

$\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-MnO-SiO}_2$ 渣中 Nb_2O_5 和 MnO 活度的研究

张圣弼 魏寿昆 王瑞茵 李立曼[†]

(北京大学)

摘 要 本文利用含 NbFe 液与 $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-MnO-SiO}_2$ 渣之间平衡,在 1828K 温度下应用固体电解质浓差电池方法测定了 Fe 液中氧的活度,从而计算出渣中 Nb_2O_5 及 MnO 的活度,并绘制了 $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-MnO-SiO}_2$ 三元系的等 $a_{\text{Nb}_2\text{O}_5}$ 和等 a_{MnO} 图。

关键词 活度, $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-MnO-SiO}_2$, 渣

本文是 Nb 在 Fe 液及钢渣中热力学行为基础理论研究系列工作^[1,2]的继续。目的是测定 Nb_2O_5 和 MnO 在含 Nb 渣中的活度。为包头含 Nb 渣中 Nb_2O_5 和 MnO 的分离及综合回收的工艺研究提供热力学数据。本文应用固体电解质浓差电池方法来测定 Fe 液中氧的活度,从而计算渣中组元的活度。

我们曾试过 Goto 等^[3]提出的直接测渣方法,但是没有得到稳定电动势值,因此本文仍采用双坩埚方法测定 Fe 液中氧的活度来计算渣中 Nb_2O_5 及 MnO 的活度。

1 实 验

实验设备见文献^[1]。本实验渣中 MnO 含量较高,为了避免渣对氧化锆探头的浸蚀以及解决取渣样的困难,我们采用大 ($45 \times 50\text{mm}$) 和小 ($20 \times 60\text{mm}$) 两个氧化锆坩埚。底部有直径为 2—3mm 的小孔与大坩埚相通。为迅速达到平衡,在大坩埚金属液上也放少量渣。使渣都集中在坩埚边上,中央仍有宽约 10mm 以上的金属液亮面,插入氧化锆探头。渣样放在小坩埚内 Fe 液面上,渣层厚度约 5mm 以上。

本实验用石墨作屏蔽材料,套在炉管内壁。回路电极选用 $\text{Mo} + \text{ZrO}_2$ 制成的金属陶瓷,金属液中没有发现 Mo。

按 $\text{SiO}_2\text{-MnO}$ 相图选择试样成分,在液相区内选取 $\text{SiO}_2/\text{MnO} = 30/70, 45/65, 65/35$ 。然后再配加不同量 Nb_2O_5 。渣料 $\text{SiO}_2, \text{Nb}_2\text{O}_5, \text{MnCO}_3$ 均为化学纯试剂。每个渣样均经预熔,即把配好的渣样放入内衬为钼片的石墨坩埚内,再盖以钼片和石墨块,然后放在感

[†] 本文是王瑞茵和李立曼在北京钢铁学院1982年硕士论文的一部分。

1988年10月17日收到初稿,1989年6月5日收到修改稿。

本文通讯联系人:张圣弼,教授,北京(100083)北京科技大学冶金物化教研室

应炉内快速升温熔化,再倒入钼片制的盘中冷却。预熔后的渣样再经破碎混匀作为实验渣样。

每次实验用高纯 Fe 140g,配入纯 Nb 2%,放入大坩锅中,置于钼丝炉内 在净化后的氩气氛下熔化。熔化后部分 Fe 液自动地压入小坩锅内。再在大小坩锅中分别加入渣样 10g 左右。恒温约 40min 后,放入回路极金属陶瓷,每隔 10min 用氧化锆探头测一次电势,直到电势值稳定不变,即已达到平衡,一般恒温 40min 即可,个别渣样要延续到 1—1.5h。每次试验重复测量电势 4—5 次,然后用纯铁棒沾取渣样 2—5 g 做 X 射线荧光分析及物相分析,用石英管抽取 Fe 样做化学分析。实验过程其它条件均同文献[1]。

2 实验数据处理及结果

对淬冷渣 X 射线衍射分析结果证明,在本实验条件下,Nb 在渣中主要以五价即 Nb_2O_5 形式存在。这与渣中含有大量 MnO (>40%) 有关。故以下计算均按 Nb_2O_5 。

