

富镧 $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ 渣含铝压块自还原的行为研究

瞿伟^{1,2}, 任慧平^{1,2}, 董方², 张波³, 齐建波², 亓捷³

(1. 上海大学, 上海 200444)

(2. 内蒙古自治区白云鄂博矿多金属资源综合利用省部共建国家重点实验室, 内蒙古 包头 014010)

(3. 东北大学, 辽宁 沈阳 110819)

摘要: 研究了二元碱度和 La_2O_3 含量对富镧 $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ 渣含铝压块自还原行为的影响。将实验渣粉末和金属铝粉混匀后, 压制成 $\Phi 15\text{ mm}$ 的圆柱状块体, 在中频感应炉中进行了富镧渣含铝压块自还原实验。在线取铁水试样, 并通过王水溶解, 另外, 通过非水电解法分离铁基体与基体中的非金属第二相, 用王水消解非金属第二相, 采用电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS)分析了还原入纯铁试样中的稀土镧总量和非金属第二相中的稀土镧含量, 利用镧总量减去非金属第二相中的镧含量得到稀土镧在铁水中的合金化量。根据熔渣分子-离子共存理论建立熔渣活度模型, 计算了 $1600\text{ }^\circ\text{C}$ 时不同成分熔渣中 La_2O_3 的活度。结果表明, 随着渣的二元碱度从 1.05 增加至 3, 熔渣中 La_2O_3 的活度有所下降, 压块中的稀土镧往铁水中的还原并合金化的量从 $1.75\text{ }\mu\text{g/g}$ 下降至 $0.38\text{ }\mu\text{g/g}$, 回收率从 13.72% 下降至 2.93%; 随着渣中 La_2O_3 含量从 0.15% 增加至 1%, 熔渣中 La_2O_3 的活度随之增加, 压块中稀土镧往铁水中的还原并合金化的量从 $1.75\text{ }\mu\text{g/g}$ 增加至 $5.74\text{ }\mu\text{g/g}$, 回收率从 13.72% 下降至 6.68%。

关键词: 稀土镧; $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ 渣; 二元碱度; La_2O_3 合金化量; 铝还原

中图分类号: TF633

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2019)07-2338-06

稀土是不可再生的重要战略资源, 在高新技术领域中具有不可替代的重要作用。稀土元素由于具有独特的电子壳层, 少量的稀土元素即可在许多材料中能发挥独特的作用^[1-4]。因此, 稀土元素具有“工业维生素”的美誉。但是, 随着稀土资源的开采和应用, 其储量必将越来越少。Binnemans 等指出^[5], 在冶金渣中存在着工业生产残留在其中的稀土元素, 称其为“二次稀土资源”, 如何将稀土元素从这些“二次资源”中还原出来用在合适的工业产品中, 从而最终做到“零浪费”是十分有价值的。Elwert^[6]研究了利用火法冶金将氧化钽和氧化镱富集在 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-MgO-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ 渣系中, 以便于再次利用。Ding Yinggui 等^[7,8]利用含碳球团还原白云鄂博矿中的铁, 从而将稀土元素富集到渣中, 使渣中稀土氧化物的含量达到 14%, 冷却后再利用盐酸将稀土浸出的方法回收利用稀土元素, 回收率大于 97%。目前, 国内外研究稀土二次资源再利用主要集中在先用火法将稀土元素富集到渣中, 再通过控制熔渣的成分和冷却速度将稀土元素富集到某些易与渣基体分离的物相中, 然后利用湿法将稀土萃取出来的技术路线。这种思路有着过程易控制和元素回

收率高的优势, 但缺点就是流程长, 循环到真正可以在某些工业上使用状态的稀土时, 所需的工艺复杂程度较高。另一种思路, 则是利用矿石或冶金渣, 采用火法直接还原至所需材料中, 目前国内外研究主要集中在 Mn、Cr、Mo 等一些较易还原的元素上, 其还原率均能达到 90% 以上^[9-11]。由于稀土元素和氧的结合能力很强, 故还原较为困难, 关于火法条件下还原稀土元素, 当前的研究均是从氯化物和氟化物渣系中, 还原出含稀土 0.1%~5% 的中间合金^[12,13], 但是实际的冶金渣体系主要是氧化物体系, 而且, 实际应用时, 渣系的调整、中间合金的制取及其再次利用均会增加工艺流程和提高成本。Binnemans 指出^[14], 只有结合工业生产的具体工况和需要, 通过整合具体的工艺路线, 开发出高效的循环技术路线才能真正实现“稀土二次资源”的再次利用。

文献表明^[15-17], 微量的稀土元素在钢铁材料中就可以发挥变质夹杂、净化晶界、细化奥氏体晶界以及微合金化作用。但是目前稀土的加入方法均是加入稀土金属或者合金, 由于稀土元素的化学性质很活泼, 导致加入钢水中大部分稀土元素被烧损, 从而浪费资源。

收稿日期: 2018-07-10

基金项目: 国家自然科学基金(51261018); 内蒙古科技大学创新基金项目(2017QDL-S02)

