

doi:10.11835/j.issn.1000-582X.2015.05.15

精炼渣中 FeO 的活度模型

薛正良, 邹峰, 熊锐, 李建立, 朱航宇

(武汉科技大学 省部共建耐火材料与冶金国家重点实验室, 武汉 430081)

摘要:根据熔渣结构的分子离子共存理论,建立了 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-MgO-FeO-MnO}$ 六元渣系的活度计算模型。计算得到了 LF 精炼渣中 FeO 的活度值,并分析了炉渣成分 Al_2O_3 、FeO 以及碱度 $w(\text{CaO})/w(\text{SiO}_2)$ 对 FeO 活度的影响,为帘线钢精炼变渣过程中控制回硫提供指导。

关键词:活度计算模型; FeO 活度; 作用浓度; 共存理论

中图分类号: TF55

文献标志码: A

文章编号: 1000-582X(2015)05-098-06

Activity calculation model of FeO in refining slag

XUE Zhengliang, ZOU Feng, XIONG Rui, LI Jianli, ZHU Hangyu

(The State Key Laboratory of Refractories and Metallurgy, Wuhan University of Science and Technology, Wuhan 430081, P.R.China)

Abstract: An activity calculation model for $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-MgO-FeO-MnO}$ slag system has been established according to the molecule-ion coexistence theory. From the model, the activity of FeO in the refining slag can be calculated, and the effects of MgO, FeO and basicity $w(\text{CaO})/w(\text{SiO}_2)$ in slag composition on the activity of components related to FeO have been analyzed in this paper, which can provide reference for steelmakers to study the control of resulfurization at changing slag's process of LF refining to blow tire cord steel.

Key words: activity calculation model; activity of FeO; mass action concentration; coexistence theory

钢帘线盘条是一种高端线材产品,是生产钢帘线的必备原材料,是发展现代汽车工业的重要原材料之一。钢帘线是以高强度极细钢丝按一定结构捻制成的钢丝束,主要用于生产汽车子午线轮胎。采用钢帘线作为骨架材料的汽车子午线轮胎具有使用寿命长、安全性能好、节能环保、耐穿刺、弹性好等特点,在发达国家的使用率已经很高。钢帘线也称钢丝帘线,其质量问题主要是钢中的脆性夹杂物经常导致盘条在拉拔成钢丝过程中断裂^[1]。因此,在出钢过程中采用无铝脱氧,在精炼过程中通过变渣工艺来降低钢液中酸溶铝含量和总氧含量,最终减少钢中的脆性夹杂物^[2-4]。精炼中的变渣工艺就是在精炼初期造白渣将碱度调至 2.0 左右,目的是充分脱氧与脱硫,达到目标值后加硅砂调渣,将碱度降至 0.7~1.0;在碱度降低情况下,钢液不可避免地会产生回硫,同时,FeO 对钢液回硫也有着一定的影响。FeO 带入 Fe^{2+} 和 O^{2-} ,但它们对脱硫反应有相反的作用, O^{2-} 浓度增加,使硫在渣-钢中的分配系数(L_s)增加,但 Fe^{2+} 浓度增加,则使 L_s 降低,因为渣中 Fe^{2+} 的增多使钢液的 $w(\text{O})$ 增加,因此 FeO 活度低时, L_s 才有较高的值。通过建立活度计算模型开展含 FeO 多元渣系的热力学研究,探究 FeO 活度的影响因素,为进一步分析和控制 FeO 对于回硫的影响提供理论指导。文中基于熔渣结构的分子离子共存理论^[5],建立了 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-MgO-FeO-MnO}$ 六元渣系的活度计算模型。

收稿日期: 2015-02-21

基金项目: 武汉市科技攻关项目(20120321098)。

Supported by the Science and Technology Research Projects of Wuhan City(20120321098).

