



渣金反应的电化学控制研究

Study on Electrochemical Control for
Metal Slags Reaction

鲁雄刚

11.17



高等教育出版社

HIGHER EDUCATION PRESS



渣金反应的电化学控制研究

Study on Electrochemical Control for
Metal Slags Reaction

鲁雄刚



高等教育出版社

HIGHER EDUCATION PRESS

内容提要

本书是“全国优秀博士学位论文”。

本书对钢渣反应中氧原子在渣相的迁移进行了一系列深入研究,得出了一些比较成熟的结论,并提出了表征渣相氧离子迁移的电化学全过程动力学模型,实现了对整个反应过程的精确描述。

图书在版编目(CIP)数据

渣金反应的电化学控制研究/鲁雄刚. —北京:
高等教育出版社, 2001. 12
ISBN 7-04-010314-1

I. 渣... II. 鲁... III. 火法冶金-熔渣-电化学
反应-研究 IV. TF111.17

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2001)第 065702 号

责任编辑 周传红 封面设计 张楠 责任绘图 杜晓丹
版式设计 史新薇 责任校对 王雨 责任印制 韩刚

渣金反应的电化学控制研究
鲁雄刚

出版发行 高等教育出版社
社址 北京市东城区沙滩后街 55 号 邮政编码 100009
电话 010-64054588 传真 010-64014048
网 址 <http://www.hep.edu.cn>
<http://www.hep.com.cn>

经 销 新华书店北京发行所
排 版 高等教育出版社照排中心
印 刷 高等教育出版社印刷厂

开 本	850×1168 1/32	版 次	2001 年 12 月第 1 版
印 张	4.625	印 次	2001 年 12 月第 1 次印刷
字 数	120 000	定 价	8.10 元
插 页	1		

本书如有缺页、倒页、脱页等质量问题,请到所购图书销售部门联系调换。

版权所有 侵权必究

作者简介



鲁雄刚，男，1969年1月31日生于四川省达州市

1988年9月至1992年7月于北京科技大学物理化学系冶金物理化学专业攻读学士学位。1992年9月至1994年9月在同系的无机非金属材料专业，攻读硕士学位，导师为李福癸教授。1994年9月至1997年12月于北京科技大学冶金学院冶金物理化学专业攻读博士学位，导师为周国治院士、李福癸教授。1998年3月至2000年3月在上海大学材料学院钢铁冶金博士后流动站进行博士后研究工作。现为上海大学材料学院教师，职称为副研究员，主要从事电解质材料物理及相关电化学理论的教学与科研工作。

曾承担三项国家自然科学基金项目的主要研究工作，在国内外重要刊物上发表论文近30篇。在博士论文研究工作过程中，首创了在反应系统中施加外电势的实验，提出了反映金属熔体与熔渣脱碳反应电化学本质的全过程动力学模型。目前为一项上海市科技启明星资助项目的负责人。现阶段开展的工作包括等离子场下的离子行为研究、渣金间带电粒子的电化学特性及有效控制。

导师简介

周国治，男，广东潮阳人，汉族，1937年3月出生。1960年毕业于北京科技大学（北京钢铁学院）冶金系，并留校任教。1979年赴美国麻省理工学院进修。1984年被破格提升为教授，博士生导师，并获首批“有突出贡献中青年科技工作者”称号。曾先后被美国麻省理工学院、威斯康星大学、波士顿大学等多所大学聘为客座教授。1995年当选为中国科学院技术科学部院士。



其主要工作有熔体热力学和冶金过程理论两个方面 导出了一系列各类体系的熔体热力学性质计算公式,概括出一些新原理 提出的新一代溶液几何模型解决了三十多年几何模型存在的固有缺陷,为实现模型选择和全计算机化计算开辟了道路 系统地研究了氧离子在冶金体系中的迁移,为描述和模拟各类冶炼过程打下了基础 先后发表论文 150 余篇,取得一项中国专利,三项美国专利 获得了国家自然科学三等奖,国家教委科技进步一等奖和

冶金部科技进步一等奖等多项奖励 他的工作已被国内外专家学者引用到合金、熔盐、炉渣、半导体材料等多种体系中,用来处理热力学和动力学问题,并被同行系统地编入到多部高校教科书中



