

电熔镁砂在 $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 熔渣中的溶解行为

陈欣雨, 黄 奥, 李昇昊, 顾华志, 付绿平

(武汉科技大学, 省部共建耐火材料与冶金国家重点实验室, 武汉 430081)

摘 要: 作为镁质耐火材料的重要原料, 电熔镁砂在低密度高强钢精炼用 $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系熔渣中的溶解是影响炉衬使用寿命及钢质量的重要因素。本工作采用高温激光共聚焦显微观测系统研究了 $1600\text{ }^\circ\text{C}$ 下镁砂在该熔渣中的溶解行为, 探究了镁砂颗粒的形状、质量及熔渣 CaO 和 SiO_2 质量分数比(即 C/S)对其溶解行为的影响。结果表明: 镁砂主要形状对其溶解速率影响较小; 溶解速率随质量增大呈近线性下降, 随 C/S 的增加而先降低后增加; 镁砂颗粒的溶解曲线受质量影响更大, 其溶解模型 n 值分别对应 $1/2$ 、 $2/3$ 、 $3/5$, 这为深入理解镁质耐火材料的渣蚀行为和提质优化提供指导。

关键词: 电熔镁砂; 耐火材料; 溶解速率; 氧化钙-氧化铝-二氧化硅系熔渣; 溶解模型

中图分类号: TF065.1 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2023)03-0610-09

网络出版时间: 2023-02-08



Dissolution Behavior of Fused Magnesia in $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ Slags

CHEN Xinyu, HUANG Ao, LI Shenghao, GU Huazhi, FU Lvping

(The State Key Laboratory of Refractories and Metallurgy, Wuhan University of Science and Technology, Wuhan 430081, China)

Abstract: As an important raw material of magnesia based refractories, the dissolution of the fused magnesia in the $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ slags for refining a low density and high strength steel is an important factor affecting the service life of furnace lining and the quality of steel. In this paper, the dissolution behavior of fused magnesia in the slag at $1600\text{ }^\circ\text{C}$ was investigated by a high-temperature laser confocal microscopy system. The effects of the shape and mass of magnesia particles and the mass fraction ratio of CaO to SiO_2 (C/S) on the dissolution behavior were investigated. The results show that the shape of fused magnesia particles has little effect on its dissolution rate. The dissolution rate decreases linearly with the increase of mass, and it decreases firstly and then increases with the increase of C/S ratio. The dissolution curve of magnesia particles is affected by the mass, and the n values of the dissolution model can correspond to $1/2$, $2/3$ and $3/5$, respectively. This work provides a guidance for understanding the slag corrosion behavior of magnesia based refractories, improving the quality and optimizing the performance of magnesia based refractories.

Keywords: fused magnesia; refractory; dissolution rate; calcium oxide-alumina-silicon dioxide slag; dissolution model

镁质耐火材料是高温炉窑中基础材料之一, 由于其具有耐火度高、抗碱性熔渣侵蚀性强的特点, 广泛应用于炼钢炉衬、精炼钢包衬、连铸中间包衬等部位^[1-3]。但在实际生产中耐火材料与熔渣直接接触导致其溶损严重^[4], 尤其是用于低密度高强钢冶炼的钢包渣: 一方面由于低密度高强钢中 Al 含量较高, 钢中的 Al 元素易与 CaO-SiO_2 基渣中的 SiO_2

反应使渣中 SiO_2 减少而 Al_2O_3 增加^[5-6]; 另一方面, 降低渣中 SiO_2 的含量有利于减少钢水 2 次氧化, 而提高 Al_2O_3 含量利于降低钢中夹杂物的含量, 提高钢水纯净度^[7-8], 因此 CaO-SiO_2 系熔渣需向高铝低硅 $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系熔渣转变^[9], 这对耐火材料也会产生系列影响。研究表明, 渣中 Al_2O_3 含量的增加不仅提高了氧化镁的溶解度, 加速了镁质耐火材

收稿日期: 2022-10-12。 修订日期: 2022-11-08。

基金项目: 国家自然科学基金面上项目(52272022); 湖北省自然科学基金杰出青年项目(2021CFA071)。

第一作者: 陈欣雨(1999—), 女, 硕士研究生。

通信作者: 黄 奥(1982—), 男, 博士, 教授。

Received date: 2022-10-12. Revised date: 2022-11-08.

First author: CHEN Xinyu (1999—), female, Master candidate.

E-mail: chenyluo888@163.com

Correspondent author: HUANG Ao (1982—), male, Ph.D., Professor.

E-mail: huangao@wust.edu.cn

料的溶损^[10], 也会造成材料的侵蚀渗透严重^[11]。而镁质耐火材料与高铝渣易反应生成大量高熔点的 $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 相, 在高温动态冶炼条件下易剥离而增加钢中夹杂^[12-13]。此外, 当 CaO 和 SiO_2 质量分数比为 1(C/S 为 1)时, 随着炉渣 Al_2O_3 含量的增加, MgO 界面会形成 MgAl_2O_4 反应层从而降低其溶解速率^[14], 而 C/S 的提高则会增加 MgO 的溶解速率^[15]。由此可见, 镁质耐火材料在高铝低硅 $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系熔渣中的溶解规律亟待探索, 这对延长耐火材料的使用寿命, 提高低密度高强钢等高品质钢质量有重要意义。

电熔镁砂纯度高、结构致密, 是上述炼钢转炉、电炉、精炼钢包及中间包用镁质耐火材料的主体原料, 也是中国出口量较大、高温工业必不可少的耐火原料^[16-19]。镁质耐火材料是由不同粒级的骨料颗粒和基质组成, 是由电熔镁砂块经破碎和细磨制得, 镁砂颗粒形状不规则且质量不等, 而目前大多数相关工作中是基于同一尺寸球形颗粒的溶解^[20-24], 这为不规则颗粒的溶解行为提供了一定参考和指导意义, 但并不能完全代表非球形颗粒的溶解行为。

本研究使用激光共聚焦高温显微观测系统探究镁砂在 $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系熔渣中的溶解规律, 控制 Al_2O_3 在 35% (质量分数)前提下改变 C/S 比, 研究不同形状、不同质量、不同 C/S 等因素对镁砂溶解行为的影响。

1 实验

1.1 样品制备

考虑到最易受到溶损的是镁质耐火材料的基质, 同时为尽量减小熔渣渗透对镁砂溶解实验的影响, 本实验选取结晶程度较好的高纯、高致密的电熔镁砂 [$w(\text{MgO}) \geq 99\%$, w 为质量分数, 密度 $\rho = 3.58 \text{ g/cm}^3$] 颗粒为溶解样品。筛选质量分别为 1.2、1.4、1.6、1.8、2.0 mg 的颗粒分类放置。

