

# 无污染脱氧过程中外电路电压与熔池中氧含量的关系

彭波<sup>1)</sup> 周国治<sup>1)</sup> 李福荣<sup>1)</sup> 胡晓军<sup>1)</sup> 鲁雄刚<sup>2)</sup>

1) 北京科技大学冶金与生态工程学院, 北京 100083 2) 上海大学材料科学与工程学院, 上海 200072

**摘要** 为了解固体电解质脱氧的内部机理, 对氧化锆固体电解质电池短路脱氧过程中的外电路电压随时间的变化进行了研究. 通过电池电动势与时间关系的数学模型, 得出外电路电压与熔池中氧含量的关系, 从而根据外电路电压可以预测脱氧反应进行的程度. 结果表明, 实验数据与模型结果一致.

**关键词** 无污染; 脱氧; 炼钢; 动力学

**分类号** TF111.15

## 1 引言

传统冶金的脱氧过程中, 氧的迁移过程是在反应物之间或反应物与熔体之间通过接触而直接进行的. 虽然有电子的直接交换, 但没有宏观的电子流. 在熔体中氧的传递过程基本上是无序的、混乱的, 不存在方向性的过程, 人们无法控制反应的进度和速度. 另外, 脱氧产物与金属液混在一起, 也会污染金属液, 影响金属的质量.

周国治等人引入了“可控氧流冶金”的新概念<sup>[1]</sup>, 即利用外场力引导氧在异相间的传递, 形成方向性的氧流, 使氧在熔体外部与反应物发生氧化或还原反应, 这样就可以避免反应物及生成物对金属液的污染, 使传统脱氧方法中的缺点得以改善.

电化学无污染脱氧有两种方法: 一是氧泵法, 它通过外加电势将熔体中的氧驱赶到熔体外, 这里使用的驱动力是电动势. 二是 Galvanic 电池法, 它是依赖电池两端氧分压差作为驱动力使氧离子迁移. 笔者提出的短路法脱氧专利<sup>[2-4]</sup>就属此类. 这方法已被美国里丁钢管公司 (Reading Tube Cooperation) 试用于铜液脱氧中, 并获得了 2000 年 TMS 的提取冶金奖<sup>[5]</sup>. 但是, 此工作存

在如下问题: (1) 脱氧速率不高 (脱氧电流密度小于  $230 \text{ mA} \cdot \text{min}^{-1}$ ); (2) 外围设备复杂 (包含有庞大的电路和气路系统); (3) 成本昂贵.

针对上述存在的问题, 周国治和李福荣提出了“脱氧体”脱氧的新专利<sup>[6]</sup>, 获得了很好的结果, 最高电流密度可达到每分钟数千毫安以上, 并省略了庞大电路和气路, 使生产成本大为降低.

“脱氧体”脱氧的方法, 是通过一小块高温电子导体构成内部回路电流, 无法监控和测量, 从而也就无法了解到整个脱氧过程.

本研究工作的目的, 是想通过对短路脱氧外电路电压的测定, 从外电路电压随时间变化去了解和掌握无污染脱氧过程, 了解它的机制, 并从中得到监控的信息.

根据热力学原理, 电池电动势  $E_n$  与固体电解质两端的氧分压有关, 即:

$$E_n = \frac{RT}{4F} \ln \frac{p_{\text{O}_2}^{\text{II}}}{p_{\text{O}_2}^{\text{I}}} \quad (1)$$

其中  $E_n$  为电池电动势, V;  $T$  为金属液的温度, K;  $F$  为法拉第常数,  $F = 96486 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$ ;  $R$  为气体常数,  $\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ ;  $p_{\text{O}_2}^{\text{II}}$  为金属液/固体电解质交界处氧分压, Pa;  $p_{\text{O}_2}^{\text{I}}$  为与脱氧剂成平衡的氧分压, Pa.