李福榮,男,汉族,广东番禺人,1940 年 2 月 3 日出生 1963 年 2 月毕业于北京钢铁学院理化系并留校任教 1984—1987 年,1993 年和 1996 年先后赴美国宾夕法尼亚大学和麻省理工学院进行访问研究 现为北京科技大学教授、博士生导师,固体电解质冶金测试技术国家专业实验室主任 1998 年起享受国务院专家津贴

李福榮教授主要从事冶金物理化学与固态离子学的教学与科研工作 在国内外重要刊物发表论文 80 余篇,取得“长寿命连续测氧探头及测氧方法”等五项国家发明专利,是我国第一代钢(铜)液氧测头定型产品的设计者 先后获得国家自然科学三等奖,国家级教学成果一等奖,国家教委科技进步一等奖、二等奖,冶金部科技进步一等奖、二等奖,上海市科技进步二等奖等多项奖励

摘 要

钢渣反应中氧离子在渣相的迁移,一直是冶金界感兴趣的课题,它关系到铁水的脱碳和钢液的脱氧、脱硫。近年来的熔融还原热以及实验中出现的一些奇异现象再次把这一问题的研究推向高潮。美国一些著名学者对此课题曾作了广泛和深入的研究,但对其作用机理仍不十分清楚。本工作针对此问题进行了一系列的研究,提出了表征渣相氧离子迁移的电化学全过程动力学模型,实现了对整个反应过程的精确描述。我们依次研究了如下关键性问题:

含碳金属微粒与大量熔渣反应的研究表明,在低碳范围内,反应受控于渣相中的电子传导。

在密闭系统中,金属熔体与熔渣的反应体现了电化学本质。当反应体系有电子导体贯穿以及在金属熔体与熔渣间施加有利于电子传导的外电势时,反应速率及反应限度均得以提高。电子导体与熔体的接触面越大,反应速率越快。

在敞开体系中,无论金属熔体与熔渣之间是否存在电子导体,随着气相氧分压的降低,金属熔体的最终碳含量均逐渐增大、速率逐渐减小。但有电子导体贯穿反应体系时,熔体的最终碳含量远低于无电子导体的情况,其反应速率是无电子导体体系的2~3倍。氧离子在渣中的传递受控于电子的传递。电子导体的存在为电子的传递提供了一条捷径,因而加快了氧离子的传递。

在本实验的范围内,氧化亚铁浓度对熔渣电导率的影响不大。但铁氧化物浓度(摩尔分数)大于20%时,渣相中 Fe^{3+} 的浓度对熔渣电导率有较大影响;小于20%时, Fe^{3+} 对熔渣电导率的影响较小。

利用 Wagner 直流极化法对熔渣电子电导的测定表明,随着温度的升高,电子空穴电导率增加,自由电子电导率减小。随着渣相中 Fe^{2+} 含量的增加,渣相的电子电导主要表现为电子空穴电导。空穴电导随渣相中 Fe^{3+} 与 Fe^{2+} 比例的变化存在一个最大值。在本实验条件下,电子电导率处于 $10^{-4} \sim 10^{-2} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 之间;

根据上述研究,提出了全新的反应全过程动力学模型。这一模型全面地解释了各种因素(渣相中铁氧化物的浓度、熔渣电导、气相氧分压、外加电极、外加电势等)对反应速率及反应进度的影响。理论模型的计算结果与实验数据十分吻合,解释了国外学者一直未能解释的各种现象。

