

## 硅还原钨酸钙固相反应实验研究

刘吉刚<sup>1</sup> 李正邦<sup>1</sup> 刘彦华<sup>2</sup> 杨海森<sup>1</sup> 梁林宝<sup>3</sup>

(1 钢铁研究总院冶金工艺研究所,北京 100081; 2 北京能泰环保产业集团公司,北京 100124;

3 江阴市长兴钒氮新材料有限公司,江阴 214400)

**摘要** 为研究  $\text{CaWO}_4$  与 Si 在直接合金化炼钢过程中的低温固相反应过程,采用差示热分析仪在  $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  恒速升温条件下对  $\text{CaWO}_4$  与 Si 粉末混合物进行热分析实验,通过高温炉恒温实验对  $\text{CaWO}_4$  与 Si 球团在  $1400\text{ }^\circ\text{C}$  恒温  $30\text{ min}$  的反应生成物及反应率进行分析,结合熔点测试实验分析了球团在升温过程中的物理变化行为。实验结果表明, $\text{CaWO}_4$  与 Si 在  $1400\text{ }^\circ\text{C}$  以下所发生的还原反应为全固相反应,反应生成物为 W、 $\text{WSi}_2$ 、 $\text{W}_5\text{Si}_3$ 、 $\text{Ca}_3(\text{Si}_3\text{O}_9)$ 、 $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CaWO}_4$  球团在  $1400\text{ }^\circ\text{C}$   $30\text{ min}$  的反应率达到  $93.41\%$ ,固相反应过程中 CaO 不能促进反应的进行; $\text{CaWO}_4$  与 Si  $1400\text{ }^\circ\text{C}$  以下恒速升温条件下表观反应符合 Avrami-Erofeev 方程,反应机理为随机形核和随后生长,表观反应动力学表达式为  $d\alpha/dt = 11.68e^{-51.75 \times 10^3/RT} \cdot 4(1-\alpha)[-\ln(1-\alpha)]^{3/4}$ 。

**关键词** 钨酸钙 硅还原 固相反应 热分析 动力学

## Experimental Study on Solid-Phase Reduction Reaction of Calcium Tungstate by Silicon

Liu Jigang<sup>1</sup>, Li Zhengbang<sup>1</sup>, Liu Yanhua<sup>2</sup>, Yang Haisen<sup>1</sup> and Liang Linbao<sup>3</sup>

(1 Institute of Metallurgical Technology, Central Iron and Steel Research Institute, Beijing 100081;

2 Beijing Nengtai Environmental Protection Group Corp, Beijing 100124;

3 Jiangyin Changxing Vanadium-Nitrogen New Materials Co Ltd, Jiangyin 214400)

**Abstract** In order to study the solid-phase reduction process of  $\text{CaWO}_4$  and Si at low temperature during steelmaking process by direct alloying, the thermo-analysis experiments on  $\text{CaWO}_4$  and Si powder mixture have been carried out by using differential thermal analyzer with constant heating rate  $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ , the reaction products and reaction ratio of  $\text{CaWO}_4$  and Si pellets at  $1400\text{ }^\circ\text{C}$  for  $30\text{ min}$  are analyzed by high temperature furnace constant temperature test and combined with melting point measure test the behavior of physical change of pellets in heating process is analyzed. Experimental results show that the reduction reactions of  $\text{CaWO}_4$  and Si occurred at less than  $1400\text{ }^\circ\text{C}$  are all solid-phase reaction, the products of reaction are W,  $\text{WSi}_2$ ,  $\text{W}_5\text{Si}_3$ ,  $\text{Ca}_3(\text{Si}_3\text{O}_9)$  and  $\text{SiO}_2$ , the reduction ratio of  $\text{CaWO}_4$  pellets at  $1400\text{ }^\circ\text{C}$  for  $30\text{ min}$  is up to  $93.41\%$ , and during solid-phase reaction process the CaO could not increase the reaction rate; with condition of constant heating rate at less than  $1400\text{ }^\circ\text{C}$ , the apparent reaction of  $\text{CaWO}_4$  and Si conforms to Avrami-Erofeev equation, the mechanism of reaction is random nucleation and subsequent growth, and the apparent reaction dynamical equation is  $d\alpha/dt = 11.68e^{-51.75 \times 10^3/RT} \cdot 4(1-\alpha)[-\ln(1-\alpha)]^{3/4}$ .

