

中国金属学会冶金过程物理化学学会

中国有色金属学会冶金过程物理化学学术委员会

第四届冶金过程动力学
和反应工程学学术会议

论文集

PROCEEDINGS OF THE FOURTH SYMPOSIUM
ON METALLURGICAL KINETICS AND REACTION
ENGINEERING

April 1988

中国·马鞍山
CHINA MAANSHAN

76-103108

76.103/03
566(4)
:1988

中国金属学会冶金过程物理化学学会
中国有色金属学会冶金过程物理化学学术委员会

第四届冶金过程动力学
和反应工程学学术会议

论文集

PROCEEDINGS OF THE FOURTH SYMPOSIUM
ON METALLURGICAL KINETICS AND REACTION
ENGINEERING

zk452/14

主办：中国金属学会冶金过程物理化学学会

冶金过程动力学和反应工程学学术委员会

中国有色金属学会冶金过程物理化学学术委员会

冶金过程动力学和反应工程学学组筹备组

编辑：西安冶金建筑学院冶金传输及反应工程教研室

印刷：西安冶金建筑学院印刷厂

承办：华东冶金学院、重庆市金属学会

1988.5.5 -
一九八八年四月 马鞍山



前 言

第四届冶金过程动力学和反应工程学学术会议将于今年4月在马鞍山华东冶金学院召开。本届学术会议由中国金属学会冶金过程物理化学学会冶金过程动力学和反应工程学学术委员会、中国有色金属学会冶金过程物理化学学术委员会冶金过程动力学和反应工程学学组筹备组联合主办。

近年来,本学科领域的学术活动一直较为活跃,学术水平得以逐步提高,队伍也不断成长壮大,情势喜人。本论文集收入论文计44篇,是由征集到的56篇论文中评审选出的。另有6篇入选论文,因未收到付印稿而未予收入本论文集。收入的这些论文,内容涉及各种冶金反应动力学研究、冶金传输现象和反应工程学研究、冶金过程的数学物理模拟以及实验研究方法等,反映了我国冶金科技工作者在冶金过程动力学和反应工程学领域内的最新成果。

目前我国冶金工业生产的形势很好,同时在提高产品质量、优化操作过程、节约能源和资源等诸方面也提出了更高的要求。对此,冶金过程动力学和反应工程学已经而且正在进一步显示其能力和潜力,它在这些方面是可以、也应该有所作为的。我们相信,本论文集的出版,对进一步提高我国在本学科的学术水平和促进我国冶金工业的发展,将会作出新的积极的贡献。

为了加强本学科领域的学术交流,已经商定,除了定期召开学术会议之外,将从今年下半年起,在《化工冶金》开辟“冶金反应工程学”专栏,欢迎国内诸同行踊跃投稿。借此机会,谨向《化工冶金》编辑部表示谢意。

本届学术会议论文集由西安冶金建筑学院编辑和印刷,会务由华东冶金学院和重庆市金属学会共同承担。在此,特向上述三单位表示衷心的感谢!

中国金属学会冶金过程物理化学学会

冶金过程动力学和反应工程学学术委员会

中国有色金属学会冶金过程物理化学学术委员会

冶金过程动力学和反应工程学学组筹备组

一九八八年一月

60103

目 录

一、钢铁冶金反应的动力学

1. 铁水预处理时的合金反应动力学 (东北工学院) 许允元 钟良才 1
2. 熔融氧化锰的还原动力学
(上海工业大学) 顾利平 丁伟中 徐国迪 蒋国昌 13
3. $C_{20}O-C_{20}Fe_2-FeO_x$ 系熔剂对中磷生铁脱磷处理的脱磷机理
(北京钢铁学院分院) 段宏韬
(北京钢铁学院) 张信昭 曲 英 28
4. 碳饱和铁液内渣中三氧化二铬的还原动力学研究
(东北工学院) 肖艳萍 肖泽强 37
5. 固体石灰在转炉渣中的溶解动力学初步研究
(上海第二冶金) 李远洲
(华东冶金学院) 范 鹏 沈新民 黄永兴 张 萍 47
6. 半镇静钢的气泡生成机理与临界浇注速度
(北京钢铁学院) 余京智 赵玉祥 陈襄武 59
7. 硅钙合金的氧化动力学
(东北工学院) 马 志 肖兴国 郭宏设 王文秀 邓熙帆 67
8. 含碳锰矿球团的预还原研究
(上海工业大学) 丁伟中 徐国迪
(苏州钢铁厂) 张益民 74

