

文章编号:1000-582X(2011)03-064-05

# 高钛型高炉渣流变特性模拟实验

白晨光, 黄润, 邱贵宝, 于要伟, 潘成, 毛磊

(重庆大学材料科学与工程学院, 重庆400044)

**摘要:**高钛型高炉渣流变特性是影响钒钛磁铁矿高炉冶炼的重要因素, 其对炉渣的排放、渣铁分离, 甚至炉缸的寿命有重要作用。该研究采用高浓度的丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物(ABS)悬浮液模拟高钛型高炉渣体系, 用NXS-11A型同轴圆筒旋转黏度计测量其表观黏度, 研究了温度、颗粒体积分数及颗粒粒度等因素对悬浮液表观黏度的影响。结果表明: 温度和颗粒体积分数对悬浮液的表观黏度影响明显, 颗粒粒度对悬浮液表观黏度影响较弱。在较宽的颗粒浓度范围内悬浮液符合Bingham塑性体, 并得到了表观黏度与温度和体积分数的二元函数关系式。

**关键词:** 悬浮液; 高钛渣; 流变性; 体积分数; 模拟

**中图分类号:** TF111.17

**文献标志码:** A

## A simulated experiment on the high titanium slag rheological behavior

BAI Chen-guang, HUANG Run, QIU Gui-bao, YU Yao-wei, PAN Cheng, MAO Lei

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

**Abstract:** The rheological property of high titanium slag is a main factor to influence the vanadium titanomagnetite smelting in blast furnace. It plays a great role in discharging slag, separating iron and slag and even the life of blast furnace hearth. The acrylonitrile-butadiene-styrene multipolymer (ABS) dense suspension is taken to simulate the system of high titanium slag. Apparent viscosity is measured by a NXS-11A rotating cylinder viscometer. The impact of temperature, volume fraction and particle sizes on the suspension apparent viscosity is studied. The results show that temperature and volume fraction have a strong influence on the suspension apparent viscosity, while the particle size has a weak effect. The suspension shows Bingham behavior within a wide concentration range. The dependence of the appear viscosity on temperature and amount of solid addition can be described by a binary function equation.

**Key words:** suspensions (fluids); high titanium slag; rheology; volume fraction; simulation

在自然界和工业过程中(如冶金、食品、化工、石油等), 普遍存在悬浮液多相分散体系。悬浮液的流变性对悬浮液输送、多相分离和反应设备的设计起着关键作用<sup>[1-2]</sup>。目前国内外对悬浮液流变性的有关研究, 主要集中在颗粒 Reynolds 数<sup>[3]</sup>很小或者稀溶液(可忽略颗粒间相互作用)的情况<sup>[4-6]</sup>, 推导出一些模型, 并与 Einstein 公式  $\eta_r = 1 + 2.5\Phi$ <sup>[7]</sup>进行了比较。

虽然浓溶液也有研究, 但是许多研究都限于某些特定体系, 还远未形成成熟的理论体系<sup>[8-12]</sup>。

在全钒钛矿高炉冶炼中, 高炉渣中含  $TiO_2$  高达 25%~30%。在高温及还原条件下, 这些钛氧化物极易被还原成细颗粒高熔点的 TiC、TiN 及 Ti(CN) 固溶体, 并以固体颗粒的形式分散悬浮在炉渣中, 它们的存在使炉渣明显增稠。有些冶金学者把高炉炉

收稿日期: 2010-09-05

基金项目: 国家高技术研究发展计划资助项目(2008AA031102)

