

· 试验研究 ·

菱镁矿基脱硫剂铁水预脱硫过程的热力学分析

刘坤 高鑫 邢飞 景成岩 李晋

(辽宁科技大学材料与冶金学院, 鞍山 114051)

摘要 热力学计算和分析表明,常压下碳还原 MgO 的反应温度(T)为1 854 °C,难以实现菱镁矿基在铁水预处理条件下生成镁原位脱硫。当碳热还原反应在1 250 ~ 1 300 °C 发生时,镁蒸气的压强需小于 0.994 kPa; 在 1 350 ~ 1 400 °C 时,镁蒸气压需小于 1.004 kPa。铝粉和 Fe₂O₃ 可作为发热剂加入,在热力学上有利于碳热还原反应的进行,达到加速镁蒸气的生成。

关键词 菱镁矿 铁水预脱硫 碳热还原温度 发热剂 热力学分析

A Thermodynamic Analysis on Magnesite Based Desulfurizer in Preliminary Desulfurization Process of Hot Metal

Liu Kun, Gao Xin, Xing Fei, Jing Chengyan and Li Jin

(School of Materials and Metallurgy, Liaoning University of Science and Technology, Anshan 114051)

Abstract Thermodynamic calculation and analysis results show that in ordinary pressure the reaction temperature (T) of carbon-thermal reduction for MgO is 1 854 °C, it is difficult under hot metal pre-treatment condition to realize situ desulfurization by generating magnesium from magnesite based desulfurizer. As carbon-thermal reduction occurs at 1 250 ~ 1 300 °C, the vapour pressure of magnesium must be less than 0.994 kPa, moreover at 1 350 ~ 1 400 °C, the vapour pressure of magnesium should be less than 1.004 kPa. In thermodynamics adding aluminum powder and Fe₂O₃ as thermite is available to carry out the carbon-thermal reduction and accelerate the magnesium vapor generation.

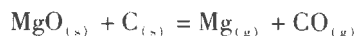
Material Index Magnesite, Preliminary Desulfurization of Hot Metal, Temperature for Carbon-Thermal Reduction, Thermite, Thermodynamic Analysis

炉外铁水预脱硫^[1-2]能够给高炉减轻负担,降低高炉的焦化和减少炼铁后形成的渣量,提高炼钢的生产效率。镁具有很强的脱硫能力,用镁进行脱硫可以得到高纯度、高洁净的钢产品^[3]。镁脱硫的机理经过两个阶段进行^[4]:(1)金属镁进入铁液中气化并溶于铁液;(2)铁液中的[Mg]和Mg的蒸气与铁液中的[S]快速发生反应,生成硫化镁(MgS),硫化镁在铁水温度下呈固态,进入渣中^[5]。但是在铁水环境中,由于镁的蒸气压很大,镁加入到铁液中的速度过快会产生爆炸性反应,所以在脱硫生产中使用镁粉脱硫必须经过钝化处理^[6],在处理过程中存在污染和高能耗,并且金属镁本身的价格昂贵^[2]。

1 菱镁矿基脱硫剂的碳热还原反应的热力学分析

1.1 标准状态碳热还原菱镁矿基脱硫剂

作为原位生成镁的主反应,氧化镁被碳还原的反应式为^[6]:



此反应为可逆反应,反应在镁的沸点1 363 K 以

下时,反应平衡常数 K_p 的值为: $K_p = \frac{P_{(\text{CO})}^{\text{eq}}}{P^{\theta}}$ (1)

当温度高于1 363 K 时,气相由镁蒸气和一氧化

碳组成,反应平衡常数 K_p 为: $K_p = \frac{P_{(\text{CO})}^{\text{eq}}}{P^{\theta}} \cdot \frac{P_{(\text{Mg})}^{\text{eq}}}{P^{\theta}}$ (2)

