

# 硫分配比在LF精炼渣成分优化中的应用

陈松林,吕延春,麻庆申

(首都钢铁集团公司 技术研究院,北京 100043)

**摘要:** 选取 Ohta 和 Suito 的经验公式和光学碱度模型计算不同组成成分的四元渣系 ( $Al_2O_3$ -CaO-MgO-SiO<sub>2</sub>) 的硫容量与平衡状态下的硫分配比,分析渣中各组元成分变化和钢水温度变化对硫分配比的影响。通过计算首都钢铁集团公司某炼钢厂 LF 精炼渣的硫容量与硫分配比,来验证计算模型,优化精炼渣成分,以期获得最佳的脱硫效果。

**关键词:** 硫分配比;硫容量;四元渣系

**中图分类号:** TF769.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1002-1043(2009)03-0037-05

## Application of sulfur distribution ratio in optimization of LF ladle slag composition

CHEN Song-lin, Lü Yan-chun, MA Qing-shen

(Research Institute of Technology, Shougang Group, Beijing 100043, China)

**Abstract:** The sulphur content of the  $Al_2O_3$ -CaO-MgO-SiO<sub>2</sub> series of various constituents in the slag and the sulphur distribution ratio under the equilibrium condition are calculated and the effects of change of various constituents in the slag and variation of the hot metal temperature on the sulphur distribution ratio analyzed using the empirical expression derived by Ohta and Suito and the Young et al.'s model. By calculation of the sulphur content in the LF refining slag and the sulphur distribution ratio in a specific Steel-making Plant of Shougang the calculation model is validated and the compositions of the refining slag optimized in a bid to achieve the best desulphurization effect.

**Key words:** sulfur distribution ratio; sulfur content; four component series

钢水在 LF 精炼过程中,熔渣的组元组成对其脱硫能力有直接的影响。假设精炼熔渣为四元渣系 ( $Al_2O_3$ -CaO-MgO-SiO<sub>2</sub>),通过目前应用较多的 Ohta 和 Suito 经验公式和光学碱度模型计算出熔渣的硫容量与平衡状态下的硫分配比,并将模型结果在实际 LF 精炼渣上进行应用,验证计算模型的精度,可以明确渣中不同组元和温度等因素对脱硫效果的影响程度,为优化精炼渣成分提供依据。

## 1 理论背景

### 1.1 硫容量定义

熔渣的硫容量表示渣吸收硫的能力,其定义式可以由气-渣反应平衡导出。在精炼过程中,渣

相与气相间的反应平衡可以用式(1)表示。

$$\frac{1}{2} \{S_2\} + (O^{2-}) = \frac{1}{2} \{O_2\} + (S^{2-}) \quad (1)$$

式(1)的反应平衡常数  $K$  可以表示为:

$$K = \frac{s^{2-}}{o^{2-}} \cdot \frac{P_{O_2}}{\sqrt{P_{S_2}}} = \frac{f_{S^{2-}} \cdot w(S)}{o^{2-}} \cdot \frac{P_{O_2}}{\sqrt{P_{S_2}}} \quad (2)$$

在式(2)中,  $s^{2-}$  和  $o^{2-}$  分别为硫和氧在渣相中的活度,  $P_{O_2}$  和  $P_{S_2}$  分别为  $\{S_2\}$  和  $\{O_2\}$  的平衡分压,  $f_{S^{2-}}$  为硫在渣相中的活度系数,  $w(S)$  为渣中硫质量分数。

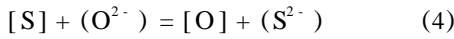
硫容量由 Fincham 和 Richardson<sup>[1]</sup> 给出定义,如式(3)所示。

$$C_s = \frac{K \cdot o^{2-}}{f_{S^{2-}}} = w(S) \cdot \frac{P_{O_2}}{\sqrt{P_{S_2}}} \quad (3)$$