作者简介: 白晨光(1957-), 男, 重庆大学教授, 博士生导师, 主要从事炼铁、冶金物化及新材料制备等研究,

(Tel)023-65112631; (E-mail)bguang@cqu.edu.cn。

渣的这种性质认为是“高温亲液溶胶”<sup>[13]</sup>或“类胶体”<sup>[14]</sup>,并在高温下研究了不同浓度、粒度和添加物等因素对其表观黏度的影响<sup>[15-17]</sup>。但是,由于受实验条件所限,未能对颗粒的形貌和粒度做准确的定量分析。除此以外,以往的研究中悬浮颗粒的体积浓度主要在10%以内,而高体积浓度(10%~50%)的研究较少。鉴于此种现状,笔者采用黏度与普通高炉渣黏度值相近<sup>[19]</sup>的蓖麻油作为连续相,配置高浓度的ABS树脂-蓖麻油悬浮液。在低温下对高浓度ABS-蓖麻油悬浮液的表观黏度进行实验研究,通过模拟实验研究,以便进一步认识高钛型高炉渣的流变特性及变稠机理。

## 1 实验过程

### 1.1 实验原料及设备

实验研究中以丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物(ABS树脂)作为固体颗粒,其有一定的强度、吸水性差,密度为 $1.04 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$ 。以蓖麻油作为连续相,其密度为 $962 \text{ kg/m}^3$ 。

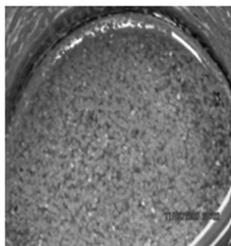
以NXS-11A型旋转黏度计测定了试样的黏度,其有A~E 5种测量系统(如表1)。转速有15个挡位,手动控制可调节剪切速率( $D_s = 1.23 \sim 996 \text{ s}^{-1}$ );精密恒温浴槽[HS-4],温度波动范围为 $\pm 0.1 \text{ }^\circ\text{C}$ 。采用Rise-2008型激光粒度分析仪对固体颗粒粒度分布进行了检测。

表1 测量系统尺寸表

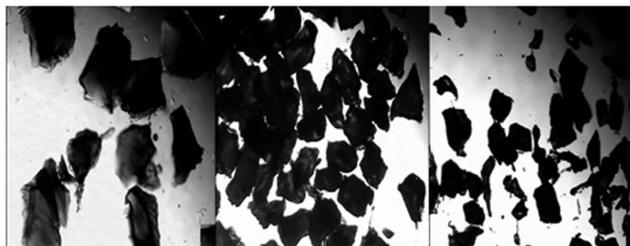
测量系统	A	B	C	D	E
外筒内径/cm	4	4	2	2	2
内筒外径/cm	3.846	3.177	1.460	0.862	0.432
内筒高度/cm	7	5	3	1.5	0.7
试样用量/mL	16	70	7	12	13

### 1.2 实验方法

1)粒度的测定。3种ABS颗粒粒度分布如图1所示。



(a) 配制好后悬浮液的实物



(b) 3种粒度的显微图片

图2 不同粒度的显微图片(250×)

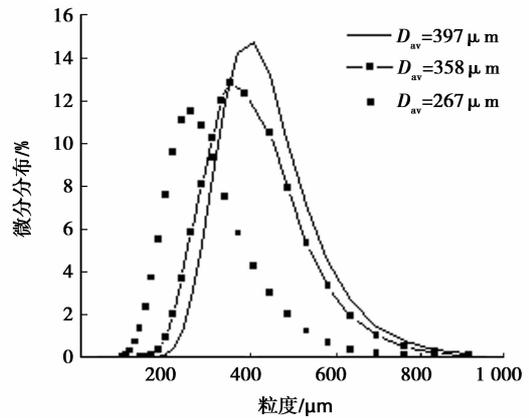


图1 ABS粒度分布图

2)悬浮液的配制。将ABS和蓖麻油按实验方案(如表2)进行配制,体积分数是分散体颗粒体积与悬浮液体积的百分比。配制好的悬浮液如图2(a),其体积百分数为40%;当体积分数保持不变改变粒径时,其显微图片如图2(b)。