作者简介: 薛正良(1962-),教授,博士,主要从事金属纯净化冶炼理论与工艺、直接还原新技术的研究,

(E-mail)xuezl2008@sohu.com。

1 熔渣活度计算模型

共存理论模型最初由前苏联的丘依柯^[6]提出,后经张鉴^[5]修正,成为一套完整的模型体系。其主要内容是基于溶液中同时存在离子和分子的事实,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组元的作用浓度,并以其表征组元活度。共存理论已在冶金炉渣中取得了良好的应用效果。文中根据熔渣结构的分子离子共存理论,建立了 SiO₂-Al₂O₃-CaO-MgO-FeO-MnO 六元渣系的活度计算模型。

1.1 结构单元

根据分子离子共存理论,查阅 CaO-Al₂O₃-SiO₂、CaO-MgO-SiO₂、MgO-Al₂O₃-SiO₂、CaO-SiO₂、MgO-SiO₂、Al₂O₃-MnO-FeO 等相图^[7],确定 1 550~1 650 °C 时本渣系的结构单元如下:

简单离子:Ca²⁺、Fe²⁺、Mg²⁺、Mn²⁺、O²⁻;

分子化合物:SiO₂, Al₂O₃, 3CaO·Al₂O₃, 12CaO·7Al₂O₃, CaO·Al₂O₃, CaO·2Al₂O₃, CaO·6Al₂O₃, CaO·SiO₂, 3CaO·2SiO₂, 2CaO·SiO₂, 3CaO·SiO₂, 3Al₂O₃·2SiO₂, 2MgO·SiO₂, MgO·SiO₂, MgO·Al₂O₃·2FeO·SiO₂, FeO·Al₂O₃, MnO·SiO₂, 2MnO·SiO₂, 2CaO·Al₂O₃·SiO₂, CaO·Al₂O₃·2SiO₂, 2CaO·MgO·2SiO₂, 3CaO·MgO·2SiO₂, CaO·MgO·SiO₂, CaO·MgO·2SiO₂。

1.2 模型的建立

确定熔渣的结构单元后,依据共存理论可建立反应的平衡常数方程。

设: $a = \text{SiO}_2$, $b = \text{Al}_2\text{O}_3$, $c = \text{CaO}$, $d = \text{MgO}$, $e = \text{FeO}$, $f = \text{MnO}$, $N_1 = \text{SiO}_2$, $N_2 = \text{Al}_2\text{O}_3$, $N_3 = \text{CaO}$, $N_4 = \text{MgO}$, $N_5 = \text{FeO}$, $N_6 = \text{MnO}$, $N_7 = 3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, $N_8 = 12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$, $N_9 = \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, $N_{10} = \text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$, $N_{11} = \text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$, $N_{12} = \text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$, $N_{13} = 3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2$, $N_{14} = 2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$, $N_{15} = 3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$, $N_{16} = 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$, $N_{17} = 2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$, $N_{18} = \text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$, $N_{19} = \text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, $N_{20} = 2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$, $N_{21} = \text{FeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, $N_{22} = \text{MnO} \cdot \text{SiO}_2$, $N_{23} = 2\text{MnO} \cdot \text{SiO}_2$, $N_{24} = 2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$, $N_{25} = \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$, $N_{26} = 2\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2$, $N_{27} = 3\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2$, $N_{28} = \text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$, $N_{29} = \text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2$ 。

其中 a, b, c, d, e, f 为反应前 SiO₂, Al₂O₃, CaO, MgO, FeO, MnO 物质的量(设总物质的量为 1)。N_{*i*} ($i = 1, 2, \dots, 29$) 为平衡时熔渣中各组元的有效浓度,即定义为各组元的活度。

该模型所涉及的化学反应式、吉布斯自由能变、以及复杂分子有效浓度的表达式,如表 1 所示^[8-12]。其中 K_i ($i = 1, 2, \dots, 33$) 为各个反应的平衡常数,由 ΔG 求得。根据炉渣内各物质的质量平衡关系,可建立熔渣的活度计算模型如下式(1)-(6)。

$$N_1 + N_2 + N_3 + N_4 + N_5 + N_6 + N_7 + N_8 + N_9 + N_{10} + N_{11} + N_{12} + N_{13} + N_{14} + N_{15} + N_{16} + N_{17} + N_{18} + N_{19} + N_{20} + N_{21} + N_{22} + N_{23} + N_{24} + N_{25} + N_{26} + N_{27} + N_{28} + N_{29} = 1, \quad (1)$$