公式(3)是反应的平衡常数与反应的标准摩尔吉布斯函数变的关系式:

$$\Delta_r G_m^{\theta} = -RT \ln K^{\theta} \quad (3)$$

然后根据式(4)~(7)^[8]可以算出不同温度下的反应焓变、熵变以及吉布斯函数变:

$$\Delta_r H_m^{\theta}(T_2) = \Delta_r H_m^{\theta}(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \sum_B \nu_B C_{p,m}^{\theta}(B, \beta) dT \quad (4)$$

若反应式中某种物质在 $T_1 \sim T_2$ 区间发生了相变,且相变温度为 T_3 ,相变焓为 ΔH_3 ,则不能直接运用公式(4),应由式(5)算出。

$$\Delta_r H_2 = \Delta_r H_1 + \int_{T_1}^{T_3} C_{p1} dT + \Delta H_3 + \int_{T_3}^{T_2} C_{p2} dT \quad (5)$$

反应熵变以此类推,反应熵变计算式:

$$\Delta_r S_m^{\theta}(T_2) = \Delta_r S_m^{\theta}(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \frac{\sum_B \nu_B C_{p,m}^{\theta}(B, \beta)}{T} dT \quad (6)$$

定温及反应物和产物处于标准状态的反应式:

$$\Delta_r G_m^\theta(T) = \Delta_r H_m^\theta(T) - T \Delta_r S_m^\theta(T) \quad (7)$$

式中: K_p - 反应平衡常数; G - 吉布斯(Gibbs)自由能; ΔG - 吉布斯自由能的增量; ΔS - 反应熵变; ΔH - 反应焓变; T - (热力学)温度; C_p - 等压热容; R - 气体常数; p^{eq} - 蒸气压; ν_B - 单质或化合物 B 的计量系数。

根据以上各公式计算出 1 000 ~ 2 400 K 区间和 101. 325 kPa 下, $MgO + C = Mg + CO$ 的 ΔH 、 ΔG 的值, 绘制成图 1。把图 1 中 ΔG 各点进行线性回归得出方程: $y = -0.273 4x + 581. 49$, 所以, $\Delta_r G_m^\theta = 0$ 时 $T = 2 127$ K 反应达到平衡, 因此在 101. 325 kPa 下, MgO 在 1 854 °C 时才能被碳还原, 而且 Mg 和 CO 混合存于气相之中^[9]。

1.2 非标准状态碳还原白云石基脱硫剂

当温度高于 1 363 K, $p_{(Mg)}^{eq} \neq 100$ kPa 时,

$$\Delta G = \Delta G^\theta + 2RT \ln \left[\frac{p_{(Mg)}^{eq}}{p^\theta} \right] \quad (8)$$

当 $p_{(Mg)}^{eq} = 100, 10, 1, 0. 1$ kPa 时, 反应的 ΔG 与 T 的关系见图 2 所示。

从图 2 可以看出, 随着 $p_{(Mg)}^{eq}$ 的降低, 反应开始所需要的温度不断降低, 当 $p_{(Mg)}^{eq} = 0. 1$ kPa 时, 反应所需温度降至 1 498 K。

一般高炉铁水温度在 1 250 ~ 1 300 °C, 若使该反应能在此温度 (T) 区间下进行, 镁蒸气分压计算^[9]:

由式(4)计算 1 573 K 时的反应焓:

$$\Delta_r H_m^\theta(1 573 \text{ K}) = \Delta_r H_m^\theta(1 400 \text{ K}) + \int_{1 400 \text{ K}}^{1 573 \text{ K}} \sum_B \nu_B C_{p,m}^\theta(B, \beta) dT = 616. 01 \text{ kJ/mol}$$