3)表观黏度的测定。采用NXS-11A型旋转黏度计测量其表观黏度。固体颗粒体积分数在40%以下时,选用A系统测量,进样量为16 mL;浓度在40%~50%时,选用B系统测量,进样量为70 mL。将配制好的悬浮液置于精密恒温浴槽[HS-4]里,升温到 $45 \text{ }^\circ\text{C}$ ,恒温30 min。然后将恒温槽调到预设温度自动降温,在降温过程中每个实验温度点恒温15 min,手动控制剪切速率,调整量程并记录数据,直到降到 $20 \text{ }^\circ\text{C}$ 为止。实验采用单因素进行分析。

表2 实验方案表

因素	水平					
温度/ $^\circ\text{C}$	20	25	30	35	40	45
体积分数/%	10	20	30	40	50	
平均粒度 $D_{av}/\mu\text{m}$	397		358		267	

## 2 结果与讨论

### 2.1 非牛顿流体的流型

具有黏度随剪切速率变化的流动特性的流体为非牛顿流体<sup>[18]</sup>。图 3 是实验温度为 40 °C、ABS 颗粒平均粒径为 267 μm, 体积分数在 10%~50% 的流变特性曲线。其拟合曲线方程表明本研究的流型属于宾汉姆流体<sup>[18]</sup>, 这与文献[14]的结果一致, 说明与高炉炉渣具有一定的相似性。 $\tau_y$  (Pa) 为屈服值,  $\eta$  (Pa·s) 为塑性黏度, 它们是宾汉姆流体流变性的 2 个重要特征参数。体系静止时质点间形成三维空间结构,  $\tau_y$  即此结构强弱的反映。当外加切应力超过屈服值时, 体系结构就完全拆散, 表现犹如牛顿流体一样。塑性黏度是随着分散相浓度增大而增大。只有当悬浮液浓度达到质点相互接触时才有塑流现象。在本研究中, 体积分数从 10% 就开始表现出这种性质。其他 2 种颗粒粒度的悬浮液也具有相似性质。

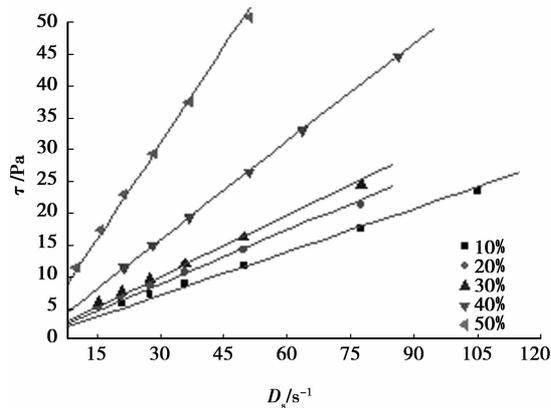


图 3 不同体积分数的流变特性曲线 ( $D_{av}=267\mu\text{m}$ )

浓度由低到高的曲线拟合方程如下:

$$\tau = \tau_y + \eta_i D_s, \tau_{0.1} = 1.305 + 0.210D_s;$$

$$\tau_{0.2} = 1.271 + 0.259D_s, \tau_{0.3} = 1.271 + 0.299D_s;$$

$$\tau_{0.4} = 0.276 + 0.514D_s, \tau_{0.5} = 1.948 + 0.962D_s;$$

$$R_i^2 = 0.999_{(i=0.1\sim 0.5)}.$$

### 2.2 粒度的影响

实验所用的 ABS 树脂的平均粒径 ( $D_{av}$ ) 分别为: 397、358、267 μm。由图 1 可知: 平均粒径为 358 μm 的样品, 粒径分布窄, 其他两个样品的粒径分布稍宽。不同粒度的显微图片 (图 2) 表明大颗粒和中颗粒的形貌较相似且大小相对均匀, 小颗粒形貌复杂且大小不均匀。不同粒度与相对黏度的关系