作者简介: 瞿伟, 男, 1989 年生, 博士生, 上海大学材料科学与工程学院, 上海 200444, E-mail: qwandzls@126.com

根据高炉炼铁的原理可知^[18], 包钢集团在采用富含稀土元素的白云鄂博矿炼铁时, 稀土元素几乎全部进入到了高炉渣中, 这些高炉渣则成为了富含稀土元素的“二次资源”。因此, 本研究根据包钢高炉渣的基础成分体系, 设计 CaO-SiO₂-Al₂O₃-MgO 渣系, 以稀土镧元素为对象, 研究了炼钢常用的脱氧剂铝对渣中稀土镧的热还原行为, 包括了实验研究和熔渣活度计算。探索含稀土元素高炉渣在吹氧冶炼后脱氧过程中的直接合金化应用, 研究无需制取中间合金的稀土加入方法, 对提高稀土资源循环再利用效率和节能减排等, 具有重要的理论和实际意义。

1 实 验

1.1 压块热还原实验

由于实际的高炉渣中不仅仅有镧一种稀土元素, 为了避免其它稀土元素对还原反应的影响, 实验原料以包钢现场取回高炉渣的成分为参考, 再根据现场高炉渣的成分配制出不同含量的 CaO、SiO₂ 和 La₂O₃ 的渣, 研究二元碱度(CaO%/SiO₂%, 质量分数)及 La₂O₃ 含量对还原行为的影响规律, 其中加入的氧化物和氟化钙的化学纯度均为分析纯(纯度≥99%)其化学成分如表 1 所示。

将上述固态渣破碎过孔径为 14 μm 滤网, 称取 40 g 待用, 再称取 24.5 g 铝粉(≥99.9%), 混匀后用压片机 10 MPa 压力压制成 Φ15 mm 的实验渣含铝自还原块, 如图 1 所示。将 4 kg 纯铁(≥99.9%)放入真空感应熔炼炉中, 为保证氩气能够充满整个炉膛, 先将炉膛内真空度抽至-0.1 MPa, 关闭机械泵, 然后打开气阀, 通入氩气至常压, 再关闭气阀。1600 °C 时待纯铁熔成液态后, 加入上述自还原块, 7 min (保证自还原块完全熔化)后为了防止空气进入, 首先打开氩气阀保证氩气一直通入, 再打开取样窗口, 用石英管取铁水样, 迅速水淬至室温, 用王水消解后, 利用 ICP-MS(仪器型号: PerkinElmer NexIon-350X)检测铁中的稀土镧总量。最后, 通过非水系低温电解法^[19]分离铁基体与基

体中的非金属第二相, 用王水消解非金属第二相, 检测出铁基体中非金属第二相中的镧含量, 再用试样中镧的总量减去非金属第二相中的镧含量即为镧在试样中的合金化量。

1.2 熔渣活度计算模型

熔渣活度计算模型采用分子-离子共存模型, 该模型是由前苏联的邱依柯提出^[20], 经张鉴修正后^[21]成为一套完整的理论体系。通过该模型建立离子、简单分子和复合分子之间的化学平衡关系, 根据已有的化学平衡热力学数据计算各组元的作用浓度来表示每个组元的活度。

查阅关于 CaO、SiO₂、Al₂O₃、MgO、La₂O₃、CaF₂ 等相图^[20]可知, 本渣系的熔渣中存在下列结构单元:

简单离子: Ca²⁺、Mg²⁺、La³⁺、O²⁻、F⁻。

分子化合物: CaO、SiO₂、Al₂O₃、MgO、La₂O₃、CaF₂、3CaO·Al₂O₃、12CaO·7Al₂O₃、CaO·Al₂O₃、CaO·2Al₂O₃、CaO·6Al₂O₃、CaO·SiO₂、3CaO·2SiO₂、3CaO·2SiO₂、2CaO·SiO₂、3CaO·SiO₂、3Al₂O₃·2SiO₂、2MgO·SiO₂、MgO·SiO₂、MgO·Al₂O₃、Al₂O₃·La₂O₃、11Al₂O₃·La₂O₃、7Al₂O₃·33 La₂O₃、2CaO·Al₂O₃·SiO₂、CaO·Al₂O₃·2SiO₂、2CaO·MgO·2SiO₂、3CaO·MgO·2SiO₂、CaO·MgO·2SiO₂、2CaO·Al₂O₃·CaF₂、11CaO·7Al₂O₃·CaF₂。

然后由熔渣的结构单元建立反应的平衡常数方程, 最后根据质量守恒建立方程组计算熔渣各组元的活度。

设 $m_1=n_{CaO}$ 、 $m_2=n_{SiO_2}$ 、 $m_3=n_{Al_2O_3}$ 、 $m_4=n_{MgO}$ 、 $m_5=n_{CaF_2}$ 、 $m_6=n_{La_2O_3}$ 、 $N_1=N_{CaO}$ 、 $N_2=N_{SiO_2}$ 、 $N_3=N_{Al_2O_3}$ 、 $N_4=N_{MgO}$ 、 $N_5=N_{CaF_2}$ 、 $N_6=N_{La_2O_3}$ 、 $N_7=N_{3CaO·Al_2O_3}$ 、 $N_8=N_{12CaO·7Al_2O_3}$ 、 $N_9=N_{CaO·Al_2O_3}$ 、 \dots 、 $N_{29}=N_{2CaO·Al_2O_3·CaF_2}$ 、 $N_{30}=N_{11CaO·7Al_2O_3·CaF_2}$ 。