图 1 为光学显微镜下镁砂颗粒形貌照片。由图 1 可见, 颗粒截面主要为四边形、五边形、六边形 3 种逐渐趋近圆形的典型形貌。

以分析纯氧化铝(上海麦克林生化科技有限公司)、氧化钙[福晨(天津)化学试剂有限公司]、二氧化硅(国药集团化学试剂有限公司)为主要原料配制 $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 渣, 化学组成如表 1 所示。

将均混后的氧化物粉体置于石墨坩埚, 在感应炉中预熔 20 min 后淬冷, 再放入马弗炉中于 1000°C

下除碳 8 h, 最后细磨成渣粉备用。



图 1 镁砂颗粒形貌及显微结构照片
Fig. 1 Morphology of magnesia particles

表 1 熔渣组成
Table 1 Slag composition

Sample No.	w/%			C/S ratio
	Al_2O_3	CaO	SiO_2	
CS3	35.00	48.75	16.25	3
CS5	35.00	54.17	10.83	5
CS7	35.00	56.88	8.13	7
CS9	35.00	58.50	6.50	9

C/S ratio is mass fraction ratio of CaO and SiO_2 ; w is mass fraction.

1.2 样品表征

采用 FactSage 软件[®](6.2 版本)计算了在 1600°C 条件下 C/S 为 3、C/S 为 5、C/S 为 7、C/S 为 9 熔渣中 MgO 的溶解度分别为 10.15%、7.58%、6.32%、3.55%, 即镁砂颗粒能完全溶解于熔渣中。采用 FactSage 软件的 Viscosity 模块计算熔渣黏度^[25]。采用 VL2000DX-SVF18SP 型超高温激光共聚焦显微观测系统开展溶解实验。将装有 0.2 g 上述渣粉的铂金坩埚置于炉腔, 以室温 $\sim 200^\circ\text{C}$ 为 50°C/min 、 $200 \sim 1500^\circ\text{C}$ 为 300°C/min 、 $1500 \sim 1600^\circ\text{C}$ 为 50°C/min 的速率升温到 1600°C 并保温 3 min。采用 GC-500901 型超高温防氧化加料系统加入镁砂颗粒, 1600°C 保温到颗粒完全溶解后以 200°C/min 的速率降到室温。实验过程以视频记录, 观测颗粒形貌的溶解演变过程和溶解时间。实验方案如表 2 所示, 其中, 每组实验分四边形、五边形、六边形 3 种形貌重复 3 次取平均值。

表 2 实验方案
Table 2 Grouping and naming of experiments

Particle mass/mg	C/S ratio			
	3	5	7	9
1.2	CS3-1.2	CS5-1.2	CS7-1.2	CS9-1.2
1.4	CS3-1.4	CS5-1.4	CS7-1.4	CS9-1.4
1.6	CS3-1.6	CS5-1.6	CS7-1.6	CS9-1.6
1.8	CS3-1.8	CS5-1.8	CS7-1.8	CS9-1.8
2.0	CS3-2.0	CS5-2.0	CS7-2.0	CS9-2.0

镁砂颗粒的平均溶解速率根据以下公式计算:

$$V = -\frac{dM}{S_{\text{ex}} dT} \quad (1)$$

其中： M 为颗粒质量； S_{ex} 为颗粒表面积； T 为溶解时间。对于颗粒表面积：

$$S_{\text{ex}} = \pi^{\frac{1}{3}} \left(6 \frac{M}{\rho} \right)^{\frac{2}{3}} \quad (2)$$

其中： ρ 为颗粒密度。同时，为深入解析镁砂颗粒的溶解行为及机理，采用 Image J 软件辅助绘制颗粒在溶解过程中直径随时间变化的关系曲线，即溶解曲线。其中，基于颗粒形状的不规则性，颗粒直径采用等投影圆当量直径计算：

$$d_s = \sqrt{\frac{4S}{\pi}} \quad (3)$$

其中： d_s 等为投影圆当量直径； S 为投影面积； π 为常数。将溶解过程中的样品进行急冷，沿坩埚截面对半切割加工后，利用 JSM-6610 型扫描电子显微镜及 QUANTAX 型能谱仪进行颗粒-渣的界面显微结构分析。

2 结果与讨论

2.1 镁砂形状的影响

图 2 为镁砂颗粒的形貌演变过程(以 1.2 mg 的镁砂颗粒在 C/S 为 3 熔渣中溶解过程形貌演变为例)。由图 2 可见，在溶解初期，不规则边界的溶解速率在不同方向上明显不一致而表现出各向异性，其形貌逐渐趋向圆滑；随着溶解时间的增加，颗粒界面已逐渐转变为近圆形，溶解速率也逐渐趋向各向同性。

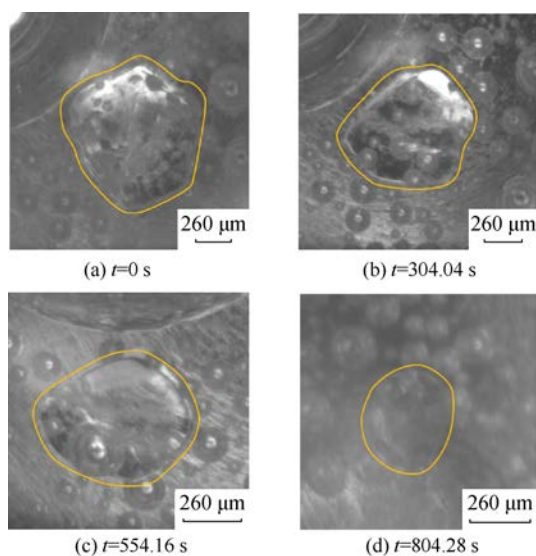
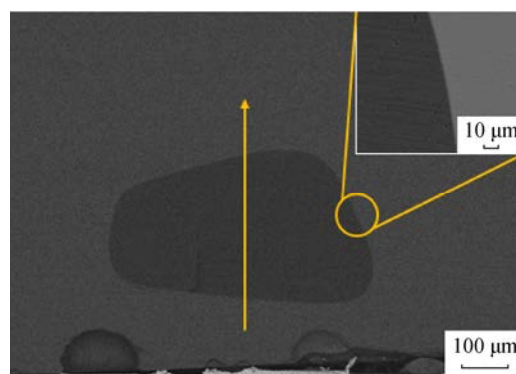