$$b \times (N_1 + N_{12} + 2 \times N_{13} + N_{14} + N_{15} + 2 \times N_{16} + N_{17} + N_{18} + N_{20} + N_{22} + N_{23} + N_{24} + 2 \times N_{25} + 2 \times N_{26} + 2 \times N_{27} + N_{28} + 2 \times N_{29}) = a \times (N_2 + N_7 + 7 \times N_8 + N_9 + 2 \times N_{10} + 6 \times N_{11} + 3 \times N_{16} + N_{19} + N_{21} + N_{24} + N_{25}), \quad (2)$$

$$c \times (N_2 + N_7 + 7 \times N_8 + N_9 + 2 \times N_{10} + 6 \times N_{11} + 3 \times N_{16} + N_{19} + N_{21} + N_{24} + N_{25}) = b \times (N_3 + 3 \times N_7 + 12 \times N_8 + N_9 + N_{10} + N_{11} + N_{12} + 3 \times N_{13} + 2 \times N_{14} + 3 \times N_{15} + 2 \times N_{24} + N_{25} + 2 \times N_{26} + 3 \times N_{27} + N_{28} + N_{29}), \quad (3)$$

$$d \times (N_3 + 3 \times N_7 + 12 \times N_8 + N_9 + N_{10} + N_{11} + N_{12} + 3 \times N_{13} + 2 \times N_{14} + 3 \times N_{15} + 2 \times N_{24} + N_{25} + 2 \times N_{26} + 3 \times N_{27} + N_{28} + N_{29}) = c \times (N_4 + 2 \times N_{17} + N_{18} + N_{19} + N_{26} + N_{27} + N_{28} + N_{29}), \quad (4)$$

$$f \times (N_4 + 2 \times N_{17} + N_{18} + N_{19} + N_{26} + N_{27} + N_{28} + N_{29}) = d \times (N_6 + N_{22} + 2 \times N_{23}), \quad (5)$$

$$e \times (N_6 + N_{22} + 2 \times N_{23}) = f \times (N_5 + 2 \times N_{20} + N_{21}). \quad (6)$$

式(1)-(6)及表 1 中的质量作用浓度的表达式即为渣系 SiO₂-Al₂O₃-CaO-MgO-FeO-MnO 的活度计算模型。

表 1 相关化学反应式、吉布斯自由能变以及复杂分子质量作用浓度的表达式
Table 1 Related to chemical reaction, the gibbs free energy change and the expression of complex molecular mass action concentrations