设 Σn 为炉渣平衡时各结构单元总的物质的量, m_1 、 m_2 、 m_3 、 m_4 、 m_5 、 m_6 分别为反应前 CaO、SiO₂、Al₂O₃、MgO、CaF₂、La₂O₃ 的物质的量, $N_i(i=1,2,3,\dots,30)$ 为平衡时熔渣中各组元的作用浓度, 在此定义为活度。模型涉及的化学反应方程式^[22]如表 2 所示。

表 1 自还原块中渣的成分

No.	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	CaF ₂	La ₂ O ₃	Binary basicity
1	38.35	36.63	12.72	10.88	1.27	0.15	1.05
2	44.99	29.99	12.72	10.88	1.27	0.15	1.5
3	49.99	24.99	12.72	10.88	1.27	0.15	2
4	56.23	18.75	12.72	10.88	1.27	0.15	3
5	38.28	36.45	12.72	10.88	1.27	0.4	1.05
6	38.17	36.36	12.72	10.88	1.27	0.6	1.05
7	37.97	36.16	12.72	10.88	1.27	1	1.05

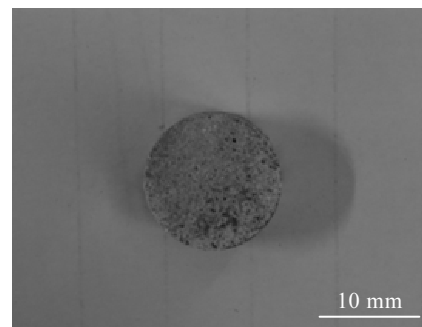


图 1 富镧实验渣含铝压块

Fig.1 Lanthanum-rich aluminum-containing slag briquets

表 2 熔渣中相关化学反应式、吉布斯自由能、以及复杂分子质量作用浓度的表达式

Table 2 Relevant expressions of chemical equations, Gibbs free energy and mass action concentrations of complicated molecules in the molten slag