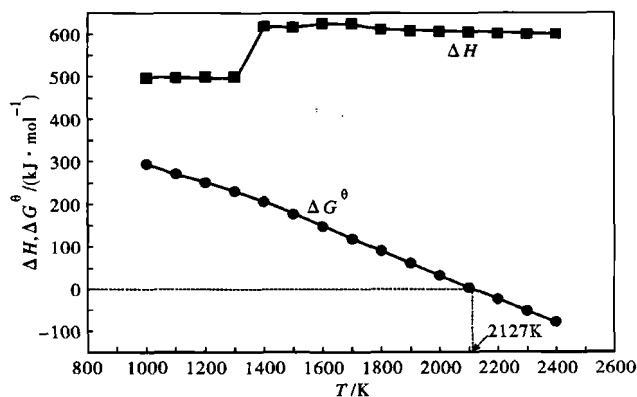


图 1 温度对氧化镁被碳还原反应的 ΔG^θ 、 ΔH 的影响
Fig. 1 Effect of temperature on ΔG^θ and ΔH for magnesium oxide reduced by carbon

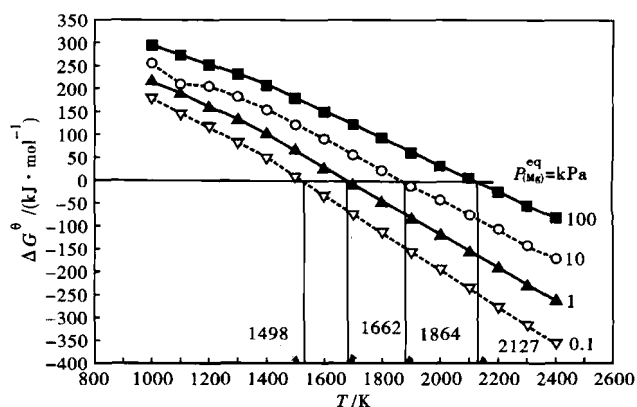


图 2 不同压强下温度对碳还原氧化镁反应的 ΔG^θ 的影响
Fig. 2 Effect of temperature on ΔG^θ for magnesium oxide reduced by carbon at different pressure

由式(6)计算 1 573 K 时的反应熵:

$$\Delta_r S_m^\theta(1 573 \text{ K}) = \Delta_r S_m^\theta(1 400 \text{ K}) + \int_{1 400 \text{ K}}^{1 573 \text{ K}} \frac{\sum_B \nu_B C_{p,m}^\theta(B, \beta)}{T} dT = 294. 24 \text{ J/(mol} \cdot \text{K)}$$

由式(7)计算 1 573 K 时, 反应的吉布斯函数:

$$\Delta_r G_m^\theta(1 573 \text{ K}) = \Delta_r H_m^\theta(1 573 \text{ K}) - T \Delta_r S_m^\theta(1 573 \text{ K}) = 156. 17 \text{ kJ/mol}$$

由式(8)计算 1 573 K 时, 反应的镁分压:

$$\Delta_r G_m = \Delta_r G_m^\theta(1 573 \text{ K}) + 2RT \ln \frac{p_{(Mg)}^{eq}}{p^\theta} = 0$$

所以得到 $p_{(Mg)}^{eq} = 0. 994$ kPa。由热力学计算得出: 镁蒸气压必须小于 0. 994 kPa。同理可得铁水温度 (T) 在 1 350 ~ 1 400 °C 镁蒸气压必须小于 1. 004 kPa。