二、有色冶金反应的动力学

9. 硫化锑和氧化锑的挥发动力学
(昆明工学院) 曾水平 李振家 查治楷 83
10. 白钨矿酸浸出动力学研究
(中国科学院化工冶金研究所) 柯家骏 岳良东 93
11. 氧化物热分解的非等温分析和二氧化锰热分解动力学
(中南工业大学) 陈启元 98
12. 白马钨铁磁铁矿氢还原动力学
(昆明工学院) 兰尧中 李 琦 查治楷 李振家 109
13. 山西西河底铝土矿溶出动力学研究
(中南工业大学) 刘 今 吴若琼 119
14. (111) 单晶硅干氧氧化动力学和氧化膜形貌研究
(北京钢铁学院) 李文超 樊自栓
(北京有色金属研究总院) 孙贵如 秦 福 130
15. Al_2O_3 萃取铀的动力学研究
(上海工业大学) 余守慧 张月英 胡龙兴 黄 奇 137

16. 气体还原二氧化锡的非等温过程动力学	(昆明工学院)陶东平	145
三、反应工程在冶金中的应用		
17. 等离子体技术及高温对煤粉燃烧的影响	(北京钢铁学院)梁万林 陈燕茹 刘述临 陈维 李振瑞 郑诗良	154
18. 熔融还原反应工程的基础分析	(东北工学院)肖泽强	163
19. 小型钢包吹氧搅拌混合现象研究	(昆明工学院)谢蕴国	172
20. 冶金管型反应器研究之二	(北京钢铁学院)金山同 韩 颢	181
21. 三相流态化反应器设计放大初探	(中南工业大学)施 哲 任鸿九 何福照 (昆明工学院)罗庆文	189
22. 石灰石煅烧产物固定床高温脱硫煤气中 H_2S 的实验研究及操作解析	(东北工学院)肖兴国 徐仁贤 徐长青 肖 俊	195
23. 维膜液滴形成机理的研究	(东北工学院)拉·巴布 肖泽强	204
24. 15t顶底复吹转炉熔池搅拌现象水模型研究	(昆明工学院)施 哲 谢蕴国 何秋昆 班志新	214
25. 侧底复吹转炉的水力学研究	(鞍钢钢研所)刘谟川 金光南 郝宝升	226
26. 气泡行为对表观传质系数影响的研究	(大连工学院)董 良 关绍轩 高 钦	231
27. 气泡聚起现象的理论和实验研究	(东北工学院)彭一川 肖泽强	241
28. 小方坯连铸机中间包及结晶器内钢液流态水模拟初步研究	(昆明工学院)谢蕴国 施 哲 钟良才 何秋昆	249
29. AOD最佳氧氮比的计算	(冶金部钢铁研究总院)赵 航	259
四、冶金过程的数学物理模拟		
30. 旋流式煤气枪气流流场的试验研究及数值模拟	(北京钢铁学院)张建平 万天强 (北京航空学院)刘子超 候木玉 文 静	266
31. 二次燃烧双流道气枪多股射流流场特性研究	(中国科学院化工冶金研究所)蔡志鹏 涂 鸿 梁 云 马恩祥 钱占民 魏伟胜	279

3.2. 转炉型熔融还原反应器内二次燃烧现象的物理和数学模型研究	
(东北工学院) 余仲达 裴文国 肖泽强	288
3.3. 喷粉过程清扫阶段的流场特性研究	
(北京钢铁学院) 李建民 张洪 徐宝美	
李士琦 关玉龙	296
3.4. 感应搅拌顶吹喷粉脱磷实验研究	
(东北工学院) 张华书	
(芬兰赫尔辛基工业大学) J. 高拉基	307
3.5. 高炉喷煤粉燃烧带数学模型	
(东北工学院) 林鹭成	318
3.6. VOD过程传质数学模拟研究	
(中国科学院冶金研究所) 魏伟胜 蔡志鹏	
马恩祥 钱占民 梁云	334
3.7. 连铸小方坯凝固传热过程数值模拟	
(武汉钢铁学院) 夏奇 严友海	342
3.8. 方坯连铸凝固传热的数学模拟	
(北京钢铁学院) 黎学玛 李士琦 马廷温	352
3.9. 硅钙合金粉在含氧气流中下落时的氧化燃烧过程及其数学模型的研究	
(东北工学院) 肖兴国 马志 王文秀 郭虹霞	363
五、冶金过程最优化	
4.0. 鞍钢J12, 5t镇静钢锭肩部优化实验研究	
(鞍山钢铁学院) 王春怀 薛志明 王殿成	
余益生 黄天民 沈明钢	
(鞍山钢铁公司) 杨建华 徐荣国 胡才贵	371
4.1. 小方坯连铸二次冷却条件最优化	
(武汉钢铁学院) 夏奇 严友海	380
六、实验研究方法及其它	
4.2. 喷射精炼过程炉衬侵蚀机理研究(一)——炉衬所受剪切应力分布的实验研究	
(中国科学院冶金研究所) 蔡志鹏 刘晓亚 魏伟胜	
梁云 钱占民 马恩祥	390
4.3. 超声测试技术在研究冶金流体流动现象中的应用	
(北京钢铁学院) 王尚槐	
(加拿大麦克马斯特大学) J. S. Chong	398
4.4. 电渣重熔用 $CaF_2-Al_2O_3-CaO$ 系熔渣的氧渗透率	
(西安冶金建筑学院) 魏季和 向顺华	
刘宗远	408