Chemical Equations	$\Delta G/J \cdot \text{mol}^{-1}$	N_i
$3(\text{Ca}^{2+} + \text{O}^{2-}) + (\text{Al}_2\text{O}_3) = (3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3)$	$-21771.36 - 29.3076T$	$N_7 = K_1 N_1^3 N_3$
$12(\text{Ca}^{2+} + \text{O}^{2-}) + 7(\text{Al}_2\text{O}_3) = (12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3)$	$-103240 - 311.1T$	$N_8 = K_2 N_1^{12} N_3^7$
$(\text{Ca}^{2+} + \text{O}^{2-}) + (\text{Al}_2\text{O}_3) = (\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3)$	$-23027.4 - 18.8406T$	$N_9 = K_3 N_1 N_3$
$(\text{Ca}^{2+} + \text{O}^{2-}) + 2(\text{Al}_2\text{O}_3) = (\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3)$	$-16747.2 - 25.54T$	$N_{10} = K_4 N_1 N_3^2$
$(\text{Ca}^{2+} + \text{O}^{2-}) + 6(\text{Al}_2\text{O}_3) = (\text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3)$	$-22608.72 - 31.82T$	$N_{11} = K_5 N_1 N_3^6$
$(\text{Ca}^{2+} + \text{O}^{2-}) + (\text{SiO}_2) = (\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2)$	$-81416 - 10.498T$	$N_{12} = K_6 N_1 N_2$
$3(\text{Ca}^{2+} + \text{O}^{2-}) + 2(\text{SiO}_2) = (3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2)$	$-236973 + 9.63T$	$N_{13} = K_7 N_1^3 N_2^2$
$2(\text{Ca}^{2+} + \text{O}^{2-}) + (\text{SiO}_2) = (2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2)$	$-160431 + 4.106T$	$N_{14} = K_8 N_1^2 N_2$
$3(\text{Ca}^{2+} + \text{O}^{2-}) + (\text{SiO}_2) = (3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2)$	$-93366 - 23.03T$	$N_{15} = K_9 N_1^3 N_2$
$3(\text{Al}_2\text{O}_3) + 2(\text{SiO}_2) = (3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2)$	$-4354.27 - 10.467T$	$N_{16} = K_{10} N_3^3 N_2^2$
$2(\text{Mg}^{2+} + \text{O}^{2-}) + (\text{SiO}_2) = (2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2)$	$-86670 + 16.81T$	$N_{17} = K_{11} N_4^2 N_2$
$(\text{Mg}^{2+} + \text{O}^{2-}) + (\text{SiO}_2) = (\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2)$	$-30013 - 5.02T$	$N_{18} = K_{12} N_4 N_2$
$(\text{Mg}^{2+} + \text{O}^{2-}) + (\text{Al}_2\text{O}_3) = (\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3)$	$-35530 - 2.09T$	$N_{19} = K_{13} N_4 N_3$
$(\text{Al}_2\text{O}_3) + (2\text{La}^{2+} + 3\text{O}^{2-}) = (\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{La}_2\text{O}_3)$	$-80799.277 - 16.49T$	$N_{20} = K_{14} N_3 N_6^2$
$11(\text{Al}_2\text{O}_3) + (2\text{La}^{2+} + 3\text{O}^{2-}) = (11\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{La}_2\text{O}_3)$	$-11202.16 - 80.22T$	$N_{21} = K_{15} N_3^{11} N_6$
$7(\text{Al}_2\text{O}_3) + 33(2\text{La}^{2+} + 3\text{O}^{2-}) = (7\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 33\text{La}_2\text{O}_3)$	$-383764.045 - 251.01T$	$N_{22} = K_{16} N_3^7 N_6^{33}$
$2(\text{Ca}^{2+} + \text{O}^{2-}) + (\text{Al}_2\text{O}_3) + (\text{SiO}_2) = (2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2)$	$-61964.64 - 60.29T$	$N_{23} = K_{17} N_1^2 N_3 N_2$
$(\text{Ca}^{2+} + \text{O}^{2-}) + (\text{Al}_2\text{O}_3) + 2(\text{SiO}_2) = (\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2)$	$-13816.44 - 55.26T$	$N_{24} = K_{18} N_1 N_3 N_2^2$
$2(\text{Ca}^{2+} + \text{O}^{2-}) + (\text{Mg}^{2+} + \text{O}^{2-}) + 2(\text{SiO}_2) = (2\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2)$	$-73688 - 63.69T$	$N_{25} = K_{19} N_1^2 N_4 N_2^2$
$3(\text{Ca}^{2+} + \text{O}^{2-}) + (\text{Mg}^{2+} + \text{O}^{2-}) + 2(\text{SiO}_2) = (3\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2)$	$-315469 + 24.786T$	$N_{26} = K_{20} N_1^3 N_4 N_2^2$
$(\text{Ca}^{2+} + \text{O}^{2-}) + (\text{Mg}^{2+} + \text{O}^{2-}) + (\text{SiO}_2) = (\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot \text{SiO}_2)$	$-124766.6 + 3.376T$	$N_{27} = K_{21} N_1 N_4 N_2$
$(\text{Ca}^{2+} + \text{O}^{2-}) + (\text{Mg}^{2+} + \text{O}^{2-}) + 2(\text{SiO}_2) = (\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2)$	$-80387 - 51.916T$	$N_{28} = K_{22} N_1 N_4 N_2^2$
$3(\text{Ca}^{2+} + \text{O}^{2-}) + 3(\text{Al}_2\text{O}_3) + (\text{Ca}^{2+} + 2\text{F}^-) = (3\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaF}_2)$	$-44492 - 73.15T$	$N_{29} = K_{23} N_1^3 N_3 N_5$
$11(\text{Ca}^{2+} + \text{O}^{2-}) + 7(\text{Al}_2\text{O}_3) + (\text{Ca}^{2+} + 2\text{F}^-) = (11\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaF}_2)$	$-228760 - 155.8T$	$N_{30} = K_{24} N_1^{11} N_3^7 N_5$

根据物料平衡可以得到:

$$\sum_{i=1}^{30} N_i = 1 \tag{1}$$

$$m_1 = \sum n \left(\begin{matrix} \frac{1}{2} N_1 + 3N_7 + 12N_8 + N_9 + N_{10} + N_{11} + N_{12} + 3N_{13} + 2N_{14} \\ + 3N_{15} + 2N_{23} + N_{24} + 2N_{25} + 3N_{26} + N_{27} + N_{28} + 3N_{29} + N_{30} \end{matrix} \right) \tag{2}$$

$$m_2 = \sum n \left(\begin{matrix} \frac{1}{2} N_2 + N_{12} + 2N_{13} + N_{14} + N_{15} + 2N_{16} + N_{17} + N_{18} \\ + 2N_{14} + N_{23} + 2N_{24} + 2N_{25} + 2N_{26} + N_{27} + 2N_{28} \end{matrix} \right) \tag{3}$$

$$m_3 = \sum n \left(\begin{matrix} N_3 + N_7 + 7N_8 + N_9 + 2N_{10} + 6N_{11} + 3N_{16} + N_{19} \\ + N_{20} + 11N_{21} + 7N_{22} + N_{23} + N_{24} + 3N_{29} + 7N_{30} \end{matrix} \right) \tag{4}$$

$$m_4 = \sum n \left(\begin{matrix} \frac{1}{2} N_4 + 2N_{17} + N_{18} + N_{19} + N_{25} + N_{26} + N_{27} + N_{28} \end{matrix} \right) \tag{5}$$

$$m_5 = \sum n \left(\begin{matrix} \frac{1}{3} N_5 + N_{29} + N_{30} \end{matrix} \right) \tag{6}$$

$$m_6 = \sum n \left(\begin{matrix} \frac{1}{5} N_6 + N_{20} + N_{21} + 33N_{22} \end{matrix} \right) \tag{7}$$