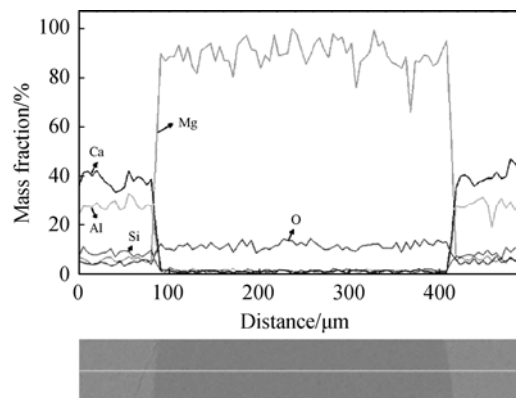
图 2 镁砂颗粒的溶解过程形貌演变

Fig. 2 Morphological evolution of magnesia particles during dissolution

图 3 为 1.2 mg 镁砂颗粒与熔渣界面的显微结构(以 C/S 为 3 熔渣为例)。由图 3 可以看出，颗粒与熔渣界面清晰，渗透的影响较小，颗粒边界处也未观测到反应产物，结合图 2 可知，镁砂颗粒溶解形式为直接溶解。



(a) Microstructure of the magnesia-slag interface



(b) EDS line scanning in Fig. 3(a)

图 3 镁砂颗粒溶解过程中的显微结构分析

Fig. 3 Microstructure and analysis of the magnesia particle in dissolution

表 3 为同一质量、不同形状的镁砂颗粒在熔渣中的溶解速率(以 C/S 为 9 为例)。由表 3 可以看出，即使颗粒形状不同，其溶解速率虽有波动但波动范围较小(小于 10%)。

表 3 在 C/S 为 9 熔渣中不同形状镁砂颗粒的溶解速率

Table 3 Dissolution rate of magnesia particles with different shapes in the slag with C/S ratio is 9

Mass/mg	$V/(\text{g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1})$			σ
	Quadrilateral	Pentagon	Subcircular	
1.2	0.404	0.437	0.418	$\leq 4.13\%$
1.4	0.414	0.388	0.424	$\leq 5.06\%$
1.6	0.346	0.354	0.347	$\leq 1.43\%$
1.8	0.360	0.363	0.362	$\leq 0.46\%$
2.0	0.279	0.294	0.304	$\leq 4.45\%$

V —Dissolution rate; σ —Error, $\sigma = \frac{|x_i - \bar{x}|}{\bar{x}} \times 100\%$, where x_i is the i -th experimental value; $\bar{x}$ is the average.

当颗粒质量相同时, 即使初始形状不同, 溶解速率表现为各向异性, 但这仅存在于溶解初期, 对整体溶解速率影响较小, 因此形状对同质量镁砂颗粒的溶解速率影响较小。

2.2 镁砂质量的影响

图 4 为不同质量的镁砂颗粒在熔渣中的平均溶解速率统计图。

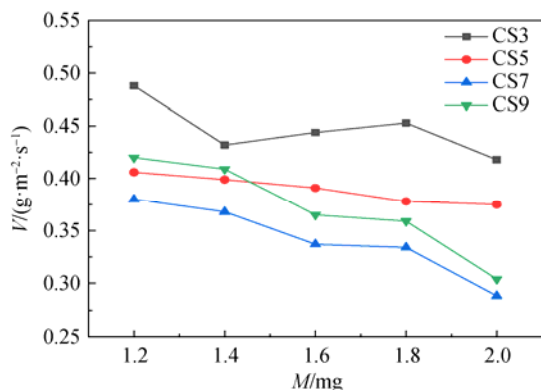


图 4 不同质量的镁砂颗粒在熔渣中的溶解速率

Fig. 4 Dissolution rate of magnesia particles with different mass (M)

在 C/S 为 3 的熔渣中, 随颗粒质量的增大, 溶解速率呈现先减后增最后再减小的趋势, 其余熔渣中溶解速率都随颗粒质量增大呈现不同程度的下降, 尤其在 C/S 为 5 的熔渣中, 溶解速率的下降接近线性。此外, C/S 为 7 和 C/S 为 9 的 2 组渣中, 溶解速率下降趋势几乎相同。

在 C/S 为 5、C/S 为 7、C/S 为 9 的熔渣中, 随颗粒质量的增大, 溶解速率整体呈下降趋势。这是由于在溶解初期, 质量较大的镁砂颗粒具有较低的曲率和比表面积, 因此溶解速率比同时期的小颗粒慢。在溶解中后期, 随着镁砂颗粒逐渐向渣中溶解, 熔渣中镁含量的增加对溶解速率起到抑制作用, 因此较大的镁砂颗粒溶解速率更慢。

此外, 溶解速率曲线虽呈现下降趋势, 但有一定程度的转折, 如 CS5-1.8、CS7-1.6、CS9-1.6 mg, 这几种情况下溶解速率都出现非线性下降。尤其是在 C/S 为 3 熔渣中, 1.4 mg 和 1.6 mg 颗粒溶解速率的急剧下降导致其溶解速率低于 1.8 mg 的颗粒。同时, 基于收缩核反应模型(SCM)对其溶解曲线进行对比分析。收缩核反应模型分为反应速率控制和 Stokes 区边界层扩散控制^[26]。对于反应控制:

$$\frac{R}{R_0} = \left(1 - \frac{t}{T}\right) \quad (4)$$

其中: R_0 为初始半径; R 为实时半径; t 为实时时间;

T 为溶解总时间。对于溶解时间 T :

$$T = \frac{\rho R_0}{k(C_p - C_s)} \quad (5)$$

其中: k 为反应速率常数; ρ 为颗粒密度; C_p 为熔渣中饱和氧化镁浓度; C_s 为熔渣中初始氧化镁浓度。在 Stokes 边界层扩散控制模型中:

$$\frac{R}{R_0} = \left(1 - \frac{t}{T}\right)^{\frac{1}{2}} \quad (6)$$

对于溶解时间 T :

$$T = \frac{\rho R_0^2}{2D(C_p - C_s)} \quad (7)$$

其中: D 为溶解过程中产生的扩散速率最慢的物质的扩散系数。

图 5 为不同质量颗粒的归一化溶解曲线以及收缩核反应模型中的反应控制和扩散控制曲线。由图 5 可见, 当颗粒质量为 2 mg 时, 溶解曲线几乎与扩散控制曲线重合; 质量为 1.8 mg 的颗粒溶解初期有轻微 S 型偏折, 但总体与扩散控制曲线较为接近; 当颗粒质量为 1.6 mg 时, 溶解曲线由抛物线型变为 S 型; 质量为 1.4 mg 和 1.2 mg 的颗粒介于反应控制和扩散控制之间, 呈现出偏反应控制的类似橄榄型曲线。