**Material Index** Calcium Tungstate, Reduction by Silicon, Solid-Phase Reduction, Thermo-analysis, Dynamics

钨金属及其化合物由于具有高熔点、高硬度、耐磨、耐蚀等一系列特性,被广泛应用于从航空发动机、核爆防辐射容器、火箭方向舵平衡锤,到挖掘机、犁铧机械部件表面等特殊材料领域<sup>[1]</sup>。合金钢中钨主要以  $\text{M}_6\text{C}$ 、 $\text{M}_2\text{C}$ 、MC 型碳化物形式存在;高温时, $\text{M}_2\text{C}$ 、MC 碳化物析出并保持非常细小的微粒,与钢中残余奥氏体分解共同作用引起二次硬化; $\text{M}_6\text{C}$  能够提高钢的耐磨性、高温淬透性,与位错交互作用形成大的固溶强化,提高马氏体高温稳定性,因此钨合金钢能够保持良好的红硬性<sup>[2]</sup>。

传统合金钢冶炼工艺钨铁制备冶炼时间长、能耗高、劳动强度大<sup>[3]</sup>,直接合金化工艺替代传统工艺冶炼含钨合金钢已成为一种趋势。李正邦<sup>[4-7]</sup>对

白钨矿直接合金化过程中  $\text{CaWO}_4$  与还原剂作用的热力学进行了分析,并通过高温炉实验对  $\text{CaWO}_4$  还原动力学进行了简要分析。本文通过差示热分析法(DTA-Differential Thermal Analysis)对直接合金化过程中主要还原剂 Si 在升温过程中还原  $\text{CaWO}_4$  的反应情况进行分析,结合  $\text{CaWO}_4$  含硅球团高温还原实验物相及还原情况分析,对 Si 还原  $\text{CaWO}_4$  固相反应动力学进行研究。

### 1 $\text{CaWO}_4$ 固相还原实验

实验材料选用  $\text{CaWO}_4$ 、Si 及 CaO 粉状分析纯试剂(中国国药集团上海试剂厂生产),国产 HJHTG-1/2 型热重分析仪(温度灵敏度  $0.01\text{ K}$ )进行实验,

热分析及球团高温炉实验  $\text{CaWO}_4$  与 Si 量按照反应式 1:1 配置。为研究 CaO 在  $\text{CaWO}_4$  与 Si 固相反应过程中的作用,按照 Si 全部生成球团高温炉实验还原产物物相 Ca-Si-O 化合物配加了少量 CaO,与未配加 CaO 的  $\text{CaWO}_4$  与 Si 混合物进行热分析实验对比,实验全程高纯氩气气氛,气流速率为 40 mL/min,由室温升温至 1400 °C,升温速率为 10 °C/min,差示热(DTA)分析仪的数据采集间隔 1 s,实验结束保存实验数据。

$\text{CaWO}_4$  含硅球团实验在井式钼丝高温炉中进行,最高升温能力为 1650 °C,炉内温度达到 1400 °C 时,将低温固结  $\text{CaWO}_4$  含硅球团置于炉膛高温区,恒温 30 min 后迅速取出空冷,通过 XRD 衍射进行物相及半定量分析。采用熔点分析仪对低温固结  $\text{CaWO}_4$  含硅球团升温过程中物相进行观察,分析其升温过程中的物理变化行为。

## 2 实验结果与分析

### 2.1 非等温反应动力学基础

对于一个化学反应,其动力学方程的微分式可以表示为<sup>[8-11]</sup>:

$$\frac{d\alpha}{dt} = Ae^{-E/RT}f(\alpha) \quad (1)$$

其中  $f(\alpha) = (1 - \alpha)^n$

式中: $t$ - 时间/s; $\alpha$ - 反应转化率/%; $E$ - 表观反应活化能/( $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$ ); $A$ - 频率因子或指前因子; $R$ - 理想气体的气体常数/[ $\text{J} \cdot (\text{mol} \cdot \text{K})^{-1}$ ]; $T$ - 温度/K; $n$ - 反应级数; $f(\alpha)$ - 反应机理函数微分形式。