如图 4 所示。由图可见: 当体积百分数小于 30% 时, 粒度对相对黏度影响不大。当体积百分数为 40%~50% 时, 粒度对相对黏度的影响明显。粒度越小对相对黏度的影响越大, 且随着浓度的增加, 其粒度影响更加明显, 这与文献[16]的结果一致。在一定体积浓度下, 颗粒越细, 则颗粒数越多, 颗粒间的平均距离越小。因此进入相互吸引区的机会增大, 导致位移困难; 颗粒的水化作用增强使粒子周围形成水膜, 有效体积增加; 同时分散度增加导致粒子表面溶剂化, 自由溶剂量减小, 移动阻力增大, 导致黏度增加。在高浓度时, 颗粒更多更紧密。不仅有以上因素, 而且颗粒之间也会产生摩擦。因此随着浓度的增加, 小颗粒对相对黏度影响更加明显。

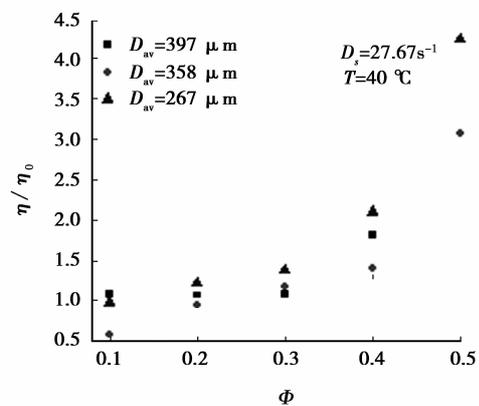


图 4 不同颗粒平均粒径时的  $\Phi-\eta/\eta_0$

### 2.3 温度的影响

除了粒度与悬浮液表观黏度有关外, 温度也是一个重要影响因素。图 5 表明: 相同浓度下, 表观黏度随温度的升高而降低, 而且随着浓度增大, 这种趋势更加明显。由 Arrhenius 公式  $\eta = A \exp(\Delta E_\eta/RT)$  可知: 温度升高时, 黏度必然减小。相对黏度 ( $\eta_r$ ) 是连续相黏度 ( $\eta_0$ ) 与悬浮液表观黏度 ( $\eta$ ) 之比。图 6 表明体积百分数小于 30% 时, 温度对相对黏度影响不明显。当体积百分数大于 30% 时, 温度对相对黏度影响明显。由 Arrhenius 公式可得:

$$\text{悬浮液: } \eta = A \exp(\Delta E_\eta/RT), \quad (1)$$

$$\text{连续相: } \eta_0 = A_0 \exp(\Delta_0 E_\eta/RT) \quad (2)$$

$$\text{则相对黏度: } \frac{\eta}{\eta_0} = \frac{A}{A_0} \cdot \exp \frac{\Delta E_\eta}{\Delta_0 E_\eta} \quad (3)$$

由(3)式可知: 相对黏度与黏流活化能和常数 A 有关, 与温度没有直接关系。黏流活化能与温度有关, 因此温度对相对黏度影响体现在黏流活化能。

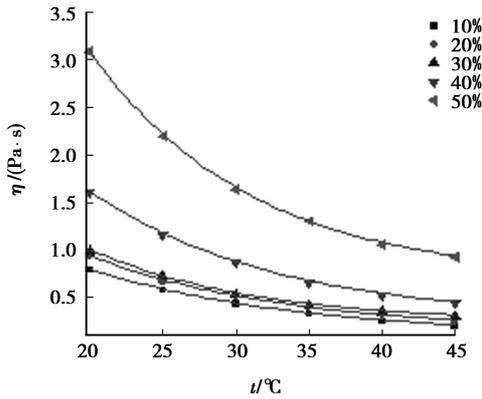


图 5 表观黏度随温度的变化曲线( $D_{av}=267 \mu\text{m}$ )