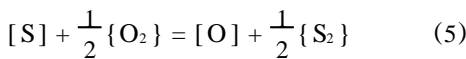
硫容量是熔渣特性之一,它的值取决于钢水温度和渣的成分组成,能反映在平衡状态下熔渣去除硫的能力,因此,硫容量可用于对比各种渣系的脱硫能力。

### 1.2 硫分配比定义

渣相与钢水之间的硫平衡反应可用式(4)表示。



合并式(1)和(4)可得:



式(5)的反应平衡常数  $K_S$  为:

$$\lg K_S = - \frac{935}{T} + 1.375 \quad (6)$$

硫分配比可定义为:

$$L_S = \frac{w(S)}{w([S])} \quad (7)$$

推导可得硫分配比计算式<sup>[2]</sup>:

$$\lg L_S = - \frac{935}{T} + 1.375 + \lg C_S + \lg f_S - \lg a_o \quad (8)$$

### 1.3 硫容量模型计算

从目前的文献中可以找到多种计算硫容量的经验模型,其中包括 Sosinsky 和 Sommerville 模型、Young 等人的模型、KTH 模型等等,本文选取 Young 等人的模型进行计算。

根据 Duffy 和 Ingram 定义的熔渣光学碱度与硫容量之间的函数关系及 Young 等人的模型,当熔渣光学碱度  $< 0.8$  时:

$$\lg C_S = - 13.913 + 42.84 - 23.82 - \left[ \frac{11.710}{T} \right] - 0.02223 w(SiO_2) - 0.02275 w(Al_2O_3) \quad (9)$$

当熔渣光学碱度  $0.8$  时:

$$\lg C_S = - 0.6261 + 0.4808 + 0.7197 - \left[ \frac{1.697}{T} \right] - \left[ \frac{2.587}{T} \right] + 0.0005144 w(FeO) \quad (10)$$

其中熔渣的光学碱度可以定义为:

$$slag = X_{CaO} \cdot CaO + X_{MgO} \cdot MgO + X_{Al_2O_3} \cdot Al_2O_3 + X_{SiO_2} \cdot SiO_2 \quad (11)$$

在式(11)中,  $X$  为等价分数,可用四元渣系中各组元的摩尔分数  $N$  计算:

$$X_{CaO} = \frac{N_{CaO}}{N_{CaO} + N_{MgO} + 3N_{Al_2O_3} + 2N_{SiO_2}} \quad (12)$$

$$X_{MgO} = \frac{N_{MgO}}{N_{CaO} + N_{MgO} + 3N_{Al_2O_3} + 2N_{SiO_2}} \quad (13)$$

$$X_{Al_2O_3} = \frac{3N_{Al_2O_3}}{N_{CaO} + N_{MgO} + 3N_{Al_2O_3} + 2N_{SiO_2}} \quad (14)$$

$$X_{SiO_2} = \frac{2N_{SiO_2}}{N_{CaO} + N_{MgO} + 3N_{Al_2O_3} + 2N_{SiO_2}} \quad (15)$$

各组元的光学碱度推荐值如表 1 所示。

表 1 光学碱度推荐值

组分	光学碱度推荐值	
	Sosinsky 和 Sommerville	Young 等人
K <sub>2</sub> O	1.40	1.40
Na <sub>2</sub> O	1.15	1.15
BaO	1.15	1.15
Li <sub>2</sub> O	1.00	
CaO	1.00	1.00
MgO	0.78	0.78
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.61	0.60
SiO <sub>2</sub>	0.48	0.46
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.42	
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.40	0.40
CO <sub>2</sub>	0.33	
FeO	1.03	1.00

### 1.4 钢水中的氧活度和硫活度系数计算

钢水中氧活度计算需假定钢水与渣界面存在式(16)的反应平衡。



该反应的吉布斯自由能为:

$$G = - 1205115 + 386.714 T \text{ J/mol} \quad (17)$$

平衡常数  $K$  为:

$$K = \exp \left( \frac{-G}{R \cdot T} \right) = \frac{(Al_2O_3)}{[Al]^2 \cdot [O]^3} \quad (18)$$

