攀钢雾化提钒渣物化性能的研究

谢 兵 黄希祜

（重庆大学）

在实验室中测定了攀钢雾化提钒渣的基本物性，如熔化温度、粘度、表面张力和钒渣-半钢间的界面张力，并作了理论解释。这些实验结果将有助于改进提钒的吹炼工艺，并获得优质的钒渣。

钒渣的物化性质不仅影响提钒的吹炼工艺，而且也影响钒渣的质量，如钒渣的夹带金属铁量。因此，研究钒渣的物化性质无疑对提高钒渣质量和改进钒渣生产工艺有着很大的意义。

人们对钒渣的凝固相结构作过一些研究，但对诸如熔化温度、粘度、表面张力等物性的研究还进行得不多。我们对此问题进行了研究，以利于了解钒渣的性能。

一、钒渣的化学成分和配制

表1中，1号渣为攀钢雾化生产的钒渣。为了解FeO，V_2O_5，SiO_2，TiO_2主要组成及添加剂(如Na_2O或Na_2SiO_3)对钒渣物性的影响，我们配制了八组渣系。2—16号渣是用化学纯试剂配制的，17—24号渣是用生产钒渣加碳酸钠或硅酸钠配成的。25—29号渣仍是用生产钒渣配成的。试样配成后，充分混匀，打成饼，熔融后待用。

由于钒渣的化学成分中钒的氧化物是以V_2O_5计算的，所以在渣中直接配入化学试剂V_2O_5是合理的。

二、钒渣物性测定方法简介

1.熔化温度　用卧式高温显微镜的半球点法测定。

2.粘度　用内圆柱体旋转法测定。坩埚为金属陶瓷（Mo-MgO）质料烧制成，金属钼棒作为旋转体，钼丝炉作加热装置。

3.表面张力　用气泡最大压力法测定。毛细管用钼或刚玉管，内径约3mm。每次测定前准确量出管口的内径，高温下的内径用材料的热膨胀系数校正。为确保测量精度尽可能高，毛细管端口不应受到浸蚀，要做到测量迅速，一般在1～3 min内完成。测量用的气体是净化过的氩气。

4.钒渣-半钢的界面张力　采用静滴法测定，如图1所示。盛半钢的容器为刚玉盘。半钢试样重50g，渣样重0.5～0.6g。将渣样磨细，压成直径为4～5mm的圆柱体；烧结后，装在用钼丝作成的吊篮中，再把吊篮安装在用钼片作成的支撑架上。渣样离开半钢样表面约有1 mm的距离。渣熔化后，同半钢液接触，形成一定的接触角；摄影后，测量此角，按下式计算出相间界面张力：

$$\sigma_{ms}=\sqrt{\sigma_m^2+\sigma_s^2-2\sigma_m\sigma_s\cos\theta}$$

式中σ_m，σ_s—分别为半钢和钒渣的表面张力；

θ—半钢-钒渣间的接触角。

钒渣的化学成分及部分物性　　表1

渣号	化学成分，%							熔化温度，℃	表面张力(1500℃) dyn/cm	界面张力(1450℃) dyn/cm
	FeO	SiO_2	V_2O_5	TiO_2	MnO	Na_2O	Na_2SiO_3			
1	40	15	25	14	5			1334	382	1043
2	50	12.5	20	12.5	5			1307	607	945
3	40	15	25	15	5			1322	453	985
4	30	17.5	30	17.5	5			1333	410	1056
5	20	20	35	20	5			1342	310	1066
6	35	25	20	15	5			1339	407	1006
7	45	5	30	15	5			1285	—	—
8	35	15	20	25	5			1336	532	951
9	45	15	30	5	5			1330	485	975
10	35	12.5	35	12.5	5			1340	373	1016
11	45	17.5	15	17.5	5			1330	566	886
12	52	19	5	19	5			1355	572	950
13	41	15.5	20.5	15.5	5	2.5		1313	371	1068
14	38	15	23	14	5	5		1309	368	1009
15	36	13	22	13	5	10		1283	335	1030
16	33	11.5	22	11.5	5	16		1235	277	1067
17	39.5	14.8	21.5	13.8	5	1.2		1325	388	1022
18	39	14.6	24.4	13.6	5	2.5		1320	368	1062
19	38.5	14.4	24	13.4	5	4		1313	278	1062
20	38	14.2	23.6	13.2	5	5.8		1300	267	1117
21	39.6	14.8	24.8	13.8	5		1	1310	423	1048
22	38.4	14.4	24	13.4	5		4	1297	340	1031
23	37.2	14.0	23	13.0	5		7	1288	375	1025
24	36	13.5	22.5	12.6	5		10	1281	523	923
25	40	11.375	25	17	5			1310	454	875
26	40	8.75	25	20	5			1316	549	859
27	40	6.125	25	23	5			1345	407	967
28	40	3.5	25	26	5			1364	425	1033
29	40	0	25	30	5			1372	410	1058