CONTENTS

1. Kinetics of Coupling Reactions in Molten Iron Pretreatment...
.....XU Yanyuan, ZHONG Liangcai (12)
2. Kinetics of Reduction on Molten Manganese Oxide
.....GU Liping, DING Weizong, XU Kuangdi, JIANG Guochang (27)
3. Mechanism of Dephosphorization of Medium Phosphorus Hot
Metal with $\text{CaO-CaF}_2\text{-FeOx}$ Fluxes
.....DUAN Hongtao, ZHANG Xinzhaio, QU Ying (36)
4. Kinetics of Reduction of Cr_2O_3 in Slag by Carbon
Saturated Iron Liquid
.....XIAO Yanping, XIAO Tsechiang (46)
5. Preliminary Study on Dissolution Kinetics of CaO into
Converter Slag.....LI Yuanzhou, FAN Pong, SHEN Xinming,
.....HUAN Yongxing, ZHANG Pin (58)
6. Blowhole Formation in and Critical Teeming Speed of
Semi-killed Steel
.....YU Jingzhi, ZHAO Yuxiang, CHEN Xiangwu (66)
7. Oxidation Kinetics of Ca-Si Alloy
.....MA Zhi, XIAO Xingguo, GUO Hongxia,
WANG Wenxiu, DENG Xufan (71)
8. A Study of Prereduction of Manganese Pellet Contained
Carbon.....DING Weizhong, XU Kuangdi, ZHANG Yiming (82)
9. Vaporization Kinetics of Antimony Trisulfide and Antimony,
Trioxide.....ZEN Shuipin, LI Zhenjia, ZHANG Zhikai (91)
10. Kinetics of Chelating Leaching of Scheelite
.....KE Jiajun, YUE Liangdong (96)
11. Non-isothermal Reaction Analysis on the Thermal
Decomposition of Oxides and Kinetics of the Thermal
Decomposition of Manganese dioxide.....CHEN Qiyuan (107)
12. Kinetics of Hydrogen Reduction Process of Vanadium
Containing Titaniferous Magnetite Concentrate from Baima
District of Sichuan Province
.....LAN Yaozhong, LI Qi, ZHANG Zhikai, LI Zhenjia (117)
13. A Study on Leaching Kinetics of Shanxi Bauxite
.....LIU Jin, WU Ruofeng (129)