联立式(2)~(7)得到:

$$m_1 \left(\begin{matrix} \frac{1}{2} N_2 + N_{12} + 2N_{13} + N_{14} + N_{15} + 2N_{16} + N_{17} + N_{18} \\ + 2N_{14} + N_{23} + 2N_{24} + 2N_{25} + 2N_{26} + N_{27} + 2N_{28} \end{matrix} \right) = \tag{8}$$

$$m_2 \left(\begin{matrix} \frac{1}{2} N_1 + 3N_7 + 12N_8 + N_9 + N_{10} + N_{11} + N_{12} + 3N_{13} \\ + 2N_{14} + 3N_{15} + 2N_{23} + N_{24} + 2N_{25} + 3N_{26} + N_{27} \\ + N_{28} + 3N_{29} + N_{30} \end{matrix} \right) =$$

$$m_2 \left(\begin{matrix} N_3 + N_7 + 7N_8 + N_9 + 2N_{10} + 6N_{11} + 3N_{16} + N_{19} \\ + N_{20} + 11N_{21} + 7N_{22} + N_{23} + N_{24} + 3N_{29} + 7N_{30} \end{matrix} \right) =$$

$$m_3 \left(\begin{matrix} \frac{1}{2} N_2 + N_{12} + 2N_{13} + N_{14} + N_{15} + 2N_{16} + N_{17} + N_{18} \\ + 2N_{14} + N_{23} + 2N_{24} + 2N_{25} + 2N_{26} + N_{27} + 2N_{28} \end{matrix} \right) = \tag{9}$$

$$m_3 \left(\begin{matrix} \frac{1}{2} N_4 + 2N_{17} + N_{18} + N_{19} + N_{25} + N_{26} + N_{27} + N_{28} \end{matrix} \right) =$$

$$m_4 \left(\begin{matrix} N_3 + N_7 + 7N_8 + N_9 + 2N_{10} + 6N_{11} + 3N_{16} + N_{19} \\ + N_{20} + 11N_{21} + 7N_{22} + N_{23} + N_{24} + 3N_{29} + 7N_{30} \end{matrix} \right) = \tag{10}$$

$$m_4 \left(\begin{matrix} \frac{1}{3} N_5 + N_{29} + N_{30} \end{matrix} \right) =$$

$$m_5 \left(\begin{matrix} \frac{1}{2} N_4 + 2N_{17} + N_{18} + N_{19} + N_{25} + N_{26} + N_{27} + N_{28} \end{matrix} \right) = \tag{11}$$

$$m_5 \left(\frac{1}{5} N_6 + N_{20} + N_{21} + 33N_{22} \right) = m_6 \left(\frac{1}{3} N_5 + N_{29} + N_{30} \right) \quad (12)$$

建立式(1)、(8)~(12)方程组，利用 Matlab 编程，采用 Newton 下山法迭代计算出上述非线性方程组，即可得到各结构单元的活度。

2 结果与分析

2.1 渣中碱度对自还原行为的影响

表 1 中 1~4 为保持其它组元不变，渣的二元碱度 (CaO%/SiO₂%) 由 1.05 变化至 3，加入自还原块 7 min 后取铁水样检测铁水中的镧总量、合金化量及回收率 (铁水中合金化镧的量/渣中镧的总量×100%) 如表 3 所示。由表 3 可知，随着熔渣碱度的增加，铁水中还原的稀土镧含量及回收率随之下降，镧含量从 1.75 μg/g 下降至 0.38 μg/g，回收率从 13.72% 下降至 2.93%。由文献可知^[12]，Al 热还原法可以将三氧化二镧还原成稀土铝合金，结合 Al-La 相图，如图 2 所示，在本实验条件下可以得到以下反应方程式：



根据上述反应方程式可以得到其反应平衡常数

K^θ ：

$$K^\theta = \frac{a^3_{\text{Al}_2\text{O}_3} \cdot a^2_{[\text{Al}_{11}\text{La}_3]}}{a^3_{(\text{La}_2\text{O}_3)} \cdot a^{28}_{[\text{Al}]}} \quad (14)$$

式中， K^θ 为反应平衡常数， α 为各组元的活度。

由冶金物理化学理论可知，当 $K^\theta > 1$ 时，化学反应向左移动； $K^\theta < 1$ 时，化学反应向右移动； $K^\theta = 1$ 时反应达到平衡^[23]。在还原剂 Al 的量一致的情况下，熔渣中 (La₂O₃) 的活度就成为了影响还原反应进行的主要因素。

表 4 为熔渣分子-离子共存理论计算所得的 1-4 号渣 1600 °C 时，稀土元素的存在状态及各状态的活度。

由表 4 可知，稀土镧在 1600 °C 的熔渣中主要是以 (La₂O₃) 形式存在，随着二元碱度 (CaO%/SiO₂%) 的增加 (La₂O₃) 的活度呈下降趋势。有文献指出^[24]，由于 CaO 和 La₂O₃ 同属碱性氧化物。因此，增加熔渣中 CaO 的含量，可以更多地与熔渣中的酸性氧化物结合，从而增加熔渣中 La₂O₃ 的自由度，减少复合稀土氧化物，因此，可以提高熔渣中 La₂O₃ 的活度。