为防止外来活性物污染钢液和渣的表面，半钢样事先用丙酮清洗。半钢样的化学成分为3.2%C，0.024%V，0.06%S。

高温钼丝炉需先抽成真空（使用2XZ—8型直联高速旋片式真空泵和JK—200A型真空机组，炉内真空度达到8×10^{-3} mm汞柱），然后充入氩气，使炉内气压接近1 atm，再升温，温度由JWK—702

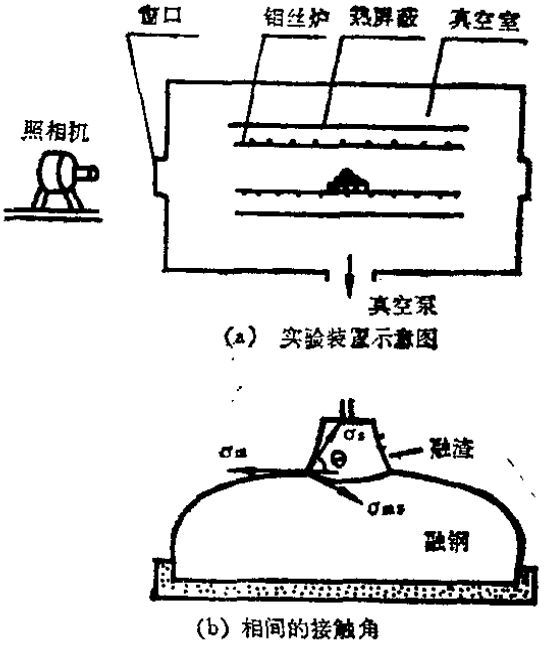

图1 界面张力测定装置示意图

型精密控温仪控制。

三、实验结果及讨论

1.熔化温度 生产钒渣的熔化温度经测定为1334℃。若考虑工艺因素和生铁成分的变动，钒渣的熔化温度将在1320～1340℃之间变动。这表明在吹炼温度（≤1350℃）条件下钒渣以半熔态的形式出现。用化学纯试剂配制的钒渣的熔化温度为1322℃，与生产钒渣有相近的值，因此仅从熔化温度来看，模拟渣的物性是能代表和说明攀钢生产钒渣的物性的。

由图2可见，增加渣中的FeO，Na_2O或Na_2SiO_3的量，熔化温度将降低，但Na_2O的作用最强烈，大约每增加1%的上述成分，渣的熔化温度平均下降幅度相应为1.15℃，5.45℃，2.9℃。

TiO_2和V_2O_5对钒渣的熔化温度则不随组分单调增减，而是在一定成分范围内出现极小值。当SiO_2量降低，而TiO_2量保持不变时，熔化温度有所下降，其影响

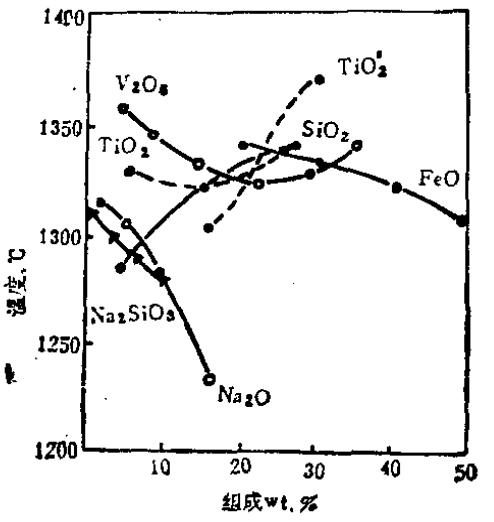

图2 钒渣组成对其熔化温度的影响

TiO_2'线—Σ (SiO_2+TiO_2)