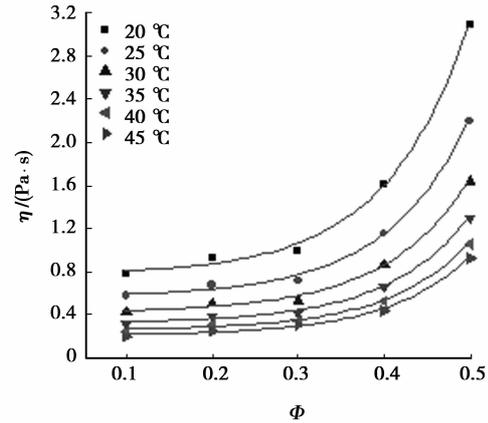


图 7 表观黏度随固相颗粒浓度的变化曲线( $D_{av}=267 \mu\text{m}$ )

### 2.4 浓度的影响

体积浓度对相对黏度的影响如图 6 所示,随着颗粒浓度的增加,悬浮液相对黏度增大,并且随着浓度的增大这种变化呈加速趋势。因为随着浓度的增大,溶液中分子链之间的内摩擦力逐渐增大,使分子之间位移困难,也就表现为黏度的增大<sup>[18]</sup>。根据 Arrhenius 公式: $\eta=A\exp(\Delta E_{\eta}/RT)$ ,用  $\ln \eta$  对  $1/T$  作图,可近似求出不同浓度的黏流活化能  $\Delta E_{\eta}$ 。其波动范围为 35.99~38.41 kJ,浓度对其影响不大。因此浓度对表观黏度的影响主要体现在系数 A。

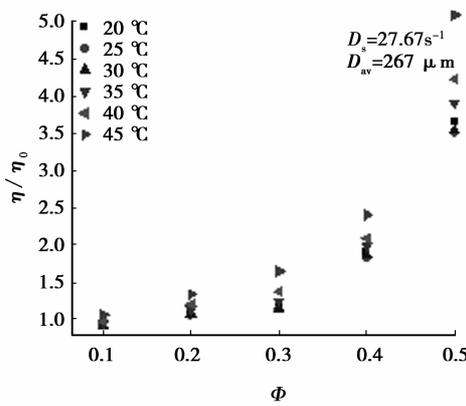


图 6 相对黏度随浓度的变化曲线

图 7 表明,当体积百分数小于 30% 时,浓度对表观黏度影响不大;当体积百分数为 40%~50%,浓度对表观黏度影响明显。因为浓度增大到一定程度后,分子链发生缠结,使得分子之间的内摩擦力迅速增大,流动更加困难。通过对图 7 的拟合,得到了高浓度悬浮液的表观黏度与体积浓度的函数关系:

$$\eta = A_1 \exp(\Phi/t_1) + t_0 \quad (0.1 < \Phi < 0.5) \quad (4)$$

其方程和参数如表 3 所示。其中参数  $t_0 \approx \eta_0$ 、 $t_1 \approx 0.1$ 、 $A_1$  与悬浮液本身性质和温度有关的常数。

当悬浮液一定时, $A_1$  与温度按表 3 进行拟合得:

$$A_1 = 0.034 \exp(-0.05t) \quad (5)$$

其相关系数  $R^2=0.983$ ,将式(5)代入式(4)得:

$$\eta = 0.034 \exp(10\Phi - 0.05t) + \eta_0 \quad (6)$$

表 3 曲线拟合方程的参数表

参数	20 °C	25 °C	30 °C	35 °C	40 °C	45 °C
$A_1 \times 10^3$	12.409	8.843	6.921	4.812	3.878	3.374
$t_1$	0.096	0.096	0.097	0.094	0.094	0.093
$t_0$	0.765	0.588	0.413	0.317	0.249	0.202
$R^2$	0.997	0.998	0.997	0.998	0.998	0.998

在配加不同含量和粒度的 TiC 对高钛型高炉渣流变特性的影响研究中<sup>[14]</sup>,得出了同样的规律:粒度小的对表观黏度影响更大,如图 8 所示。表观黏度随着加入 TiC 的量呈指数变化。其回归方程式如下:

$$\text{细}(D_{av}=1.43 \mu\text{m}) \text{TiC: } \eta/\eta_0 = e^{52.923\Phi} \quad (7)$$

$$\text{粗}(D_{av}=23.02 \mu\text{m}) \text{TiC: } \eta/\eta_0 = e^{49.670\Phi} \quad (8)$$

