用钠盐处理含钒铁水时氧位的研究*

许允元　詹庆霖　王国祥　吴克胜

（东北工学院）

在实验室用钠盐处理含钒铁水过程中，应用ZrO_2基固体电解质氧浓差电池同时测定铁水内部和渣-铁界面氧位。实验表明，处理过程中铁水内部氧位几乎没有变化，而界面氧位在加入添加剂后，由原来的0.00005～0.00015迅速升高到0.00094～0.00224，相应地，铁水中钒、磷、硫、钛等元素迅速氧化而脱除。随着界面氧位降低到0.00016～0.0004时，各元素脱除速率也降到最低值（硅除外），氧位再降低时，即产生回钒、磷、硫的现象。土碱、碳酸钠、碳酸钠＋三氧化二铁等添加剂都能使界面氧位提高，其中以加入碳酸钠＋三氧化二铁系时氧位水平最高。由于界面氧位与铁水中各元素的含量及其脱除速率有良好的对应关系，并能反映出添加剂的氧化性，所以界面氧位是表征界面状态的重要因子。实验还表明发生脱钒、磷反应的地点是界面。

从含钒铁水中提取钒，是我国钒钛磁铁矿综合利用中一项重要的研究课题。除我国独创的雾化提钒法外，为进一步探索更合理的提钒工艺，并给炼钢生产创造更有利的条件，国内各有关的单位曾先后进行了钠盐处理含钒铁水的实验室试验[1—5]，取得良好的效果。据此进行的半工业性试验[6,7]，也有了初步成效。但是，关于钠盐处理含钒铁水动力学方面的基础研究，例如对在处理过程中起决定性作用的氧位，特别是作为表征界面状态的重要因子—界面氧位，在国内未见过研究报导。国外有关资料报导有日本后藤和弘、中岛义夫等于1980年对用碳酸钠处理铁水脱磷时气相、铁水内部及渣-铁界面的氧位作过实测和研究[8—10]。但他们的工作未涉及脱钒和脱硫。为了对钠盐处理含钒铁水动力学方面的研究做一些基础试验工作，我们尝试采用固体电解质氧浓差电池法，连续测定钠盐处理含钒铁水过程中，铁水内部和渣-铁界面氧位（用a_O表示）及其与铁水中V,P,S诸元素变化的关系。这些初步结果将为分析反应机理，寻找使过程处于良好动力学状态的工艺条件及处理终点控制等方面，提供参考依据。

一、实验原理

实验采用氧化锆固体电解质探头，用$Cr+Cr_2O_3$做参比极，引线用钼丝。电池组成如下：

$$Mo\,|[O]_{(l)}\,\|\,ZrO_2\cdot MgO\,\|\,Cr,Cr_2O_3|\,Mo$$

电池反应为：

$$\frac{1}{3}Cr_2O_{3(l)}=\frac{2}{3}Cr_{(s)}+\frac{1}{2}O_{2(g)} \quad (1)$$

$$\frac{1}{2}O_{2(g)}+2e=O^{2-}$$

$$O^{2-}=\frac{1}{2}O_{2(g)}+2e$$

$$\frac{1}{2}O_{2(g)}=[O]_{(l)} \quad (2)$$

由此，电池总反应为：

$$\frac{1}{3}Cr_2O_{3(l)}=\frac{3}{2}Cr_{(s)}+[O]_{(l)} \quad (3)$$

*参加实验的还有张国范同志

反应自由能变化

$\Delta G = -2FE = \Delta G^\circ + RT\ln a_o$

反应标准自由能

$$\Delta G^\circ = \Delta G^\circ_{(O)} - \frac{1}{3}\Delta G^\circ_{Cr_2O_3}$$

但 $\frac{1}{3}\Delta G^\circ_{C_2O_3} = -90180 + 20.45T$ (11)

$\Delta G^\circ_{(O)} = -28000 - 0.69T$ (11)

所以得：

$\lg a_o = 4.62 - (13580 - 10.08E)/T$

根据在一定温度下所测出的电池电动势值，即可求得a_o值。

所用固体电解质特征氧分压为：

$\lg Pe' = -76.63 + 0.0311T$

在处理的温度范围，所得Pe′值如表1。因此，可以忽略固体电解质电子导电的影响。在计算电池电动势值时，可不必修正。

不同温度下的$P_{e'}$值　　表1

温度，℃	1300	1350	1400
Pe′，atm	1.95×10^{-28}	7.00×10^{-27}	2.51×10^{-25}

二、实验方法

实验装置示意图见图1。所用固体电解质为北京钢铁研究总院生产的用氧化镁部分稳定的Ⅰ型氧化锆管（ϕ4.7×23 mm）。管内装入经过锻烧处理的分析纯Cr+Cr_2O_3(5%)粉。边装边捣实，上部装入少量分析纯Al_2O_3粉，管口涂快乾Al_2O_3水泥，经烘干后再固定在$\phi_{内}$ 6mm Al_2O_3管上作为参比极。引线为ϕ0.3mm的钼丝。插入铁液的另一极为ϕ3mm的钼丝。