根据亨利定律,钢中的铝活度可用公式(19)

计算:

$$a_{Al} = f_{Al} \cdot w(Al) \quad (19)$$

式(4~19)中,  $f_{Al}$  为钢中的铝活度系数;  $f_S$  是 S 在钢中的活度系数;  $w(Al)$  为钢中的溶解铝质量分数;都可以用瓦格纳方程式(20)计算获得。

$$\lg f_j = \left[ e_j^B \cdot w_B \right] \quad (20)$$

$f_j$  是元素  $j$  在钢中的活度系数,  $e_j^B$  是元素  $j$  的一维作用系数,二维作用系数在本计算中可以忽略。一维作用系数采用目前文献通用的数值。综合以上条件可以计算得到  $f_{Al}$  和  $f_S$ ,如式(21)和式(22)所示:

$$\lg f_{Al} = e_{Al}^{Al} w(Al) + e_{Al}^C w(C) + e_{Al}^{Mn} w(Mn) + e_{Al}^{Si} w(Si) + e_{Al}^S w(S) \quad (21)$$

$$\lg f_s = e_s^S w(S) + e_s^C w(C) + e_s^{Mn} w(Mn) + e_s^{Si} w(Si) + e_s^{Al} w(Al) \quad (22)$$

由于四元渣系中的  $Al_2O_3$  活度直接测量非常困难,因此选用 Ohta 和 Suito<sup>[3]</sup> 在 1 600 条件下的表达式计算  $Al_2O_3$  活度,如式(23)。

$$\lg a_{Al_2O_3} = \frac{\{-0.275w(CaO) + 0.167w(MgO)\}}{w(SiO_2)} + 0.033w(Al_2O_3) - 1.560 \quad (23)$$

$w(CaO)$  为渣中  $CaO$  的质量分数;  $w(MgO)$  为渣中  $MgO$  的质量分数;  $w(SiO_2)$  为渣中  $SiO_2$  的质量分数;  $w(Al_2O_3)$  为渣中  $Al_2O_3$  的质量分数。

通常,大多数热力学数据是在某一固定温度下测量的,因此,对于随温度变化的作用系数,用固定值代替会产生一定误差,为简化计算,假设作用系数与钢水温度互不干扰。

## 2 模型计算

通常熔渣中的  $MgO$  和  $SiO_2$  在整个 LF 精炼过程中变化不大,因此在计算中将二者设为常数,只考虑组分  $Al_2O_3$ 、 $CaO$  变化的影响。

假设钢水和熔渣成分如表 2 和表 3 所示:

表 2 钢中各化学元素质量分数 %

C	Si	Mn	P	S	Al
0.14	0.42	1.32	0.006	0.010	0.065 ~ 0.015

表 3 熔渣各组分质量分数 %

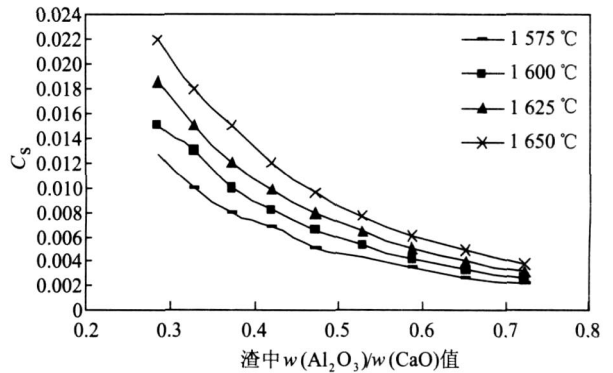
CaO	$SiO_2$	$Al_2O_3$	MgO
56	11	25	8

### 2.1 渣中 $w(Al_2O_3)/w(CaO)$ 值与钢水温度对渣硫容量的影响

从图 1 可以发现,随着渣中  $w(Al_2O_3)/w(CaO)$  值增加,渣的硫容量呈下降趋势。随着钢水温度的增加,熔渣的硫容量增加,说明随着温度的增加,炉渣吸收硫能力增加<sup>[4-5]</sup>。 $CaO$  是熔渣中的主要脱硫组元,随着  $CaO$  含量增加,熔渣碱度增加,有利于熔渣脱硫。

