

基于共存理论的钢包炉(LF)渣硫分配比模型的建立和应用

储莹¹ 郭汉杰² 全永志¹

(1 北京矿冶研究总院,北京国信安科技有限公司,北京 100160; 2 北京科技大学冶金与生态工程学院,北京 100083)

摘要 基于离子与分子共存理论,通过计算钢包炉(LF)精炼渣结构单元的质量作用浓度,建立了一种计算 57CaO-10SiO₂-8MgO-25Al₂O₃ 四元渣系与钢液硫分配比的热力学模型,计算得出 1 630 ℃ LF 精炼结束时,该渣系的渣-钢间的硫分配比 $L_s = 1.115$ 。通过 9 炉 210 t 双孔底吹 LF 渣样检测结果表明,当减去因现场和渣系的氧势等条件限制,所存在的定值系统偏差,该模型可有效反映工业生产的 LF 精炼渣硫分配比。

关键词 钢包炉 精炼渣 热力学模型 硫分配比

Application and Establishment of a Model for Sulphur Partition Ratio between Slag-Steel in Ladle Furnace (LF) Based on Ion-Molecule Coexistence Theory

Chu Ying¹, Guo Hanjie² and Quan Yongzhi¹

(1 Beijing Guoxin Anke Technology Co Ltd, Beijing General Research Institute of Mining and Metallurgy, Beijing 100160; 2 School of Metallurgical and Ecological Engineering, University of Science and Technology, Beijing 100083)

Abstract Based on ion-molecule coexistence theory, a thermodynamic model for calculation of sulphur partition ratio between 57CaO-10SiO₂-8MgO-25Al₂O₃ quaternary slag series and liquid steel has been established by calculating the mass action concentration of ladle furnace (LF) refining slag structural units to get the sulphur partition ratio between slag-steel of this slag series $L_s = 1.115$ in end LF refining at 1 630 ℃. The measure results of 9 heats 210 t double bottom nozzle argon blowing LF refining slag samples show that to subtract the existing definite system deviation due to restriction on conditions including worksite and oxygen level of slag series, the model is available to reflect the LF refining slag sulphur partition ratio in commercial steelmaking production.

Material Index Ladle Furnace, Refining Slag, Thermodynamic Model, Sulphur Partition Ratio

渣在钢铁冶金过程中有着十分重要的作用。在炼钢温度下,硫可以存在于三相中,也可以与熔体和熔渣形成熔液,虽然硫在气相、液相的分配对炼钢过程是重要的,但几乎对所有炼钢过程来说,起主要脱 S 作用的仍是硫在熔渣和钢液之间的分配^[1]。

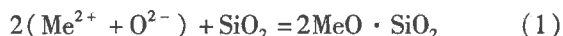
现运用离子-分子共存理论建立热力学模型,计算此渣系的硫在渣-钢间的分配比 L_s ,再与实测值对照,据此验证本模型正确性,为以后计算各渣系 L_s 提供参考。

1 模型建立和质量作用浓度的计算

1.1 基本假设

离子与分子共存理论为了计算 CaO-SiO₂-MgO-Al₂O₃ 四元渣系结构单元或离子对的质量作用浓度,建立的通用热力学模型需做如下假设:

(1)简单离子(Me^{2+} 代指)与简单分子形成复杂分子过程中存在着如下动态平衡反应^[2]:



(2)假设 CaO-SiO₂-MgO-Al₂O₃ 渣系中只有自由的($Ca^{2+} + O^{2-}$)离子对具有脱硫能力并参与了脱硫反应。

1.2 四元渣系中的结构单元

在 CaO-SiO₂-MgO-Al₂O₃ 渣系中存在 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 和 O^{2-} 三种简单离子,结构单元为 $Ca^{2+} + O^{2-}$ 和 $Mg^{2+} + O^{2-}$,以及 SiO₂ 和 Al₂O₃ 两种简单分子,结构单元为 SiO₂ 和 Al₂O₃。根据 CaO-Al₂O₃-SiO₂, CaO-Al₂O₃-MgO, CaO-MgO-SiO₂ 和 MgO-Al₂O₃-SiO₂ 三元相图^[3]查得在 CaO-SiO₂-MgO-Al₂O₃ 渣系中存在 3CaO·SiO₂ 等 17 种复杂分子,结构单元分别为 (1)3CaO·SiO₂, (2)2CaO·SiO₂, (3)CaO·SiO₂, (4)3CaO·Al₂O₃, (5)12CaO·7Al₂O₃, (6)CaO·Al₂O₃, (7)CaO·2Al₂O₃, (8)CaO·6Al₂O₃, (9)2MgO·SiO₂, (10)MgO·SiO₂, (11)MgO·Al₂O₃, (12)3Al₂O₃·2SiO₂, (13)2CaO·Al₂O₃·SiO₂, (14)CaO·Al₂O₃·2SiO₂, (15)CaO·MgO·2SiO₂, (16)2CaO·MgO·2SiO₂, (17)3CaO·MgO·2SiO₂

(以下按下标 1-17 的序号代指各复杂分子)。

1.3 质量作用浓度

取 100 g 渣,平衡前 CaO-SiO₂-MgO-Al₂O₃ 渣系中 CaO, SiO₂, MgO, Al₂O₃ 的摩尔数分别为 n_{CaO}^0 , $n_{SiO_2}^0$, n_{MgO}^0 和 $n_{Al_2O_3}^0$ 。

离子与分子共存理论认为^[4]每一个呈电中性的离子对的平衡摩尔数是构成该离子对的阴离子和阳离子的平衡摩尔数之和。以(Ca²⁺ + O²⁻)离子对为例,(Ca²⁺ + O²⁻)可以电离为 Ca²⁺ 和 O²⁻,因此, Ca²⁺ 和 O²⁻ 的平衡摩尔数可以表示为 $n_{Ca^{2+}, CaO} = n_{O^{2-}, CaO} = n_{CaO}$ 。因此,(Ca²⁺ + O²⁻)离子对可以形成 2 倍摩尔数的结构单元,即 $2n_{CaO}^0$ 。同理推导,100 g CaO-SiO₂-MgO-Al₂O₃ 四元系渣中所有结构单元总的平衡摩尔数 $\sum n_i$ 可按式(2)计算:

$$\sum n_i = 2n_{CaO} + n_{SiO_2} + 2n_{MgO} + n_{Al_2O_3} + n_1 + \dots + n_{17} \quad (2)$$

根据离子与分子共存理论,每一个简单分子和复杂分子只能提供一个结构单元,熔渣中结构单元 i 的质量作用浓度 N_i 可按式(3)计算:

$$N_i = \frac{n_i}{\sum n_i} \quad (3)$$

$$\left(\frac{1}{2}N_{CaO} + 3N_1 + 2N_2 + N_3 + 3N_4 + 12N_5 + N_6 + N_7 + N_8 + 2N_{13} + N_{14} + N_{15} + 2N_{16} + 3N_{17} \right) \sum n_i =$$

$$\left(\frac{1}{2}N_{CaO} + 3K_1^\ominus N_{CaO}^3 N_{SiO_2} + 2K_2^\ominus N_{CaO}^2 N_{SiO_2} + K_3^\ominus N_{CaO} N_{SiO_2} + 3K_4^\ominus N_{CaO}^3 N_{Al_2O_3} + 12K_5^\ominus N_{CaO}^{12} N_{Al_2O_3}^7 + \right.$$

$$K_6^\ominus N_{CaO} N_{Al_2O_3} + K_7^\ominus N_{CaO} N_{Al_2O_3}^2 + K_8^\ominus N_{CaO} N_{Al_2O_3}^6 + 2K_{13}^\ominus N_{CaO} N_{SiO_2} N_{Al_2O_3} + K_{14}^\ominus N_{CaO} N_{SiO_2}^2 N_{Al_2O_3} +$$

$$\left. K_{15}^\ominus N_{CaO} N_{SiO_2}^2 N_{MgO} + 2K_{16}^\ominus N_{CaO} N_{SiO_2}^2 N_{MgO} + 3K_{17}^\ominus N_{CaO}^3 N_{SiO_2}^2 N_{MgO} \right) \sum n_i = n_{CaO}^0 \quad (5)$$