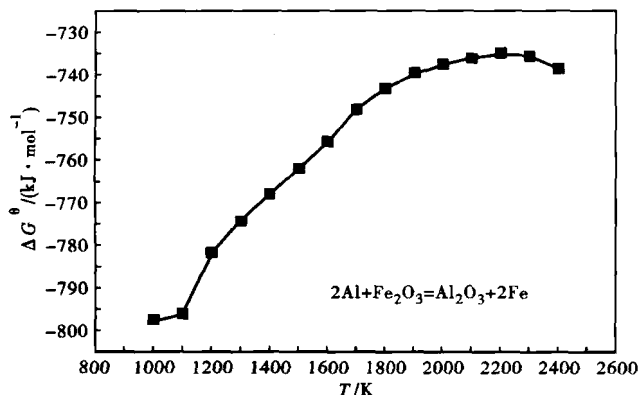
2 发热剂对脱硫反应体系的影响分析

2.1 假设条件

把铝和铁红 (Fe_2O_3) 作为发热剂, 采用铝热还原反应产生的大量的热量向 $MgO + C$ 进行供热, 提高上述还原反应发生的环境温度, 在热力学上加速镁蒸气的生成。由于反应在高温铁水条件下发生, 故假设: (1) 反应的环境温度不变, 且等于高温铁水温度; (2) 反应物的初始温度为高温铁水温度; (3) 环境不吸收铝热反应产生的热量; (4) 主反应的反应物为 $MgO + C + FeS$ 。

2.2 系统的放热

为了使铁水成分不发生大的变化, 因此选定铝热反应的金属氧化物为铁的氧化物 (Fe_2O_3)。

图3 温度对铝热反应的 ΔG^θ 的影响Fig.3 Effect of temperature on ΔG^θ for aluminothermic reaction

铝热还原反应 $2\text{Al} + \text{Fe}_2\text{O}_3 = \text{Al}_2\text{O}_3 + 2\text{Fe}$ 发生放出大量的热量 $\Delta H_{\text{放热}}$ 。

所产生的热量 $\Delta H_{\text{放热}}$ 使整个反应体系温度上升,其热量的分配可以从3个方面得到:

(1)使 $\text{MgO} + \text{C}$ 还原反应升温到反应的最佳温度所需的热量吸收 $\Delta H_{\text{吸热1}}$ 。

(2)在发热剂的反应过程中,使铝热反应自身的产物 Al_2O_3 和 Fe 也上升到第(1)步温度的热量吸收 $\Delta H_{\text{吸热2}}$ 。

(3)在第(1)步温度下,使得还原反应得以进行的热量吸收 $\Delta H_{\text{吸热3}}$ 。

2.3 铝热反应的生成热

铁的氧化物选用 Fe_2O_3 , 产物是 Fe 。根据公式(3)~(7)计算出1000~2400 K 区间和 101.325 kPa 下,铝热反应 $2\text{Al} + \text{Fe}_2\text{O}_3 = \text{Al}_2\text{O}_3 + 2\text{Fe}$ 的 ΔH 、 ΔS 、 ΔG 的值,绘制成图3。在图3中取温度区间(1200~1700 K),将此区间 ΔG 各点进行线性回归得出方程: $y = -86072.571 + 6.611 T$ ($1200 \text{ K} < T < 1700 \text{ K}$) J/mol。

假定铝热反应 $2\text{Al} + \text{Fe}_2\text{O}_3 = \text{Al}_2\text{O}_3 + 2\text{Fe}$ 的温度 T 为1350 °C (1623 K)。

$$\Delta H_{\text{放热}} = 2\Delta_f H_m^\theta(\text{Fe}, 1623 \text{ K}) + \Delta_f H_m^\theta(\text{Al}_2\text{O}_3, 1623 \text{ K}) - 2\Delta_f H_m^\theta(\text{Al}, 1623 \text{ K}) - \Delta_f H_m^\theta(\text{Fe}_2\text{O}_3, 1623 \text{ K})$$