当  $p_{\text{O}_2}^{\text{II}} > p_{\text{O}_2}^{\text{I}}$  时,  $E_n > 0$ . 开始时  $E_n$  最大, 当脱氧至平衡时,  $p_{\text{O}_2}^{\text{II}} = p_{\text{O}_2}^{\text{I}}$ , 即  $E_n = 0$ . 因而脱氧过

收稿日期: 2004-12-14 修回日期: 2005-03-09

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (No. 50274008; 5010-4001; 5010-4007; 50104002)

作者简介: 彭波 (1979—), 男, 硕士; 周国治 (1937—), 男, 中国科学院士

程是  $E_n$  由预定值变得越来越小的过程. 可以从  $E_n-t$  的变化判断熔池中氧含量的变化.

## 2 短路脱氧实验装置和实验步骤

本实验的装置如图 1 所示. 各相应的部件名称列于图 1 中, 具体实验步骤如下.

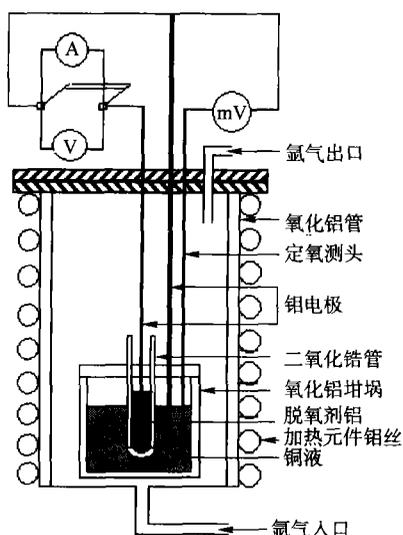


图 1 短路脱氧实验装置图

Fig. 1 Schematic diagram of short-circuited deoxidization experimental setup

将加工好的铜料放入坩埚 (OD = 49.2 mm; ID = 43.7 mm; L = 78.0 mm) 内, 将坩埚放入 Fe-Cr-AL 炉中, 随炉加热, 上面加一个带有三个孔的坩埚盖, 并通氩气对铜液进行保护. 待温度升至 1 423 K, 铜完全熔化, 用定氧探头测定铜液中溶解氧的含量. 并用石英管取少许铜样, 用来做化学分析, 测定初始状态下铜液中的氧含量. 在锆管 (OD = 14.2 mm; ID = 10.2 mm; L = 120.0 mm) 内放入脱氧剂, 再将氧化锆管插入铜液中, 将一根铂电极放入铜液中, 另一根铂电极插入氧化锆管内的脱氧剂中, 两根铂电极分别接在由导线、电流表和电压表构成的回路中, 对铜液进行短路脱氧.

先测定初始的外电路电压, 再将双掷开关置于电流档, 记下电流值, 每隔 1 min 换向, 测定一次电压值, 这样就能同时得到实验过程中相互对应的电流和电压值. 待到外电路电压降至很低, 且趋于恒定时, 取样进行化学分析, 同时用定氧探头测定铜液中的氧含量.

## 3 实验结果

实验 1 和实验 2 是利用不同的铜块进行的实

验, 初始氧含量也不相同.

从图 2 和图 3 可以看出电势的变化. 初始状态, 外电路电压值很高, 在前 20 min 内下降很快, 最终达到一个恒定的值. 曲线大致可以分为 4 个区. 在第 1 区, 外电路构成了闭合回路, 电池从相对平衡的开路状态转为短路状态, 由于此区时间很短, 所以这一阶段从金属熔体中脱除的氧量可以忽略不计. 在第 2 区电压变化平缓, 但仍缓慢下降, 可认为脱氧过程由短路电池的总电阻控制. 在第 3 区, 脱氧电势呈指数下降, 随着脱氧过程进行, 氧化锆管外侧附近的氧迅速耗尽, 电池急剧发生极化, 电压和电流也都急剧下降. 由于金属液中的氧离子需要经过长距离迁移才能到达氧化锆管表面, 氧离子向氧化锆管的迁移过程成为反应的限速环节. 在第 4 区, 随着迁移距离加大, 电压继续下降. 此时氧化锆管内外的氧位差较小, 电池电动势变小, 故短路电流也很小, 可认为反应已经达到稳态. 由于体系的密闭性不是很好, 气相中的氧有可能溶解进入铜液, 这样也就形成了一个脱氧和渗氧过程的动态平衡.