在非等温分解反应过程中,升温速率可以表示如式(2),当升温速率恒定时, $\beta$  值为常数。

$$\beta = \frac{dT}{dt} \quad (2)$$

式中: $\beta$ - 升温速率/( $^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ )。

对于一组特定反应,通常认为其单位反应量所产生的热量( $TA$ )变化是一致的,等速升温过程中某一温度  $T$  (或时刻  $t$ ) 转化率可以由式(3)表达:

$$\alpha = \frac{H_0 - H_T}{H_0 - H_x} = \frac{\Delta H_T}{\Delta H_x} \quad (3)$$

式中: $H_0$ 、 $H_T$ 、 $H_x$  - 反应物初始生成焓, $T$  温度处物质总生成焓,反应结束处物质总生成焓/( $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$ ); $\Delta H_T$ 、 $\Delta H_x$  - 反应物  $T$  温度处物质总焓变,反应结束处物质总焓变/( $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$ )。

$$\text{由质量作用定律:} \frac{d\alpha}{dt} = k(1 - \alpha)^n \quad (4)$$

式中: $k$ - 反应速率常数。

Arrhenius 方程  $k = Ae^{-E/RT}$  及式(1)、(2),式(4)可表达为:

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{A}{\beta} e^{-E/RT}(1 - \alpha)^n \quad (5)$$

采用 Leyko-Maciejewski-Szuniewicz (LMS) 法对单条反应  $TA$  曲线进行求解,求解过程如下。

$$\left(\frac{d\alpha}{dT}\right)_i = \frac{A}{\beta} e^{-E/RT_i} f(\alpha_i) = e^{-E/RT_i} \cdot c$$

$i = T_i$  时  $TA$  曲线的各项数据

$$(6)$$

$$\ln\left(\frac{d\alpha}{dT}\right)_i = \ln c - \frac{E}{RT_i} \quad (7)$$

$$\text{其中 } c = \frac{A}{\beta} f(\alpha_i) \quad (8)$$

将由实验得到不同  $\alpha_i$  对应的数据  $(d\alpha/dT)_i$  代入式(7),可以得到  $\ln(d\alpha/dT)_i - 1/T_i$  的直线关系,并根据斜率求得表观反应活化能  $E$ ,截距为  $c$ 。

应用实验得到的数据对文献[8]所阐述的各机理函数  $f(\alpha)$  进行尝试,得到最概然反应动力学机理函数。

### 2.2 $\text{CaWO}_4$ 固相还原过程

在恒定线性升温速率 10 °C/min 条件下  $\text{CaWO}_4$  与 Si 混合物含 CaO 及不含 CaO 的固相还原反应 DTA 曲线如图 1(a) 所示,假定 1400 °C 实验结束时的反应率为 1,由此处理得到的固相反应还原率曲线如图 1(b) 所示。

$\text{CaWO}_4$  含硅球团高温炉 1400 °C 恒温 30 min XRD 衍射图谱及半定量结果图 2 及表 1 所示。其中  $\text{CaWO}_4$  球团还原率计算方法如式(9)。

$$\alpha = \frac{W_w + W_{\text{wSi}_2} + W_{\text{w}_5\text{Si}_3}}{W_w + W_{\text{wSi}_2} + W_{\text{w}_5\text{Si}_3} + W_{\text{CaWO}_4}} \quad (9)$$

式中: $W_i$ -  $i$  物质折算成  $W$  单质的含量。

$\text{CaWO}_4$  与 Si 混合物按照上述实验比例配置,通过冷固结方法制备球团,熔点测试过程及测试后球团形貌如图 3 所示,其中图 3(a,b,c) 图片与实物比例为 20:1,图 3(d) 图片与实物比例为 10:1。

由图 3 可见,1400 °C 时  $\text{CaWO}_4$  含硅球团并未发生变形,未见液相析出,1457 °C 时球团开始有液相析出,1539 °C 时液相析出量较大。但在整个熔点测试阶段(25 ~ 1561 °C),球团主体形状并未发生较大变化,即在升温过程中,当温度高于 1457 °C 球