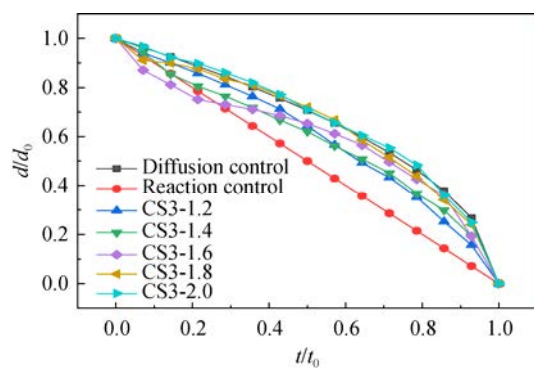
将图 4 与图 5 结合对比, 发现溶解速率急剧下降的颗粒溶解曲线都为明显的 S 型曲线, 这表明颗粒质量很大程度上影响归一化溶解曲线, 进而表现为溶解速率的异常。

2.3 熔渣 C/S 比对镁砂溶解的影响

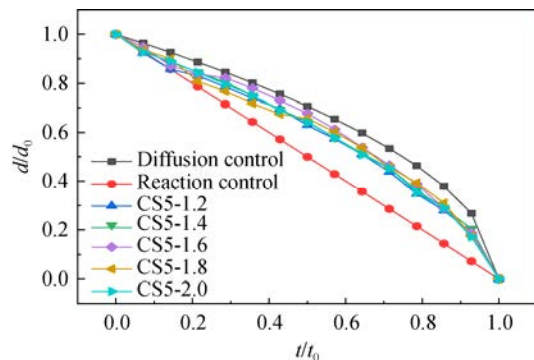
图 6 为相同质量颗粒在不同 C/S 比熔渣中的平均溶解速率。由图 6 可见, 随着熔渣 C/S 比的增加, 溶解速率呈下降趋势, 但在 C/S 比增加到 9 时, 溶解速率反而升高。

耐火材料向渣中的溶解是一个动态的、复杂的过程, 其影响因素众多。以往的研究大多强调黏度对溶解的影响, 但 C/S 比反映的不仅是黏度, 还有碱度。与 Al_2O_3 、 SiO_2 不同, MgO 属于碱性氧化物, 熔渣的碱度越高, MgO 在渣中的溶解速率越慢; 而黏度高的熔渣会阻碍 MgO 在熔渣中的扩散, 2 个影响因素起相互拮抗的作用。

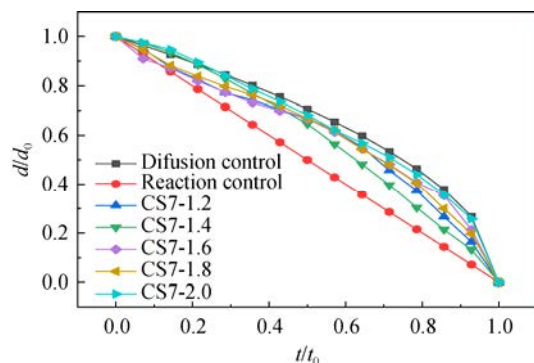
图 7 为熔渣的碱度和黏度。由图 7 可见, 随着 C/S 比的增加, 熔渣的碱度和黏度分别出现非线性增加和降低; 当 C/S 比小于 7 时, 随着炉渣 C/S 比的增加, 溶解速率减小, 此时炉渣碱度对 MgO 溶解的影响大于黏度; 当 C/S 为 7 时, 碱度对溶解速



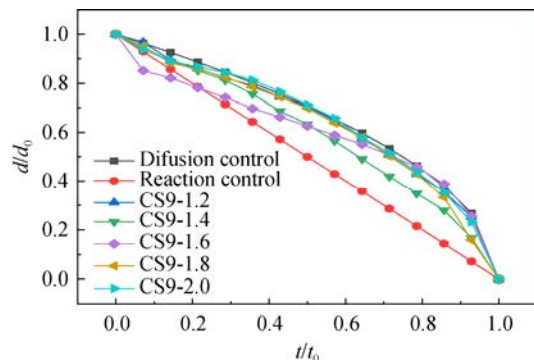
(a) Slags with C/S ratio is 3



(b) Slags with C/S ratio is 5



(c) Slags with C/S ratio is 7



(d) Slags with C/S ratio is 9

d/d_0 -Ratio of real-time to initial magnesia particle diameter; t/t_0 -Ratio of real-time to total dissolution time.

图5 不同质量镁砂颗粒的归一化溶解曲线

Fig. 5 Normalized dissolution mode of magnesia particles with different mass

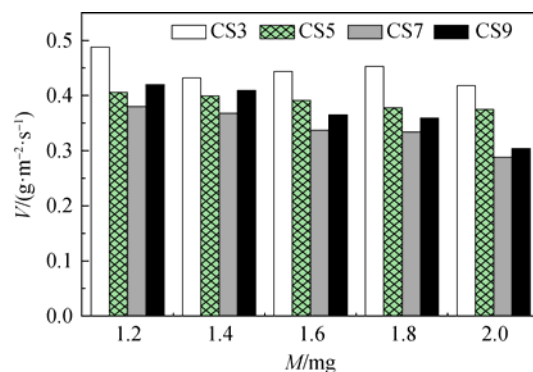


图6 相同质量颗粒在不同 C/S 比熔渣中的溶解速率

Fig. 6 Dissolution rate of same mass particles in different C/S ratio slags

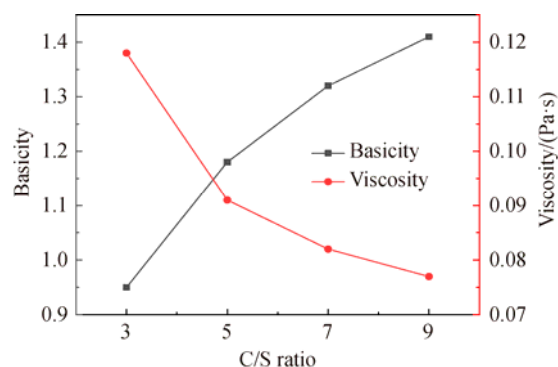


图7 熔渣的碱度与黏度

Fig. 7 Basicity and viscosity of the slags

率的影响已经达到了最大,无法进一步抑制溶解速率,因此当 C/S 比进一步增加达到 9 时,碱度的增加对溶解速率的抑制效果并不明显,而过低的黏度则对溶解起到促进作用,导致溶解速率主要受黏度影响较大,而受碱度影响较小,从而出现溶解速率反弹的现象。这也是图 5 中 C/S 为 7 和 C/S 为 9 熔渣中溶解速率趋势几乎相同的原因。在 C/S 比从 7 到 9 时,溶解速率此时正由受碱度影响转变为受黏度影响,而这 2 组熔渣的黏度十分接近,故而溶解速率趋势相同。