在本实验中稀土镧可以形成的复合氧化物的活度随着碱度的增加而下降，这一点与文献^[24] 研究结果相同。但是，可以自由反应的 (La₂O₃) 的活度却随着碱度的增加而下降，这是因为在渣的成分比中保持 La₂O₃ 的质量分数不变的前提下，根据式(15)计算可

表 3 不同碱度的渣还原至铁水中的稀土镧含量

Table 3 Content of La in molten iron by reduction from different basicity slags

No.	La concentration in iron/μg·g ⁻¹	Content of La alloying in iron/μg·g ⁻¹	Recovery ratio/%
1	2.15	1.75	13.72
2	1.49	1.09	8.56
3	0.86	0.76	5.98
4	0.43	0.38	2.93

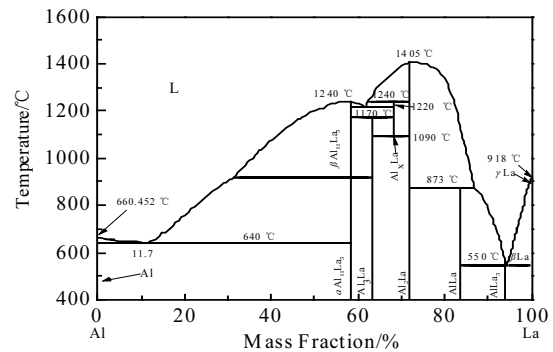


图 2 Al-La 二元相图

Fig.2 Binary phase diagram of aluminum-lanthanum

表 4 不同碱度的渣中稀土镧各存在状态的活度

Table 4 Activities of each states of La element in different basicity slags

No.	Existential state of La	Activity
1	La ₂ O ₃	2.672 × 10 ⁻³
	Al ₂ O ₃ ·La ₂ O ₃	1.384 × 10 ⁻⁶
	11Al ₂ O ₃ ·La ₂ O ₃	2.130 × 10 ⁻¹⁴
	7Al ₂ O ₃ ·33La ₂ O ₃	4.778 × 10 ⁻⁹³
2	La ₂ O ₃	2.491 × 10 ⁻³
	Al ₂ O ₃ ·La ₂ O ₃	6.046 × 10 ⁻⁷
	11Al ₂ O ₃ ·La ₂ O ₃	6.351 × 10 ⁻¹⁸
	7Al ₂ O ₃ ·33La ₂ O ₃	2.803 × 10 ⁻⁹⁶
3	La ₂ O ₃	1.955 × 10 ⁻³
	Al ₂ O ₃ ·La ₂ O ₃	2.481 × 10 ⁻⁷
	11Al ₂ O ₃ ·La ₂ O ₃	3.981 × 10 ⁻²¹
	7Al ₂ O ₃ ·33La ₂ O ₃	1.011 × 10 ⁻¹⁰¹
4	La ₂ O ₃	1.411 × 10 ⁻³
	Al ₂ O ₃ ·La ₂ O ₃	1.160 × 10 ⁻⁷
	11Al ₂ O ₃ ·La ₂ O ₃	2.419 × 10 ⁻²³
	7Al ₂ O ₃ ·33La ₂ O ₃	1.045 × 10 ⁻¹⁰⁷

知，增加 CaO 与 SiO₂ 的质量比时，降低了 La₂O₃ 的摩尔分数，如图 3 所示。活度公式的计算，代入的参数是各组元的摩尔分数，因此，提高了碱度的同时，相当于稀释了熔渣中 La₂O₃，从而使得熔渣中 La₂O₃ 的活度有所下降。最终，随着碱度的提高导致自还原反应平衡向左移动，降低了 La₂O₃ 还原量，同时也导致了镧元素回收率的下降。

$$n_{La_2O_3} = \frac{\frac{m_{La_2O_3}}{M_{La_2O_3}}}{\frac{m_{CaO}}{M_{CaO}} + \frac{m_{SiO_2}}{M_{SiO_2}} + \frac{m_{Al_2O_3}}{M_{Al_2O_3}} + \frac{m_{MgO}}{M_{MgO}} + \frac{m_{CaF_2}}{M_{CaF_2}} + \frac{m_{La_2O_3}}{M_{La_2O_3}}} \quad (15)$$

式中, $n_{La_2O_3}$ 为 La_2O_3 的摩尔分数, m_i 为各组元的质量分数, M_i 为各组元的摩尔质量数。

2.2 渣中镧含量对自还原行为的影响

表 1 中 1、5、6 和 7 号为保持二元碱度和其它组元不变, 渣中三氧化二镧的含量从 0.15% 变化至 1%, 加入自还原块 7 min 后取铁水样检测铁水中的稀土镧含量、合金化量及回收率(铁水中合金化镧的量/渣中镧的总量 × 100%) 如表 5 所示。