由公式(4)和(5)得到:

$$\begin{aligned} 2\Delta_f H_m^\theta(\text{Fe}, 1623 \text{ K}) &= \\ 2\Delta_f H_m^\theta(\text{Fe}, 1600 \text{ K}) + 2 \int_{1600 \text{ K}}^{1623 \text{ K}} \sum_B \nu_B C_{p,m}^\theta(\text{Fe}) dT \\ \Delta_f H_m^\theta(\text{Al}_2\text{O}_3, 1623 \text{ K}) &= \\ \Delta_f H_m^\theta(\text{Al}_2\text{O}_3, 1600 \text{ K}) + \int_{1600 \text{ K}}^{1623 \text{ K}} \sum_B \nu_B C_{p,m}^\theta(\text{Al}_2\text{O}_3) dT \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} 2\Delta_f H_m^\theta(\text{Al}, 1623 \text{ K}) &= \\ 2\Delta_f H_m^\theta(\text{Al}, 1600 \text{ K}) + 2 \int_{1600 \text{ K}}^{1623 \text{ K}} \sum_B \nu_B C_{p,m}^\theta(\text{Al}) dT \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta_f H_m^\theta(\text{Fe}_2\text{O}_3, 1623 \text{ K}) &= \\ \Delta_f H_m^\theta(\text{Fe}_2\text{O}_3, 1600 \text{ K}) + \int_{1600 \text{ K}}^{1623 \text{ K}} \sum_B \nu_B C_{p,m}^\theta(\text{Fe}_2\text{O}_3) dT \end{aligned}$$

等压热容 $C_{p,m}^\theta(B, \beta)$ 是温度的函数,通常由实验数据拟合下列形式^[8]:

$$C_{p,m}^\theta(B, \beta) = a + b \times 10^{-3} T + c \times 10^5 T^{-2} + d \times 10^{-6} T^2 \quad (9)$$

查表并计算铝热反应 $2\text{Al} + \text{Fe}_2\text{O}_3 = \text{Al}_2\text{O}_3 + 2\text{Fe}$ 在1623 K 的温度下放出的热量为:

$$\begin{aligned} \Delta H_{\text{放热}} &= 2\Delta_f H_m^\theta(\text{Fe}, 1623 \text{ K}) + \Delta_f H_m^\theta(\text{Al}_2\text{O}_3, 1623 \text{ K}) - \\ &2\Delta_f H_m^\theta(\text{Al}, 1623 \text{ K}) - \Delta_f H_m^\theta(\text{Fe}_2\text{O}_3, 1623 \text{ K}) = \\ &-873.0177 \text{ kJ} \end{aligned}$$

2.4 系统吸热

(1)还原反应的反应物自身升温所需吸收的热量发热剂的热量传递使 $\text{MgO} + \text{C}$ 还原反应升温到反应的最佳温度所需的热量吸收 $\Delta H_{\text{吸热1}}$ 。反应温度(T)由1350 °C (1623 K) 上升到1400 °C (1673 K),由式(4)(5)得:

$$\begin{aligned} \Delta H_{\text{吸热1}} &= \Delta_f H_m^\theta(\text{MgO}, 1623 \sim 1673 \text{ K}) + \\ &\Delta_f H_m^\theta(\text{C}, 1623 \sim 1673 \text{ K}) = \\ &\int_{1623 \text{ K}}^{1673 \text{ K}} \sum_B \nu_B C_{p,m}^\theta(\text{MgO}) dT + \\ &\int_{1623 \text{ K}}^{1673 \text{ K}} \sum_B \nu_B C_{p,m}^\theta(\text{C}) dT \end{aligned}$$

同样根据公式(9)还原反应的反应物自身升温所需吸收的热量 $\Delta H_{\text{吸热1}}$ 为:

$$\begin{aligned} \Delta H_{\text{吸热1}} &= \int_{1623 \text{ K}}^{1673 \text{ K}} 73.421 + 3.577 \times 10^{-3} T - \\ &43.066 \times 10^5 T^{-2} dT = 3.755 \text{ kJ} \end{aligned}$$