图 8 为相同质量的颗粒在不同熔渣中的归一化溶解模式。由图 8 可见,随着 C/S 比的降低,溶解曲线由抛物线型逐渐向 S 型转变;原本就呈现 S 型曲线的颗粒受熔渣黏度的影响,在溶解初期曲线斜率更大,且质量越小的颗粒受黏度影响越大,质量为 2 mg 的颗粒的溶解曲线几乎不受 C/S 比变化的影响,溶解最符合边界层扩散行为,根据式(7)可得到扩散系数,如表 4 所示。此外, C/S 比变化对溶解曲线的影响似乎仅存在于溶解初期。

当颗粒处于黏度较低的熔渣中溶解时,由于熔渣的高流动性和颗粒的旋转导致周围浓度梯度很快

被破坏, 浓度分布仅在颗粒周围的极薄边界层中形成, 此时溶解由边界层中的扩散控制, 溶解曲线呈现为抛物线型。随着 C/S 比的增加, 过高的黏度阻碍了颗粒和熔渣的运动, 颗粒被熔渣包裹, 较高的浓度差促使颗粒迅速向渣中溶解形成边界层, 因此

溶解初期曲线迅速下降。随着时间的推移, 边界层—扩散层—熔渣形成了均匀的浓度梯度, 溶解曲线趋于平缓。溶解后期颗粒尺寸减小, 曲率增大, 溶解曲线再次变陡, 故而在黏度高的熔渣中, 溶解曲线由抛物线型转变为 S 型。

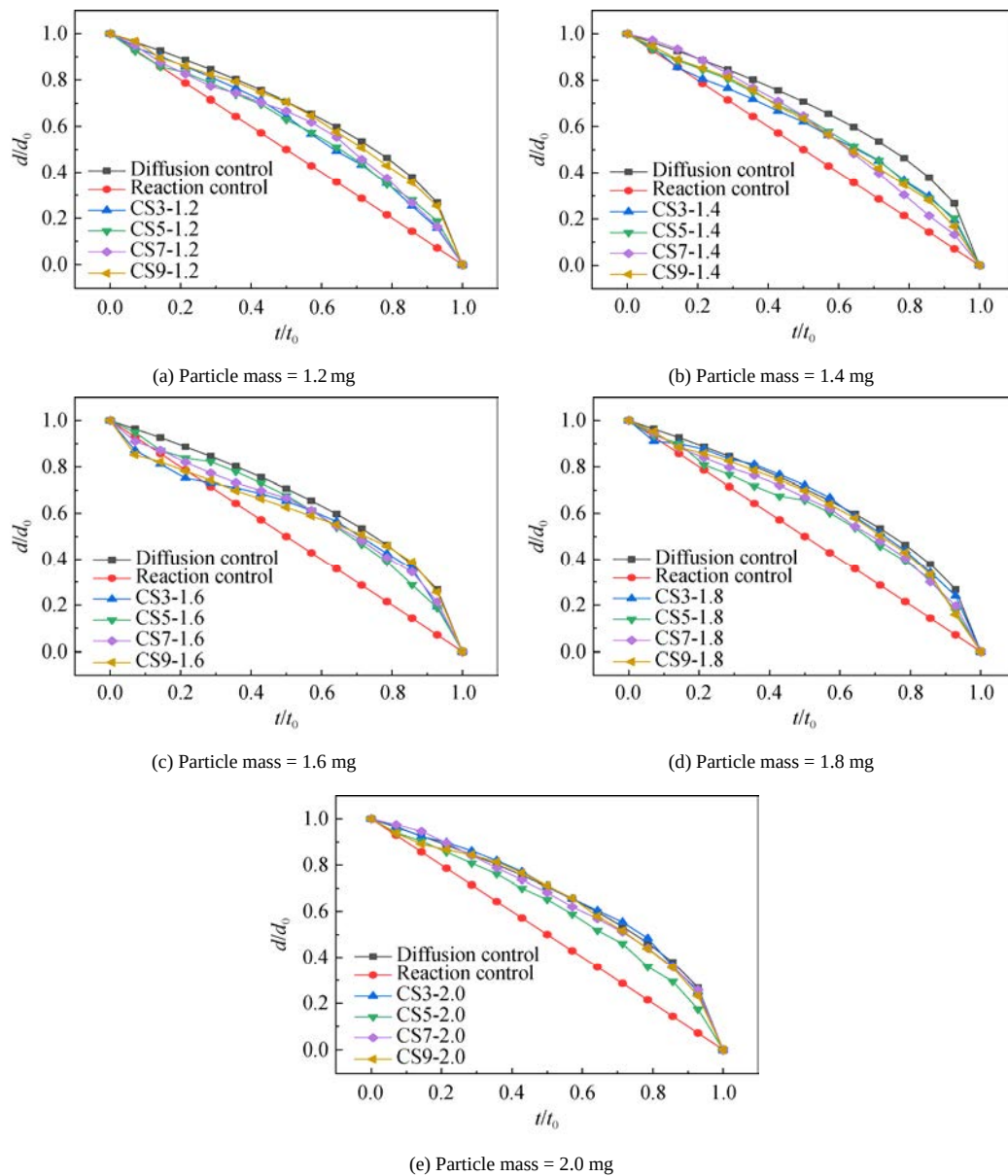


图 8 同质量颗粒在不同熔渣中归一化溶解模式

Fig. 8 Normalized dissolution mode of the particles with same mass in different slags

表 4 1600 °C 条件下各熔渣中 MgO 的扩散系数

Table 4 Diffusion coefficients of MgO in slags at 1600 °C

C/S ratio	Diffusion coefficient $\times 10^{-9}/(\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1})$
3	1.45
5	1.69
7	1.53
9	2.83

2.4 溶解模型及讨论

考虑到并不是与已有模型完全符合, 本工作在上述模型基础上进行构建完善适应于不同形状和质量大小耐火颗粒在不同熔渣中的溶解模型。颗粒表面极薄边界层的扩散取决于许多因素, 如颗粒和流体之间的相对速率、颗粒大小和流体性质, 这些与固体和流体接触的各种方式相关。对于自由落体到

流体中摩尔分数为 y 的组分中传质表达为^[27]:

$$\frac{\beta dy}{D} = 2 + 0.6 \left(\frac{\mu}{\rho D} \right)^{\frac{1}{3}} \left(\frac{\rho v d}{\mu} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (8)$$