化学反应式	$\Delta G/(\text{J} \cdot \text{mol})$	N_i
$3(\text{Ca}^{2+} + \text{O}^{2-}) + (\text{Al}_2\text{O}_3) = (3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3)$	$-21\ 771.36 - 29.307\ 6T$	$N_7 = K_1 \times N_2 \times (N_3)^3$
$12(\text{Ca}^{2+} + \text{O}^{2-}) + 7(\text{Al}_2\text{O}_3) = (12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3)$	$-103\ 240 - 311.1T$	$N_8 = K_2 \times (N_2)^7 \times (N_3)^{12}$
$(\text{Ca}^{2+} + \text{O}^{2-}) + (\text{Al}_2\text{O}_3) = (\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3)$	$-23\ 027.4 - 18.840\ 6T$	$N_9 = K_3 \times N_2 \times N_3$
$(\text{Ca}^{2+} + \text{O}^{2-}) + 2(\text{Al}_2\text{O}_3) = (\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3)$	$-16\ 747.2 - 25.54T$	$N_{10} = K_4 \times (N_2)^2 \times N_3$
$(\text{Ca}^{2+} + \text{O}^{2-}) + 6(\text{Al}_2\text{O}_3) = (\text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3)$	$-22\ 608.72 - 31.82T$	$N_{11} = K_5 \times (N_2)^6 \times N_3$
$(\text{Ca}^{2+} + \text{O}^{2-}) + (\text{SiO}_2) = (\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2)$	$-81\ 416 - 10.498T$	$N_{12} = K_6 \times N_1 \times N_3$
$3(\text{Ca}^{2+} + \text{O}^{2-}) + 2(\text{SiO}_2) = (3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2)$	$-236\ 973 + 9.63T$	$N_{13} = K_7 \times (N_1)^2 \times (N_3)^3$
$2(\text{Ca}^{2+} + \text{O}^{2-}) + (\text{SiO}_2) = (2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2)$	$-160\ 431 + 4.106T$	$N_{14} = K_8 \times N_1 \times (N_3)^2$
$3(\text{Ca}^{2+} + \text{O}^{2-}) + (\text{SiO}_2) = (3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2)$	$-93\ 366 - 23.03T$	$N_{15} = K_9 \times N_1 \times (N_3)^3$
$3(\text{Al}_2\text{O}_3) + 2(\text{SiO}_2) = (3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2)$	$-4\ 354.27 - 10.467T$	$N_{16} = K_{10} \times (N_1)^2 \times (N_2)^3$
$2(\text{Mg}^{2+} + \text{O}^{2-}) + (\text{SiO}_2) = (2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2)$	$-86\ 670 + 16.81T$	$N_{17} = K_{11} \times N_1 \times (N_4)^2$
$(\text{Mg}^{2+} + \text{O}^{2-}) + (\text{SiO}_2) = (\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2)$	$-30\ 013 - 5.02T$	$N_{18} = K_{12} \times N_1 \times N_4$
$(\text{Mg}^{2+} + \text{O}^{2-}) + (\text{Al}_2\text{O}_3) = (\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3)$	$-35\ 530 - 2.09T$	$N_{19} = K_{13} \times N_2 \times N_4$
$2(\text{Fe}^{2+} + \text{O}^{2-}) + (\text{SiO}_2) = (2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2)$	$-28\ 596 + 3.349T$	$N_{20} = K_{14} \times N_1 \times (N_5)^2$
$(\text{Fe}^{2+} + \text{O}^{2-}) + (\text{Al}_2\text{O}_3) = (\text{FeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3)$	$-33\ 272.81 - 6.102\ 8T$	$N_{21} = K_{15} \times N_2 \times N_5$
$(\text{Mn}^{2+} + \text{O}^{2-}) + (\text{SiO}_2) = (\text{MnO} \cdot \text{SiO}_2)$	$-30\ 013 - 5.02T$	$N_{22} = K_{16} \times N_1 \times N_6$
$2(\text{Mn}^{2+} + \text{O}^{2-}) + (\text{SiO}_2) = (2\text{MnO} \cdot \text{SiO}_2)$	$-86\ 670 + 16.81T$	$N_{23} = K_{17} \times N_1 \times (N_6)^2$
$2(\text{Ca}^{2+} + \text{O}^{2-}) + (\text{Al}_2\text{O}_3) + (\text{SiO}_2) = (2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2)$	$-61\ 964.64 - 60.29T$	$N_{24} = K_{18} \times N_1 \times N_2 \times (N_3)^2$
$(\text{Ca}^{2+} + \text{O}^{2-}) + (\text{Al}_2\text{O}_3) + (2\text{SiO}_2) = (\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2)$	$-13\ 816.44 - 55.26T$	$N_{25} = K_{19} \times (N_1)^2 \times N_2 \times N_3$
$2(\text{Ca}^{2+} + \text{O}^{2-}) + (\text{Mg}^{2+} + \text{O}^{2-}) + (2\text{SiO}_2) = (2\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2)$	$-73\ 688 - 63.69T$	$N_{26} = K_{20} \times (N_1)^2 \times (N_3)^2 \times N_4$
$3(\text{Ca}^{2+} + \text{O}^{2-}) + (\text{Mg}^{2+} + \text{O}^{2-}) + (2\text{SiO}_2) = (3\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2)$	$-315\ 469 + 24.786T$	$N_{27} = K_{21} \times (N_1)^2 \times (N_3)^3 \times N_4$
$(\text{Ca}^{2+} + \text{O}^{2-}) + (\text{Mg}^{2+} + \text{O}^{2-}) + (\text{SiO}_2) = (\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot \text{SiO}_2)$	$-124\ 766.6 + 3.376T$	$N_{28} = K_{22} \times N_1 \times N_3 \times N_4$
$(\text{Ca}^{2+} + \text{O}^{2-}) + (\text{Mg}^{2+} + \text{O}^{2-}) + (2\text{SiO}_2) = (\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2)$	$-80\ 387 - 51.916T$	$N_{29} = K_{23} \times (N_1)^2 \times N_3 \times N_4$