从表 5 可以看出, 随着熔渣中三氧化二镧含量的增加, 铁水中还原的镧含量随之增加但是回收率随之下降。表 6 为熔渣分子-离子共存理论计算所得的 1、5、6 和 7 号熔渣 1600 °C 时, 稀土镧的存在状态及各状态的活度。由表 6 可知, 随着渣中 La_2O_3 的含量的增加, 1600 °C 的熔渣中可以自由参与反应的(La_2O_3) 的活度亦增加。同时, 由于熔渣中 La_2O_3 的摩尔分数增加, 稀土镧的复合氧化物的活度也随之增加, 但是在本实验渣的成分范围内, 活度的数量级很小, 可以忽略复合氧化物的活度对还原反应的影响。因此, 随着 La_2O_3 的含量的增加, 还原反应(13)的平衡向右移动, 增加了还原量, 镧含量从 1.75 $\mu\text{g/g}$ 增加至 3.74 $\mu\text{g/g}$ 。

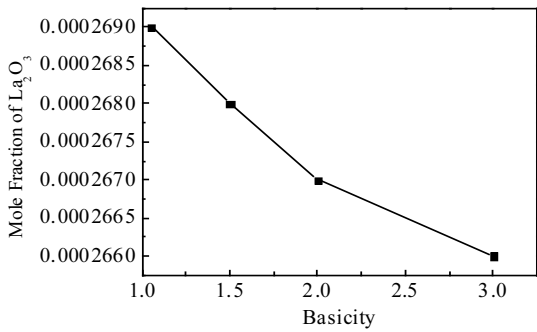


图 3 不同碱度的熔渣中 La_2O_3 的摩尔分数

Fig.3 Mole fraction of La_2O_3 in different basicity slags

表 5 不同三氧化二镧含量的渣还原至铁水中的稀土镧含量

Table 5 Content of La in molten iron by reduction from different La concentration slags

No.	La concentration in iron/ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	Content of La alloying in iron/ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	Recovery ratio/%
1	2.15	1.75	13.72
5	5.21	3.51	10.32
6	7.18	4.01	7.86
7	10.94	5.74	6.68

但是由于被还原到铁水中的镧元素又会与铁水中所含的氧元素结合, 生成氧化物, 如式(16)所示, 镧元素的量越大, 生成氧化物的量越大, 使得最终合金化镧的回收率下降, 从 13.72% 下降至 6.68%。



表 6 不同三氧化二镧含量的渣中稀土镧各存在状态的活度

Table 6 Activities of each states of La element in different La concentration slags

No.	Existential state of La	Activity
1	La_2O_3	2.672×10^{-3}
	$Al_2O_3 \cdot La_2O_3$	1.384×10^{-6}
	$11Al_2O_3 \cdot La_2O_3$	2.130×10^{-14}
	$7Al_2O_3 \cdot 33La_2O_3$	4.778×10^{-93}
5	La_2O_3	7.112×10^{-3}
	$Al_2O_3 \cdot La_2O_3$	3.561×10^{-6}
	$11Al_2O_3 \cdot La_2O_3$	5.224×10^{-14}
	$7Al_2O_3 \cdot 33La_2O_3$	4.860×10^{-79}
6	La_2O_3	1.064×10^{-2}
	$Al_2O_3 \cdot La_2O_3$	5.312×10^{-6}
	$11Al_2O_3 \cdot La_2O_3$	7.539×10^{-14}
	$7Al_2O_3 \cdot 33La_2O_3$	2.839×10^{-73}
7	La_2O_3	1.767×10^{-2}
	$Al_2O_3 \cdot La_2O_3$	8.751×10^{-6}
	$11Al_2O_3 \cdot La_2O_3$	1.151×10^{-13}
	$7Al_2O_3 \cdot 33La_2O_3$	4.938×10^{-66}

3 结 论

1) 1600 °C 时实验渣中所含的 La_2O_3 可以被 Al 还原并合金化至铁水中。

2) 熔渣的二元碱度的对还原量和镧元素的回收率有明显的影 响。随着碱度在 1.05~3 的范围内还原并合金化至铁水中的镧含量从 1.75 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 下降至 0.38 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$; 镧元素的回收率从 13.72% 下降至 2.93%。

3) 熔渣中 La_2O_3 含量在 0.15%~1% 的范围内还原并合金化至铁水中的镧含量从 1.75 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 增加至 5.74 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$; 镧元素的回收率从 13.72% 下降至 6.68%。

参考文献 References

[1] Abdellatif M H, El-Komy G M, Azab A A *et al. Journal of Magnetism and Magnetic Materials*[J], 2018, 447: 15
 [2] Rodriguez R I, Jordon J B, Rao H M *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 2014, 618: 637
 [3] Shi Caijuan, Jin Zili, Ren Huiping *et al. Journal of Rare Earths*[J], 2017, 35(1): 309
 [4] Wang Xing'an, Yan Mufu, Liu Ruiliang *et al. Journal of Rare Earths*[J], 2016, 34(11): 1148
 [5] Binnemans K, Jones P T, Blanpain B *et al. Journal of Cleaner*