研究表明,我们可以通过改变反应体系的电化学参数,来控制冶炼过程的脱碳、脱氧、脱硫等反应的速率及进度,并可望创立出新的冶金工艺技术。

关键词: 钢渣反应 电化学机理 电子传导

符 号 表

本表列出全书通用符号,其余符号在书中有关地方补充说明

A	界面面积	h	高度
a_i	组分 i 活度	I_i	组分 i 的电流
C_i	组分 i 浓度	$I_{O^{2-}}$	氧离子电流
C_{dl}	界面双电层电容	$[i]$	溶于金属液中的物质
ΔC	浓度差	J	扩散通量
D	扩散系数	K	平衡常数
E	活化能	l	液相
E_{ex}	外加电势	M_i	组分 i 的摩尔质量
E_n	能斯特电动势	m	金属相
E_i°	组分 i 标准电动势	m_i	组分 i 的质量
e_j^i	第三元素 j 对溶质 i 的活度	n	自由电子
	相互作用系数	p_i	组分 i 分压
F	法拉第常数	p°	标准大气压
f	频率	p	电子空穴
f_i	组分 i 的活度系数	R	理想气体常数
ΔG	自由焓	R_b	熔渣体积电阻
ΔG°	标准自由焓	R_{ion}	离子导电电阻
g	气相	R_e	电子导电电阻

R_{ex}	外电路电阻	α	传质系数
R_{total}	总电阻	β	温度相互作用系数
r	半径	γ_i	组分 i 的拉乌尔活度系数
S	表面积	δ	边界层的厚度
s	固态	η	粘度
s	渣相	η_i	组分 i 的电化学位
T	绝对温度	θ	表面活性分子空位
t	时间	μ_i	i 离子化学位
t_i	i 离子迁移数	μ_i°	i 离子标准化学位
V_i	组分 i 的体积	ρ	密度
w	渣相质量	σ_{total}	总电导
w_i	组分 i 的质量分数	σ_i	离子电导
x	距离	σ_e	电子电导
x_i	组分 i 的摩尔分数	σ_n	自由电子电导
Z_i	组分参加电化学反应的电子数	σ_p	电子空穴电导
Z	容抗	v	反应速率
Z_p	感抗	ϕ	相位角
		ω	角频率

目 录

第 1 章 文献综述	1
1.1 引言	1
1.2 金属与熔渣的反应	2
1.2.1 金属微粒与熔渣反应的研究	2
1.2.2 金属熔体与熔渣层间反应的研究	8
1.3 熔渣的导电性	13
1.3.1 熔渣的离子电导	13
1.3.2 熔渣的电子电导	16
1.4 本课题研究的主要内容	18
第 2 章 钢液液滴在 Fe^{2+} 熔渣体系中的脱碳反应	19
2.1 引言	19
2.2 实验方法	20
2.2.1 主体装置	20
2.2.2 渣料配比及制备	21
2.2.3 金属微粒碳含量配比及制备	21
2.2.4 实验过程	22
2.3 结果和讨论	24
2.3.1 渣相中氧化亚铁含量变化对反应 速率及反应限度的影响	25

2.3.2	实验温度对反应的影响	29
2.3.3	金属微粒质量及碳含量对反应速率 的影响	31
2.3.4	加入金属衬对反应速率的影响	38
2.4	本章小结	43
第3章	钢液液滴在大量 Fe^{3+} 熔渣体系中的脱碳反应	45
3.1	引言	45
3.2	实验	45
3.3	结果和讨论	46
3.4	本章小结	51
第4章	密闭系统 $\text{Fe}-\text{C}$ 熔体与熔渣反应动力学研究	52
4.1	引言	52
4.2	实验装置	53
4.2.1	金属熔体与熔渣体系之间无电极 存在时的反应装置	53
4.2.2	金属熔体与熔渣体系之间存在电极 时的反应装置	53
4.2.3	金属熔体与熔渣体系间存在外加 电势时的系统装置	54
4.3	实验	55
4.4	结果和讨论	55
4.4.1	渣相中氧化铁含量变化对反应的 影响	55
4.4.2	金属熔体碳含量变化对反应的影响	57
4.4.3	外加电极对反应的影响	64
4.4.4	外加电势对反应的影响	70
4.5	本章小结	72
第5章	敞开体系 $\text{Fe}-\text{C}$ 熔体与熔渣反应动力学研究	74
5.1	引言	74