其中: β 为传质系数; d 为颗粒直径; D 为扩散系数; μ 为动力黏性系数; ρ 为密度; v 为流场特征速率。在反应过程中, 随着颗粒大小变化, 因此, β 也不同。通常情况下, β 受颗粒尺寸 d 和熔渣流速 v 影响较大。当 d 和 v 都较小时:

$$\beta \sim \frac{1}{d} \quad (9)$$

当 d 和 v 都较大时:

$$\beta \sim \frac{v^{\frac{1}{2}}}{d^{\frac{1}{2}}} \quad (10)$$

对于本实验, 固体颗粒下落到液态熔渣中并产生液态反应产物, 当原本大小为 R_0 的颗粒缩小到 R 时:

$$dN_B = \rho_B dV_p = 4\pi\rho_B R^2 dR \quad (11)$$

其中: ρ_B 为固体中 B 的摩尔密度; V_p 为颗粒的体积。

随着颗粒溶解, 表面积逐渐减小, 结合式(11)可得到

$$-\frac{1}{S_{ex}} \frac{dN_B}{dt} = -\rho_B \frac{dR}{dt} \quad (12)$$

其中: S_{ex} 为颗粒表面积。

在 Stokes 区域中, 式(8)减小到:

$$\beta = \frac{D}{R} \quad (13)$$

联立式(12)、式(13)并进行运算, 可以得到式(6)、式(7)。但当颗粒尺寸较大或对流作用明显时, 式(8)则转化为:

$$\beta = \frac{3\sqrt{2}D^{\frac{2}{3}}}{5R^{\frac{1}{2}}} \quad (14)$$

将式(11)、式(12)、式(14)联立并计算, 得到:

$$t = \frac{5\sqrt{2}\rho R_0^{\frac{3}{2}}}{9D^{\frac{2}{3}}(C_p - C_s)} \left[1 - \left(\frac{R}{R_0} \right)^{\frac{3}{2}} \right] \quad (15)$$

当颗粒完全溶解, 即 $R=0$ 时, 式(15)可以写作:

$$T = \frac{5\sqrt{2}\rho R_0^{\frac{3}{2}}}{9D^{\frac{2}{3}}(C_p - C_s)} \quad (16)$$

其中: T 为溶解总时间。联立式(15)、式(16), 可以得到归一化溶解曲线公式:

$$\frac{R}{R_0} = \left(1 - \frac{t}{T} \right)^{\frac{2}{3}} \quad (17)$$

式(4)、式(6)、式(17)的区别仅在于指数 n 的变化。当颗粒的溶解是反应控制时, $n=1$; 当溶解是边界层扩散时, 对于较小的颗粒尺寸和较小的流速, $n=1/2$; 对于较大的颗粒尺寸和较大的流速, $n=2/3$ 。

图 9 为实验数值与 n 值不同的溶解模式相互关系曲线。由图 9 可见, 质量为 1.2 mg 的颗粒和指数 $n=2/3$ 的溶解曲线更吻合, 质量为 2.0 mg 的颗粒更接近 $n=1/2$ 的曲线, 质量为 1.6、1.8 mg 的颗粒溶解曲线介于两者之间。基于实验现象, 可以做出如下推论。

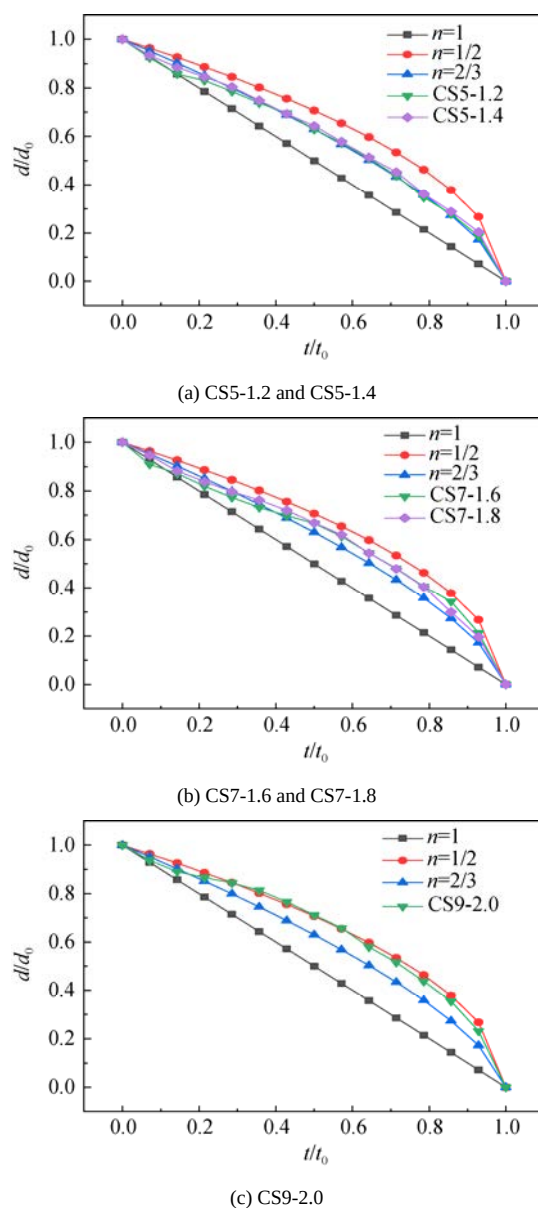


图 9 实验数值与 n 值不同的溶解曲线对比
Fig. 9 Experimental data are compared with the dissolution modes with different n values

一方面, 溶解由多个因素的共同控制, 仅仅认为单因素控制整个溶解过程是不合理的。对于随溶解收缩的无反应层颗粒, 只需要考虑表面反应和扩散 2 个因素。本实验所用的颗粒更符合颗粒尺寸 d 较小的情况, 也就是更符合 $n=1/2$ 溶解曲线, 且颗粒质量越小, 传质系数 β 越大, 扩散越快。但当扩散快于反应时, 溶解偏向反应控制, 指数 n 由 $1/2$ 逐渐偏向 1, 最终稳定在 $2/3$; 另一方面, 质量较小的颗粒更容易受到熔渣中对流运动的影响, 大于颗粒尺寸的减小对传质系数 β 的影响, 故而溶解模式转变为 $n=2/3$ 型曲线。