将150克含钒生铁装入石墨坩埚里，置于SiC棒炉内，在Ar气氛下熔化，在1300℃和1350℃恒温。用可控硅温控仪控制在±3℃，插入固体电解质探头（两

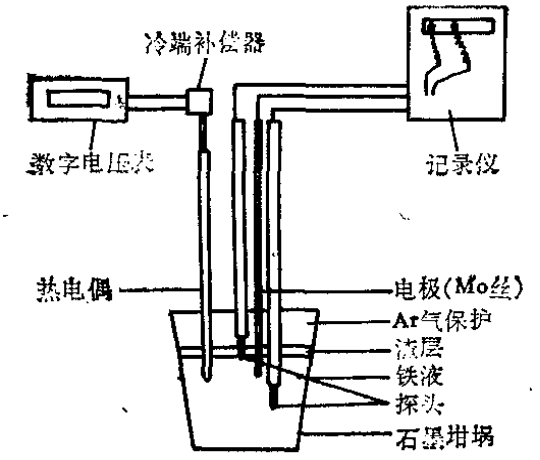

图1　固体电解质探头测定界面和铁液氧位a_o的示意图

支），选定渣-铁界面和铁液内部的测定位置（距坩埚底10mm）。探头插入后一般约20～30s就能得到稳定的电势。电动势波动一般为±5mv。在两探头的电动势值相近时，才加入批量不同的添加剂。加入1min后用石英管（ϕ5mm）取样，以后隔3min取样一次，样重3～4g，做化学分析。界面探头随取样而下降以保证每次取样后探头仍在界面位置（预备试验已找出取样数量与界面下降高度的关系）。铁液温度用Pt—$PtRh_{10}$热电偶与数字电压表记录。电池电动势值(EMF)用XWX 2042型自动平衡记录仪记录。

所用含钒生铁的成分如表2。

含钒生铁的化学成分　　表2

元素 / 含量	C	Si	Ti	V	P	S
%	4.4	0.63	0.098	0.45	0.039	0.060

添加剂：碳酸钠为工业纯，土碱由内蒙古伊盟化工研究所提供，Na_2CO_3含量为77.80%，三氧化二铁为分析纯。

铁水处理的试验条件见表3。

铁水处理的实验条件　　表3

编号	实验条件		
	温度，℃	Na_2CO_3加入量，%	Fe_2O_3加入量，%
Ⅰ1	1300	3	4
Ⅰ2	1300	4	4
Ⅰ3	1300	5	4
Ⅱ1	1300	3	8
Ⅱ2	1300	4	8
Ⅱ3	1300	5	8
Ⅲ1	1350	3	4
Ⅲ2	1350	4	4
Ⅲ3	1350	5	4
Ⅳ1	1350	3	8
Ⅳ2	1350	4	8
Ⅳ3	1350	5	8

预备实验做过土碱、碳酸钠加入量（3%，4%，5%）对界面氧位影响的实验。

三、实验结果与讨论

1.铁水内部及渣-铁界面氧位与铁液中诸元素含量变化的对应关系：

含钒铁水处理前在1300℃时测得氧位（界面与内部）为0.00005～0.00009，而1350℃时为0.00009～0.00015。一次加入不同种类和配比的添加剂后，如图2、图3和图4所示，界面氧位迅速上升，约1min后即达到最高值（0.00094～0.00224），而铁液内部的氧位虽略有变化，但并不明显。这说明所加入的添加剂在处理温度下能迅速提高界面氧位，随着界面氧位的提高铁液中各元素（Si，Ti，V，P，S）等的氧化反应迅速进行而脱除，但各元素脱除速率（〔i〕%－t曲线的斜率）是不相