(2)铝热反应的产物自身升温需吸收的热量
在发热剂的反应过程中,使铝热反应自身的产物 Al_2O_3 和 Fe 也上升到第(1)步温度(T) (1400 °C) 的热量吸收 $\Delta H_{\text{吸热2}}$ 。反应温度(T)由1350 °C 上升到1400 °C,由式(4)(5)得:

$$\begin{aligned} \Delta H_{\text{吸热2}} &= \Delta_f H_m^\theta(\text{Al}_2\text{O}_3, 1623 \sim 1673 \text{ K}) + \\ &\Delta_f H_m^\theta(\text{Fe}, 1623 \sim 1673 \text{ K}) = \\ &\int_{1623 \text{ K}}^{1673 \text{ K}} \sum_B \nu_B C_{p,m}^\theta(\text{Al}_2\text{O}_3) dT + \end{aligned}$$

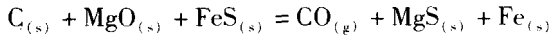
$$\int_{1623\text{ K}}^{1673\text{ K}} \sum_B \nu_B C_{p,m}^\theta(\text{Fe}) dT$$

铝热反应的产物自身升温所需吸收的热量 $\Delta H_{\text{吸热}2}$ 为:

$$\Delta H_{\text{吸热}2} = \int_{1623\text{ K}}^{1673\text{ K}} 168.498 + 25.912 \times 10^{-3} T - 48.36 \times 10^{-5} T^{-2} dT = 8.368 \text{ kJ}$$

(3) 还原反应发生所需的热量

在 1 400 °C 下白云石吸收发热剂足够的热量还原生成镁蒸气,与铁水中的硫化亚铁反应:



由式(4)(5)得:

$$\Delta H_{\text{吸热}3} = \Delta_r H_m^\theta(\text{MgS}, 1673\text{ K}) + \Delta_r H_m^\theta(\text{CO}, 1673\text{ K}) + \Delta_r H_m^\theta(\text{Fe}, 1673\text{ K}) - [\Delta_r H_m^\theta(\text{MgO}, 1673\text{ K}) + \Delta_r H_m^\theta(\text{C}, 1673\text{ K}) + \Delta_r H_m^\theta(\text{FeS}, 1673\text{ K})]$$

还原反应 $\text{C}_{(s)} + \text{MgO}_{(s)} + \text{FeS}_{(s)} = \text{CO}_{(g)} + \text{MgS}_{(s)} + \text{Fe}_{(s)}$ 在 1 673 K 时反应的热量 $\Delta H_{\text{吸热}3}$ 为:

$$\Delta H_{\text{吸热}3} = \Delta_r H_m^\theta(\text{MgS}, 1673\text{ K}) + \Delta_r H_m^\theta(\text{CO}, 1673\text{ K}) + \Delta_r H_m^\theta(\text{Fe}, 1673\text{ K}) - [\Delta_r H_m^\theta(\text{MgO}, 1673\text{ K}) + \Delta_r H_m^\theta(\text{C}, 1673\text{ K}) + \Delta_r H_m^\theta(\text{FeS}, 1673\text{ K})] = 191.21 \text{ kJ}$$

2.5 质量配比

整个系统中单位反应吸收热量的总和为:

$$\Delta H_{\text{吸热}} = \Delta H_{\text{吸热}1} + \Delta H_{\text{吸热}2} + \Delta H_{\text{吸热}3} = 3.755 \text{ kJ} + 8.368 \text{ kJ} + 191.21 \text{ kJ} = 203.33 \text{ kJ}$$

而整个系统中单位反应放出热量的总量为:

$$\Delta H_{\text{放热}} = 873.02 \text{ kJ}$$

由所计算的系统吸放热可知:

$$n = \Delta H_{\text{吸热}} / \Delta H_{\text{放热}} = 203.33 \text{ kJ} / 873.02 \text{ kJ} \approx 0.2329$$

即一个单位 (mol) 的吸热反应 $\text{C}_{(s)} + \text{MgO}_{(s)} + \text{FeS}_{(s)} = \text{CO}_{(g)} + \text{MgS}_{(s)} + \text{Fe}_{(s)}$ 需要 0.2329 个单位 (mol) 的放热反应 $2\text{Al} + \text{Fe}_2\text{O}_3 = \text{Al}_2\text{O}_3 + 2\text{Fe}$ 提供热量。