表 2 精炼炉渣成分

Table 2 The composition of refining slagwt

%

炉号	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	FeO	MnO	R
710-2	41.92	1.14	42.97	4.95	0.9	2.27	1.02
712-2	38.98	0.89	41.59	4.57	1.03	2.23	1.06
714-2	41.48	1.04	43.39	5.12	1.03	2.97	1.04
715-2	40.77	1.92	43.20	4.82	1.36	2.20	1.05
717-2	41.41	1.12	45.09	5.42	0.81	1.89	1.08
718-2	43.14	1.02	46.14	5.01	1.25	1.91	1.06
719-2	43.55	1.10	44.83	6.16	0.89	1.29	1.02
平均	41.75	1.18	43.89	5.15	1.04	2.11	1.05
物质的量分数/%	0.418	0.007	0.471	0.077	0.009	0.018	—

使用商业软件 Matlab 对模型进行编程计算,计算过程采用迭代算法。将现场冶炼帘线钢的炉渣平均成分(如表 2 所示)代入模型进行计算。

模型中温度分别设置为 $T=1\ 500、1\ 550、1\ 600\ ^\circ\text{C}$,由此可计算出不同温度条件下六元渣系中各组元的活度值以及总的平均摩尔分数 $\sum n$,如表 3 所示。

表 3 各组元在炼钢温度下的活度值
Table 3 Every component's activity at steelmaking temperature

组元	1 500 $^\circ\text{C}$	1 550 $^\circ\text{C}$	1 600 $^\circ\text{C}$
SiO ₂	3.83×10^{-2}	3.84×10^{-2}	3.85×10^{-2}
Al ₂ O ₃	5.32×10^{-3}	5.04×10^{-3}	4.76×10^{-3}
CaO	1.34×10^{-2}	1.55×10^{-2}	1.78×10^{-2}
MgO	2.97×10^{-2}	3.07×10^{-2}	3.16×10^{-2}
FeO	1.92×10^{-2}	1.94×10^{-2}	1.95×10^{-2}
MnO	2.61×10^{-2}	2.68×10^{-2}	2.74×10^{-2}
3CaO · Al ₂ O ₃	1.91×10^{-6}	2.70×10^{-6}	3.71×10^{-6}
12CaO · 7Al ₂ O ₃	0	0	0
CaO · Al ₂ O ₃	3.28×10^{-3}	3.45×10^{-3}	3.59×10^{-3}
CaO · 2Al ₂ O ₃	2.55×10^{-5}	2.57×10^{-5}	2.56×10^{-5}
CaO · 6Al ₂ O ₃	6.47×10^{-14}	5.20×10^{-14}	4.08×10^{-14}
CaO · SiO ₂	4.56×10^{-1}	4.54×10^{-1}	4.52×10^{-1}
3CaO · 2SiO ₂	1.07×10^{-2}	1.07×10^{-2}	1.07×10^{-2}
2CaO · SiO ₂	2.24×10^{-1}	2.24×10^{-1}	2.22×10^{-1}
3CaO · SiO ₂	8.34×10^{-4}	1.09×10^{-3}	1.40×10^{-3}
3Al ₂ O ₃ · 2SiO ₂	1.05×10^{-9}	8.84×10^{-10}	7.45×10^{-10}
2MgO · SiO ₂	1.60×10^{-3}	1.46×10^{-3}	1.33×10^{-3}
MgO · SiO ₂	1.60×10^{-2}	1.56×10^{-2}	1.53×10^{-2}
MgO · Al ₂ O ₃	2.26×10^{-3}	2.08×10^{-3}	1.90×10^{-3}
2FeO · SiO ₂	6.58×10^{-5}	6.36×10^{-5}	6.17×10^{-5}
FeO · Al ₂ O ₃	2.03×10^{-3}	1.83×10^{-3}	1.64×10^{-3}
MnO · SiO ₂	1.41×10^{-2}	1.36×10^{-2}	1.62×10^{-2}
2MnO · SiO ₂	1.25×10^{-3}	1.11×10^{-3}	9.98×10^{-4}
2CaO · Al ₂ O ₃ · SiO ₂	3.47×10^{-3}	3.93×10^{-3}	4.39×10^{-3}
CaO · Al ₂ O ₃ · 2SiO ₂	2.06×10^{-4}	2.21×10^{-4}	2.35×10^{-4}
2CaO · MgO · 2SiO ₂	2.48×10^{-3}	3.00×10^{-3}	3.59×10^{-3}
3CaO · MgO · 2SiO ₂	1.06×10^{-2}	9.45×10^{-3}	8.46×10^{-3}
CaO · MgO · SiO ₂	4.83×10^{-2}	4.59×10^{-2}	4.36×10^{-2}
CaO · MgO · 2SiO ₂	7.05×10^{-2}	7.29×10^{-2}	7.51×10^{-2}

