

中国金属学会

1982年炼钢学术会议论文选集

中国金属学会炼钢学术委员会 编

冶金工业出版社

中国金属学会
1982年炼钢学术会议论文选集
中国金属学会炼钢学术委员会 编
(限国内发行)

冶金工业出版社出版

(北京市灯市口74号)

新华书店北京发行所发行

冶金工业出版社印刷厂印刷

787×1092 1/16 印张 34 1/4 字数 820 千字

1985年 4 月第一版 1985年 4 月第一次印刷

印数 0,001~1,500册

统一书号: 15062-1092 定价 7.65元

目 录

铁水预处理

1. 金属铜、钇在碳饱和铁水中脱硫的热力学参数测定	1
2. 铁水炉外脱硫混合效果的模型实验研究	9
3. 碳酸钠吹氧预处理含钒铁水半钢氧气转炉无渣炼钢试验	17
4. 钒钛铁水喷吹法脱硫	22
5. 钢、铁和铁合金的脱磷	27
6. 喷吹法铁水脱硫第二阶段第一期试验小结	34
7. 铁水预处理脱硫半工业试验	39
8. 氧气炼钢过程铁钨分离的研究	51
9. 含铜、砷、钨铁水炼钢时的某些特点 (热力学分析与实践)	58

炼 钢

10. 首都钢铁公司炼钢厂十八年	66
11. 三孔旋流喷头在氧气顶吹转炉上的应用	78
12. 顶吹气体射流冲击下熔池内液体流场的研究	83
13. 顶吹转炉沸腾钢中氧的控制	92
14. 含钒钛炉渣的氧化镁饱和溶解度	99
15. 冲击深度与渣中FeO含量的关系初探	110
16. 关于渣中氢溶解度的研究	117
17. 浓差电池定氧管式测头的研制及其在炼钢中的应用	125
18. 氧气顶吹转炉应用氧浓差电池测氧定碳的试验研究	133
19. 小方坯连铸钢的酸溶铝及氧活度	139
20. 氧气顶吹转炉冶炼低碳钢种的高拉补吹操作法	145
21. 采用生白云石—石灰石混烧造渣剂炼钢	152
22. 50吨氧气顶吹转炉技术测定与分析	160
23. LD转炉使用返回渣对冶炼工艺参数的影响	167
24. 无渣出钢工艺的试验研究	173
25. “天津型”外装头转炉副枪装置测试技术	178
26. 顶底复合吹炼的脱碳反应	192
27. 顶底复吹熔池运动动力学实验研究	201
28. 底吹、侧吹氧气炼钢射流与熔池相互作用的流体动力学研究	213
29. 顶底吹复合吹炼的新方法	219
30. LD转炉从底部吹入N ₂ 、Ar搅拌的火炉模型试验	222
31. 钢中气体与大气湿度的关系	228

32. 优质石灰的煅烧技术	232
33. 利用低热值高炉煤气生产活性冶金石灰	237
34. 太钢平炉炼钢的温度制度	243

炉 外 精 炼

35. 钢包顶吹氩搅拌能及其冶金效果	249
36. 钢包底吹氩	255
37. 转炉钢水包内吹氩处理的试验研究	261
38. 钢包吹气搅拌工艺参数的确定	268
39. 钢液真空吹氩的脱气规律	273
40. 炉外精炼中使用合成还原渣新途径的探讨	277
41. 110吨钢包喷粉脱硫试验	281
42. 钢包喷粉精炼试验研究	289
43. 喷射冶金在特殊钢中的应用及粉剂的研究	302
44. 应用喷射冶金生产钙和钙硫易切削钢	307
45. 用20%CaO渣系重熔S/607马氏体不锈钢的试验	312
46. 钢包喷粉处理站和喷粉罐的设计	318
47. SL法在生产特种用途结构钢中的应用	326
48. 低碳镇静钢钢液中氧含量的控制	336
49. 炉外喷吹CaO基粉剂精炼碳素结构钢和滚珠钢的试验	342

浇 注

50. 对铸锭健全性起决定作用的凝固区间	353
51. 半镇静钢的凝固模型计算及锰脱氧半镇静钢的特点	359
52. 砷在10.5英寸钢锭中的宏观偏析	368
53. 提高沸腾钢质量——消除钢坯端面“波峰缺陷”的研究	375
54. 钢锭模内底吹氩气改善钢锭结晶组织的研究	379
55. 沸腾钢钢锭液心加热试验	385
56. 在铸锭凝固过程中保护渣中的硫向钢锭表层迁移的现象	393
57. 小型开口锭用固体保护渣的几个问题	399
58. 高温粉状保温材料的基础研究	404
59. 关于钢锭头部保护渣增碳机理的初步探讨	410
60. 保护渣中炭造成钢锭增碳问题的研究	416
61. 马钢70吨钢水罐热分析之一	421
62. 铝镇静钢水口结瘤机理	428
63. 铝镇静钢浇注过程中水口结瘤问题的研究	434
64. 利用放射性同位素 Ca^{45} 研究硅铁中钙对铝镇静钢水口结瘤的影响	440
65. 连铸坯凝固冷却过程的控制	446
66. 钢液在浇注过程中吸氧、吸氮的研究	457

钢 种 质 量

67. 稀土对连铸板坯中心偏析的影响.....	464
68. 板坯连铸机二冷区电磁搅拌工业试验.....	472
69. 16Mng钢坯裂纹的研究.....	477
70. 利用放射性同位素示踪原子法研究捣打罐衬耐火材料对钢质的影响.....	491
71. 耐海水腐蚀低合金钢Ca处理的冶金质量及对钢性能的影响	498
72. 稀土对钢中夹杂物形态影响的定量研究	503
73. 化学成分对20MnSi螺纹钢屈服强度的影响	508

综 合 评 述

74. 稀土处理钢发展前途的探讨.....	513
75. 关于我国平炉炼钢技术改造方针的探讨.....	520
76. 提高鞍钢150吨氧气顶吹转炉废钢比的可能性及其途径的探讨	527
77. 试论钢渣之综合利用.....	532