从本研究可知:颗粒体积百分数、温度和粒度等都对悬浮液表观黏度有影响。因此极细固体 TiC 的存在,可使高钛渣增稠。本研究与文献<sup>[14]</sup>高钛渣的  $\eta_0$  相近,得到的相对黏度也相近,但本研究的体积百分数却是文献<sup>[14]</sup>的 10 倍左右。因为本研究中的颗粒平均粒径(如: $D_{av}=267 \mu\text{m}$ )比文献<sup>[14]</sup>(如: $D_{av}=1.43 \mu\text{m}$ )大,通过已知粗、细 TiC 的表观黏度随加入量的回归方程式,推算出 TiC 平均粒径为 267  $\mu\text{m}$  的关系式。假设其平均粒径和体积百分数前的系数是线性关系,进行数学插值法。求得其表观黏度与体积百分数的方程式为:

$$\eta/\eta_0 = e^{4.374\Phi} \quad (9)$$

取  $\Phi=0.02$  代入式(7)、 $\Phi=0.2$  代入式(9)得: $\eta_r=0.605 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 、 $\eta_p=0.504 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 。可见其黏度相差不

大,说明大粒度的 TiC 对其黏度的影响较小,也进一步验证了本假设基本正确。

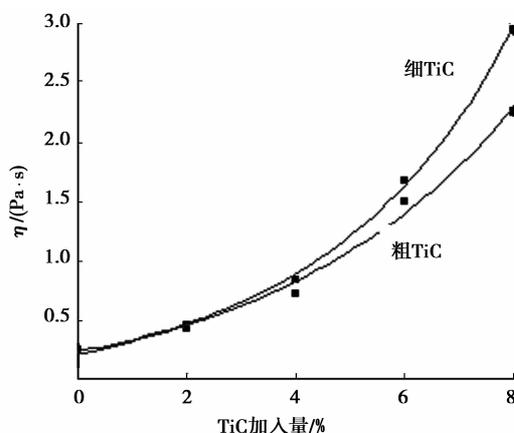


图8 不同粒度 TiC 的配加量与熔渣黏度的关系(1 723K)<sup>[14]</sup>

### 3 结 语

通过使用 ABS-蓖麻油悬浮液对高钛型高炉渣流变特性的模拟实验和实验结果的分析,得出了高钛渣变稠是由极细的 TiC、TiN 及其固溶体引起。随着颗粒平均粒径的增大,其对高钛渣表观黏度影响减小。若 TiC 固体颗粒平均粒径大于 267 μm,体积百分数为 20%时,高钛渣的流动性也较好。表明在冶炼钒钛矿时,可以通过控制 TiC 粒度的大小来消稠。