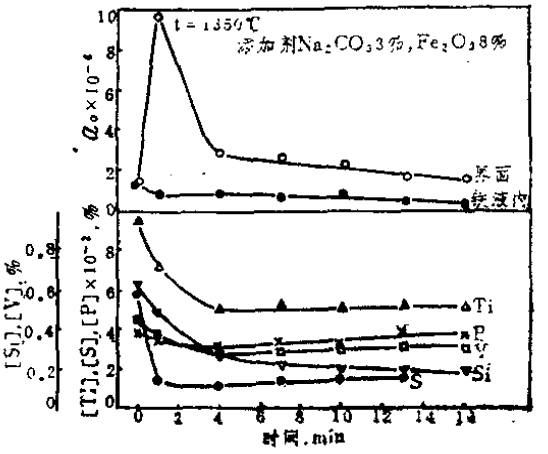

图2　氧位与铁液中元素的对对应关系

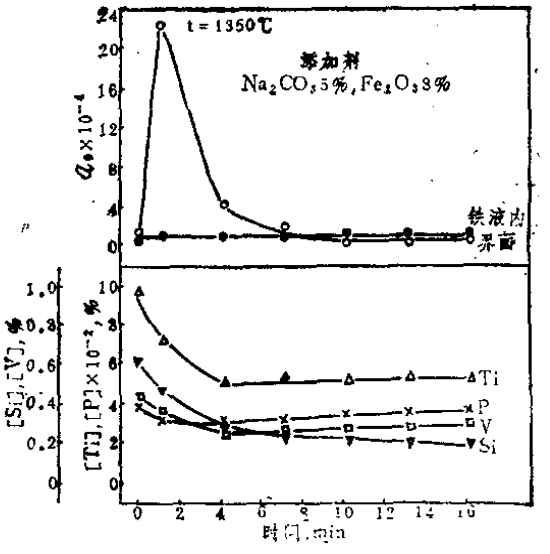

图3　氧位与铁液中元素的对应关系

同的。V，P的脱除速率低于Ti，Si，S的脱除速率。但氧位高，脱除速率大，这一良好的对应关系在各元素都有同样表现。添加剂加入后4min左右，界面氧位即由最高值下降到接近0.00016～0.0004（处理温度1300℃时为0.00016～0.0003，1350℃时为0.0003～0.0004）的数值，此时各元素都相应地降到最低的一定值，并且随着氧位继续下降而产生回P，S，V的现象。整个处理过程中碳的含量变化不大。

2.不同添加剂对界面氧位的影响

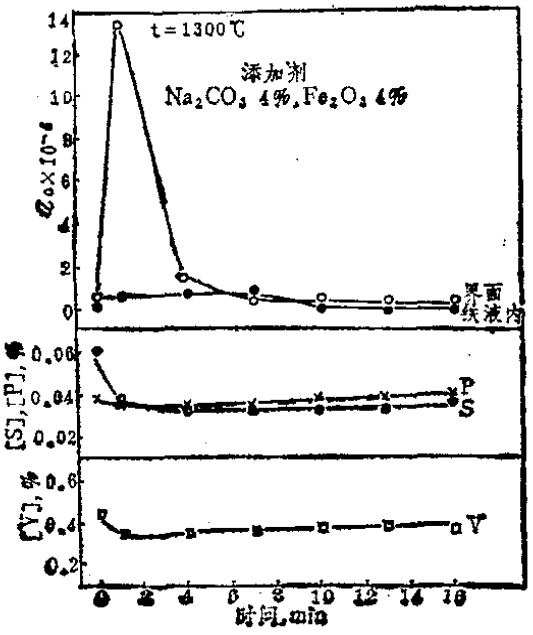

图4 氧位与铁液中元素的对应关系

图5为1350℃时加入土碱、碳酸钠、碳酸钠加三氧化二铁对界面氧位的影响。这三种添加剂虽都使界面氧位增加，但其中以$Na_2CO_3$3%+$Fe_2O_3$8%这一种添加剂增加值为最高，土碱则增加值最小。另外，在碳酸钠加入量相同的条件下，随着三氧化二铁的加入及其加入量的增加，界面氧位增加更为迅速，且其增加值亦大。在1300℃时亦有同样结果。