计算所用的自由能数据见表 1。

表 1 热力学数据
Table 1 Thermodynamic data cited

Reaction	$\Delta G^\circ, \text{J}$	Range, $^\circ\text{C}$	Ref.No.
$\text{O}_2=2[\text{O}]$	$-274\ 050+15.56T$	1400—1700	4
$\text{Nb}_{(\text{s})}=[\text{Nb}]$	$-134\ 260+33.05T$	1550—1600	1
$2\text{Nb}_{(\text{s})}+\frac{5}{2}\text{O}_2=\text{Nb}_2\text{O}_{5(\text{l})}$	$-1\ 783\ 970+361.29T$	1512—2000	5, 6
$\text{Mo}_{(\text{s})}+\text{O}_2=\text{MoO}_{2(\text{s})}$	$-490\ 700+118.32T$	1400—1700	4
$\text{Mn}_{(\text{s})}+\frac{1}{2}\text{O}_2=\text{MnO}_{(\text{s})}$	$-388\ 860+76.32T$	25—1244	6, 7
$\text{Mn}_{(\text{s})}=\text{Mn}_{(\text{l})}$	$-2\ 900-1.90T$	1244	6, 8
$\text{Mn}_{(\text{l})}=[\text{Mn}]$	$-976-9.12T$	1400—1700	9

由实验测得的电动势值按下式^[10]计算 P_{CO_2} :

$$E = \frac{RT}{F} \ln \frac{P_{\text{O}_2}^{1/4} + P_{\text{Mo}}^{1/4}}{P_{\text{e}}^{1/4} + P_{\text{CO}_2}^{1/4}}$$

式中: P_{Mo} 参比极 $\text{Mo}-\text{MoO}_2$ 分解压, P_{e} 氧化锆管电子导电特征氧分压 ($P_{\text{e}}=3.8409 \times 10^{-17}$), F 法拉第常数, R 气体常数,

$$P_{\text{CO}_2} = (0.01103e^{-6.35E} - 0.00007872)^4$$

由式得出 Fe 液中氧活度 a_{CO_2} :

$$a_{\text{CO}_2} = e^{-\Delta G_1^\circ/RT} \cdot P_{\text{CO}_2}^{1/2} = 3230.525 \times P_{\text{CO}_2}^{1/2}$$

以及可计算出渣中氧化铌的活度 $a_{\text{Nb}_2\text{O}_5}$:

$$a_{\text{Nb}_2\text{O}_5} = a_{\text{Nb}_2\text{O}_5}^\circ \cdot a_{\text{CO}_2}^5 \cdot e^{-\Delta G_2^\circ/RT} = 2.1914 \times 10^{10} a_{\text{Nb}_2\text{O}_5}^\circ a_{\text{CO}_2}^5$$

式中 $a_{\text{Nb}_2\text{O}_5}^\circ = f_{\text{Nb}} \cdot [\text{Nb}\%]$

又

$$\lg f_{\text{Nb}} = e_{\text{Nb}}^{\text{Nb}}[\text{Nb}\%] + e_{\text{Nb}}^{\text{Mn}}[\text{Mn}\%]$$

这里忽略 $e_{\text{Nb}}^{\text{O}}[\text{O}\%]$ 及 $e_{\text{Nb}}^{\text{Si}}[\text{Si}\%]$ 项, 因为金属液中 $[\text{O}]$ 及 $[\text{Si}]$ 很低。取 $e_{\text{Nb}}^{\text{Nb}} = -0.196$ ^[1], $e_{\text{Nb}}^{\text{Mn}} = 0.269$ ^[2]。

类似方法利用 $\text{Mn}-\text{O}$ 反应计算渣中 MnO 活度,

$$a_{\text{MnO}} = a_{\text{[Mn]}} \cdot a_{\text{[O]}} \cdot e^{-\Delta G_7^\circ / RT} = 41.4785 \times a_{\text{[Mn]}} \times a_{\text{[O]}}$$

式中金属液中 Mn 活度 $a_{\text{[Mn]}} = f_{\text{Mn}} \cdot [\text{Mn}\%]$

$$\lg f_{\text{Mn}} = e_{\text{Mn}}^{\text{Mn}} [\text{Mn}\%] + e_{\text{Mn}}^{\text{Nb}} [\text{Nb}\%]$$

又 $e_{\text{Mn}}^{\text{Mn}} = 0$, 同样忽略 $e_{\text{Mn}}^{\text{O}} [\text{O}\%]$, $e_{\text{Mn}}^{\text{Nb}}$ 可由 $e_{\text{Nb}}^{\text{Mn}}$ 算出. 计算结果见图 1a 和 b.