由表 3 可以看出,在炼钢温度下酸性精炼渣中 SiO₂、FeO、MgO、MnO 的活度较大,CaO 次之,而 Al₂O₃ 的活度较小。这主要是由于炉渣中 Al₂O₃ 除少部分 Al₂O₃ 的简单分子形式存在外,绝大部分与 CaO、FeO 等物质相结合形成复合分子,所以,其简单分子的活度较小。炉渣内 CaO 和 FeO 由于与多种酸性氧化物和两性氧化物反应生成了复合分子,从而使得熔渣中 CaO、FeO 的活度对其他组元活度产生了较大的影响。熔渣中 FeO 主要赋存物相为 FeO · Al₂O₃,FeO 的活度随着温度的上升而增加,而主要赋存物相 FeO · Al₂O₃

的活度随着温度的上升则有所减小。通过以上分析可以看出,表 2 渣系在炼钢温度下,FeO 主要以 $\text{FeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 的形式存在,其次是 $2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$ 。因此,其活度受熔渣中 Al_2O_3 和 SiO_2 含量的影响较大。

2 结果和讨论

2.1 熔渣中 Al_2O_3 含量对 FeO 相关组元活度的影响

在模型计算条件下,当碱度为 1 时、MgO 质量分数为 5%、MnO 含量为 0.5% 和 FeO 质量分数为 1% 时,计算得到 1 823 K 时熔渣中与 FeO 相关组元的活度随 $w(\text{Al}_2\text{O}_3)$ 的变化曲线如图 1 所示。由图 1 可知,炉渣中的 FeO 活度随着 Al_2O_3 质量分数的升高而降低,而 $\text{FeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 的活度增加。这是由于随着 Al_2O_3 质量分数的增加,一方面 CaO 的质量分数会减少,生成的硅钙化合物减少, SiO_2 和 FeO 生成 $2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$ 增加,导致 FeO 活度减少;另一方面增加的 Al_2O_3 也会与 FeO 开始反应生成 $\text{FeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$,并逐渐增多,导致 FeO 活度减少。因此,呈现出 FeO 的活度减小,而 $\text{FeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 的活度增加。

2.2 熔渣中 FeO 质量分数对 FeO 活度的影响

当 SiO_2 - Al_2O_3 -CaO-MgO-FeO-MnO 渣系二元碱度为 1、 Al_2O_3 质量分数为 4%、MgO 质量分数为 5% 和 MnO 含量为 0.5% 时,计算得 1 823 K 时炉渣 FeO 活度受渣中 FeO 质量分数的影响如图 2 所示。由图 2 可知,随渣中 FeO 质量分数的增加,炉渣 FeO 活度增加,且近似呈线性增长趋势。这说明,在其他条件不变时,渣中 FeO 质量分数增加,渣中 Fe^{2+} 和 O^{2-} 增多,即渣中自由 FeO 的浓度增大,从而使 FeO 活度增大,与此同时,可以看出 FeO 质量分数越大,对 FeO 活度影响越显著。