因平衡条件下 CaO-SiO₂-MgO-Al₂O₃ 渣系中所有结构单元摩尔分数之和等于 1,与式(5)联立可得质量作用浓度的控制方程,从而求解 CaO-SiO₂-MgO-Al₂O₃ 渣系中 4 种成分的摩尔分数。

将钢厂渣系成分含量代入其中:CaO-SiO₂-MgO-Al₂O₃ 四元渣系的 CaO 质量分数为 57%, SiO₂ 质量分数为 10%, MgO 质量分数为 8%, Al₂O₃ 质量分数为 25%,因此式(5)中 $n_{CaO} = 1.018 \text{ mol}$, $n_{SiO_2} = 0.167 \text{ mol}$, $n_{MgO} = 0.2 \text{ mol}$, $n_{Al_2O_3} = 0.245 \text{ mol}$ 。

通过 17 个复杂分子化学反应式的各 $\Delta_i G_{m,i}^\ominus$ 可以计算出其对应的平衡常数值,17 种复杂分子的平衡常数 $K_1^\ominus = 5832.6$, $K_2^\ominus = 15462.5$, $K_3^\ominus = 607.0$, $K_4^\ominus = 134.4$, $K_5^\ominus = 10.5 \times 10^{14}$, $K_6^\ominus = 41.3$, $K_7^\ominus = 0.13$, $K_8^\ominus = 0.09$, $K_9^\ominus = 35.5$, K_{10}^\ominus

式中: n_i - 组元 i 平衡后的摩尔数; $\sum n_i$ - 炉渣脱硫反应平衡后所有结构单元的总摩尔数; N_i - 物理意义为组元 i 的摩尔分数。

但是,离子对的质量作用浓度,例如 (Me²⁺ + O²⁻) 离子对应该按照式(4)进行计算^[4]:

$$N_{MeO} = N_{Me^{2+}} + N_{O^{2-}} = \frac{n_{Me^{2+}} + n_{O^{2-}}}{\sum n_i} = \frac{2n_{MeO}}{\sum n_i} \quad (4)$$

复杂分子,如 3CaO · SiO₂ 的化学反应式为 $3(Ca^{2+} + O^{2-}) + (SiO_2) = (3CaO \cdot SiO_2)$,由文献[4-6]可知,标准吉布斯自由能 $\Delta_i G_{m,i}^\ominus = -93366 - 23.03 T \text{ (J/mol)}$, T - 温度/K。

反应的平衡常数 $K_i = \frac{N_1}{N_{CaO}^3 N_{SiO_2}}$,得质量作用浓度 $N_1 = K_1^\ominus N_{CaO}^3 N_{SiO_2}$,另 16 个复杂分子的平衡常数和

质量作用浓度以此类推。

1.4 控制方程

根据结构单元的平衡摩尔数和质量作用浓度的定义,平衡条件下 100 g CaO-SiO₂-MgO-Al₂O₃ 中 CaO 的摩尔数可按式(5)进行计算, SiO₂, MgO 和 Al₂O₃ 同理可得:

$= 7.9$, $K_{11}^\ominus = 12.1$, $K_{12}^\ominus = 4.6$, $K_{13}^\ominus = 70834.2$, $K_{14}^\ominus = 1845.7$, $K_{15}^\ominus = 82889.6$, $K_{16}^\ominus = 222322.8$, $K_{17}^\ominus = 23160770.3$ 。

将 n_{CaO}^0 , $n_{SiO_2}^0$, n_{MgO}^0 , $n_{Al_2O_3}^0$ 的值和 K_i^\ominus 代入控制方程,得到包括 N_1, N_2, N_3, N_4 和 $\sum n_i$ 的 5 个未知数的 5 个独立方程。解方程组则可以得到 $N_i, \sum n_i$ 唯一的真实解。