14. Oxidation Kinetics of (111) Silicon Monocrystal and
Morphology of Oxide Film in Dry Oxygen Atmosphere
.....LI Wenchao, FAN Zishuan, SUN Guiru, QIN Fu (136)
15. A Study on the Extraction Kinetics of Rhodium with N263
.....YU Shouhui, ZHANG Yueying, HU Longxing, HUANG Qi (143)
16. Non-isothermal Process Kinetics of the Gaseous Reduction
of Tin Dioxide.....TAO Dongping (153)
17. Plasma Technology and Influence on Pulverized Coal
Combustion with Higher Blast Temperature
.....LIANG Wanlin, CHEN Yanru, LIU Shulin
CHEN Wei, LI Zhenrui, ZHENG Shiling (162)
18. Basic Analysis of Reaction Engineering on Molten Reduction
.....XIAO Tsechiang (163)
19. A Study on Mixing Phenomena Caused by the Stirring Effect
.....XIE Yunguo (180)
20. Study on Metallurgical Tube Reactor, Part I
.....JIN Shantong, HAN Ning (185)
21. Preliminary Discussion of Three Phase Fluidized-Bed Reactor
.....SHE Zhe, REN Hongjiu, HE Fuxu, LUO Qingwen (194)
22. Investigation of Hot Gas Desulfurization Using Calcined
Limestone by Experimental Scale Fixed-Bed Apparatus and
Operation Analysis.....XIAO Xingguo, XU Renxian,
XU Changqing, XIAO Jun (200)
23. Study on the Drop Formation at Conical Tips
.....R. Babu, XIAO Tsechiang (213)
24. Hydrodynamic Modeling Study on the Agitating Phenomena
in the Bath of a 15t Top Blown Converter with Bottom
Blowing.....SHI Zhe, XIE YunGuo, HE Qiukun, BAN Zhixin (225)
25. Hydraulics Test of the Side-Bottom Combined Blowing
Converter.....LIU Mochuan, JIN Guangnan, HAO Baosheng (230)
26. A Research on Effect of Behaviors of Bubbles upon Apparent
Mass Transfer Coefficient
.....DONG Liang, GUAN Shaoxuan, GAO Qin (240)
27. A Theoretical and Experimental Study of the Air-lift
Pumping Phenomena.....PENG Yichuan, XIAO Tsechiang (247)
28. A Hydrodynamic Modeling Study on the Flow Characteristics
of Steel Stream in Tundish and Crystallizer of a Billet
Conticaster

-XIE Yunguo, SHI Zhe, ZHONG Liangcai, HE Qiukun(257)
29. The Calculation of the Most Suitable Ar/O₂ of AOD
..... ZHAO Hang(265)
30. Experimental Study and Numerical Imitation the Gas Flow
Field of the Swirl Pulverized Coal-Oxygen Burner
.....ZHANG Jianping, WAN Tianji, LIU Zichao,
HOU Mouyu, WEN Jing(278)
31. Study on the Multiple Jet Flow Characteristics of Post
Combustion Dual Flow Oxygen Lance
.....TSAI Chihpeng, TU Hong, LIANG Yun,
MA Enxiang, QIAN Zhanmin, WEI Weisheng(287)
32. Study on Physical and Mathematical Model of Second Time
Combustion Phenomenon in Converter-Type Molten Reduction
Reactor
.....YU Zhongda, PEI Wenguo, XIAO Tsechiang(288)
33. Study on the Flow Field during Inclusion Cleaning after
Powder Injection
.....LI Jianmin, ZHANG Hong, XU Baomei,
LI Shiqi, GUAN Yulong(306)
34. Study on Dephosphorization of Metal by Powder Injection in
Induction Furnace.....ZHANG Huashu, J. Gaolsi(317)
35. Mathematical Model of Combustion Zone of Pulverized
Coal Injection in Blast Furnace..... HE Jicheng(330)
36. Mathematical Modeling on Mass Transfer in VOD Process
.....WEI Weisheng, TSAI Chihpeng, MA Enxiang,
QIAN Zhamin, LIANG Yun(341)
37. Numerical Simulation of the Solidification and Heat Transfer
in Billet Continuous Casting..... XIA Qi, YAN Youmei(350)
38. The Mathematical Simulation on Solidification-Heat Transfer
in the Continuous Casting of Billet
.....LI Xuema, LI Shipi, MA Tingwen(362)
39. Oxidative Combustion Process and Its Mathematical Model
of Ca-Si Alloy Dust Falling in Containing Oxygen Gas Stream
.....XIAO Xingguo, MA Zhi, WANG Wenxiu,
GUO Hongxia(368)
40. Experimental Study on Optimization of Cap Section of
Killed-Steel Mould with 12.25t Capacity in ANSHAN Iron
and Steel Company.....WANG Huaichun, XUE Zhiming,

WANG Diancheng, YU Yisheng, HUANG Tianmin,

SHEN Minggang, YANG Jianhua, XU Rongguo, Hu Caigui(371)

41. Optimization of the Secondary Cooling Conditions in Billet
Continuous Casting.....XIA Qi, YAN Youmei(389)

42. Study on the Erosion Mechanism of Furnace Lining in the
Gas Injection Refining Process(I)—Experimental Study Shear
Stress Distribution on Furnace Lining.....TSAI Chihpeng,
LIU Xiaoya, WEI Weisheng, LIANG Yun, QIAN Zhanmin,