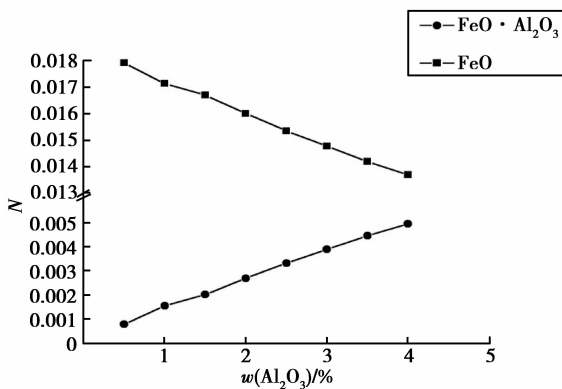


图 1 Al_2O_3 的质量分数对炉渣 FeO 的相关组元活度的影响

Fig.1 The influence of Al_2O_3 's mass fraction to component's activity associated with FeO in slag

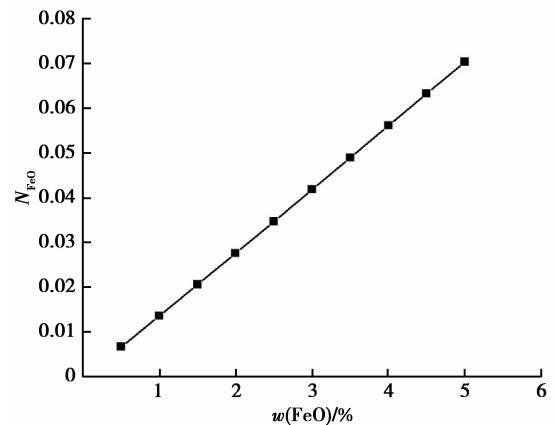


图 2 FeO 的含量对炉渣 FeO 活度的影响

Fig.2 The influence of FeO content to activity of FeO in slag

2.3 熔渣碱度对 FeO 活度的影响

在本模型计算条件下,当 Al_2O_3 含量为 4%、MgO 含量为 5%、MnO 含量为 0.5% 和 FeO 含量为 1% 时,计算得到 1 823 K 时炉渣中 FeO 活度随炉渣二元碱度的变化见图 3。由图 3 可知,随着二元碱度的增加,FeO 活度呈现出先增加后减小的趋势。这是由于 CaO 比 FeO 有较强的碱性,因而它与 SiO_2 结合,致使熔渣中自由 FeO 增多,熔渣对理想溶液形成正偏差, $\gamma_{\text{FeO}}=1$ 。随着碱度的不断增加,带入的 CaO 不断与 SiO_2 形成复杂化合物,致使自由 FeO 量增多,FeO 活度也就不断增加。当碱度达到 1.8 时,FeO 活度达到很高的值。之后碱度再增加,FeO 活度则有所下降,这是因为有铁酸钙复合化合物的形成,使自由 FeO 的含量下降,从而 FeO 活度的减小。从离子理论的观点^[13],可认为 FeO-SiO_2 内有较为复杂的 Si_xO_y^- 。当碱度提高, O^{2-} 数增加时,一方面使 Si_xO_y^- 解体,成为比较简单的结构;另一方面,与 Fe^{2+} 形成强离子对 $\text{Fe}^{2+} \cdot \text{O}^{2-}$,而 Ca^{2+} 则存在于解体后形成的比较简单的络离子周围,成为弱离子对,如 $\text{Ca}^{2+} \cdot \text{Si}_2\text{O}_7^{6-}$ 等,因此 FeO 活度增加。当碱度达到 1.8 时,络离子以最简单的 SiO_4^{4-} 形式存在,这时进入的 O^{2-} 不再被消耗于络离子的解体, $\text{Fe}^{2+} \cdot \text{O}^{2-}$ 离子浓度达到最大值,而 FeO 活度也达到最大值。当碱度再提高时,熔渣中有近似铁酸钙组成的

铁氧络离子 FeO_2^- 形成,因而 Fe^{2+} 和 O^{2-} 浓度下降,从而 FeO 活度降低。

3 结 论

1) 根据分子离子共存理论,建立了 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-MgO-FeO-MnO}$ 渣系的活度计算模型,计算结果表明在炼钢温度下酸性精炼渣中 SiO_2 、FeO、MgO、MnO 的活度较大,CaO 次之,而 Al_2O_3 的活度较小;熔渣中 FeO 主要赋存物相为 $\text{FeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$,FeO 的活度随着温度的上升而增加,而主要赋存物相 $\text{FeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 的活度随着温度的上升则有所减小。