3 讨 论

3.1 渣中 MnO 及 SiO_2 对 Nb_2O_5 活度的影响

图 2a 说明: 当渣中 $N_{\text{SiO}_2} / N_{\text{MnO}}$ 比值一定时, $a_{\text{Nb}_2\text{O}_5}$ 随 $N_{\text{Nb}_2\text{O}_5}$ 增大而增大, 对 (Raoult) 定律呈现正偏差. 图 2b 则表明, 当渣中 N_{MnO} 一定, 在 $N_{\text{Nb}_2\text{O}_5} < 0.1-0.15\%$ 时, $a_{\text{Nb}_2\text{O}_5}$ 随 $N_{\text{Nb}_2\text{O}_5}$ 增加而增加. 但当 $N_{\text{Nb}_2\text{O}_5}$ 超过 $0.1-0.15\%$ 以后, 继续增加 $N_{\text{Nb}_2\text{O}_5}$, $a_{\text{Nb}_2\text{O}_5}$ 反而下降. 由此图还可看出: 在本实验范围内, 当 $N_{\text{Nb}_2\text{O}_5}$ 一定时, $a_{\text{Nb}_2\text{O}_5}$ 随 N_{MnO} 增加而降低. 这是由于 MnO 与 Nb_2O_5 有较强倾向生成复杂氧化物 $\text{MnO}-\text{Nb}_2\text{O}_5$.

当渣中 N_{SiO_2} 一定时 (图 2c), $a_{\text{Nb}_2\text{O}_5}$ 随 $N_{\text{Nb}_2\text{O}_5}$ 增加而增加, 对 Raoult 定律呈正偏差. 该图还可看出: 当 $N_{\text{Nb}_2\text{O}_5}$ 一定, 则 $a_{\text{Nb}_2\text{O}_5}$ 随 N_{SiO_2} 增加而增加.

3.2 ZrO_2 的影响

目前还缺乏一种理想的坩埚材料, 既不与 Fe 液反应, 又能抵抗渣液尤其是高 MnO 和高 Nb_2O_5 渣的侵蚀. 本次实验采用 ZrO_2 坩埚, 平衡时间都在 1h 左右. 实验后发现坩埚受到不同程度侵蚀, 渣中氧化锆含量波动在 11—15% 个别达 22wt-% 或 6.5—15% 个别达 18% (mol).

但是对侵蚀最严重的炉次的 Fe 样进行光谱定性分析证明, Fe 液中没有 Zr . 这说明 $\text{Zr}-\text{O}$ 反应没有参与体系中化学平衡, 因此并不影响通过 Fe 液中氧活度 a_{O} 来计算渣中 $a_{\text{Nb}_2\text{O}_5}$.