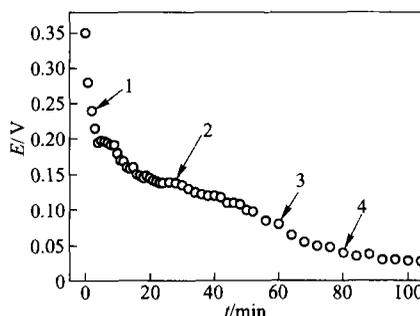


图 2 实验 1 外电路电压与时间的关系

Fig. 2 Change of open circuit voltage with time in Experiment 1

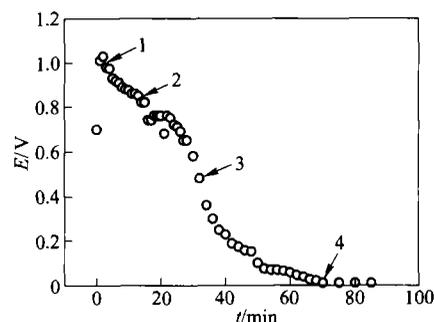


图 3 实验 2 外电路电压与时间的关系曲线

Fig. 3 Change of open circuit voltage with time in Experiment 2

## 4 理论分析

体系的脱氧是通过氧离子在固体电解质中的迁移而实现的, 氧离子迁移的速率大小直接决定

了脱氧速率的大小, 换言之, 体系的脱氧速率是直接与脱氧电流密度大小相关的. 但是在实验过程中, 很难准确地测定电流的大小. 尤其是对于脱氧体脱氧, 它不存在外电路, 更无法测量电流的大小. 我们能够测量的是氧化锆管内部与熔池之间的电势. 外电路电压是与熔池中的氧含量密切相关, 其关系可用如下的公式<sup>[7]</sup>来表示:

$$\frac{dE_n}{dt} = - \frac{60 \times E_n}{\left[ \frac{e \frac{nFE_n}{RT}}{\beta} + \frac{1}{K_\phi} \right]} \quad (2)$$

式中,  $K_\phi$  为传质因子,  $\beta$  为电化学因子.  $\beta$  和  $K_\phi$  可表示为:

$$\beta = \frac{RT\sigma_m M_O \times 10^4}{n^2 F^2 W [O]_R} \quad (3)$$

$$K_\phi = \frac{k_d A}{V} \quad (4)$$

$$\sigma_m = \frac{\sigma_{ion}(\sigma_{ex} + \sigma_e)}{(\sigma_{ion} + \sigma_{ex} + \sigma_e)} \quad (5)$$

其中,  $t$  为时间, min;  $n$  为氧离子电荷数,  $n = 2$ ;  $R$  为气体常数,  $R = 8.314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ ;  $[O]_R$  为参考态的氧含量;  $M_O$  为氧的相对分子质量,  $M_O = 16$ ;  $V$  为金属熔体的体积,  $\text{m}^3$ ;  $W$  为熔池中金属的质量;  $A$  为金属/固体电解质接触的表面积;  $k_d$  为传质系数;  $\sigma_{ion}$  为氧离子在  $\text{ZrO}_2$  中的电导;  $\sigma_e$  为  $\text{ZrO}_2$  的电子电导;  $\sigma_{ex}$  为外电路电导.

当以上参数均为已知时, 积分(2)式, 即可求得电池电动势随时间的变化:

$$t = \int_{E_n}^{E_0} \frac{1}{60} \times \frac{1}{E_n} \left[ \frac{\exp\left(\frac{2E_n F}{RT}\right)}{\beta} + \frac{1}{k_\phi} \right] dE_n \quad (6)$$

其中,  $E_0$  是反应刚开始时的电池电动势.

当脱氧反应达到稳态时, 离子在氧化锆管中的迁移速度与氧在金属液中的传质速度应相等, 可导出熔池中氧含量与  $E_n$  之间的关系:

$$[O]_b = [O]_R \exp\left(\frac{2E_n F}{RT}\right) + \frac{E_n \sigma_m}{n F k_d A} \quad (7)$$

将式(6)的结果代入到式(7)中, 则可以求得熔池中的氧含量随时间的变化.