总量不变

的程度则大于FeO（图中SiO_2线）。这表明调整SiO_2和TiO_2的比例，可以改变钒渣的熔化温度。若以TiO_2+SiO_2的总量保持不变，降低SiO_2量增加TiO_2量，则熔化温度升高(图中TiO_2'线)。当TiO_2>20%，SiO_2<10%时，熔化温度将高于吹炼温度。

因此，若不向渣中加入添加剂，而要使钒渣熔化温度保持在最低值，则钒渣的化学成分应是：～25%V_2O_5，～15%TiO_2，并适当降低SiO_2量和增加FeO量；反之，如要提高钒渣的熔化温度，则需降低SiO_2和增加TiO_2的量。

钒渣的熔化温度高，是因为其内含有大量的高熔点的钒铁尖晶石，而且在铁橄榄石相中的溶解度低[1]。加入Na_2O(实际是碳酸钠)，能有效地降低钒渣的熔化温度，是因为Na_2O能破坏渣中难熔的铁钒尖晶石矿物。

2.粘度 由图3可知，生产钒渣和配制钒渣的粘度都比较高。2—5号渣中FeO量增加，粘度有一定程度的下降。但

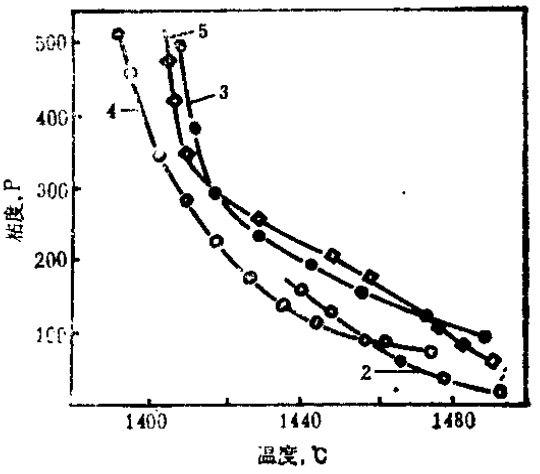

图 3　FeO含量对粘度的影响
5 —20%；4 —30%；3 —40%；2 —50%

粘流活化能却略有上升（图 4）。这说明FeO量增加，虽使渣的熔化温度降低，理应使粘度下降，但在氧化性气氛下，Fe^{3+}相应增加，渣中有FeO_2^-，$Fe_2O_5^{4-}$等复合阴离子生成，因而粘流活化能反而有所升高

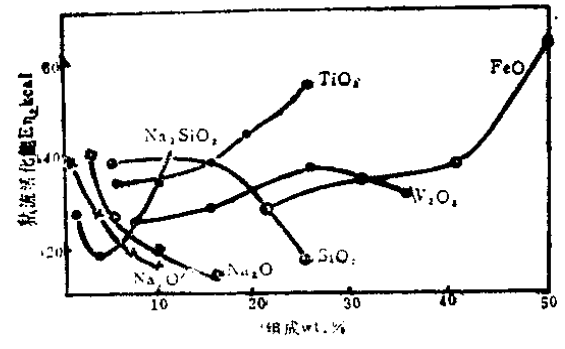

图 4　组成对钒渣粘流活化能的关系
Na_2O线—化学纯试剂配渣，Na_2O'线—生产钒渣配入Na_2CO_3。

V_2O_5量减小，钒渣的粘度下降（图 5），这可能是生成的铁钒尖晶石固相质点的量相应减少所致。

由图 4 可见，当SiO_2不变，TiO_2>15%时，TiO量增加，粘度下降，粘流活化能升高，这种现象在高钛渣中也存在[2]。从24—28号渣的粘度测定中得出：