5.2	实验系统装置	75
5.3	实验	75
5.4	结果和讨论	76
5.4.1	实验温度对反应的影响	76
5.4.2	渣相铁氧化物浓度对反应的影响	77
5.4.3	气相氧分压变化对反应的影响	77
5.4.4	外加电极对反应的影响	79
5.4.5	电极数目变化对反应的影响	81
5.5	本章小结	83
第6章	熔渣体系电导率的研究	84
6.1	引言	84
6.2	实验原理	84
6.3	实验系统装置	86
6.4	实验	87
6.5	结果和讨论	87
6.5.1	温度对熔渣电导率的影响	88
6.5.2	成分对熔渣电导率的影响	90
6.5.3	气相氧分压对熔渣电导率的影响	92
6.6	本章小结	94
第7章	熔渣体系电子电导的研究	95
7.1	引言	95
7.2	实验原理	95
7.3	实验装置	98
7.4	实验	99
7.5	结果和讨论	100
7.5.1	温度的影响	100
7.5.2	渣相中铁氧化物的影响	103
7.5.3	电子电导对熔渣电导的影响	105
7.6	本章小结	106

第 8 章 电化学全过程动力学模型	108
8.1 引言	108
8.2 模型原理	109
8.3 有关模型的讨论	113
8.4 实验结果与模型计算的对比	114
8.4.1 敞开体系	114
8.4.2 密闭体系	118
8.5 本章小结	121
第 9 章 结论	122
参考文献	126

第1章

文献综述

1.1 引言

随着钢铁冶金的发展,新的技术不断涌现,工艺原理的分析也在不断地深入。

自 20 世纪 70 年代以来,世界许多国家的冶金界投入大量人力、物力,开发非焦炼铁新工艺,它是钢铁冶金技术的一次革命。含碳金属与熔渣中铁氧化物的反应速率是此工艺过程中的一个重要参数,因此,它也重新成为研究的重点。

在对含碳金属与熔渣反应的研究中,氧离子在渣中的迁移,一直是冶金界感兴趣的课题,它关系到铁水的脱碳和钢液的脱氧、脱硫。实验室中出现的一些现象(诸如含碳金属微粒与熔渣反应未能达到热力学平衡、金属衬对脱碳反应过程的影响等)也与此密切相关。美国著名的卡内基-梅隆大学的 Fruehan^[1]和麻省理工学院的 Murthy^[2]等学者对此课题曾作了广泛和深入的研究,但对其作用机理仍不得要领。这也迫使人们转移研究思路,越来越注意到钢渣反应的电化学本质。

熔渣是由金属阳离子、硅氧阴离子和氧阴离子等组成的离子溶液,而液态金属是非极性溶液,有着良好的导电性,所以熔渣与液态金属间的反应伴随着两相间电子的传递,具有电化学本质^[3]。

电化学反应机理在钢渣反应中具有十分现实的意义。如果能够对钢渣反应的电化学反应条件有一个清楚的认识,我们就可以通过控制电化学反应参数的方法,来控制冶金过程中脱碳、脱氧以及脱硫等反应的速率和进度,可望能创立出新的冶金工艺技术,直至获得人们期待已久的直接炼钢的新方法。

1.2 金属与熔渣的反应

1.2.1 金属微粒与熔渣反应的研究

在世界各国钢铁事业的发展过程中,许多冶金工作者曾对铁碳金属与 $\text{CaO} - \text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ 渣系中铁的氧化物之间的反应进行了大量的研究。

渣相中铁氧化物的还原速率,无论对炼铁过程还是炼钢过程,都是非常重要的参数。随着对熔融还原研究的深入,人们对这一古老的研究课题又产生了浓厚的兴趣。已有的研究表明^[4],熔炼炉内的熔渣中含有气、固态碳微粒以及金属微粒,而对 170 吨炼钢炉现场数据分析表明,渣-金属微粒、渣-碳界面发生反应的速率与渣层-金属层界面反应的速率相近,因此,渣相中的 $\text{Fe}-\text{C}$ 金属微粒在熔炼过程中起着非常重要的作用。了解金属微粒与熔渣之间的反应机理有着非常现实的意义。

在 20 世纪 60~70 年代,一些研究者^[5~8]就对氧气炼钢过程出现的渣-金属-气三相界面上的脱碳反应进行了研究。其研究重点为氧化性气体与金属微粒的反应,而对于 $\text{Fe}-\text{C}$ 合金与熔渣脱碳反应的研究,则更偏重于金属熔体而不是金属颗粒与熔渣的反应。只有 Kozakevitch 等研究者^[9],研究了 S 对 $\text{Fe}-\text{C}$ 微粒与熔