与熔渣黏度影响导致的 S 型曲线不同, 质量为 1.6 mg 的颗粒溶解模式呈现为 S 型曲线更倾向于 2 步控制。颗粒在刚与熔渣接触时, 扩散远远大于反应速率, 此时溶解由反应控制。随着颗粒的溶解, 周围形成均匀的浓度梯度导致扩散速率变慢, 溶解由反应控制逐渐转变为扩散控制, 故而形成了 S 型曲线。由于溶解初期颗粒溶解速率快, 尺寸迅速下降, 后期即使转变为扩散控制, 曲线也无法和 $n=1/2$ 曲线完全拟合, 导致后期曲线介于 $n=1/2$ 和 $n=2/3$ 之间。对 n 值进行修正, 发现反应-扩散组合控制的曲线更符合 $n=3/5$ 溶解模型。此外, 由于颗粒溶解受多种溶解因素共同作用, 因此组合控制的溶解速率永远不会高于单因素作用的速率, 所以 S 型曲线的出现必然伴随着溶解速率的降低。

质量为 1.8 mg 的颗粒在溶解初期有轻微的 S 型偏折, 虽然这个过程较短但是也导致溶解中后期与 $n=1/2$ 曲线轻微偏离。将 1.8 mg 的溶解曲线与 $n=3/5$ 溶解模型对比, 发现拟合良好, 如图 10 所示。由图 10 可见, 质量为 2.0 mg 的颗粒由于其质量相对较大, 曲率和比表面积低导致其扩散较慢, 相对于质量较小的颗粒也更不易在渣中运动, 故而与 $n=1/2$ 曲线最为吻合。

基于上述讨论, 将溶解归一化模型总结为如下等式:

$$\frac{R}{R_0} = \left(1 - \frac{t}{T}\right)^n \quad (18)$$

其中: $n=1$ 、 $n=1/2$ 、 $n=2/3$ 、 $n=3/5$ 分别代表电熔镁砂在该类熔渣中的不同溶解模式, 如图 11 所示。

由图 11 可见, 对于溶解过程中无反应层或产物层生成的尺寸较小的颗粒, 当溶解是反应控制时, 其溶解曲线符合 $n=1$ 模型; 当溶解为 Stokes 边界层扩散控制时, 其溶解曲线符合 $n=1/2$ 模型; 当颗粒尺寸进一步减小, 溶解曲线符合 $n=2/3$ 模型; 当溶

解为反应-扩散组合控制时, 其溶解曲线较为符合 $n=3/5$ 模型, 且组合控制溶解模式即 S 型曲线越明显, 溶解速率越慢。

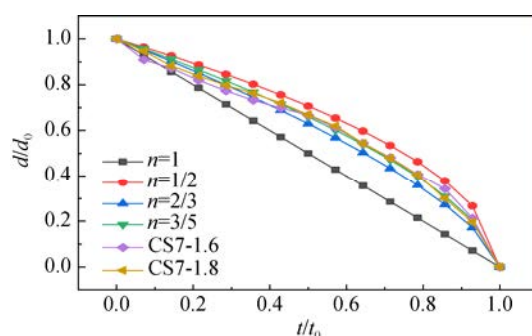


图 10 CS7-1.6、CS7-1.8 颗粒与 n 值不同的溶解曲线对比
Fig. 10 Comparison of dissolution curves of CS7-1.6 and CS7-1.8 particles with different n values

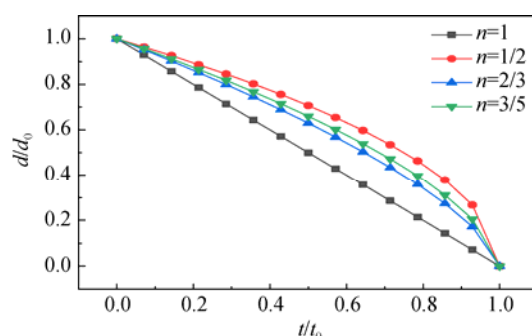


图 11 $n=1$ 、 $n=1/2$ 、 $n=2/3$ 、 $n=3/5$ 溶解模型
Fig. 11 Dissolution model of $n=1$, $n=1/2$, $n=2/3$, $n=3/5$

当然熔渣的成分也会对溶解曲线产生一定影响, 即熔渣 C/S 比越高, 曲线越符合扩散模型, 但颗粒质量才是决定性因素, 颗粒质量越大越符合扩散模型。因此相关实验应根据需求选取质量最合适的颗粒开展耐火材料在渣中的溶解实验。对颗粒归一化溶解模式的讨论和总结有利于阐明颗粒溶解机理, 为后续一系列耐火材料颗粒在熔渣中溶解的研究提供了参考和指导。

3 结论

本研究使用高温激光共聚焦显微镜观测系统研究了 $1600\text{ }^\circ\text{C}$ 高温条件下电熔镁砂颗粒在 $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 熔渣中的溶解行为, 探讨了镁砂颗粒形状、质量及熔渣的 C/S 比对颗粒溶解行为的影响。结果表明:

1) 镁砂颗粒溶解过程中不规则表面迅速平滑, 均趋向近球形, 溶解速率由各向异性仅存在于溶解初期, 故同质量镁砂颗粒主要形状对其溶解速率影响甚微。

2) 镁砂溶解速率随质量增加而呈近线性下降, 随熔渣 C/S 比的增加而先降后增。溶解曲线随 C/S 比的增加由 S 型转变为抛物线型; 随质量改变也会出现 S 型曲线且对应着溶解速率的急剧下降, 这在相关研究中鲜见报道。

3) 镁砂质量对溶解曲线的影响更大, 进而将溶解模型总结为 $\frac{R}{R_0} = \left(1 - \frac{t}{T_0}\right)^n$, 其中: $n=1$ 、 $n=1/2$ 、 $n=2/3$ 、 $n=3/5$ 。质量较大的镁砂颗粒溶解更符合扩散控制模型, 这为后续颗粒在熔渣中的溶解研究提供一定参考和指导意义。

参考文献:

- [1] 郭宝琦, 郑伟贤, 毛喜民, 等. 转炉炉衬用镁质大砖的生产与应用[J]. 耐火材料, 2001, 35(3): 163–164.
GUO Baoqi, ZHENG Weixian, MAO Ximin, et al. J China's Refract(in Chinese), 2001, 35(3): 163–164.
- [2] 陈肇友, 李红霞. 镁资源的综合利用及镁质耐火材料的发展[J]. 耐火材料, 2005, 39(1): 6–15.
CHEN Zhaooyou, LI Hongxia. J China's Refract(in Chinese), 2005, 39(1): 6–15.
- [3] 陆斌, 屈文胜, 赵亮, 等. 镁碳质钢包沿料的研制与应用[J]. 耐火材料, 2006, 40(6): 469–470.
LU Bin, QU Wensheng, ZHAO Liang, et al. J China's Refract(in Chinese), 2006, 40(6): 469–470.
- [4] 郑祥. 镁碳质钢包耐火材料损毁行为的实验研究[D]. 沈阳: 东北大学, 2018.
ZHENG Xiang. Experimental study on erosion behavior of magnesia carbon ladle refractory (in Chinese, dissertation). Shenyang: Northeastern University, 2018.
- [5] KIM GH, SOHN I, Effect of Al_2O_3 on the viscosity and structure of calcium silicate-based melts containing Na_2O and CaF_2 [J]. J Non Cryst Solids, 2012, 358(12–13): 1530–1537.
- [6] 赵吉轩, 朱航宇, 王伟胜, 等. 精炼渣与高锰高铝钢液的相互作用[J]. 钢铁研究学报, 2021, 33(8): 726–733.
ZHAO Jixuan, ZHU Hangyu, WANG Weisheng, et al. J J Iron Steel Res(in Chinese), 2021, 33(8): 726–733.
- [7] 叶明峰, 吴光亮. 优化精炼渣去除50Cr₅MoV钢中 Al_2O_3 夹杂物的实验室研究[J]. 钢铁研究, 2017, 45(2): 19–23.
YE Mingfeng, WU Guangliang. J Res Iron Steel(in Chinese), 2017, 45(2): 19–23.
- [8] 黄奥, 王雅杰, 邹永顺, 等. 耐火材料与钢液相互作用的研究进展[J]. 中国材料进展, 2019, 38(8): 775–781.
HUANG Ao, WANG Yajie, ZOU Yongshun, et al. J Rare Met Lett (in Chinese), 2019, 38(8): 775–781.
- [9] 高金星, 文光黄, 黄挺, 等. $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 渣系连铸保护渣结构的拉曼光谱研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2016, 36(10): 3190–3196.
GAO Jinxing, WEN Guanghua, HUANG Ting, et al. J Spectrosc Spectr Anal(in Chinese), 2016, 36(10): 3190–3196.
- [10] CHEN L, MALFLIET A, JONES P T, et al. Influence of Al_2O_3 level in $\text{CaO-SiO}_2\text{-MgO-Al}_2\text{O}_3$ refining slags on slag/magnesia-dolomite refractory interactions[J]. Met Mater Trans, 2019, 50(4): 1822–1829.
- [11] 蒋旭勇, 黄奥, 顾华志, 等. 低硅 $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ 渣对铝镁质浇注料的侵蚀[J]. 钢铁研究学报, 2022, 34(1): 58–63.
JIANG Xuyong, HUANG Ao, GU Huazhi, et al. J J Iron Steel Res(in Chinese), 2022, 34(1): 58–63.
- [12] NIGHTINGALE S A, MONAGHAN B J, BROOKS G A. Degradation of MgO refractory in $\text{CaO-SiO}_2\text{-MgO-FeO}_x$ and $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-FeO}_x$ slags under forced convection[J]. Met Mater Trans, 2005, 36(4): 453–461.
- [13] 张明军, 陈伟庆, 成泽伟, 等. 高铝硅钢渣系物性对钢包衬粘渣的影响[J]. 硅酸盐通报, 2015, 34(4): 1160–1164.
ZHANG Mingjun, CHEN Weiqing, CHENG Zewei, et al. J Bull Chin Ceram Soc(in Chinese), 2015, 34(4): 1160–1164.
- [14] KIM Y, KASHIWAYA Y, CHUNG Y. Effect of varying Al_2O_3 contents of $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ slags on lumped MgO dissolution[J]. Ceram Int, 2020, 46(5): 6205–6211.
- [15] WANG D, LI X, WANG H, et al. Dissolution rate and mechanism of solid MgO particles in synthetic ladle slags[J]. J Non Cryst Solids, 2012, 358(9): 1196–1201.
- [16] 张国栋, 袁政禾, 游杰刚. 辽宁省菱镁矿及镁质耐火材料产业的发展战略[J]. 耐火材料, 2008, 42(3): 219–222.
ZHANG Guodong, YUAN Zhenghe, YOU Jiegang. J China's Refract(in Chinese), 2008, 42(3): 219–222.
- [17] 谢兴, 王承阳. 电熔镁砂熔坩余热回收利用分析[J]. 耐火材料, 2014(3): 236–238.
XIE Xing, WANG Chengyang. J China's Refract (in Chinese), 2014(3): 236–238.
- [18] 钟香崇. 我国镁质耐火材料发展的战略思考[J]. 硅酸盐通报, 2006, 25(3): 91–95, 139.
ZHONG Xiangchong. J Bull Chin Ceram Soc(in Chinese), 2006, 25(3): 91–95, 139.
- [19] 陈庆明, 魏同. 中国镁质耐火原料的发展现状和展望[J]. 耐火材料, 2013, 47(3): 210–214.
CHEN Qingming, WEI Tong. J China's Refract(in Chinese), 2013, 47(3): 210–214.
- [20] VERHAEGHE F, LIU J, GUO M, et al. Dissolution and diffusion behavior of Al_2O_3 in a $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ liquid: An experimental-numerical approach[J]. Appl Phys Lett, 2007, 91(12): 124104.
- [21] VERHAEGHE F, LIU J, GUO M, et al. Determination of the dissolution mechanism of Al_2O_3 in $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ liquids using a combined experimental-numerical approach[J]. Appl Phys Lett, 2008, 103(2): 023506.
- [22] MARABI A, MAYJOR G, BURBIDGE A, et al. Assessing dissolution kinetics of powders by a single particle approach[J]. Chem Eng J, 2008, 139(1): 118–127.
- [23] VALDEZ M, PRAPAKORN K, CRAMB A W, et al. A study of the dissolution of Al_2O_3 , MgO and MgAl_2O_4 particles in a $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ slag[J]. Steel Res Int, 2001, 72(8): 291–297.
- [24] PARK J H, JUNG I H, LEE H G. Dissolution behavior of Al_2O_3 and MgO inclusions in the $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ slags: Formation of ring-like structure of MgAl_2O_4 and Ca_2SiO_4 around MgO inclusions[J]. ISIJ Int, 2006, 46(11): 1626–1634.
- [25] BROSH E, PELTON A D, DECTEROV S A. A model to calculate the viscosity of silicate melts[J]. Int J Mater Res, 2012, 103(5): 537–550.
- [26] LIU J, GUO M, et al. *In situ* observation of the direct and indirect dissolution of MgO particles in $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ -based slags[J]. J Eur Ceram Soc, 2007, 27(4): 1961–1972.
- [27] LEVENSPAL, Chemical reaction engineering (3rd ed)[M]. New York, John Wiley & Sons, 1998: 566–582.