2) 当碱度 $w(\text{CaO})/w(\text{SiO}_2) = 1$ 、MgO 含量为 5%、MnO 含量为 0.5% 和 FeO 含量为 1% 时,FeO 的活度随着 $w(\text{Al}_2\text{O}_3)$ 的增加而减小。

3) 当 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-MgO-FeO-MnO}$ 渣系二元碱度为 1、 Al_2O_3 含量为 4%、MgO 含量为 5% 和 MnO 含量为 0.5% 时,FeO 的活度随着 $w(\text{FeO})$ 的增加呈线性增加。

4) 当 Al_2O_3 含量为 4%、MgO 含量为 5%、MnO 含量为 0.5% 和 FeO 含量为 1% 时,FeO 的活度随着碱度的增加而先增加后减小,在碱度为 1.8 时,达到最大值。

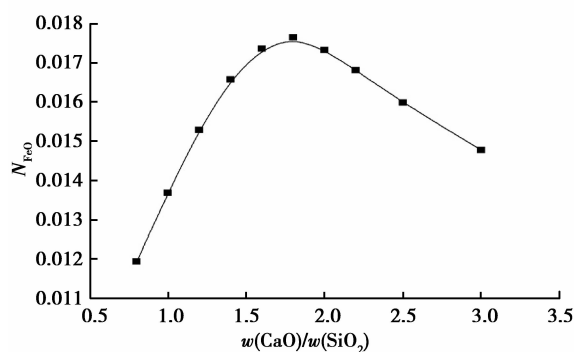


图3 碱度对炉渣 FeO 活度的影响

Fig.3 The influence of basicity to activity FeO in slag

参考文献:

- [1] Michel B, Gerard M. Wire journal informational[J]. Steel Rod, 1984, 67.
- [2] Maeda S, Soejima T, Saito T, et al. Shape control of inclusions in wire rod for high tensile tire cord by refining with synthetic shs[C]//Proceeding of Steelmaking, 1989, 379-385.
- [3] Turkdogan E T. Physical chemistry of high temperature technology[M]. New York: Academic Press, 1980.
- [4] Shiusho Y, Nozaki T. Inference of secondary steelmaking on occurrence of nonmetallic inclusions in high-carbon steel for tire cord[J]. wire j. int, 1998(9): 145-153
- [5] Zhang J. Application of the coexistence theory of slag structure to multicomponent slag systems [C]//Proceeding of 4th International Conference on Molten Slags and Fluxes. Sendai: The Iron and Steel Institute of Japan, 1992; 244-249.
- [6] Chuiko N M. On the structural theory of metallurgical slags[J]. Ferrous Met, 1959(5): 3-10.
- [7] 陈家祥. 炼钢常用图表数据手册[M]. 北京:冶金工业出版社 1984.
CHEN Jiexiang. The chart data manual of Steel commonly used[M]. BeiJing: Metallurgical industry press, 1984. (in Chinese)
- [8] 张鉴. CaO-SiO₂ 渣系的作用浓度的计算模型[J]. 北京钢铁学院学报, 1988, 10(4): 412-421.
ZHANG Jian. The calculation model of CaO-SiO₂ slag series' action concentration[J]. Journal of Beijing Institute of Iron and Steel, 1988, 10(4): 412-421. (in Chinese)
- [9] Rein R H, Chipman J. Activities in the liquid solution SiO₂-CaO-MgO-Al₂O₃ at 1 600 °C [J]. Trans. Met. Soc. AIME, 1965, 233(2): 415-425.
- [10] Gaye H, Welfringer J. Modelling of the Thermodynamic Properties of Complex Metallurgical Slags [C]//Proceedings of the 2nd International Symposium on Metallurgical Slags and Fluxes, 1984; 357-375.
- [11] 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.
- [12] Barin I, Knacke O, Kubaschewski O. Thermochemical properties of inorganic substances [M]. Berlin-Heidelberg-New York: Springer-Verlag, 1977; 128.
- [13] 黄希祐. 钢铁冶金原理[M]. 北京:冶金工业出版社, 2008.
HUANG Xihu. Iron and steel metallurgy principle[M]. BeiJing: Metallurgical industry press, 2008. (in Chinese)