1.5 质量作用浓度的计算结果

CaO-SiO₂-MgO-Al₂O₃ 渣系的质量作用浓度值见表 1。

从多组 CaO-SiO₂-MgO-Al₂O₃ 渣系中 21 种结构

表 1 质量作用浓度的计算值

Table 1 Calculated value of mass action concentrations

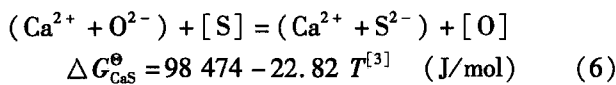
渣成分值/%				CaO/ SiO ₂	质量作用浓度				结构单元总 摩尔数 $\sum n_i$
CaO	SiO ₂	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	N_{CaO}	N_{MgO}	N_{SiO_2}	$N_{Al_2O_3}$	
57	10	8	25	5.7	0.447	0.25	3.93×10^{-5}	5.16×10^{-3}	1.34

单元的平衡摩尔数和质量作用浓度之间的关系可见,21种结构单元的 n_i 和 N_i 均成线性关系。这说明计算的结构单元的平衡摩尔数能够反应其质量作用浓度。

2 硫分配比热力学模型

2.1 参数的确定

张鉴^[4,6]和杨学明^[7]等人认为,CaO的脱硫能力远大于MgO的脱硫能力。因此利用离子与分子共存理论,只考虑CaO-SiO₂-MgO-Al₂O₃渣系中自由的(Ca²⁺+O²⁻)离子对具有脱硫能力并参与了脱硫反应。(Ca²⁺+O²⁻)离子对参与的脱硫反应如式(6):



式中: T -绝对温度/K。

反应式(6)中CaO-SiO₂-MgO-Al₂O₃渣系脱硫反应的平衡常数可用 N_{CaO} , N_{CaS} , a_O 和 a_S 表示如式(7):

$$K_{CaS}^{\ominus} = \frac{a_{CaS} a_O}{a_{CaO} a_S} = \frac{N_{CaS} a_O}{N_{CaO} a_S} = \frac{\left(\frac{2(S)_{CaS}}{M_S \cdot \sum n_i}\right) [O] f_O}{N_{CaO} [S] f_S} = \frac{(S)_{CaS} [O]}{16 N_{CaO} [S] \sum n_i} \times \frac{f_O}{f_S} \quad (7)$$

式中: a_i -组元 i 、结构单元 i 或离子对 i 的活度; f_i -组元 i 的活度系数; M_S -硫的摩尔质量; (i) -渣中组元 i 的质量百分数/%; $[i]$ -钢液中组元 i 的质量百分数/%。

因此,CaO-SiO₂-MgO-Al₂O₃渣系中(Ca²⁺+O²⁻)离子对的硫分配比可由式(7)推导出,如式(8)所示CaO脱硫时的硫分配比为:

$$L_{S,CaO} = \frac{(S)_{CaS}}{[S]} = \frac{16 K_{CaS}^{\ominus} N_{CaO} \sum n_i}{[O]} \times \frac{f_S}{f_O} \quad (8)$$

式(8)中, N_{CaO} 和 $\sum n_i$ 可以由表1计算结果代入即可。氧的活度系数 f_O ,硫的活度系数 f_S 可由式(9)、(10)计算得到:

$$\lg f_O = e_O^O [O] + e_O^C [C] + e_O^S [S] + e_O^{Si} [Si] + e_O^{Mn} [Mn] + e_O^P [P] + e_O^{Al} [Al] \quad (9)$$

$$\lg f_S = e_S^S [S] + e_S^C [C] + e_S^O [O] + e_S^{Si} [Si] + e_S^{Mn} [Mn] + e_S^P [P] + e_S^{Al} [Al] \quad (10)$$

其中,查表系数 $e_O^O = -0.2$, $e_O^C = 0.45$, $e_O^S = -0.133$, $e_O^{Si} = 0.131$, $e_O^{Mn} = -0.021$, $e_O^P = 0.07$, $e_O^{Al} = -3.9$; $e_S^S = -0.028$, $e_S^C = 0.11$, $e_S^{Si} = 0.063$, $e_S^{Mn} = -0.026$, $e_S^P = 0.29$, $e_S^O = -0.27$, $e_S^{Al} = 0.035$ 。

表 2 210 t 双孔底吹氩 LF 钢液分析成分 / %

Table 2 Analysis of liquid steel in 210 t double bottom nozzle argon blowing LF / %