铁 水 预 处 理

1. 金属镧、钇在碳饱和铁水中脱硫的热力学参数测定

冶金部钢铁研究总院 王龙妹 杜挺 李文采

稀土元素有很强的脱氧、脱硫能力。一些冶金工作者对稀土元素在纯铁液中的脱氧、脱硫热力学已作了不少研究，但从热力学上研究稀土元素在含碳铁水中的脱硫常数等热力学参数还未见报道。本文研究了轻、重稀土代表性元素镧、钇在碳饱和铁水中的脱硫常数及有关的热力学参数，从理论上为炉外脱硫新工艺提供有用的热力学数据。

一、实验方法和实验装置

1. 原料

采用二次轰击熔炼的纯铁作为研究碳饱和铁水中镧、钇与硫平衡的原料，化学成分见表1-1。

表 1-1 二次轰击熔炼的纯铁化学成分

元 素	C	Si	Mn	S	P	Al	N	O
重量, %	<0.001	0.0045	0.012	~0.008	<0.005	0.024	0.006	<0.183

二次轰击熔炼的纯铁经碳饱和后氧的活度用 $ZrO_2(MgO)$ 管组成的固体电解质定氧探头测定为 $a_o < 10\text{ppm}$ 。金属镧、钇纯度均 $>99.9\%$ ；硫化亚铁为分析纯。

2. 实验装置

实验在装有刚玉管的竖式钼丝炉内进行。用DWK-702精密温度控制仪调节炉温。石墨坩埚纯度 $>99.5\%$ 。氩气经脱汽和脱氧预处理。

3. 实验过程

采用直接法测定镧、钇在碳饱和铁水中的脱硫常数。将约500克高纯铁置于石墨坩埚氩气氛中熔化，待铁水碳饱和后加入一定量的镧、钇，随后加入纯硫化亚铁，平衡后用石英管取样。试验温度为 1300°C ， 1400°C ， 1500°C 。

金属镧、钇用化学光谱法分析，碳和硫用红外光谱联合测定仪测定，并用低温无水电解液法分离出稀土硫化物测定溶解状态的稀土与硫，对平衡产物进行X光结构分析。

二、实 验 结 果

1. 得到相互作用系数 e_{La}^c 、 e_Y^c 与温度的关系

用未配硫前 $[\text{Fe}]-[\text{C}]_{\text{饱和}}-[\text{La}, \text{Y}]$ 系的平衡数据，根据有关文献的同一活度和同一浓度相互作用系数互换关系式求得的 e_{La}^c 、 e_Y^c 值列于表1-2。

表 1-2 e_{La}^C 、 e_Y^C 、 e_S^C 与温度的关系

温度, °C	1300	1400	1500
e_{La}^C	-0.539	-0.402	-0.236
e_Y^C	-0.576	-0.392	-0.258
e_S^C	0.149	0.132	0.118

2. 得到镧、钇的脱硫常数与温度的关系

[Fe]-[C]_{饱和}-[S]-[La] 系中:

$$LaS_{(S)} = [La] + [S]$$

$$K' = [\%La][\%S]$$

式中 K' ——[Fe]-[C]_{饱和}-[S]-[La]系中金属镧脱硫的表观常数。

$$K = a_{La} \cdot a_S = f_{La} \cdot [\%La] \cdot f_S \cdot [\%S]$$

$$\lg K = \lg K' + e_{La}^{La} [\%La] + e_S^{La} [\%La] + e_S^S [\%S] + e_{La}^S [\%S] + e_{La}^C [\%C] + e_S^C [\%C] \quad (1)$$

式中, $e_{La}^{La} = -0.0085$, $e_S^S = 233/T - 0.153$, 在本实验温度及低镧、硫范围内, $e_{La}^{La} [\%La] \leq 5 \times 10^{-4}$, $e_S^S [\%S] \leq 1 \sim 1.6 \times 10^{-4}$ 。因此, 第二、四项可略去。 $e_Y^Y = 0.004$, $e_Y^Y [\%Y] \leq 3.5 \times 10^{-4}$, [Fe]-[C]_{饱和}-[S]-[Y] 系按上述方法同样处理。根据

$$\theta_S^C = \frac{1711}{T} - 4.951$$

可计算得到不同温度下铁碳饱和熔体中 e_S^C 的值 (列于表1-2)。故 1 式可整理成:

$$\begin{aligned} & \lg K'_{LaS} + (e_{La}^C + e_S^C) [\%C] \\ &= \lg K_{LaS} - e_S^{La} ([\%La] + 4.34 [\%S]) \end{aligned} \quad (2)$$

同样, 可整理得到:

$$\begin{aligned} & \lg K'_{YS} + (e_Y^C + e_S^C) [\%C] \\ &= \lg K_{YS} - e_Y^Y ([\%Y] + 2.778 [\%S]) \end{aligned} \quad (3)$$