MA Enxiang(397)

43. Ultrasonic Techniques Used to Study Fluid Flow Phenomena
in Metallurgical Processes.....WAN® Shanghuai, J.S. Chang(407)

44. Permeability of Oxygen through Molten Slag of CaF_2 - Al_2O_3 -
- CaO System for ESR

.....WEI Chiho, XIANG Shunhua, LIU Zhongyuan(417)

铁水预处理的耦合反应动力学

许允元 钟良才

(东北工学院)

摘 要

本文介绍了“耦合”的概念及“多组分耦合反应动力学模型”。并对用氧化钙粉剂对铁水进行同时脱硫脱磷处理及用碳酸钠系粉剂对含钒铁水钠化提钒和同时脱硫脱磷处理的实际过程,应用该模型作动力学解析。结果表明,选择合适的热力学、动力学参数,模型与实际吻合良好,为预测监控预处理过程提供了可能。渣-金界面氧位是“合干涉”的集中体现,用固体电解质定氧探头连续测定的界面氧位与金属中的组分浓度有良好的对应关系,所以界面氧位可作为铁水预处理终点预测的直观判据。

一、前 言

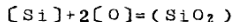
两个以上的不可逆过程(例如动量、能量、质量传输过程及化学反应过程)重迭发生,即各过程不独立,这就称为过程“耦合”(coupling)。耦合的各过程相互影响而使各过程进行的方向或速率产生变化,与独立发生时有所不同^[1],这就是由“耦合”而产生的“干涉效应”,“干涉效应”可正可负。耦合反应动力学的研究内容是多个化学反应的耦合和化学反应与组分传输过程耦合的现象,描述此多个化学反应及多组分传质过程耦合的模型称作“耦合反应动力学模型”。从目前所见国外资料介绍,有唯象方程模型^[2]、电化学模型^[3]、多组分耦合反应动力学模型^{[4][5][9]},以及网络法模型^[6]等等。

本文作者用氧化钙粉剂对铁水进行同时脱硫脱磷处理^[7],以及用碳酸钠系粉剂对含钒铁水进行钠化提钒和同时脱硫脱磷处理^[8],并应用多组分耦合反应动力学模型对试验结果进行动力学解析,得到了有意义的结论。

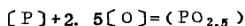
二、多组分耦合反应动力学模型

Robertson和Ohguchi等人建立了铁水预处理同时脱硫脱磷(喷粉)的耦合反应动力学模型^{[5][9]}。模型示意如图1。

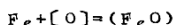
模型假定反应的速度由渣、金两侧的传质控制,在界面化学反应达平衡,铁水中的S只以生成CaS的形式去除。对于铁水预处理的体系,模型中考虑的过程如图1所示。化学反应为:



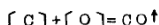
$$K_{Si} = \gamma_{SiO_2} (SiO_2) / f_{Si} [\%Si] a_{O\%}^2 \quad (1)$$



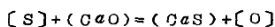
$$K_P = \gamma_{PO_{2.5}} (PO_{2.5}) / f_P (\%P) a_{O\%}^{2.5} \quad (2)$$



$$K_{Fe} = \gamma_{FeO} (FeO) / a_{Fe} a_{O\%} \quad (3)$$



$$K_C = P_{CO} / f_C (\%C) a_{O\%} \quad (4)$$



$$K_S = \gamma_{CaS} (CaS) a_{O\%} / f_S (\%S) \gamma_{CaO} (CaO) \quad (5)$$

把渣中组元的mol分数变成重量百分浓度，得到修正的平衡常数 E_i 如下：

$$E_{Si} = (\%SiO_2)^* / [\%Si]^* a_{O\%}^{*2} = 100 CM_{SiO_2} f_{Si} K_{Si} / \rho_S \gamma_{SiO_2} \quad (6)$$

$$E_P = (\%PO_{2.5})^* / [\%P]^* a_{O\%}^{*2.5} = 100 CM_{PO_{2.5}} f_P K_P / \rho_S \gamma_{PO_{2.5}} \quad (7)$$

$$E_C = P_{CO}^* / [\%C]^* a_{O\%}^* = f_C K_C \quad (8)$$

$$E_{Fe} = (\%FeO)^* / a_{O\%}^* = 100 CM_{FeO} a_{Fe} K_{Fe} / \rho_S \gamma_{FeO} \quad (9)$$

$$E_S = (\%CaS)^* a_{O\%}^* / [\%S]^* (\%CaO)^* = M_{CaS} f_S \gamma_{CaO} K_S / M_{CaO} \gamma_{CaS} \quad (10)$$