- Production*[J], 2015, 99: 17
- [6] Elwert T, Goldmann D, Schirmer T *et al. Chemie Ingenieur Technik*[J], 2014, 86(6): 840
- [7] Ding Yingui, Wang Jingsong, Wang Guang *et al. ISIJ International*[J], 2012, 52(10): 1772
- [8] Ding Yingui, Xue Qingguo, Wang Guang *et al. Metallurgical and Materials Transactions B*[J], 2013, 44(1): 28
- [9] Zhang Bo (张波). *Thesis for Master*(硕士论文)[D]. Wuhan: Wuhan University of Science and Technology, 2014
- [10] Saghafi M, Ataie A, Manesh S H. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*[J], 2011, 29(4): 419
- [11] RI Sok-chol, Chu Mansheng, Chen Shuangyin. *Journal of Iron and Steel Research International*[J], 2016, 23(4): 314
- [12] Lu Huayi (鲁化一), Li Ping (李平), Zhao Lianshan (赵连山) *et al. Chinese Journal of Rare Metals* (稀有金属)[J], 1987, 11(3): 224
- [13] Zhao Minshou (赵敏寿), Zhang Liming (张黎明), Ma Zhongcheng (马忠诚) *et al. Chinese Rare Earths*(稀土)[J], 1985, 4(2): 30
- [14] Binnemans K, Jones P T, Blanpain B *et al. Journal of Cleaner Production*[J], 2013, 51: 1
- [15] Guo Feng (郭锋), Lin Qin (林勤). *Journal of The Chinese Rare Earth* (中国稀土学报)[J], 2008, 26(1): 97
- [16] Liu Chengjun(刘承军), Jiang Maofa(姜茂发), Li Chunlong (李春龙) *et al. Journal of Process Engineering* (过程工程学报)[J], 2006(1): 135
- [17] Lin Qin (林勤), Song Bo (宋波), Guo Xingmin(郭兴敏) *et al. Chinese Rare Earths*(稀土)[J], 2001, 22(4): 31
- [18] Na Shuren (那树人). *Iron-making Technology* (炼铁工艺学)[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2013: 103
- [19] Ren Huiping(任慧平), Jin Zili(金自力), Qu Wei(瞿伟). *Chinese Patent*(中国专利), 201210569286.6[P]. 2012
- [20] Chuiko N M. *Ferrous Met*[J], 1959(5): 3
- [21] Zhang J. *The Iron and Steel Institute of Japan*[J], 1992: 244
- [22] Chen Jiexiang(陈家祥). *A Chart Data Manual for Steelmaking*(炼钢常用图表数据手册)[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1984
- [23] Guo Hanjie(郭汉杰). *A Course in Physical Chemistry of Metallurgy*(冶金物理化学教程)[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2006
- [24] Zhang Bo(张波). *Thesis for Doctor*(博士论文)[D]. Shenyang: Northeastern University, 2012

Behavior of Lanthanum-rich Aluminum-containing CaO-SiO₂-Al₂O₃-MgO Slag Briquets Self-reduction

Qu Wei^{1,2}, Ren Huiping^{1,2}, Dong Fang², Zhang Bo³, Qi Jianbo², Qi Jie³

(1. Shanghai University, Shanghai 200444, China)

(2. Key Laboratory of Integrated Exploitation of Bayan Obo Multi-Metal Resources, Baotou 014010, China)

(3. Northeastern University, Shenyang 110819, China)

Abstract: Effect of binary basicity and La₂O₃ content on the self-reduction behavior of lanthanum-rich aluminum-containing CaO-SiO₂-Al₂O₃-MgO slag briquets was studied. The blast furnace slags and aluminite powder were pressed into $\Phi 15$ mm cylindrical pieces after mixing. The self-reduction experiments of lanthanum-rich aluminum-containing slag briquets were performed in a medium-frequency induction furnace. The specimens were collected online at different time and dissolved by nitrohydrochloric acid. The non-metallic secondary phases were separated from the iron matrix by non-aqueous electrolytic process and dissolved by nitrohydrochloric acid. The quantitative analysis of lanthanum in the iron and non-metallic secondary phases was carried out by inductively coupled plasma source mass spectrometer (ICP-MS). The content of La alloying in the iron was acquired by the amount of lanthanum in the iron subtracting lanthanum in the non-metallic secondary phases. The slag activity model was established according to the theory of molecular-ions coexistence and the activities of La₂O₃ in different slags at 1600 °C were calculated. The results indicate that the binary basicity increases from 1.05 to 3, which decreases the activity of the La₂O₃ of the slag and lowers La₂O₃ reduction amounts in the slag briquets from 1.75 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ to 0.38 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$. The recovery ratio of lanthanum is decreased from 13.72% to 2.93%. The activity of the La₂O₃ of the slag and the La₂O₃ reduction amounts are increased from 1.75 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ to 5.74 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ with the increase of the La₂O₃ content from 0.15% to 1% in the slags. The recovery ratio of lanthanum is decreased from 13.72% to 6.68%.

Key words: lanthanum; CaO-SiO₂-Al₂O₃-MgO slag; binary basicity; content of La alloying; aluminothermic reduction

Corresponding author: Ren Huiping, Professor, School of Materials Science and Engineering, Shanghai University, Shanghai 200444, P. R. China, E-mail: renhuiping@sina.com