渣脱碳反应的影响。

随着时间的推移,越来越多的研究者认识到金属微粒与熔渣反应的重要性,也开展了对 $\text{Fe}-\text{C}$ 、 $\text{Fe}-\text{C}-\text{P}$ 、 $\text{Fe}-\text{C}-\text{S}$ 金属微粒与熔渣之间反应的研究^[10~14]。问题焦点是:在高碳区,究竟什么是脱碳的限速环节。一些研究者认为,CO 在渣层的传递过程为控速环节。而另一些实验结果则表明,金属-熔渣界面的化学反应才应是控速环节。

Acheson 和 Hills^[13]认为渣相与金属微粒在乳化状态下,脱碳速率是由反应气体从反应系统中溢出的速率所决定,而气体溢出速率又与气-金属间的接触面积有关。在反应初始阶段,气-金属间的接触面积为零,因而反应速度较小。随着反应的进行,渣-金属间气相层的出现使气-金属间的接触面积越来越大,而渣-金属间的接触面积越来越小。经过一段时间后,渣-金属间氧的传递与气-金属间 CO 的产生速率达到平衡。当渣-金属与气-金属的接触面积处于平衡时,脱碳反应速率也达到最大。Acheson 和 Hills 的理论较好地解释了金属微粒与熔渣反应过程速率的变化趋势,但他们并没有对最初金属微粒与渣相间的 CO 气泡如何产生、如何克服形核功作出解释。

Okhotskii^[12]则认为金属-渣界面处发生的化学反应为脱碳控速环节。Belton^[15]在 Okhotskii 的理论基础上,进一步研讨了金属微粒在氧化性渣中的反应特性。他认为反应受控于气-金属界面 CO_2 气体的解离。

Gare^[16]较为深入地研究了 $\text{Fe}-\text{C}$ 、 $\text{Fe}-\text{C}-\text{X}$ (X 为 P, Si, S, Mn 等合金元素)微粒在富含 Fe^{3+} 和富含 Fe^{2+} 熔渣中的反应现象。他认为微粒与熔渣的复杂反应过程总体可以划分为五个反应期,具体的五个反应阶段如图 1.1 所示:

a. 诱导期: 在这个阶段,金属微粒刚进入熔渣,只有极少的气体产生。

b. 快速表面反应期: 反应速率增大,金属微粒与渣相间有

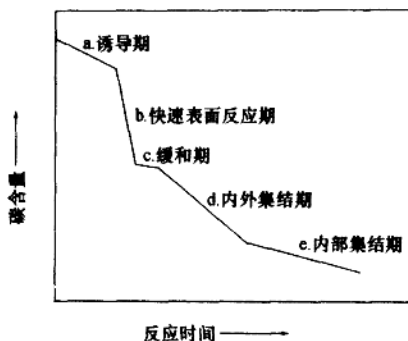


图 1.1 脱碳反应的五个反应阶段

气相层产生,渣相成乳化态。

c. 缓和期: 反应过程出现暂时的缓和阶段,金属微粒外部的
气相层开始衰减,乳化的渣层开始消失。

d. 内外集结期: 反应速率又开始增大。在微粒内部发生反
应生成的气体量越来越多,金属微粒外部的
气相层进一步衰减。
渣相维持轻微的乳化状。

e. 内部集结期: 乳化渣层已经消失,由于微粒内部产生气
体,微粒在渣相中处于一种振动状态。

Gare 发现了含碳微粒在富含 Fe^{3+} 和富含 Fe^{2+} 熔渣中不同的
反应过程。当熔渣中铁元素主要以 Fe^{3+} 状态存在时,脱碳反应速
率很大,反应基本符合以上描述的五
个反应期,微粒中碳含量可以
降到很低的水平并达到热力学平衡。
而当熔渣中铁元素主要为 Fe^{2+} 时,
微粒脱碳反应经过一个非常短的
诱导期,就进入了一个时间不长的
快速反应阶段,随之脱碳速率就
变得非常小。此时,脱碳反应远
没有达到热力学平衡,金属微粒
中碳含量仍然很高(质量分数
约 2%~3%)。

Gare 在分析这一实验现象时认为,金属微粒中的碳含量和熔