## 5 理论模型对实验结果的预报

### 5.1 外电路电压与温度关系的计算

为了验证上述理论模型的正确性, 现将实验的初始条件代入到上述公式中, 对实验结果进行预报.

本实验的实验温度为 1 423 K, 铜的质量为

197 g, 脱氧剂铝的质量为 10 g. 如果液态铜的密度为  $7.98 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ , 则铜液的体积应为  $24.49 \text{ cm}^3$ . 如果锆管完全插入铜液中, 则插入深度为 1.65 cm. 因而铜液和  $\text{ZrO}_2$  管的交界面就为  $9.52 \text{ cm}^2$ . 根据文献[8]中的  $\text{ZrO}_2$  管的氧离子电导率的资料, 取离子的比电导为  $10 \Omega^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ , 外电路的电导取  $20 \Omega^{-1}$ . 根据以上的数据, 可以计算  $\text{ZrO}_2$  中的氧离子电导如下:

$$\sigma_{ion} = \sigma_{ion}^0 \frac{A}{d} \quad (8)$$

其中,  $A$  是铜液与  $\text{ZrO}_2$  管接触的面积,  $d$  是管壁厚度. 将数据代入求得  $\sigma_{ion} = 4.7617 \Omega^{-1}$ .

另一方面, 电子的电导也可按类似的公式计算, 在这里我们必须首先求出  $\text{ZrO}_2$  的电子的比电导, 根据文献报道<sup>[8]</sup>, 1 473 K 时, 氧分压为 101.3 kPa, 它的数值应为  $\sigma^0 = 2.87 \times 10^{-8}$ . 由于 Al 的存在, 所以氧分压很低, 此时的电子电导应按如下的公式计算:

$$\sigma_e^0 = \sigma^0 \times p_{O_2}^{-\frac{1}{4}} \quad (9)$$

式中的氧分压可以按下面方法计算.

在本实验温度 1 423 K 下, 脱氧剂为 Al, 先计算与脱氧剂平衡的氧分压值的大小.



$$\Delta G^\ominus = -1679786.1 + 321.79T \text{ (J} \cdot \text{mol}^{-1}) \quad (11)$$

$$\Delta G = \Delta G^\ominus + RT \ln \frac{1}{P_{O_2}^{3/2}}$$

计算可得平衡氧分压为:

$$P_{O_2} = e^{-68.853} \quad (12)$$

这是一个很小的氧分压, 将此氧分压代入到式(9)中, 可以求得常数  $\sigma_e^0 = 0.858$ . 按照类似的式(8), 即可求得  $\text{ZrO}_2$  的电子电导:

$$\sigma_e = 0.409 \Omega^{-1} \quad (13)$$

将这些结果代入到式(5)中, 得:

$$\sigma_m = \frac{\sigma_{ion}(\sigma_{ex} + \sigma_e)}{(\sigma_{ion} + \sigma_{ex} + \sigma_e)} = 3.861 \Omega^{-1} \quad (14)$$

下一步求脱氧剂 Al 一端对应的参考态氧含量  $[O]_R$ . 式(12)中已得出此刻的氧分压  $P_{O_2} = 1.25 \times 10^{-30}$ ,  $\text{O}_2$  溶入铜的自由能变化为<sup>[9]</sup>:

$$1/2\text{O}_2 = [O]$$

$$\Delta G^\ominus = -85353.6 - 18.54T \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (15)$$

$$K_P = \frac{[O]_R}{P_{O_2}^{1/2}} \quad (16)$$

$$[O]_R = P_{O_2}^{1/2} e^{-\frac{\Delta G^\ominus}{RT}} \quad (17)$$

$$[O]_R = 1.414 \times 10^{-13} \quad (18)$$

最后确定传质系数  $k_d$ 。它的变化范围在  $10^{-4} \sim 10^{-5} \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$  左右,由具体的实验条件而定。这里取  $k_d = 10^{-5} \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ 。