试验号	[O]	[C]	[Si]	[Mn]	[P]	[S]	[Al]
1	0.000 38	0.048	0.136	1.87	0.007	0.001 2	0.033
2	0.000 63	0.053	0.160	1.93	0.009	0.000 8	0.028
3	0.000 40	0.058	0.162	1.86	0.008	0.000 8	0.038
4	0.000 40	0.042	0.151	1.84	0.008	0.002 0	0.047
5	0.000 40	0.046	0.145	1.85	0.008	0.001 8	0.052
6	0.000 30	0.055	0.156	1.86	0.007	0.001 1	0.043
7	0.000 36	0.056	0.168	1.86	0.009	0.000 9	0.054
8	0.000 40	0.047	0.150	1.84	0.008	0.001 8	0.053
平均值	0.000 41	0.051	0.154	1.86	0.008	0.001 3	0.044

表 3 氧和硫的活度系数 f_O 和 f_S 计算值

Table 3 Calculated values of oxygen and sulphur activity coefficient f_O and f_S

$\lg f_O$	$\lg f_S$	f_O	f_S
-0.207 6	-0.029 4	0.62	0.934 5

在钢厂进行现场试验,在210 t转炉出钢时渣洗,加缓释脱氧剂(Al含量17%)300 kg,Fe-Al(Al含量40%)1 000 kg,进入210 t双孔底吹氩LF,预吹氩、造渣、埋弧加热、强吹氩搅拌后,实测LF精炼结束时8炉钢液成分列于表2,此时温度为1 630 ℃,由此计算出的 f_S 和 f_O 见表3。

2.2 热力学模型的计算结果

模型认为脱硫反应平衡时为LF精炼结束时。因此,只要知道 K_{CaS}^{\ominus} , K_{MgS}^{\ominus} , N_{CaO} , N_{MgO} , $\sum n_i$ 和钢液中氧含量,就可以计算出CaO-SiO₂-MgO-Al₂O₃渣系的硫分配比 L_S 。

通过式(6)中的 ΔG_{CaS}^{\ominus} 可以计算出平衡常数 K_{CaS}^{\ominus} ,如式(11)所示:

$$K_{CaS}^{\ominus} = \exp\left(-\frac{\Delta G_{CaS}^{\ominus}}{RT}\right) = \exp\left(\frac{98\,474 - 22.82 T}{RT}\right) \quad (11)$$

计算得 $K_{CaS}^{\ominus} = 0.03$ 。

钢液氧含量通过实测得到,将计算所得各数值代入式(8),即得1 630 ℃钢厂CaO-SiO₂-MgO-Al₂O₃已知渣系成分下,LF精炼结束时渣钢间的硫分配比 $L_S = 1\,115$ 。

2.3 热力学模型的验证

通过以上计算的CaO-SiO₂-MgO-Al₂O₃四元渣系硫分配比 L_S 是理论上的最大硫分配比。上述计算是渣中不含FeO,MnO的情况,而实际上这是不可避免的, L_S 将会大幅降低。

将在钢厂现场采样的9炉渣样检测成分(表4),代入上述模型中计算出硫分配比,与实测结果进行比较,见图1。

表 4 采样的 9 炉硫分配比的理论值和实测值对比
Table 4 Comparison between measured value and calculated value of sulphur partition ratio, 9 heats

炉次	结束渣成分/%				硫含量/%		硫分配比 L_S	
	CaO	SiO ₂	MgO	Al ₂ O ₃	[S] _f	(S) _f	实测值	计算值
1	54.470	4.608	9.963	31.177	0.146 0	0.001 0	146.000 0	733.5
2	55.324	5.337	9.197	29.744	0.175 0	0.000 7	250.000 0	998.7
3	55.761	14.770	7.455	18.306	0.333 0	0.001 0	333.000 0	1 023.0
4	55.943	6.715	8.806	24.992	0.379 0	0.001 0	379.000 0	1 100.0
5	57.380	7.125	9.074	25.895	0.328 0	0.000 8	410.000 0	1 120.0
6	54.090	7.383	9.400	27.891	0.410 0	0.000 8	512.500 0	1 500.0
7	57.238	7.487	8.994	26.517	0.485 0	0.000 8	606.250 0	1 636.0
8	58.746	3.789	7.205	24.378	0.493 0	0.000 7	704.285 7	1 740.0
9	59.064	3.707	7.141	24.273	0.500 0	0.000 7	714.285 7	2 000.2