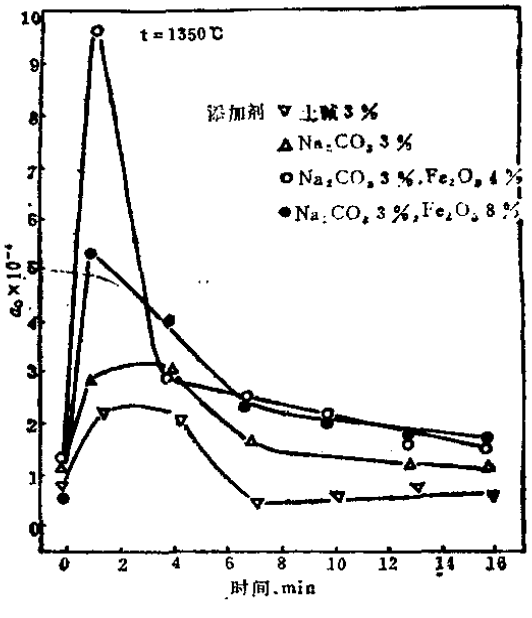

图5 不同添加剂对界面氧位的影响

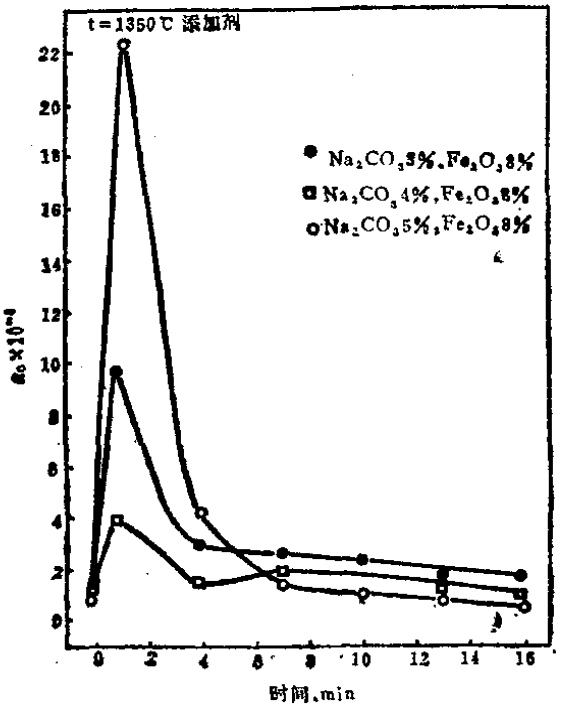

图6 不同添加剂对界面氧位的影响

从图6，还可以看到三氧化二铁不变时，随着碳酸钠加入量的增加，界面氧位也迅速升高。当$Na_2CO_3$5%+$Fe_2O_3$8%时，界面氧位最高值为所有添加剂中最高，达0.00224，实验曲线中有一反常现象，即加入$Na_2CO_3$4%+$Fe_2O_3$8%时界面氧位反而比$Na_2CO_3$3%+$Fe_2O_3$8%为低，是由于操作不当导致部份Na_2CO_3烧损，致使界面氧位偏低。实验结果说明，用界面氧位可判断添加剂的氧化能力，从而可作为选择适宜添加剂的依据。

3.从界面氧位看脱钒反应地点

从实验结果看出，在处理过程中，铁水中的氧位总是比渣-铁界面氧位低很多，且几乎变化不大。而渣-铁界面氧位则随着铁水中各元素含量的变化，而有非常明显的变化，并且反映出脱钒、脱磷进行的方向和程度。这说明添加剂提供的氧

主要消耗在渣-铁界面，可认为脱钒、脱磷反应是发生在渣-铁界面，亦即是界面反应。

四、结论

1.本实验测得含钒铁水氧位在1300～1350℃时为0.00005～0.00015左右。实验结果重现性好。可认为用固体电解探头测定含钒铁水的氧位是可行的。

2.处理过程中，界面氧位与铁水中诸元素的含量及其脱除速率，有良好的对应关系，界面氧位的变化能反映出各元素氧化反应进行的地点、方向和程度。也能反映出各种添加剂的氧化性。因此，应该把界面氧位这一表征界面状态的重要因子作为钠盐处理含钒铁水时，动力学研究的基础参数。

3.界面氧位与铁水中钒、磷、硫含量变化有良好的对应关系，可以藉此监测控制处理终点。

4.为提高界面氧位以提高脱除钒、磷、硫速率，从这点着眼选择氧化性强(能迅速把界面氧位提到较高水平)的添加剂。本实验条件下$Na_2CO_3$5%+$Fe_2O_3$8%是比较好的。从持续保持界面氧位足够高的角度看，添加剂连续加入显然比分批加入有利，以氧气为载体喷吹添加剂并减少碳酸钠的挥发损失，进一步改善动力学条件，将可进一步提高脱钒、磷、硫的速率。

5.提高处理温度，对提高界面氧位有一定作用。但却使回钒、回磷时间提前。要注意到开始发生回钒现象时界面氧位会出现一平台。可利用回钒时这一特征来控制操作。

参　考　文　献

〔1〕曹洪文等，钢铁，Vol.17，12（1982），19

〔2〕那宝魁，钢铁，Vol.16，9（1981），26

〔3〕寿煜庭等，钢铁钒钛，3（1982），83

〔4〕钱家澍等，钢铁钒钛，4（1980），82

〔5〕钱家澍、曹洪文等，钢铁钒钛，2（1982），1

〔6〕攀枝花钢铁研究院、科学院化工冶金研究所，碳酸钠吹氧预处理含钒铁水半工业试验(内部资料)，1982，2

〔7〕攀枝花钢铁公司钠化提钒试验组，用钠盐处理含钒铁水，1982年科研阶段结果(内部资料)，1983，1

〔8〕后藤和弘等，铁と钢，68（1982），PS17

〔9〕中岛义夫等，铁と钢，68（1982），S954

〔10〕后藤和弘等，日本金属学会志，47（1983），726

〔11〕张仲生，氧离子固体电解质浓差电池与测氧技术，原子能出版社，北京，1983，257