现将以上求得的参数值代入到式(6)中,则可以求出  $E_n$  与时间的关系。在此,  $E_n$  可以按下式求出:

$$E_n^0 = \frac{RT}{2F} \ln \frac{[O]_i}{[O]_R} \quad (19)$$

式中,  $[O]_i$  是铜液的起始氧含量,等于初始氧含量代入到式(7)中得出;  $[O]_R$  的值已由(18)式给出。则:

$$E_n^0 = 1.330 \text{ V} \quad (20)$$

现将所得的结果表示在图4和图5中,实际上这条曲线并不代表实际测量到的开路电压的曲线。由于整个测量电路中存在着外电阻,因此电池的电动势  $E_n$  并不等于实际测量的外电路电压  $U$ ,它们之间有如下关系:

$$U = E_0 \frac{\sigma_{ion}}{(\sigma_{ion} + \sigma_{ex} + \sigma_e)} \quad (21)$$

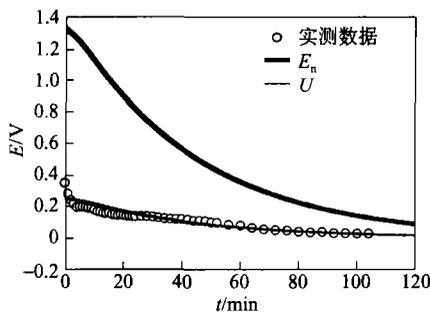


图4 实验1与模型中电势变化的比较

Fig.4 Relations of actual and modeled external voltage with time curves for experiment 1

将  $E_n$  转换成  $U$  的数值,就可以得到一条  $U-t$  的曲线。现将它一并画到图中。不难看出此理论值和实验值符合的非常好。

### 5.2 熔池中氧含量随时间的变化

虽然用定氧测头仅测定了实验开始时和终点时的氧含量,整个实验的中间阶段并未做任何定氧的测定;但中间过程中氧的变化可以用理论方法计算,如图6和图7所示。

将经理论方法计算出的  $E_n-t$  关系式代入到式(7)中,即可求得熔体中氧含量  $[O]_b$  与  $t$  的关系曲线,所得结果示于图6和图7中。为了便于比较,也将始末两个氧含量的点绘于一个图中。

不难看出,始末两点和理论预报值非常接近,由此也说明了本模型的合理性。

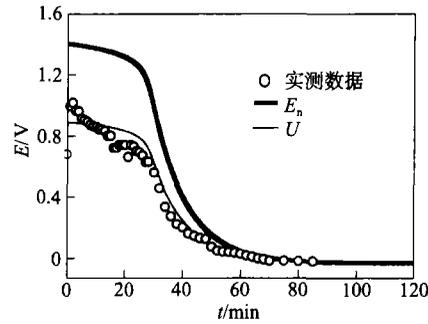


图5 实验2与模型中电势变化的比较

Fig.5 Relations of actual and modeled external voltage with time for experiment 2

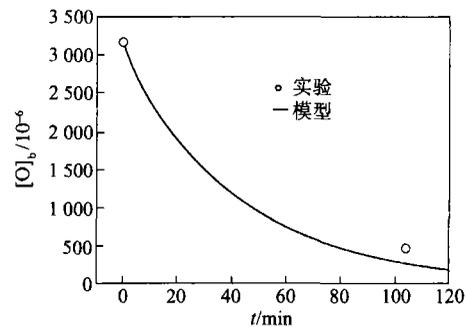


图6 实验1和模型中氧含量变化的比较

Fig.6 Relations of actual and modeled oxygen content with time for experiment 1

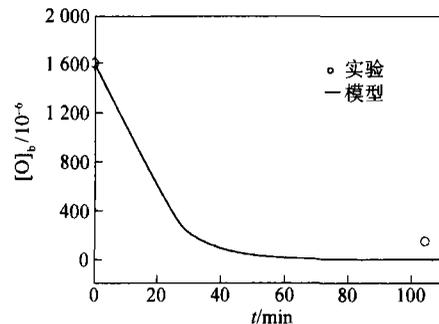


图7 实验2和模型中氧含量变化的比较

Fig.7 Relations of actual and modeled oxygen content with time for experiment 2

## 6 讨论

式(6)中给出了  $E_n-t$  的关系,或者说该积分式给出对应某个电势差所需要的时间。很显然,对于两个相同的电势值,如果需要的时间越短,则表明反应速度越快。以下一些因素会影响到脱氧速度的快慢。