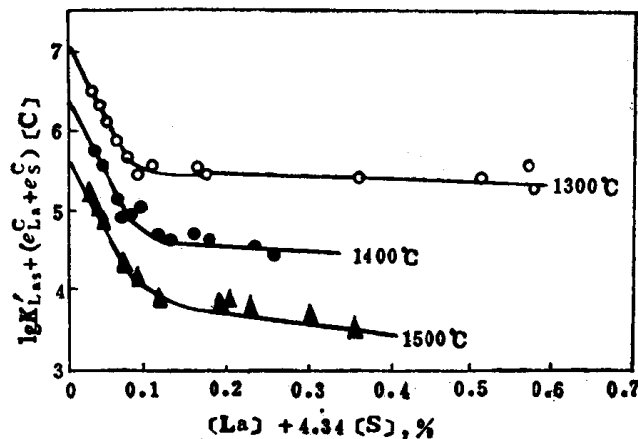


图 1-1 $K'_{LaS} = (\%La)(\%S)$ 对浓度的依赖关系

按照式 2、3，将实验结果汇于图1-1、1-2。取图1-1、1-2中镧、钇、硫低浓度点范围作一元线性回归处理，所得切线方程列于表1-3，1-4。

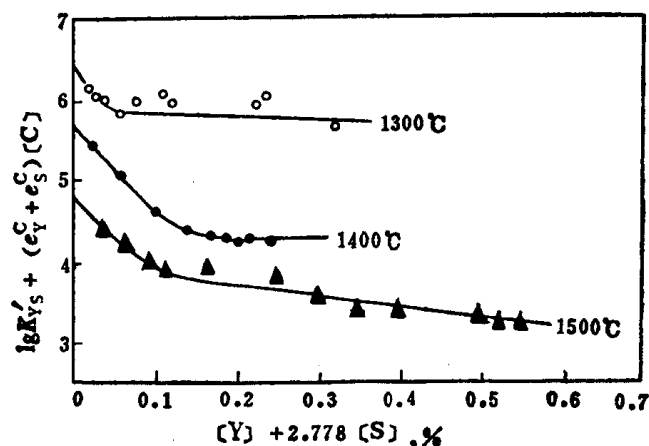


图 1-2 $K'_{YS} = (\%Y)(\%S)$ 对浓度的依赖关系

表 1-3 $\lg K'_{LaS}$ 与浓度的关系

温度, $^{\circ}\text{C}$	$\lg K'_{LaS}$ 与 $([\%La] + 4.34[\%S])$ 的关系	相关系数 (r)
1300	$\lg K'_{LaS} - 0.39[\%C] = -7.14 + 27.1([\%La] + 4.34[\%S])$	0.99
1400	$\lg K'_{LaS} - 0.27[\%C] = -6.48 + 23.4([\%La] + 4.34[\%S])$	1.00
1500	$\lg K'_{LaS} - 0.118[\%C] = -5.73 + 20.5([\%La] + 4.34[\%S])$	0.98

表 1-4 $\lg K'_{YS}$ 与浓度的关系

温度, $^{\circ}\text{C}$	$\lg K'_{YS}$ 与 $([\%Y] + 2.778[\%S])$ 的关系	相关系数 (r)
1300	$\lg K'_{YS} - 0.427[\%C] = -6.5 + 10.5([\%Y] + 2.778[\%S])$	1.00
1400	$\lg K'_{YS} - 0.26[\%C] = -5.67 + 8.2([\%Y] + 2.778[\%S])$	0.97
1500	$\lg K'_{YS} - 0.14[\%C] = -4.86 + 7.41([\%Y] + 2.778[\%S])$	0.99

表1-3、1-4中切线的截距就是真正的脱硫常数。

$$1300^{\circ}\text{C}: K_{LaS} = 7.20 \times 10^{-8} \quad K_{YS} = 3.16 \times 10^{-7}$$

$$1400^{\circ}\text{C}: K_{LaS} = 3.31 \times 10^{-7} \quad K_{YS} = 2.14 \times 10^{-6}$$

$$1500^{\circ}\text{C}: K_{LaS} = 1.86 \times 10^{-6} \quad K_{YS} = 1.38 \times 10^{-5}$$

把三个温度的脱硫常数进行线性回归处理得到:

$$\lg K_{LaS} = -23257/T + 7.39 \quad (4)$$

$$\lg K_{YS} = -22663/T + 7.9 \quad (5)$$

由 (4)、(5) 式可得到1600°C的脱硫常数:

$$\lg K_{LaS} = -5.03$$

$$K_{LaS} = 9.33 \times 10^{-6}$$

$$\lg K_{YS} = -4.2$$

$$K_{YS} = 6.31 \times 10^{-5}$$

3. 得到镧、钇的表现脱硫常数与温度的关系

在 $[\%La] + 4.34[\%S] \rightarrow 0$, $[\%Y] + 2.778[\%S] \rightarrow 0$ 时, 分别得到 $[Fe]-[C]_{\text{饱和}}$ 体系中镧、钇的表现脱硫常数与温度的关系。

由表1-3、1-4可得到在 $[\%La] + 4.34[\%S] \rightarrow 0$, $[\%Y] + 2.778[\%S] \rightarrow 0$ 时, 三个温度的 $\lg K'_{LaS}$ 、 $\lg K'_{YS}$ 关系见表1-5, 1600°C 的数据由外推法得到。把实验条件所得不同温度下的碳饱和浓度代入表1-5, 由此得到:

$$1300^{\circ}\text{C}: \quad \lg K'_{LaS} = -5.32 \quad K'_{LaS} = 4.8 \times 10^{-6}$$

$$\lg K'_{YS} = -4.51 \quad K'_{YS} = 3.1 \times 10^{-5}$$

$$1400^{\circ}\text{C}: \quad \lg K'_{LaS} = -5.14 \quad K'_{LaS} = 7.2 \times 10^{-6}$$

$$\lg K'_{YS} = -4.38 \quad K'_{YS} = 4.2 \times 10^{-5}$$

$$1500^{\circ}\text{C}: \quad \lg K'_{LaS} = -5.12 \quad K'_{LaS} = 7.6 \times 10^{-6}$$

$$\lg K'_{YS} = -4.14 \quad K'_{YS} = 7.2 \times 10^{-5}$$

$$1600^{\circ}\text{C}: \quad \lg K'_{LaS} = -5.04 \quad K'_{LaS} = 9.1 \times 10^{-6}$$

$$\lg K'_{YS} = -4.09 \quad K'_{YS} = 8.1 \times 10^{-5}$$

回归处理得:

$$\lg K'_{LaS} = -2897/T - 3.49$$

$$\lg K'_{YS} = -5487/T - 1.1$$

表 1-5 不同温度下的 $\lg K'_{LaS}$ 、 $\lg K'_{YS}$ 关系

温度, °C	$\lg K'_{LaS} = \lg K - (e_{La}^C + e_S^C) [\%C]_{\text{饱和}}$	$\lg K'_{YS} = \lg K - (e_Y^C + e_S^C) [\%C]_{\text{饱和}}$
1300	$\lg K'_{LaS} = -7.14 + 0.39[\%C]_{\text{饱和}}$	$\lg K'_{YS} = -6.5 + 0.427[\%C]_{\text{饱和}}$
1400	$\lg K'_{LaS} = -6.48 + 0.27[\%C]_{\text{饱和}}$	$\lg K'_{YS} = -5.67 + 0.26[\%C]_{\text{饱和}}$
1500	$\lg K'_{LaS} = -5.73 + 0.118[\%C]_{\text{饱和}}$	$\lg K'_{YS} = -4.86 + 0.14[\%C]_{\text{饱和}}$
1600	$\lg K'_{LaS} = -5.03 - 0.002[\%C]_{\text{饱和}}$	$\lg K'_{YS} = -4.2 + 0.02[\%C]_{\text{饱和}}$