这里， $(\%i)^*$ 、 $[\%i]^*$ ：分别表示渣中和金属中组元 i 的界面重量百分浓度

M_i ：组元 i 的分子量

ρ_S ：渣的密度

C ：渣的总摩尔浓度

γ_i 、 f_i ：分别表示渣中和金属中组元 i 的活度系数

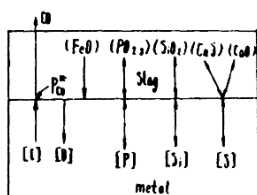


图 1 模型中考虑的反应

假定 $[\%Fe]^b = [\%Fe]^*$, $(\%CO)^b = (\%CO)^*$, 则传质通量方程为:

$$J_{Si} = F_{Si} \{ [\%Si]^b - [\%Si]^* \} = F_{SiO_2} \{ (\%SiO_2)^* - (\%SiO_2)^b \} \quad (11)$$

$$J_P = F_P \{ [\%P]^b - [\%P]^* \} = F_{PO_{2.5}} \{ (\%PO_{2.5})^* - (\%PO_{2.5})^b \} \quad (12)$$

$$J_S = F_S \{ [\%S]^b - [\%S]^* \} = F_{CaS} \{ [\%CaS]^* - (\%CaS)^b \} \quad (13)$$

$$J_{Fe} = F_{FeO} \{ (\%FeO)^* - (\%FeO)^b \} \quad (14)$$

$$J_C = F_C \{ [\%C]^b - [\%C]^* \} = G_{CO} \{ P_{CO}^* / P_1 - 1 \} \quad (15)$$

$$J_O = F_O \{ [\%O]^b - [\%O]^* \} \quad (16)$$

其中, $F_i = \rho k_i / 100 M_i$; 此即经浓度换算后组元 i 的对流传质系数

k_i : 组元 i 的通常对流传质系数, 厘米/秒

$(\%i)^b$ 、 $[\%i]^b$: 分别表示渣中和金属中组元 i 的本体重量百分浓度
在这里, 对 O 的传质通量方程用了一个处理技巧。由于脱 C 产物 CO 是气体, 无法停留在渣中, 这样就不能同其它组元那样写出 CO 在渣中的传质项。为了能求出脱 C 反应中 P_{CO}^* 、 $[\%C]^*$ 的表达式, 认为单位时间通过单位反应界面析出的 CO 气体摩尔数正比于界面处 CO 的过饱和度:

$$J_{CO} = G_{CO} (P_{CO}^* - P_1) / P_1$$

P_1 为环境气氛中 CO 的分压, 约 1 atm 。比例系数 G_{CO} 称为 CO 析出的表观速度常数, 单位为 摩尔/厘米²·秒。

由 (6)~(15) 式, 可求出各组元的界面浓度:

$$(\%SiO_2)^* = E_{Si} [\%Si]^* a_{O_2}^{*2} \quad (17)$$

$$[\%Si]^* = \left\{ \frac{F_{Si}}{F_{SiO_2}} [\%Si]^b + (\%SiO_2)^b \right\} / \left[\frac{F_{Si}}{F_{SiO_2}} + E_{Si} a_{O_2}^{*2} \right] \quad (18)$$

$$(\% \text{PO}_{2.5})^* = E_P [\% P]^* a_o^{2.5} \% \quad (19)$$

$$[\% P]^* = \left\{ \frac{F_P}{F_{\text{PO}_{2.5}}} [\% P]^b + (\% \text{PO}_{2.5})^b \right\} / \left[\frac{F_P}{F_{\text{PO}_{2.5}}} + E_P a_o^{2.5} \% \right] \quad (20)$$

$$(\% \text{CaS})^* = E_S [\% S]^* (\% \text{CaO})^b / a_o^* \% \quad (21)$$

$$[\% S]^* = \left\{ \frac{F_S}{F_{\text{CaO}}} [\% S]^b + (\% \text{CaS})^b \right\} / \left[\frac{F_S}{F_{\text{CaO}}} + E_S (\% \text{CaO})^b / a_o^* \% \right] \quad (22)$$