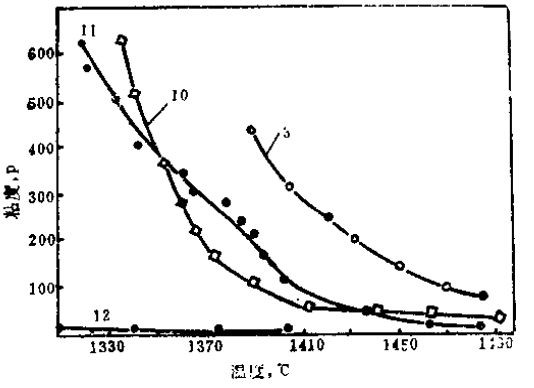

图 5　V_2O_5含量对粘度的影响
12—5%；11—15%；3—25%；10—35%

当TiO_2>20%，而SiO_2<10%时，增加TiO_2量的同时，降低SiO_2量，粘度急剧增加[1]。TiO_2对酸性渣有稀渣作用[2、3]，因为它有破坏渣中硅氧复合阴离子网状结构的作用。钒渣是酸性渣，所以比较图 6，7 可以看出，TiO_2的稀渣作用优于SiO_2。例如，含TiO 25%的钒渣(SiO_2≈15%)，粘度为30P的温度为1452℃（图6的曲线 8）；相应地，含$SiO_2$25%的钒渣(TiO_2≈15%)，粘度为30P时的温度为1482℃（图 7 的曲线6)。因此如用含TiO_2量高的矿物，如钛精矿部分取代硅铁，稀释钒渣（SiO_2量不变或较高时），其效果可能要比全用硅铁所起的作用大。

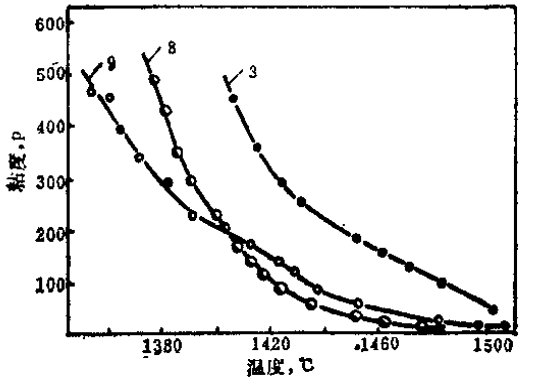

图 6　TiO_2含量对粘度的影响（SiO_2=15%）
9—5%；3—15%；8—25%

向渣中加入碳酸钠，有更好的稀渣作

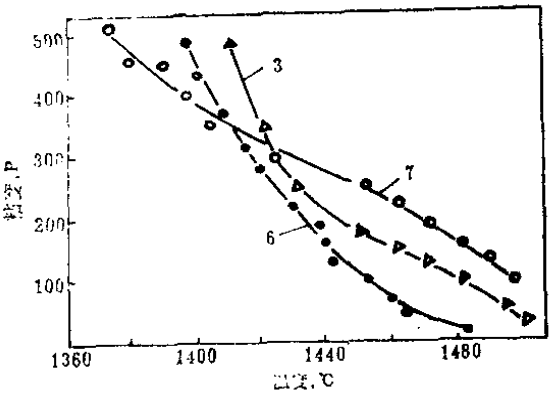

图 7 SiO_2含量对粘度的影响
7—5%； 3—15%； 6—25%

用。仅含8%Na_2O的钒渣，粘度为30P的温度可降到1300℃左右。适量的硅酸钠也有稀渣的作用，但却不如Na_2O大，因为它还向渣中引入了SiO_4^{4-}离子[2]。

高温下碳酸钠分解，生成Na^+和O^{2-}。Na^+的半径大，而电荷数小，对O^{2-}的静电势小，所以能有力地破坏渣中硅氧复合阴离子的网状结构；再者Na^+能阻止或破坏铁钒尖晶石的形成和长大，在渣中形成了近似于$3Na_2O\cdot V_2O_5$组成的近程序列[4、5、6]，减少了铁钒尖晶石生成的量，因而极大地降低了钒渣的粘度。

钒渣的粘度大，是由于其内有大量高熔点的固相铁钒尖晶石存在，属于非牛顿型液体。Na_2O的进入，有很好的稀渣作用。加入含TiO_2量较高的钛精矿部分取代硅铁，也可能起到比单独加硅铁有更好的作用。完全不加硅铁，并限制生铁中硅的量，而加入钛精矿，则可能使钒渣干散化。

3.表面张力 半钢的表面张力及密度的测定值如表2所示。从表2可求出半钢的表面张力的温度系数式，如下

$$\sigma = 1.45T(℃) - 831$$

半钢的表面张力温度系数为正，且有较大的值。温度升高后，表面张力提高，因为半钢中硫是主要的强表面活性物。由计

半钢的表面张力和密度 表2

温 度，℃	1300	1350	1400	1450	1500
表面张力，dyn/cm	1055	1127	1190	1290	1335
密度，g/cm³			6.97	6.73	6.5