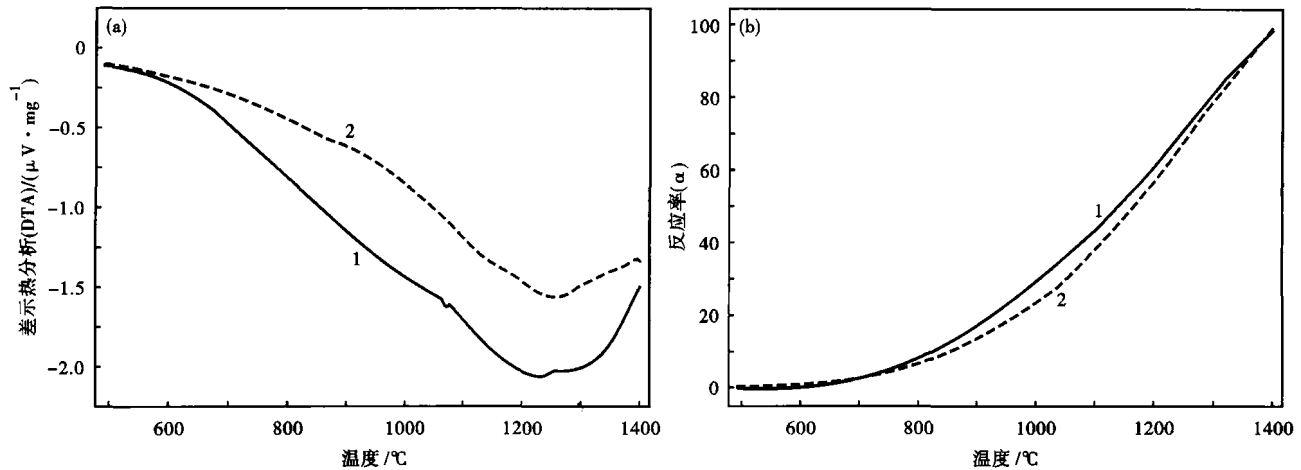


图 1 CaWO<sub>4</sub> 升温过程差示热分析(a)和反应率(b)曲线:1- 不含 CaO;2- 含 CaO

Fig. 1 Curves of differential thermal analysis (a) and reaction ratio (b) of CaWO<sub>4</sub> during heating process: 1- without CaO; 2- with CaO

表 1 1 400 °C 30 min CaWO<sub>4</sub> 球团成分/%

Table 1 Ingredient of CaWO<sub>4</sub> pellet at 1 400 °C for 30 min / %

CaWO <sub>4</sub>	W	WSi <sub>2</sub>	W <sub>5</sub> Si <sub>3</sub>	Ca <sub>3</sub> (Si <sub>3</sub> O <sub>9</sub> )	SiO <sub>2</sub>	还原率 α
2	4	3	3	74	13	93.41

团部分物质开始发生分熔现象,熔点低的物质发生熔化并透过固相间隙流出球团,难熔物质<sup>[12]</sup>依然保持固相形态(如图 3d)。通过熔点测试实验可知,在 1 400 °C 以下,CaWO<sub>4</sub> 含硅球团内物质(反应物及生成物)均为固态,其发生的反应亦为全固相反应。

高温炉 1 400 °C 保温 30 min CaWO<sub>4</sub> 含硅球团还原实验结果表明,Si 还原 CaWO<sub>4</sub> 固相反应生成物有 W、WSi<sub>2</sub>、W<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>、Ca<sub>3</sub>(Si<sub>3</sub>O<sub>9</sub>)、SiO<sub>2</sub>,固相还原率达到了

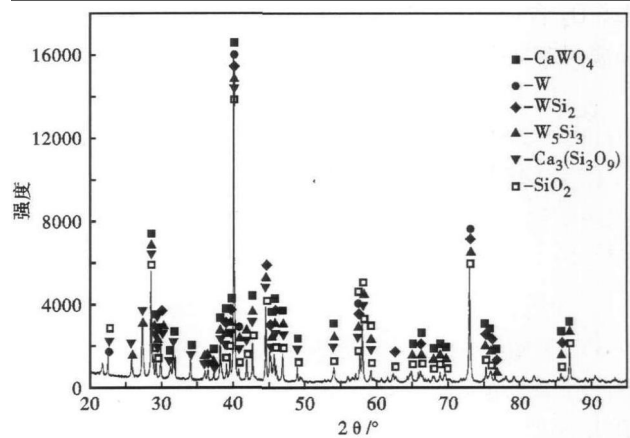


图 2 1 400 °C 30 min CaWO<sub>4</sub> 球团 X-射线衍射图谱

Fig. 2 X-ray diffraction spectrums of CaWO<sub>4</sub> pellets at 1 400 °C for 30 min