4. 得到相互作用系数 e_S^{La} 、 e_S^Y 与温度的关系

表1-3、1-4中作回归处理所得切线的斜率即是 e_S^{La} 、 e_S^Y 值。由此看到 e_S^{La} 、 e_S^Y 与温度的

表 1-6 e_S^{La} 、 e_S^Y 与温度和浓度的关系

温度, °C	1300		1400		1500	
e_S^{La}	-27.1	-3.22	-23.4	-2.98	-20.4	-1.31
$[\%La] + 4.34[\%S]$	<0.0565	0.06~0.17	<0.0725	0.07~0.25	<0.0855	0.12~0.37
e_S^Y	-10.5	-0.82	-8.2	-0.61	-7.4	-0.48
$[\%Y] + 2.778[\%S]$	<0.0675	0.17~0.3	<0.155	0.16~0.25	<0.105	0.3~0.8

影响是明显的, 而且与浓度的影响甚大 (见表1-6)。表1-6中还列出了较高浓度处理所得的 e_S^{La} 、 e_S^Y 值, 以便比较。经线性回归处理得到:

$$e_S^{La} = -63684/T + 14.99 \quad (6)$$

$$e_S^Y = -47072/T + 19.5 \quad (7)$$

5. 得到碳饱和铁水中硫化镧、硫化钇的标准生成自由能与温度的关系

由4、5式可分别得到:



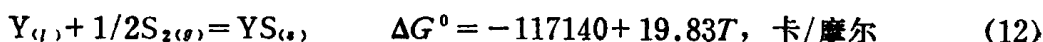
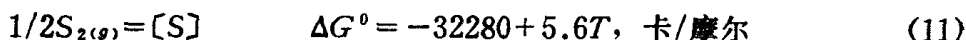
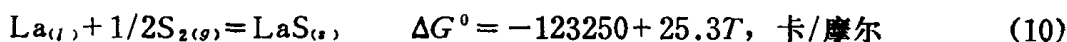
$$\Delta G_{LaS}^0 = -106400 + 33.81T, \text{ 卡/摩尔镧}$$

$$= -445180 + 141.46T, \text{ 焦耳/摩尔镧}$$

$$\Delta G_{YS}^0 = -103680 + 36.14T, \text{ 卡/摩尔钇}$$

$$= -433800 + 151.21T, \text{ 焦耳/摩尔钇}$$

6. 得到镧、钇在碳饱和铁水中的溶解自由能与温度的关系



由式10-式8-式11得:

$$La_{(l)} = [La] \quad \Delta G^0 = 15430 - 14.11T, \text{ 卡/摩尔} \quad (13)$$

由式(12)-(9)-(11)得:

$$Y_{(l)} = [Y] \quad \Delta G^0 = 18820 - 21.91T, \text{ 卡/摩尔} \quad (14)$$

7. 碳饱和铁水中三个温度下镧、钇与硫的平衡关系

从图1-3、1-4可看到不同温度下镧、钇与硫达到平衡时都有一个硫含量的最低点。

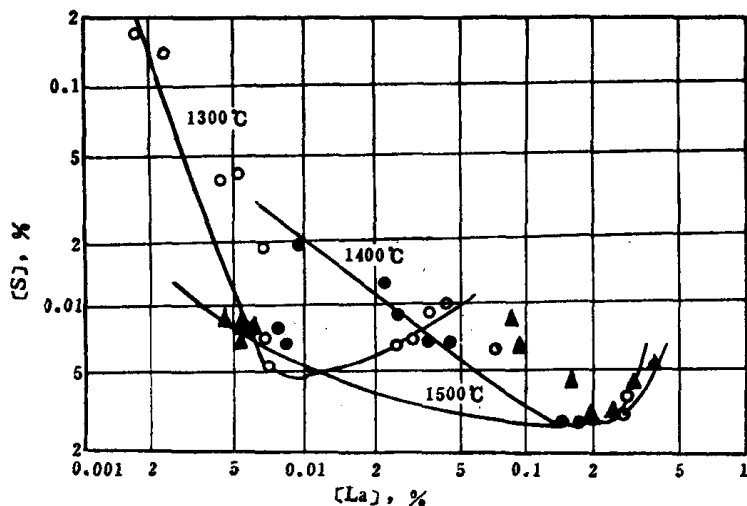


图 1-3 (Fe)-[C]_{饱和}-(S)-[La]系中三个温度下的镧、硫平衡关系

镧、硫平衡时:

$$1300^\circ\text{C} \quad [\%S] = 0.005$$

$$1400^\circ\text{C}, 1500^\circ\text{C} \quad [\%S] = 0.003$$

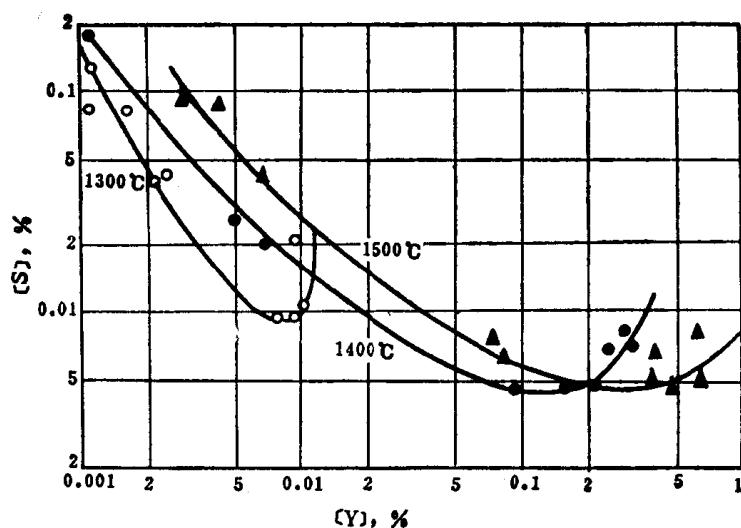


图 1-4 (Fe)-(C)_{饱和}-(S)-(Y)系中三个温度下的钇、硫平衡关系
钇、硫平衡时:

$$\begin{aligned} 1300^{\circ}\text{C} & \quad [\%S]=0.009 \\ 1400^{\circ}\text{C}, 1500^{\circ}\text{C} & \quad [\%S]=0.005 \end{aligned}$$

三、讨 论

1. 平衡产物

在碳饱和的铁水中, 本实验镧、钇的浓度在不能生成 LaC_2 、 YC_2 , 并且不影响平衡相硫化镧、硫化钇生成的范围内。下面分别用热力学计算加以证明。

$$\text{C}_{\text{石墨}} = [\text{C}] \quad \Delta G^0 = 5400 - 10.17T, \text{ 卡/摩尔} \quad (15)$$

$$\text{La}_{(l)} + 2\text{C}_{\text{石墨}} = \text{LaC}_{2(s)} \quad \Delta G^0 = -8000 - 2T, \text{ 卡/摩尔} \quad (16)$$

$$\text{Y}_{(l)} + 2\text{C}_{\text{石墨}} = \text{YC}_{2(s)} \quad \Delta G^0 = -12000 - 2T, \text{ 卡/摩尔} \quad (17)$$

由式16-式13-2×式15得:

$$[\text{La}] + [\text{C}] = \text{LaC}_{2(s)} \quad \Delta G^0 = -34230 + 32.31T, \text{ 卡/摩尔} \quad (18)$$

由式17-式14-2×式15得:

$$[\text{Y}] + [\text{C}] = \text{YC}_{2(s)} \quad \Delta G^0 = -41620 + 40.11T, \text{ 卡/摩尔} \quad (19)$$

由一式8+式18得:

$$\text{LaS}_{(s)} + 2[\text{C}] = \text{LaC}_{2(s)} + [\text{S}] \quad \Delta G^0 = 72710 - 1.5T, \text{ 卡/摩尔} \quad (20)$$

由一式9+式19得:

$$\text{YS}_{(s)} + 2[\text{C}] = \text{YC}_{2(s)} + [\text{S}] \quad \Delta G^0 = 62060 + 3.96T, \text{ 卡/摩尔} \quad (21)$$

由18、20式计算得到在1300~1500°C碳饱和铁水中生成 LaC_2 所需镧的活度在0.39~0.58以上, 硫的活度在 $3.24 \times 10^{-6} \sim 2.39 \times 10^{-7}$ 以下; 同样, 由(19)、(21)式可求得生成 YC_2 所需钇的活度在0.8~3.6以上, 硫的活度在 $3.6 \times 10^{-6} \sim 2.3 \times 10^{-7}$ 以下。本实验镧、钇、硫的活度均不在这个范围。

对所取渣样进行X光分析, 未发现有 LaC_2 、 YC_2 。

2. K 、 K' 、 K'' 三者的关系

K 为只随温度变化的真正的脱硫常数, K' 为 $[\text{Fe}]-[\text{C}]_{\text{饱和}}-[\text{S}]-[\text{La}, \text{Y}]$ 四元系

中随浓度变化的表观脱硫常数, K' 为当 $[\%La] + 4.34[\%S] \rightarrow 0, [\%Y] + 2.778[\%S] \rightarrow 0$ 时, $[Fe]-[C]_{\text{饱和}}$ 体系镧、钇的表观脱硫常数, 比较表1-7所列 K' 、 K'' 与 K 值可看出碳对脱硫的影响。碳降低镧、钇的活度, 而提高硫的活度, 降低硫的溶解度而提高镧、钇的溶解度, 提高的镧、钇的溶解度大于提高的硫的活度。因此, 表观脱硫常数 K' 在1300~1500°C比脱硫常数 K 提高0.5~2个数量级。表1-5的 $(e_{La}^C + e_S^C)$ 、 $(e_Y^C + e_S^C)$ 值随温度升高而逐渐减小, 在1600°C接近零, 这说明碳对镧、钇和硫的相互作用系数的正负影响在1600°C几乎抵消。

表 1-7 不同温度下的 K 、 K' 、 K'' 值

温度, °C	K_{LaS}	K'_{LaS}	K''_{LaS}	K_{YS}	K'_{YS}	K''_{YS}
1300	7.2×10^{-8}	$3.3 \times 10^{-5} \sim 3.6 \times 10^{-4}$	4.8×10^{-6}	3.2×10^{-7}	$7.2 \times 10^{-5} \sim 1 \times 10^{-4}$	3.1×10^{-6}
1400	3.3×10^{-7}	$4.3 \times 10^{-5} \sim 9.2 \times 10^{-4}$	7.2×10^{-6}	2.1×10^{-6}	$7 \times 10^{-5} \sim 1 \times 10^{-5}$	4.2×10^{-5}
1500	1.9×10^{-6}	$2.8 \times 10^{-5} \sim 1 \times 10^{-3}$	7.6×10^{-6}	1.4×10^{-5}	$1.7 \times 10^{-4} \sim 1 \times 10^{-3}$	7.2×10^{-5}
1600	9.3×10^{-6}		9.1×10^{-6}	6.3×10^{-5}		8.1×10^{-6}