算得知，温度由1400℃上升到1500℃时，硫的脱附量约为$4.3\times10^{-11}mol/cm^2$(2)，这就使半钢的表面张力提高。

钒渣的表面张力皆是在1500℃测定的，仅25—28号渣是在1540℃下测定的，因为这类渣的粘度大，低温下测定有困难。由图8可见，FeO是典型的非表面活

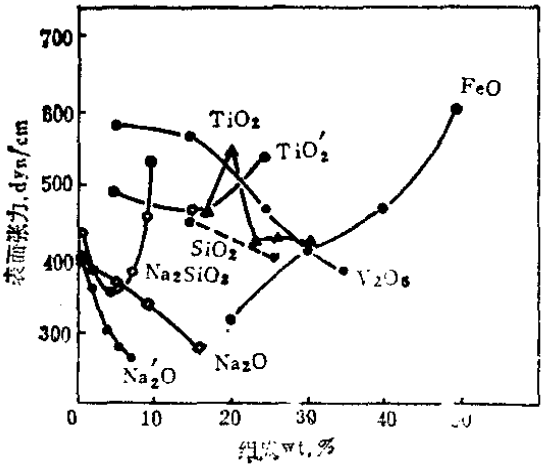

图 8 组成对钒渣表面张力的影响
TiO_2线—SiO_2%保持不变；
Na_2O'线—生产钒渣。

性物，它的增加，能使钒渣的表面张力提高得较大，因为它能破坏硅氧复合阴离子的结构。Na_2O，SiO_2，V_2O_5则是表面活性物。这是因为Na^+和硅氧阴离子、钒氧阴离子的静电势较小，易被排斥到相界面上去，从而渣的表面张力降低。钒渣中钒以V^{3+}和V^{6+}离子形式存在，它们的静电势分别为4.4776和12.5，而V^{3+}的静电势

与Fe^{3+}的相近，V^{5+}的静电势则高于Si^{4+}的，所以，V_2O_5对钒渣表面张力的作用强于SiO_2。若假定渣中钒全以V^{3+}存在，则其对表面张力的作用应小于SiO_2，若全以V^{5+}存在，则其作用强于Na_2O。又由实验测定知，渣中钒氧化物对钒渣表面张力的影响介于SiO_2与Na_2O之间，所以，由表面张力也可推断渣中一部分钒是以V^{5+}形式存在的。在这种情况下，根据实验值可计算出钒氧化物（$V_2O_3+V_2O_5$）的表面张力因素为414 dyn/cm·mol fra.〔1〕。

TiO_2对钒渣表面张力的影响与SiO_2含量有关。SiO_2量不变时，由图8的TiO_2曲线可见，曲线出现最低值。这是因为TiO_2有一定的表面活性，其量稍增时，吸附量也增加，因而表面张力下降；当其量超过一定值后，TiO_2对硅氧离子出现解体作用，表面张力便又升高。当SiO_2量随TiO_2含量的增加而下降时，TiO_2对表面张力的影响则不明显，仅略有使表面张力降低的趋势。

但是，生产钒渣的表面张力比配制钒渣的低些，这是因为前者含有强表面活性物P_2O_5（P0.06%）所致。

钒渣的表面张力温度系数不大，例如，含16%Na_2O的16号渣的值为0.26，对于不含Na_2O的渣系，可采用0.2〔7〕作为表面张力温度系数。

4．钒渣-半钢的界面张力　实验测定的钒渣-半钢的界面张力在所测温度范围内为700～1100dyn/cm。由图9可知，FeO是较强的界面活性物，而SiO_2的界面活性则较小；Na_2O，V_2O_5，TiO_2则为非界面活性物，因此，适当地提高TiO_2，V_2O_5的量，降低FeO，SiO_2的量，均有利于增加钒渣-半钢的界面张力，减弱渣、铁的润湿，有利于它们的分离。