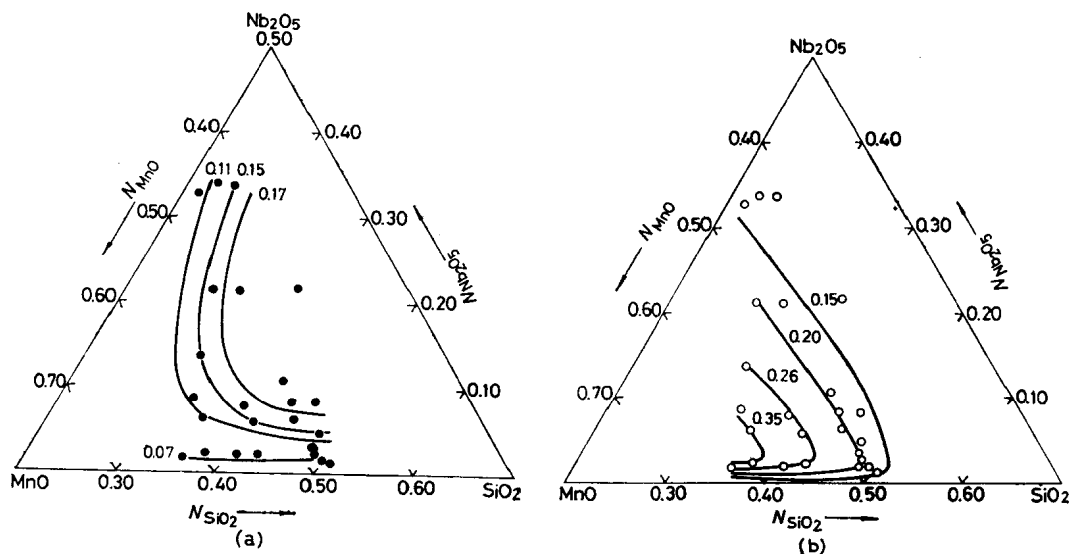


图 1 Nb_2O_5 - MnO - SiO_2 渣中等活度图

Fig. 1 Iso-activity diagram in Nb_2O_5 - MnO - SiO_2 slag system

(a) $a_{\text{Nb}_2\text{O}_5}$; (b) a_{MnO}

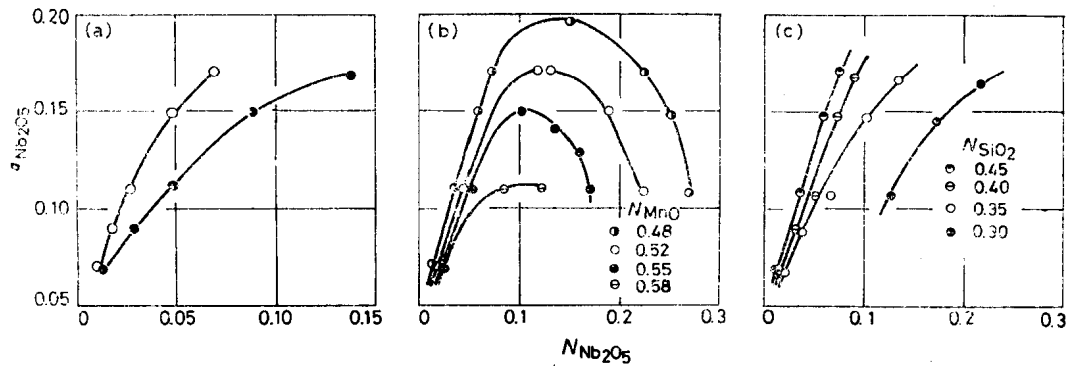


图 2 $a_{\text{Nb}_2\text{O}_5}$ 与 $N_{\text{Nb}_2\text{O}_5}$ 的关系

Fig. 2 $a_{\text{Nb}_2\text{O}_5}$ vs $N_{\text{Nb}_2\text{O}_5}$

(a) at $N_{\text{SiO}_2}/N_{\text{MnO}} = \text{const.}$ ○ $\frac{N_{\text{SiO}_2}}{N_{\text{MnO}}} = 1$, ● $\frac{N_{\text{SiO}_2}}{N_{\text{MnO}}} = \frac{2}{3}$;
 (b) at $N_{\text{MnO}} = \text{const.}$; (c) at $N_{\text{SiO}_2} = \text{const.}$

另外对实验数据处理也没有发现渣中 ZrO_2 浓度对 $a_{\text{Nb}_2\text{O}_5}$ 有系统的影响, 因此本次实验中把 ZrO_2 看作中性处理。所得的 $a_{\text{Nb}_2\text{O}_5}$ 及 a_{MnO} 认为是 Nb_2O_5 - MnO - SiO_2 三元渣中活度。

在实验过程中得到冶金工业部钢铁研究总院 14 室及 9 室有关同志大力帮助, 谨致谢意。

参 考 文 献

- 1 魏寿昆, 张圣弼, 佟 亭, 谭赞麟. 稀有金属, 1983; 2(1): 10
- 2 张圣弼, 佟 亭, 王济舫, 魏寿昆. 金属学报, 1984; 20: A348
- 3 Kawakami M, Goto K S, Matsuoka M. Trans Metall, 1980; 11B: 463
- 4 Janke D, Fischer W A. Arch Eisenhüttenwes, 1975; 46: 755
- 5 Chase M W, Curnutt J L, Prophet H, McDonald R A, Syverud A N. J Phys Chem Ref Data, 1975; 4:1
- 6 Turkdogan E T. Physical Chemistry of High Temperature Technology, New York: Academic Press, 1980: 20
- 7 Alcock C B, Zador S. Electrochim Acta, 1967; 12: 673
- 8 Hultgren R, Desai P D, Hawkins D T, Gleiser M, Kelley K K, Wagman D D. Selected Values of the Thermodynamic Properties of the Elements, Metals Park, Ohio: ASM, 1973: 305
- 9 Sigworth G K, Elliott J F. Met Sci, 1974; 8: 298
- 10 Schmalzried H. Z Phys Chem, Neue Folge, 1963; 38:87

ELECTROCHEMICAL STUDY OF ACTIVITY OF Nb_2O_5 AND MnO IN Nb_2O_5 - MnO - SiO_2 SYSTEM

ZHANG Shengbi, WEI Shoukun, WANG Ruiyin, LI Liman
(University of Science and Technology Beijing)

(Manuscript received, 17 October, 1988; revised manuscript 5 June, 1989)

ABSTRACT Equilibrium between liquid Fe containing Nb with Nb_2O_5 - MnO - SiO_2 slag was investigated at 1828 K, the solid electrolyte oxygen concentration cell being used to measure the activity of oxygen in the metal bath. The activity of Nb_2O_5 and MnO in the slag was evaluated, accompanied with an iso-activity diagram of $a_{\text{Nb}_2\text{O}_5}$ and a_{MnO} in Nb_2O_5 - MnO - SiO_2 slag.

KEY WORDS activity, Nb_2O_5 - MnO - SiO_2 system, slag

Correspondent: ZHANG Shengbi, Professor, Faculty of Metallurgical Physical Chemistry, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083