(1) 从式(2)~式(6)看出,当体系的电化因子  $\beta$  和传质因子  $K_d$  越大时,则对应的时间越

短,即反应速度越快.当参考氧浓度 $[O]_R$ 很小时,氧离子的电导和外电路电导都很大时,都可以使 $\beta$ 增大,从而使脱氧速度加快.另一方面,传质系数 $k_d$ 增大,相界面增大,也可以使 $K_\phi$ 增大,从而使反应速度加快.

(2) 增大 $\sigma_m$ 可提高反应速度. $ZrO_2$ 管壁越薄, $\sigma_m$ 越大.但管子的强度要求将使管壁减薄受到一定的限制.

(3) 从图4和图5的 $U-t$ 曲线,图6和图7的 $[O]_b-t$ 曲线看出,当反应进行到1h以后, $U$ 和 $[O]_b$ 仍在继续下降.这结果表明脱氧过程是一直进行的,而 $ZrO_2$ 管内壁 $Al_2O_3$ 的生成并未完全阻塞进一步的脱氧反应.

(4) 当体系以外电路的形式短路时,不可避免地产生一定的接触电阻,以致不可能将 $\sigma_{ex}$ 提得很高.在脱氧体的实验中,将这一外电路变成内电路,可以大大地降低外电阻,提高脱氧速率.

## 7 结论

将短路脱氧反应的外电路电压作为表征脱氧程度的指标,是一个可行有效的方法.本文推导的外电路电压随时间变化的模型经实验验证是可靠的.从这条曲线随时间的变化可以看出, $Al_2O_3$

的生成并未阻塞至少未完全阻塞进一步的脱氧过程.

## 参 考 文 献

- [1] 周国治,郭兴敏,李福荣,等.西部大开发和无污染冶金//朱旺喜,兰新哲,赵西成.矿物资源与西部大开发.北京:冶金工业出版社,2002:3
- [2] Yuan S, Pal U B, Chou K C. Modeling and scale up of galvanic of molten metals using solid electrolyte cells. *J Am Ceram Soc*, 1996, 79(3): 641
- [3] Yuan S, Pal U B, Chou K C. Deoxidization of molten metal by short circuiting yttria-stabilized zirconia electrolyte cell. *J Electrochem Soc*, 1994, 141(2): 467
- [4] Hasham Z, Pal U B, Chou K C, Worrell W L. Deoxidation of molten steel using a short circuited solid electrochemical cell. *J Electrochem Soc*, 1995, 142(2): 469
- [5] Pal U B, Chou K C, Yuan S, et al. Apparatus for Refining a Low Carbon Steel Melt: The United States, No. 5567286. 1996-10-22
- [6] 周国治,李福荣.一种无污染脱氧体:中国,97116954.3. 2004-02-11
- [7] 高运明.无污染短路还原法提铁的基础研究[学位论文].北京:北京科技大学,2004:90
- [8] 王常珍.固体电解质和化学传感器.北京:冶金工业出版社,2000:86
- [9] 魏寿昆.冶金过程热力学.上海:上海科技出版,1980

## Relation of open-circuit voltage and oxygen content in molten metal during unpolluted deoxidization

PENG Bo<sup>1)</sup>, Chou Kuochih<sup>1)</sup>, LI Fushen<sup>1)</sup>, HU Xiaojun<sup>1)</sup>, LU Xionggang<sup>2)</sup>

1) Metallurgical and Ecological Engineering School, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China

2) School of Materials Science and Engineering, Shanghai University, Shanghai 200072, China

**ABSTRACT** In order to understand the mechanism of short-circuited deoxidization, an experiment was designed and performed for measuring the relation between the open circuit voltage of a deoxidization device and the process time. A theoretical formula was applied to this process so that the open circuit voltage could predict the limit of deoxidization reaction. The experiment results show that this experiment and theoretical analysis are successful.

**KEY WORDS** unpolluted; deoxidization; steel making; kinetic analysis