#### 参考文献:

- [1] 卢寿慈. 工业悬浮液—性能、调制及加工[M]. 北京:化学工业出版社, 2003.
- [2] 徐佩弦. 高聚物流变学及其应用[M]. 北京:化学工业出版社, 2003;30-103.
- [3] BAGNOLD R A. Experiments on a gravity-free dispersion of large solid spheres in a Newtonian fluid under shear [J]. Proceedings of the Royal Society of London, Series A, Mathematical and Physical Sciences, 1954, 225(1160): 49-63.
- [4] HUNT M L, ZENIT R, CAMPBELL, et al. Revisiting the 1,954 suspension experiments of R. A. Bagnold [J]. Journal of Fluid Mechanics, 2002(452):1-24.
- [5] GIORDANO D, RUSSELL J K, DINGWELL D B, et al. Viscosity of magmatic liquids: A model[J]. Earth and Planetary Science Letters, 2008(271):123-134.
- [6] GRANDE M D C, JULIA J A, GARCIA M, et al. On the density and viscosity of (water + dimethylsulphoxide) binary mixtures [J]. Chem. Thermodynamics, 2007(39):1049-1056.
- [7] TODA K, FURUSE H. Extension of Einstein's Viscosity Equation to That for Concentrated Dispersions of Solutes and Particles[J]. Bioscience and Bioengineering, 2006, 102(6):524-528.
- [8] STICKEL J J, POWELL R L. Fluid mechanics and rheology of dense suspensions[J]. Annual Review of Fluid Mechanics, 2005, 37(1):129-149.
- [9] 王补宣,周乐平,彭晓峰. 纳米颗粒悬浮液的粘度、热扩散系数与 Pr 数[J]. 自然科学进展, 2004, 14(7):799-803. WANG BU-XUAN, ZHOU LE-PIN, PENG XIAO-FENG. Viscosity value of Pr and diffusion coefficient of the nanoparticles suspension [J]. Nature Science Progress, 2004, 14(7):799-803.
- [10] 郑昌仁,张 军,吴石山,等. 丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物溶液粘度的测定和研究[J]. 高分子材料科学与工程, 2001, 17(6):78-82. ZHENG CHANG-REN, ZHANG JUN, WU SHI-SHAN, et al. Measurement and study on the viscosity of butadiene-styrene copolymers solution[J]. Polymer Material Science and Engineering, 2001, 17(6):78-82.
- [11] KOCH D L, HILL R J. Inertial effects in suspension and porous-media flows [J]. Annual Review of Fluid Mechanics, 2001(33):619-647.
- [12] JOHANNA A, SEPPO S. On the measurement and modeling of viscosity of polymers at low temperatures [J]. Polymer Testing 2008, 27(1):35-40.
- [13] 徐采栋,林蓉. 攀枝花钒钛铁矿高温还原中的重要物理化学问题[J]. 钢铁钒钛, 1980(Z1):1-10. XU CAI-DONG, LIN RONG. Important physical chemistry problems of the high temperature reduction of the Panzhihua Vanadium Titanomagnetite [J]. Iron Steel Vanadium Titanium, 1980 (Z1):1-10.
- [14] 白晨光. 含钛高炉渣的若干物理化学问题研究[D]. 重庆:重庆大学, 2003.
- [15] WRIGHT S, ZHANG L, SUN S, et al. Viscosity of a CaO-MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> melt containing spinel particles at 1646K[J]. Metallurgical And Materials Transactions B, 2000, 31(1):97-104.
- [16] XIE D, MAO Y, ZHU Y. Viscosity and flow behavior of TiO<sub>2</sub>-containing blast furnace slags under reducing conditions [C]//VII International Conference on Molten Slags Fluxes and Salts, The South African Institute of Mining and Metallurgy, January 25-28, 2004, Cape Town, South Africa. Johannesburg, Republic of South Africa: The South African Institute of Mining and Metallurgy, 2004:43-50.
- [17] 白晨光,裴鹤年,赵诗金,等. 碳氮化钛粒度与熔渣粘度关系的研究[J]. 钢铁钒钛, 1995, 16(3):6-9. BAI CHEN-GUANG, PEI HE-NIAN, ZHAO SHI-JIN, et al. An investigation of the relationship between the particle size of titanium carbonitride and the viscosity of blast furnace slag[J]. Iron Steel Vanadium Titanium, 1995, 16(3):6-9.
- [18] 江龙. 胶体化学概论[M]. 北京:科学出版社, 2002.
- [19] 王再义,刘德军,张伟,等. 鞍钢高炉炉渣粘度的研究与优化[J]. 中国冶金, 2009, 19(10):40-42. WANG ZAI-YI, LIU DE-JUN, ZHANG WEI, et al. Study and optimization of viscosity on An steel BF slag[J]. China Metallurgy, 2009, 19(10):40-42.

(编辑 王维朗)