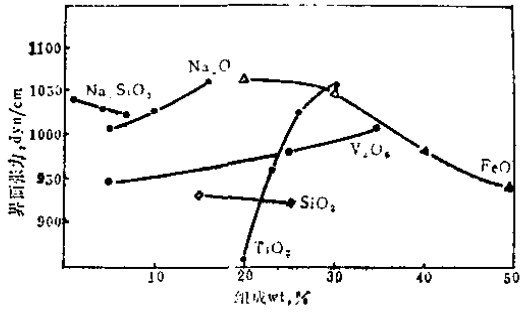

图 9　钒渣组成对钒渣-半钢界面张力的影响（1400℃）

由于渣中的Fe^{2+}和半钢中的铁离子（以下用Fe符号表示）相类似，能在界面上发生离子交换反应：$(Fe^{2+})+2e=〔Fe〕$，因而Fe^{2+}一般易于吸附在半钢和熔渣的界面上，文献〔8，9〕提出的铁离子浸入半钢液中，而复杂阴离子浸入渣中的模型可用来说明FeO对钒渣-半钢界面张力降低的作用。

利用吉布斯吸附方程，计算了FeO为50%的2号渣在界面上的吸附量为$7.8\times10^{-10}mol/cm^2$，而FeO的饱和表面密集排列量为$9.024\times10^{-9}mol/cm^2$〔2〕，两相比较，可见FeO在界面上的吸附远未达到饱和。

界面张力的温度系数基本是正的，但却有部分渣系如3，8，10，16，12号渣的界面张力—温度曲线呈现凹形（图10），即在升高温度的初期，界面张力一度出现下降，这是由于随着温度的上升，渣-钢间初期发生的界面化学反应和界面传输现象不断进行，使界面张力降低。

渣-钢之间可能发生下列化学反应：

$$〔S〕+(O^{2-})=(S^{2-})+〔O〕 \quad (1)$$

$$〔O〕+〔C〕=CO\uparrow \quad (2)$$

$$(Fe^{2+})+(O^{2-})=〔Fe〕+〔O〕 \quad (3)$$

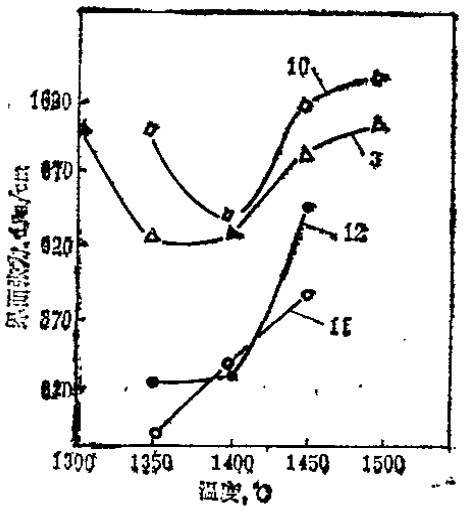

图10 几个渣系的界面张力—温度关系

反应（2）要受CO气泡的形核、长大等动力学条件的限制，而反应（1），（3）只需完成原子-离子间电子的转移，所以反应（2）的速度要比反应（1），（3）慢得多。由于反应（1），（3）的进行，造成了界面上〔O〕，（S^{2-}）浓度的急剧增高，因而使界面张力降低。

另一方面，半钢中的硫和氧均能向钢-渣界面扩散，但由于反应（2）在界面上发生，因而〔O〕的扩散将比〔S〕的扩散快。可是，反应（2）的速度也取决于温度。温度较低时，反应（2）进行得较慢，〔O〕在界面上的积集，使界面张力降低；相反，温度升高后，半钢中氧的扩散成为限制环节，界面上的氧不出现积累，因而界面张力有所回升。

反应（1）是原子-离子间电子交换的反应，它的进行能改变界面上电荷的密度，产生了具有长程效应的瞬时偶矩，抵消了离子间的作用力，从而减小了界面张力〔10〕。

测定界面张力时，可明显地观察到界面扰动现象。这是因为活性物质在界面上的浓度分布不均，出现的表面张力梯度引起了界面横向移动。反应（2）是造成活性物质〔O〕，〔C〕浓度分布不均的主要原因。由于钢-渣界面上CO气泡的形核、长大容易，同时需要克服的静压力小，所以界面上氧和碳的浓度就比相内的低，从而界面张力升高，界面出现收缩，引起界面扰动。这种现象主要发生在测定的中前期，在初期的0～2 min内扰动较小，2～3 min内扰动加剧，到达3～6 min内，则减弱，而不易察觉。因实验条件的限制，对扰动速度尚无法测定。