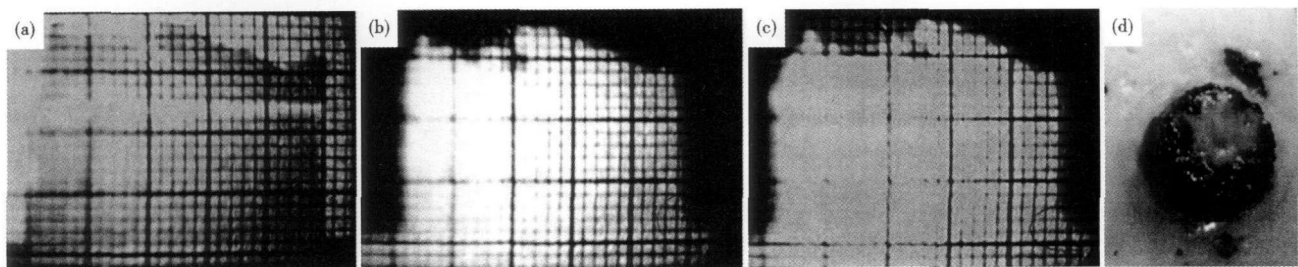


图 3 (a)1 400 °C;(b)1 457 °C;(c)1 539 °C 时的熔点测试过程和(d)熔点测试后的 CaWO<sub>4</sub> 球团形貌

Fig. 3 Morphology of CaWO<sub>4</sub> pellet in melting point detected process at 1 400 °C (a), 1 457 °C (b) and 1 539 °C (c), and after melting point detected (d)

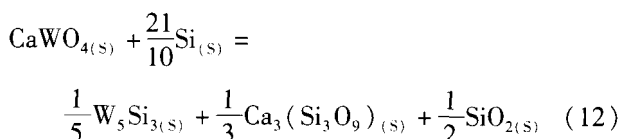
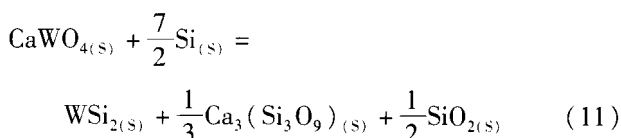
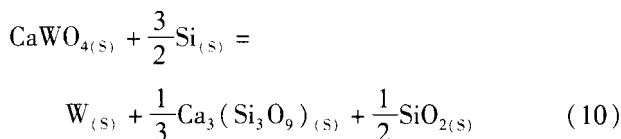
93.41%,由此可知文献[8]中所介绍的直接合金化工艺炉底装入法,在电炉炉料熔化早期白钨矿已经大部分被还原,后续操作需要继续提供强还原剂和采取防止钨金属的二次氧化措施。

由 CaWO<sub>4</sub> 与 Si 反应的热分析实验(图 1)可知,

含 CaO 试样反应热峰值点出现温度滞后于不含 CaO 试样,且在 700 °C 后反应率有明显滞后,表明在低温(未达到自由 CaO 与反应生成的 SiO<sub>2</sub> 结合)条件下,加入 CaO 并不能起到使其结合 SiO<sub>2</sub> 降低还原反应自由能的作用,CaO 的加入反而降低了反应物

的有效浓度,在一定程度上阻碍了还原反应的进行。

由高温球团还原实验物相分析、熔点测试实验及热分析实验可知,1 400 °C 以下  $\text{CaWO}_4$  含硅球团发生的还原反应表达式如式(10)~(12)所示。



### 2.3 $\text{CaWO}_4$ 固相反应动力学

由 LMS 法对图 1(b) 所示的实验数据进行处理,将实验得到的不同  $\alpha_i$  对应数据  $(d\alpha/dT)_i$  代入式(7),得到  $\ln(d\alpha/dT)_i - 1/T_i$  的直线关系,根据斜率求得表观反应活化能  $E = 51.75 \text{ kJ/mol}$ ,截距  $c = 14.43$ 。

选择文献[8]所阐述的 41 种反应机理函数  $f(\alpha)$ ,应用实验得到的数据根据式(8)求得各机理函数  $f(\alpha)$  对应的  $A$  值。将表观反应活化能  $E$ 、各  $A$  值及所对应  $f(\alpha)$  代入式(1),求取  $(d\alpha/dt)_{\text{cal}}$ ,并将此值与实验值进行比较,其中方差最小者所对应的  $f(\alpha)$  即为最概然动力学机理函数。