发热剂中 Al 需加入的量为:

$$2 \times 27 \times 0.2329 = 12.577$$

Fe_2O_3 需加入的量为:

$$160 \times 0.2329 = 37.264$$

还原反应中 C 需加入的量为 $12 \times 1 = 12$

MgO 需加入的量为 $40 \times 1 = 40$

FeS 需加入的量为 $88 \times 1 = 88$

总相对质量为:

$$12.577 + 37.264 + 12 + 40 + 88 = 189.841$$

整个系统中它们的质量比为:

$$\text{C} : \text{MgO} : \text{FeS} : \text{Al} : \text{Fe}_2\text{O}_3 = 1 : 3.3 : 7.3 : 1 : 3.1$$

它们的摩尔比为:

$$\text{C} : \text{MgO} : \text{FeS} : \text{Al} : \text{Fe}_2\text{O}_3 = 1 : 1 : 1 : 0.46 : 0.23$$

3 结论

(1) 碳还原氧化镁的反应温度 (T) 是 1 854 °C, 若该反应在高炉铁水温度 (T) (1 250 ~ 1 300 °C) 密闭条件下进行, 镁蒸气的压强必须小于 0.994 kPa, 若该反应在铁水温度 (T) 1 350 ~ 1 400 °C 之间进行, 镁蒸气压必须小于 1.004 kPa。

(2) Al + Fe_2O_3 发热剂加入能够升高 MgO + C 反应的初始温度, 达到在热力学上加速镁蒸气生成的目的。整个系统中它们的质量比为: C : MgO : FeS : Al : $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 1 : 3.3 : 7.3 : 1 : 3.1$, 摩尔比为 C : MgO : FeS : Al : $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 1 : 1 : 1 : 0.46 : 0.23$ 。

辽宁省镁资源办资助项目 (2011801); 辽宁省“大学生创新创业训练计划”项目 (201210146004); 高等学校博士点专项科研基金资助项目 (20102120120001)

参考文献

- [1] 李博知, 王 钦, 武 轶. 镁基脱硫剂在炉外脱硫中的技术分析[J]. 钢铁技术, 2003, 15(4): 8-10.
- [2] 朱苗勇, 杜 钢, 阎立懿. 现代冶金学 (钢铁冶金卷) [M]. 北京: 冶金工业出版社, 2005: 148.
- [3] 李 玮, 卢爱华, 郑文清, 等. 浅谈几种铁水脱硫剂的特点及发展趋势[J]. 承钢技术, 2001(3): 3-7.
- [4] 卢志文. 铁水预处理脱硫剂选择探讨[J]. 炼钢, 2007, 17(1): 35-37.
- [5] 张延安, 豆志河, 牛丽萍, 等. MgO 基脱硫剂及其制备方法: CN200710011616.9 [P]. 2007-11-7.
- [6] 张延安, 赫冀成, 豆志河, 等. 基于自蔓延的 MgO 基脱硫剂及其制备方法: CN200810011869.0 [P]. 2008-11-12.
- [7] 任晓冬, 张延安, 刘 燕, 等. 氧化镁基脱硫剂铁水脱硫过程的热力学分析[C]. 第十六届全国炼钢学术会议论文集, 沈阳: 东北大学, 2010, 41: 6-7.
- [8] 叶大伦. 实用无机物热力学数据手册 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 1979: 3-6.
- [9] 赵天从, 傅崇说, 何福煦, 等. 有色金属提取冶金手册 (镁) [M]. 北京: 冶金工业出版社, 1992: 63-65.

刘 坤 (1965-), 女, 博士, 教授, 1987 年鞍山钢铁学院毕业, 冶金传输工程, 冶金资源综合利用.
E-mail: Liukun65-12@163.com

收稿日期: 2013-01-11