四、结 论

- 1) 得到镧、钇的脱硫常数与温度的关系:

$$\lg K_{LaS} = -23257/T + 7.39$$

$$\lg K_{YS} = -22663/T + 7.9$$

- 2) 得到 $[Fe]-[C]_{\text{饱和}}$ 体系镧、钇的表观脱硫常数与温度的关系:

$$\lg K'_{LaS} = -2897/T - 3.49$$

$$\lg K'_{YS} = -5487/T - 1.1$$

- 3) 得到硫化镧、硫化钇在碳饱和和铁水中标准生成自由能与温度的关系:

$$\begin{aligned} [La] + [S] &= LaS_{(s)}, & \Delta G^0 &= -106400 + 33.81T, \text{ 卡/摩尔镧} \\ & & &= -445180 + 141.46T, \text{ 焦耳/摩尔镧} \\ [Y] + [S] &= YS_{(s)}, & \Delta G^0 &= -103680 + 36.14T, \text{ 卡/摩尔钇} \\ & & &= -433800 + 151.21T, \text{ 焦耳/摩尔钇} \end{aligned}$$

- 4) 得到镧、钇在碳饱和和铁水中的溶解自由能与温度的关系:

$$\begin{aligned} La_{(l)} &= [La] & \Delta G^0 &= 15430 - 14.11T, \text{ 卡/摩尔} \\ & & &= 64560 - 59.04T, \text{ 焦耳/摩尔} \\ Y_{(l)} &= [Y] & \Delta G^0 &= 18820 - 21.91T, \text{ 卡/摩尔} \\ & & &= 78740 - 91.67T, \text{ 焦耳/摩尔} \end{aligned}$$

- 5) 得到 e_S^{La} 、 e_S^Y 与温度和浓度的关系 (见表1-6):

$$e_S^{La} = -63684/T + 14.99 \quad e_S^Y = -47072/T + 19.5$$

- 6) 得到1400~1500°C时, 稀土金属与硫平衡曲线中的最低硫含量:

$$\begin{aligned} [La]-[S] \text{ 平衡曲线: } [S]_{\text{最低}} &= 0.003\% \\ [Y]-[S] \text{ 平衡曲线: } [S]_{\text{最低}} &= 0.005\% \end{aligned}$$

- 7) 通过对 K 、 K' 、 K'' 值的比较发现, 由于 $(e_{La}^C + e_S^C)$ 、 $(e_Y^C + e_S^C)$ 差值随温度逐渐减小, 碳对镧、钇和硫的相互作用系数的正负相反影响, 在1600°C几乎抵消。

参 考 文 献

- [1] W. G. Wilson, D. A. R. Kay and A. Vahed, *Journal of Metals*, 26 (1974), № 4, 14~23.
- [2] C. W. Sherman and J. Chipman, *Journal of Metals*, 4 (1952), 527.
- [3] A. Ejima, K. Suzuki, N. Harada, K. Sanbongi, *Transaction of the Iron and Steel Institute Japan*, 17(1977), 349.
- [4] Z. Bůžek, *Hutnické Listy*, 1977, 10, 718~722.
- [5] W. A. Fischer, H. Bertram, *Archiv fur das Eisenhütten Wesen*, 1973, 44, 87~96.
- [6] Z. Bůžek, *Přehled Vlivu Průběhu Aktivitu Kyslíku*, *Hutnické Listy Rok*, 1979, čís. 10, 699~704.
- [7] 王龙妹、杜挺, 纯铁液中 [Y]-[S]-[O] 平衡的研究, *北京钢铁研究总院学报*, 1983, 1.
- [8] Du Ting, *The Production and Applications of less Common metals*, *The Metals Society and the Chinese Society of Metals. Book 1*, Hang Zhou, 8—11, Nov. 1982, Paper 11.
- [9] 魏寿昆, 活度在冶金物理化学中的应用, *中国工业出版社*, 1964, 92~93.
- [10] G. K. Sigworth and J. F. Elliott, *METAL SCIENCE*, 8 (1974) 298~311.
- [11] S. Ban-Ya and J. Chipman, *TMS-AIME*, 245 (1969), 133~143.
- [12] W. G. Wilson, *Electric Furnance Proceedings*, 31 (1973), 154~161.

2. 铁水炉外脱硫混合效果的模型实验研究

中国科学院化工冶金研究所 杨剑青 钱占民
蔡志鹏 马恩祥

一、引言

随着现代化工业的发展,对钢质量的要求越来越高。同时,为了改善高炉炼铁和转炉炼钢的经济技术指标,以及满足充分利用高硫原料的要求,铁水炉外脱硫工艺在我国已受到广泛重视和应用。为了探讨熔池的混合效果,提高脱硫效率,人们在水中加KCl溶液,或者在金属液中加入放射性同位素作示踪剂,对均匀混合时间作了不少研究。但是,当我们来考察脱硫剂与铁水的混合现象,亦即脱硫剂在铁水中的分散状况和停留时间时,这两者之间的密度差就不容忽视。有鉴于此,作者按脱硫剂与铁水的实际密度比进行了气体搅拌混合效果的研究。

二、脱硫过程分析

从经济、环保、安全等方面考虑,目前我国大多采用的是石灰系脱硫剂。当铁水温度在 1350°C , $[\text{Si}] > 0.05\%$ 时,用氧化钙脱硫,铁水中的平衡含硫量为 10^{-5} 数量级。由此可见,氧化钙具有很强的脱硫能力。但是在实际生产中,最终铁水含硫量很难达到 0.01% 以下水平。另一方面,从氧化钙的有效利用率来看,铁水初始含硫量 $0.04 \sim 0.06\%$,终点含硫量 $0.01 \sim 0.02\%$,脱硫剂消耗量为 10 公斤/吨左右,其氧化钙的有效利用率一般在 $5 \sim 7\%$,最低为 $2 \sim 3\%$,这也是很低的。其主要原因是受其动力学条件的限制。

用氧化钙脱硫时,在其颗粒表面生成硫化钙的反应步骤可以认为是:

- 1) 铁水中的硫通过铁水侧的边界层向氧化钙颗粒表面扩散;
- 2) 在固-液界面上生成 CaS ;
- 3) 硫向颗粒内部未反应层中扩散。

在高温下,化学反应很快,因此不会成为脱硫反应的限制性环节。F.Oeters认为,当铁水中含硫较低时 ($[\text{S}] < 0.04\%$),石灰颗粒表面生成的反应层相对较薄,此时硫在铁水侧边界中的扩散很慢,是脱硫反应的限制性环节,其脱硫速度可用下式来表示:

$$\frac{d[\text{S}]_i}{dt} = -\frac{3B}{r} \cdot \frac{\rho_{\text{Fe}}}{\rho_{\text{CaO}}} \cdot \frac{D_s}{\delta} \cdot t_v \cdot [\text{S}]_i \quad (1)$$

式中 B ——料流密度;

D_s ——硫在铁水中的扩散系数;

δ ——边界层厚度;

r ——氧化钙颗粒平均半径;

t_v ——氧化钙在铁水中的停留时间;

ρ_{Fe} 、 ρ_{CaO} ——铁水和氧化钙的密度。

当铁水含硫量较高时 ($[\text{S}] > 0.08\%$),石灰颗粒上生成的反应层较厚,此时硫通

过硫化钙层的固体扩散, 成为脱硫反应的限制性环节, 其脱硫速度可用下列公式表示:

$$\frac{d[S]_t}{dt} = -300 \frac{B}{r} \cdot \frac{C_s}{\rho_{CaO}} (2V_{CaS} \cdot t_v \cdot K_{R,t})^{1/2} \quad (2)$$

式中 $K_{R,t}$ ——反应层长大的表观反应常数;

C_s ——CaS的含硫量;

V_{CaS} ——CaS的摩尔体积。

纵观上述 (1)、(2) 两式, 可以看出, 脱硫剂组成已定后, 凡是能增大硫在铁水中的扩散系数, 减小边界层厚度, 延长脱硫剂在铁水中的停留时间, 就能加速脱硫速度, 提高脱硫剂的利用率。

三、相似条件的考虑

在模型实验系统中, 参与该过程的独立变量间存在下列函数关系:

$$f(C, C_0, u_0, H, h, D, \rho_l, \rho_s, \rho_g, \mu, \sigma, d_s, d_0, g) = 0 \quad (3)$$

通过因次分析, 应用相似理论中的 π 定理, 得到下列无因次准数之间的函数关系:

$$f(Re, We, Fr, \frac{H}{d_0}, \frac{h}{d_0}, \frac{D}{d_0}, \frac{C_0}{\rho_l}, \frac{C}{\rho_l}, \frac{\rho_s}{\rho_l}, \frac{\rho_g}{\rho_l}, \frac{d_s}{d_0}) = 0 \quad (4)$$

根据相似原理, 将 (4) 式中的一些准数进行组合, 仍然是相似准数。故有:

$$f(Re, We, Fr, \frac{\rho_s - \rho_g}{\rho_l}, \frac{d_0}{H-h}, \frac{d_s}{H-h}, \frac{d_0}{D}, \frac{C}{C_0}) = 0 \quad (5)$$

在实验中, 若从几何角度出发, 要做到模型与实体几何相似是可能的, 但是要做到过程的动态相似则是困难的。也就是说, 雷诺准数 Re , 韦伯准数 We 以及弗鲁德准数 Fr 这三者不能同时满足。但是, 在喷吹气体搅拌的情况下, 熔池中的液体呈湍流循环流动, 在湍流自模区内, 不受 Re 的影响。此外, 粒子的运动主要受浮力、重力和惯性力的作用, 而液体的表面张力对它的影响不大, 故 We 与 Fr 相比, 可以忽略不计。因此, (5) 式可以简化为:

$$f(Fr, \frac{\rho_s - \rho_g}{\rho_l}, \frac{d_0}{H-h}, \frac{d_s}{H-h}, \frac{d_0}{D}, \frac{C}{C_0}) = 0 \quad (6)$$

式中, ρ_g 与 ρ_s 及 ρ_l 相比, 很小, 可以不考虑, 并将此项与 Fr 组成修正的弗鲁德准数。即:

$$Fr' = \frac{\rho_s}{\rho_l} \cdot \frac{u_0^2}{d_0 g} \quad (7)$$

在 6 式中, C_0 为加入粒子 (即脱硫剂) 均匀混合时单位重量液体中所含有的粒子重量, C 为混合过程中在熔池下部所测定的单位重量液体中所含有的粒子重量。 C/C_0 称为相对粒子混合强度, 是要要求的因变量, 此时 6 式可改写成:

$$C/C_0 = f(Fr', \frac{d_0}{H-h}, \frac{d_s}{H-h}, \frac{d_0}{D}) \quad (8)$$

四、实验装置和测试方法

实验装置如图 2-1 所示。模型用有机玻璃制成, 内径 D 分别为 230, 290 和 385 三种。喷枪插在模型中心, 它通过升降架可以上下移动。喷嘴孔径有 0.7, 1, 1.2, 1.4, 1.6,

2.0, 2.5, 2.8和3.2毫米9种, 分为单孔喷嘴和四孔喷嘴两组。在四孔喷嘴中, 喷嘴与喷枪轴线的夹角分别为 30° , 45° 和 90° 。用水模拟金属液, 用压缩空气作搅拌动力。液面放入1% (相对于液体重量) 的聚苯乙烯发泡粒子 (直径 $d_s=0.7$ 毫米左右) 模拟脱硫剂 (或渣相), 并用作示踪剂。发泡塑料粒子的密度可以根据实际使用的脱硫剂的密度与金属液密度的比值来制备 (本实验 $\rho_s=0.6$ 克/厘米³)。熔池下部一边为He-Ne激光源 (光束直径约为3毫米左右), 另一边为接受光束的硅光电池。当通过改变 H 、 h 、 D 、 d_0 、 α 和 Q 等参数进行实验时, 由于被卷入熔池下部粒子数目的变化, 引起光强的改变。这种改变后的光强被光电池接收, 并转变为电信号输入激光功率计自动数字显示, 或输入X-Y记录仪 (或电子电位差计) 自动记录。光强与粒子混合强度之间的关系由标定曲线定出。