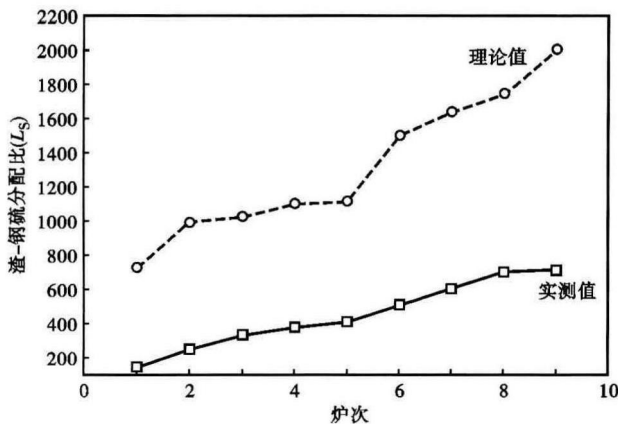


图 1 计算与实测的硫分配比的比较图

Fig. 1 Diagram of comparison between measured value and calculated value of sulphur partition ratio

从图 1 中看出,虽然理论值与实测值有一定差距,但是两者之差可近似认为基本保持为常数,即理论值基本可以表征实际硫分配比,区别只在于实测值是因为现场条件和渣系氧化性等条件所限,未能将硫分配比发挥到最大值。因此可以证明,利用共存理论计算的 LF 基于质量作用浓度的硫分配比模型是正确有效的。

3 结论

(1) 在 CaO-SiO₂-MgO-Al₂O₃ 渣系中存在 Ca²⁺、

Mg²⁺ 和 O²⁻ 三种简单离子(两个离子对), SiO₂ 和 Al₂O₃ 两种简单分子, 以及 3CaO · SiO₂ 等 17 种复杂分子。

(2) 应用离子-分子共存理论建立基于质量作用浓度的 CaO-SiO₂-MgO-Al₂O₃ 渣系硫分配比模型, 可以精确计算出 1 630 ℃ 下, LF 精炼结束时, CaO-SiO₂-MgO-Al₂O₃ 渣系的渣钢间的硫分配比为 $L_S = 1 115$ 。

(3) 通过实测的现场数据与理论值 L_S 对比来验证模型, 理论值可以表征实际硫分配比, 因此, 利用共存理论计算的 LF 基于质量作用浓度的硫分配比模型是正确有效的。

参考文献

- [1] Young R W, Duffy J A, Hassall G J, et al. Use of Optical Basicity Concept for Determining Phosphorus and Sulphur Slag-metal Partitions[J]. Ironmaking and Steelmaking, 1992, 19(3): 201-219.
- [2] 郭汉杰. 冶金物理化学教程[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2006: 194-196.
- [3] 陈家祥. 炼钢常用图表数据手册[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1984: 15-50.
- [4] 张 鉴. 冶金熔体和溶液的计算热力学[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2007: 70-210.
- [5] Zhang J. Calculating Models of Mass Action Concentrations for the Slag System CaO-SiO₂ [J]. Journal of University of Science and Technology Beijing, 1988, 10(4): 412-421.
- [6] Zhang J. Coexistence Theory of Slag Structure and Its Application to Calculation of Oxidizing Capability of Slag Melts[J]. Iron and Steel Research International, 2003, 10(1): 1-9.
- [7] Yang Xue-min, Jiao Jin-sha, Ding Ru-cai, et al. A Thermodynamic Model for Calculation Sulphur Distribution Ratio Between CaO-SiO₂-MgO-Al₂O₃ Ironmaking Slags and Carbon Saturated Hot Metal Based on the Ion and Molecule Coexistence Theory[J]. ISIJ International, 2009, 49(12): 1828-1837.

储莹(1986-), 女, 硕士(北京科技大学), 工程师, 2007 年华北科技学院(本科)毕业, 冶炼过程动力学和工艺研究。
E-mail: chu@sarva.cn

收稿日期: 2014-06-18

欢迎全国各冶金机械及相关行业
 在《特殊钢》杂志上刊登宣传广告