$$P_{\text{CO}}^* = E_C [\% C]^* a_o^* \% \quad (23)$$

$$[\% C]^* = \left\{ \frac{F_C}{G_{\text{CO}}} [\% C]^b + 1 \right\} / \left[\frac{F_C}{G_{\text{CO}}} + a_o^* \% E_C / P_1 \right] \quad (24)$$

$$(\% \text{FeO})^* = E_{Fe} a_o^* \% \quad (25)$$

从(17)~(25)知,所有的界面浓度均可表示成为界面氧活度的函数,把(18)、(20)、(22)、(24)、(25)分别代入(10)~(14)式,就可把 J_{Si} 、 J_P 、 J_S 、 J_{Fe} 、 J_C 表示成只含界面氧活度这一未知数的通量式。为求出界面氧活度,需要再找一个方程。由氧衡算(亦即电中性条件),可得下面的关系(取 $f_o=1$)。

$$2J_{Si} + 2.5J_P - J_S + J_{Fe} + J_C - J_o = 0 \quad (26)$$

从(26)式可求得 $a_o^* \%$ 。(26)式表明,界面氧活度是由体系中所有的反应共同决定的,反应之间的耦合就体现在(26)之中。

把 $a_o^* \%$ 代入(17)~(25)可求出各组元的界面浓度。根据下式:

$$-V_m \frac{d[\% i]^b}{dt} = A k_i \{ [\% i]^b - [\% i]^* \} \quad (27)$$

可以计算出在很小的时间步长内金属中组元(除氧外)的浓度变化。在计算中假定氧在金属中的本体浓度 $[\% O]^b$ 由下面的反应确定:

$$[C] + [O] = CO (1 \text{ 大气压})$$

对于渣相，在连续喷粉的情况下，设喷粉速度为 P_m (克/秒)，渣中组元 i 在粉剂中的浓度为 $(\%i)_{pow}$ ，则渣中组元 i 随时间的质量变化由下式决定：

$$100 \frac{\Delta W_i}{\Delta t} = A k_i \rho_s \{ (\%i)^* - (\%i)^b \} + P_m (\%i)_{pow} \quad (28)$$

式 (27)~(28) 中， V_m ：金属体积

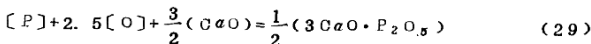
A ：反应界面积

W_i ： i 组元的质量

利用 (27)、(28) 式，可作出 $[(\%i)]^b - t$ 图型。这样模型可以定量地描述整个过程。这就给过程的模化和计算机控制提供了有力的工具；还可以根据实际的工艺要求，利用模型计算，来选择合适的渣成分和喷粉速度，指导生产实际。

三、用 CaO 粉剂对铁水同时脱硫脱磷动力学解析

上述多组分耦合反应动力学模型成功地重现了 Ohguchi 等人实验结果的大多数特征并耦合干涉角度合理地解释实验的一些现象。但模型计算的回磷程度比实验结果大得多，这是由于模型来考虑碱度所致。本文作者对 CaO 粉剂对铁水同时脱硫、脱磷过程作动力学解析时 [7]，对模型进行了修正。首先，脱磷反应式改写成：



这样渣的碱度对脱磷的影响便考虑进去。事实上 P_2O_5 在渣中是不稳定的，当渣中 CaO 含量低时， P_2O_5 容易还原而产生回 P 。当渣中 CaO 高时形成 $CaO \cdot P_2O_5$ ，这是稳定的脱磷产物。

对反应 (29) 按模型的方法处理，得到：

$$K_p = \frac{a_{3CaO \cdot P_2O_5}^{1/2}}{a_P a_O^{5/2} a_{CaO}^{3/2}} \quad (30)$$

$$\text{以及 } E_p = \frac{(\%3CaO \cdot P_2O_5)^{1/2}}{[\%P]^* (\%CaO)^{3/2} a_O^{5/2}} = \frac{\rho_s M^{1/2} 3CaO \cdot P_2O_5 \cdot \gamma_{CaO} f_p K_p}{100 G_{CaO}^{3/2} \gamma_{3CaO \cdot P_2O_5}^{3/2}} \quad (31)$$

P 的传质通量式也变为：

$$J_p = F_p \{ [(\%P)]^b - [(\%P)]^* \} = F_{3CaO \cdot P_2O_5} \{ (\%CaO \cdot P_2O_5)^* - (\%3CaO \cdot P_2O_5)^b \} \quad (32)$$