图 2-1 实验模型与测试装置

五、实验结果与分析

铁水脱硫是液—固相反应。如上所述, 要提高脱硫效率, 就要设法延长脱硫剂在铁水中的停留时间, 并使脱硫剂均匀分散在铁水中, 充分反应。问题的关键是喷吹到铁水中的脱硫剂上浮到铁水表面后能不能再被卷入到铁水中去。熔池在气体搅拌下作湍流循环流动, 当流体向下的回旋速度大于粒子上浮速度时, 悬浮粒子就被卷入熔池内随流体一起作循环运动 (见图2-2)。因此, 粒子混合强度 C/C_0 是衡量不同两相混合效果, 或者说是衡量气体搅拌效果的一个重要标志。 C/C_0 值越高, 混合效果越好。由前述相似条件可知, 粒子混合强度 C/C_0 不但与 Fr' 准数有关, 而且还和熔池的几何尺寸、喷嘴及粒子直径等参数有关。从下列实验也可以看出这个结果。

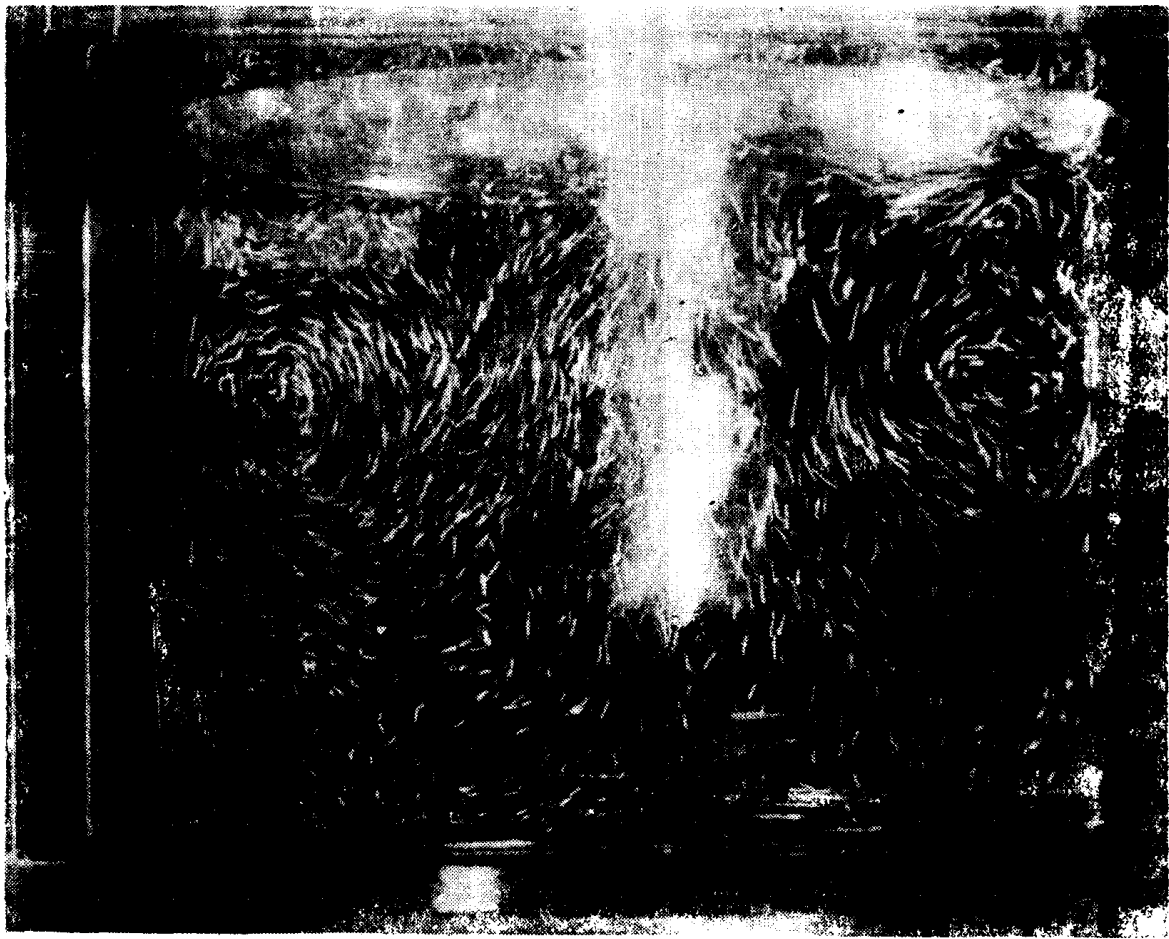


图 2-2 气体喷吹时熔池内的循环流动

1. 粒子混合强度与熔池装入深度的关系

图2-3是熔池装入深度 H 与粒子混合强度之间的关系。从图2-3中可以看出，随着 H 的增大， C 值开始升高，当 H/D 到0.45~0.55时， C 值最大。随着 H/D 值的继续增加， C 值反而下降。这就是说，装入深度 H/D 保持在0.45~0.55为最佳。由有关文献可知，在其他条件一定时，搅拌功率随装入深度的增加而增加，故粒子较易被卷入熔池底部，使整个熔池容易混合均匀。但熔池装入深度太高，功率密度降低，熔池底部流体回流速度减小，混合效果不好。

2. 粒子混合强度与喷枪插入深度的关系

喷枪的插入深度对混合效果的影响很大（图2-4）。因为粒子的混合是由喷出的气体对液体做功而引起的。喷枪插入越深，即 h 值越大，气体搅拌功率也越大，混合效果也越好。但 h 值增到一定值后，混合强度就不再显著增加，此时熔池底部也容易受到流股的冲击，喷溅也大。喷枪插入离熔池底部的距离应大于流股长度，实验证明，一般保持 $(H-h)/H=3/4\sim4/5$ 为最佳。