materials Transactions B, 2000,31(1):97-104.
 [22] WRIGHT S, ZHANG L, SUN S Y, et al. Viscosities of Calcium Ferrite Slags and Calcium Alumino-silicate Slags Containing Spinel Particles[J]. Journal of Non - Crystalline Solids, 2001, 282(1):15-23.
 [23] ALEX KONDRATIEV, EVGUENI JAK. Modeling of Viscosities of the Partly Crystallized Slags in the $Al_2O_3 - CaO - "FeO" - SiO_2$ System[J]. Metallurgical and Materials Transactions B, 2001,32B:1 015.

Development in Research Rheological Characteristics of Non-newtonian Metallurgical Molten Slags

*MAO Hong-xia, BAI Chen-guang, QIU Gui-bao, CHEN Deng-fu,
WEN Liang-ying, DONG Ling-yan*

(College of Material Science and Engineering, Chongqing University, Chongqing 400030, China)

Abstract: Most of the former study for metallurgical molten slags (MS) was on the assumption that MS is newtonian fluid, and show lots of limitation. For the reasons such as the existence of gas-liquid phase points, MS shows a property of non-newtonian fluid. For this reason, the advances in some areas are conducted, including the measurement method, the factors influencing the MS and the viscosity computed models, which is prepared for the further research of the physical-chemical properties of blast furnace slag bearing titania.

Key words: metallurgical molten slags; foaming behavior; non-newtonian fluid; rheological characteristics

(编辑 陈移峰)

(上接第 40 页)

Numerical Simulation of the Solidification Process Under the Effect of Nature Convection

CHAI Mei-hou, ZENG Dan-ling, ZHANG Zhi-rong

(College of Power Engineering, Chongqing University, Chongqing 400030, China)

Abstract: The process of solidification is numerically simulated with control volume method. The authors study the nature convection in the liquid phase and flow pattern of nature convection during the process of solidification. The result of simulation shows that there are the global flow cells inside the liquid phase, and the local circumfluence exists in the global cells. Especially, the authors analyze transformation of the interface between phases under the effect of free convection on the process of solidification.

Key words: solidification; phase surface; nature convection; numerical simulation

(编辑 陈移峰)