因此，钒渣-半钢界面张力的变化是受化学反应和界面活性物两者共同制约的，但两者的影响是截然相反的。FeO是钒渣中强烈的界面活性物，钢-渣间强烈的化学反应将使界面张力降低，向渣中加入Na_2O和TiO_2都有助于提高钢-渣的界面张力，使渣、钢易于分离。

四、结　论

1. 钒渣的熔化温度约为1320～1340℃，增加FeO的量将降低熔化温度；而增加Na_2O量则将剧烈地降低熔化温度；降低SiO_2，增加TiO_2的量将使熔化温度提高到高于吹炼温度。

2. 在吹炼温度下钒渣的粘度高达近1000P，增加FeO量和用TiO_2部分取代硅铁，可使钒渣的粘度降低，但降低粘度最有效的是加入碳酸钠，提高Na_2O的量。

3. 钒渣的表面张力约为400dyn/cm。半钢表面张力的温度式为$\sigma = 1.45T(℃) - 831$。化学组成对钒渣表面张力的影响与文献报导的对其他渣系的实验结果相近似。钒氧化物的表面张力因素是414 dyn/cm·mol fra。

4. 钒渣-半钢的界面张力约为700—1100dyn/cm。FeO是强烈的界面活性

（紧转第45页）

间的延长而下降的特征是难以定论的，关于孔蚀的机理尚需作深入的研究。

四、结　论

1.实验室试验表明，镀锌层厚且均匀的镀锌钢板耐蚀性能优越，重庆镀锌板在50℃自来水中的寿命可达十年以上。

2.镀锌钢板的镀锌层在水中会发生孔蚀，但由于镀锌层具有阴极保护作用，所以基体钢板不因镀锌层的孔蚀而受到影响。

3.经过铬酸盐钝化处理的镀锌钢板，耐蚀性能提高，年腐蚀率降低30—50%，表面沉积物附着较轻，可以提高太阳能热水器的传热性能。

4.铝-锰合金板表面经氧化或氧化加环氧清漆涂层处理后，其耐蚀性能远优于经过钝化处理的镀锌钢板，且由于铝-锰合金比重小，比强度高，导热性和冲压性能好，所以是一种更为良好的太阳能热水器用材。

参考文献

〔1〕万泰新等，太阳能热水器用材耐腐蚀性能的研究（内部资料），1983.11，17

〔2〕长坡秀雄，实物表面技术，26，5（1979），221—225

〔3〕托马晓夫，Н.Д.，金属腐蚀及其保护的理论，1964

〔4〕同〔1〕，15—18

（紧接第7页）

物，Na_2O和TiO_2则是较强的非界面活性物。界面化学反应将引起界面张力降低和界面扰动。

参考文献

〔1〕谢兵，含钒氧化钒渣的物化性能与渣中带铁机理的研究，重大硕士学位论文，1984

〔2〕Bell，B.，Behavior of TiO_2 in Metallurgical Slag，Can. Met. Quar.，Vol.21.2(1982).145—155

〔3〕莫培根等，高炉型钛渣的粘度、熔化性及矿物组成的研究，全国第一届冶金过程物理化学学术报告论文集，1965

〔4〕曹洪文等，用碳酸钠吹氧法预处理含钒铁水半工业试验，化工冶金，2(1983)，29

〔5〕曹洪文，钠盐处理含钒铁水时的脱钒反应，化工冶金，2(1983)，49

〔6〕Ryo INOUE，Oxidation Behavior of Silicon，Phosphorus and Vanadium in Carbon-saturated Iron Melt with Sodium Carbonate，Tran. ISIJ，Vol.23，7(1983)，586—592

〔7〕Есин，О. А.，Физическая Химия Пирометаллургических Процессов Часть，1962，245

〔8〕Paul Kozaktvitch：Foams and Emulsions in Steelmaking J. Met. 1969.7.57～67

〔9〕坂尾弘，铁钢制炼过程における界面现象，铁と钢，1977（63），513—536

〔10〕HiroshiooI，The Effet of Chemical Reaction on the Interfacial Tension between Iron and $CaO—SiO_2—Al_2O_3$ Slag Tran. ISIJ，Vol. 14，1(1974)，9～16