联立(31)(32)求出 $[\%P]^*$ (假定 $(\%CaO)^* = (\%CaO)^b$)

$$(\%3CaO \cdot P_2O_5)^* = E_p^2 [\%P]^*{}^2 (\%CaO)^3 a_o^{*5} \quad (33)$$

$$[\%P]^* = \frac{-B + \sqrt{B^2 - 4AC}}{2A}$$

$$\text{其中 } B = F_p / F_3 CaO \cdot P_2 O_5, \quad A = E_p^2 (\%CaO)^3 a_o^{*5}$$

$$C = -\{B[\%P]^b + (\%3CaO \cdot P_2O_5)^b\}$$

由于 (CaO) 参加了脱P、脱S反应，渣中自由 CaO 浓度应下降。这一点 Ohguchi 模型亦未考虑。今假设反应按化学计量关系进行，由脱P、脱S反应知，同时去除 dn_p 及 dn_s 摩尔的P及S，所消耗的 CaO 摩尔数 dn_{CaO} 。其关系如下：

$$\frac{3}{2} dn_p + dn_s = dn_{CaO}$$

$$\text{由 } n_f = \frac{W}{100 M_f} [\%i]$$

并假定在处理过程中金属和渣的总重量 W_m, W_s 不变，得：

$$d(\%CaO) = \frac{M_{CaO} W_m}{W_s} \left\{ \frac{3}{2 M_p} d[\%P]^b + \frac{1}{M_s} d[\%S]^b \right\} \quad (34)$$

从(34)式就可以在微小的时间步长内，从脱除的P、S量求出 CaO 的消耗量。

本实验〔7〕是在小型感应炉内进行的。实验结果见图2。由于喷粉量小，喷吹时间短，且于喷粉结束后才计时取样，故按粉剂一次加入熔池计算。这样，渣中组分随时间的变化由下式计算：

$$V_s \frac{d(\%i)^b}{dt} = A k_f \{ (\%i)^* - (\%i)^b \} \quad (35)$$

V_s ，渣的体积

A ，渣—金反应界面积

在计算时，对于热力学、动力学参数的选择，其中一些参考 Ohguchi 所取的数

据〔5〕, 另一些参数则是根据本次的实验条件和有关文献选择〔7〕。对脱P反应作了变动后, 最大的问题是无法查到 $\gamma_3\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ 的值。所以开始计算时假定 $\gamma_3\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 = 1$, 即视炉渣对于 $3\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ 为理想溶液。计算结果如图3所示。从图可知, 铁水含Si量大时, 回P量很大, 但在低Si条件下, 回P量大大减小, 且回P曲线经一段时间后趋于水平, 这与Ohguchi计算结果〔5〕不同。

从实验发现, 在氧化性条件下同时脱P脱S, S偏离平衡比较大, 从实验得到的终点S含量的 $\log P_{O_2}$ 作的图知〔7〕, 在同一

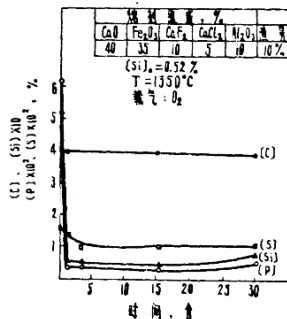


图2 铁水中元素随时间的变化

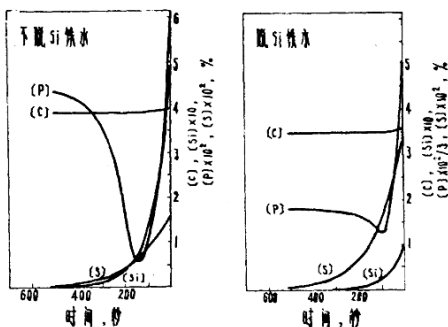


图3 按模型计算的金属组元随时间的变化

氧位下, S的热力学平衡含量的 $\log [\%S]$ 值与实际终点的S含量的 $\log [\%S]$ 值相差0.2~0.4。所以 E_S 的值应该降低。另外假定 $\gamma_3\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 = 1$ 显然是不符合实际的。最后用尝试法取 $E_S = 0.015 \times 10^{-3}$, $\gamma_3\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 = 10^{-8}$

进行运算, 结果如图4所示。图中的点为实验点, 线为计算机作图所得的线。从图可知, 改变 $\gamma_3\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ 与 E_S 这两个热力学参数后, 计算曲线与实验结果除1分钟时的实验点外, 其它均吻合良好。

以上的计算表明, 铁水中Si含量高时, 需要形成活度系数很小的 $3\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$,