通过以上方法对实验数据进行处理,文献所阐

述的 10 号  $f(\alpha)$  函数得到的  $(d\alpha/dt)_{\text{cal}}$  与实验  $d\alpha/dt$  方差值最小,为  $s^2 = 1.8 \times 10^{-3}$ ,即 Avrami-Erofeev 方程为最概然动力学机理函数:

$$f(\alpha) = 4(1-\alpha) [-\ln(1-\alpha)]^{3/4}$$

反应机理为随机形核和随后生长,所对应的  $\ln A = 4.76$ ,因此,  $\text{CaWO}_4$  与 Si 固相表观反应动力学可以描述为:

$$\frac{d\alpha}{dt} = 11.68e^{-51.75 \times 10^3/RT} \cdot 4(1-\alpha) [-\ln(1-\alpha)]^{3/4}$$

### 3 结论

(1) 应用热分析法研究了恒速升温过程中  $\text{CaWO}_4$  与 Si 固相反应情况,通过高温炉实验分析了 1 400 °C 恒温 30 min  $\text{CaWO}_4$  含硅球团反应生成物物相及反应完成情况,熔点测试实验对球团在升温过程中的物理变化行为进行了分析。

(2)  $\text{CaWO}_4$  与 Si 在 1 400 °C 以下所发生的还原反应为全固相反应,反应生成物为 W、 $\text{WSi}_2$ 、 $\text{W}_5\text{Si}_3$ 、 $\text{Ca}_3(\text{Si}_3\text{O}_9)$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{CaWO}_4$  球团在 1 400 °C 条件下恒温 30 min 反应率达到 93.41%,固相反应过程中 CaO 不能起到促进反应进行的作用。

(3)  $\text{CaWO}_4$  与 Si 1 400 °C 以下恒速升温条件下表观反应符合 Avrami-Erofeev 方程机理函数,反应机理为随机形核和随后生长,表观反应动力学表达式为:

$$\frac{d\alpha}{dt} = 11.68e^{-51.75 \times 10^3/RT} \cdot 4(1-\alpha) [-\ln(1-\alpha)]^{3/4}$$

### 参考文献

- [1] 张启修,赵秦生,肖连生,等. 钨钼冶金[M]. 北京:冶金工业出版社,2005:1-25.
- [2] 符寒光,邢建东. 高速钢轧制制造技术[M]. 北京:冶金工业出版社,2007:67-109.
- [3] 许传才. 铁合金冶炼工艺学[M]. 北京:冶金工业出版社,2008:251-266.
- [4] 李正邦. 矿物直接合金化冶炼合金钢-理论与实践[M]. 北京:冶金工业出版社,2005:35-213.
- [5] 郭培民,赵沛,李正邦. 碳、硅铁及碳化硅对白钨矿还原动力学的影响[J]. 特殊钢,2007,28(3):7-9.
- [6] 郭培民,李正邦,林功文. 成分对白钨矿渣系熔点的影响[J]. 特殊钢,2002,23(4):16-19.
- [7] 周勇,李正邦. 电弧炉钨钼钨氧化物矿直接合金化冶炼高速钢工业试验[J]. 特殊钢,2006,27(1):42-44.
- [8] 胡荣祖,史启祯. 热分析动力学[M]. 北京:科学出版社,2001:21-147.
- [9] 殷敬华,莫志深. 现代高分子物理学(下册)[M]. 北京:科学出版社,2001:633-636.
- [10] 张国春,焦宝娟,周春生,等.  $\text{C}_8\text{H}_3\text{O}_6\text{NNa}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  脱水过程的热分析动力学[J]. 西北大学学报(自然科学版),2011,41(3):448-454.
- [11] 谷双,陈纪忠. 竹材热解失重动力学模型研究[J]. 高校化学工程学报,2011,25(2):232-235.
- [12] 梁英教,车荫昌. 无机物热力学数据[M]. 沈阳:东北大学出版社,1993:102-419.

刘吉刚(1983-),男,博士研究生,特殊钢冶炼和特种冶金研究。E-mail:beane@163.com

李正邦(1933-),男,院士,博士生导师。E-mail:lizhengbang@sina.com

收稿日期:2012-08-06