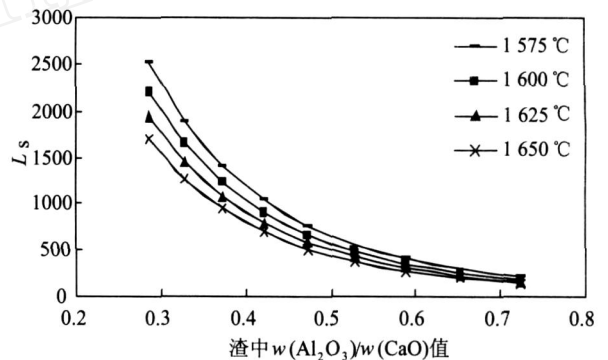
### 2.2 渣中 $w(Al_2O_3)/w(CaO)$ 值与钢水温度对硫分配比的影响

图 2 为渣中  $w(Al_2O_3)/w(CaO)$  值与钢水温度对硫分配比的影响。随着渣中  $w(Al_2O_3)/w(CaO)$  值增加,渣的硫分配比大幅下降;随着钢水温度增加,硫分配比呈下降趋势。



钢中  $w(C) = 0.14\%$ ,  $w(Al) = 0.03\%$ ;  
渣中  $w(MgO) = 8\%$ ,  $w(SiO_2) = 11\%$

图 1 计算硫容量与渣中  $w(Al_2O_3)/w(CaO)$  值和钢水温度之间的关系



钢中  $w(C) = 0.14\%$ ,  $w(Al) = 0.03\%$ ;  
渣中  $w(MgO) = 8\%$ ,  $w(SiO_2) = 11\%$

图 2 计算平衡硫分配比与渣中  $w(Al_2O_3)/w(CaO)$  值和钢水温度之间的关系

从理论计算上分析,随着渣中  $w(Al_2O_3)/w(CaO)$  值增加,硫容量下降,使硫分配比也随之下降;另外,渣中  $Al_2O_3$  比例增加,令平衡条件下的钢中氧活度增加,根据式(8),氧活度增加,硫分配比下降。钢水温度变化对硫分配比有一定影响,但其影响程度要远远小于熔渣成分变化对硫分配比的影响。

### 2.3 钢中碳含量和钢水温度对硫分配比的影响

由图 3 可见,随着钢水碳含量的下降,硫分配比降低;在碳含量稳定的条件下,随着温度的升高,硫分配比下降。实际生产中也证明,采用相同成分的精炼渣,钢水碳含量越低,脱硫效率越低。

从理论计算上分析,钢中硫和铝的活度系数  $f_s$  和  $f_{Al}$  随着碳含量增加而增加,铝活度系数的增加会导致氧活度下降,根据式(8)可知,硫分配比随之增加。

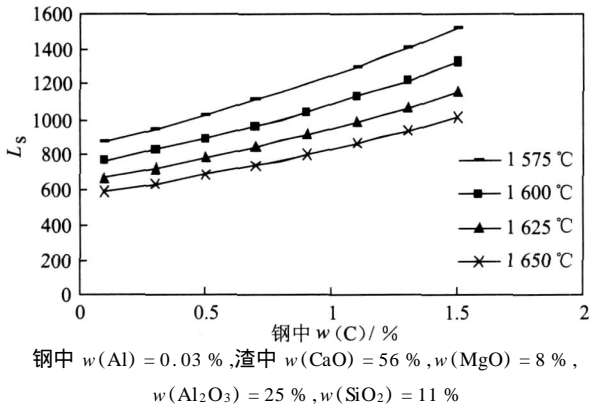


图 3 计算平衡硫分配比与钢中碳质量分数以及钢水温度之间的关系

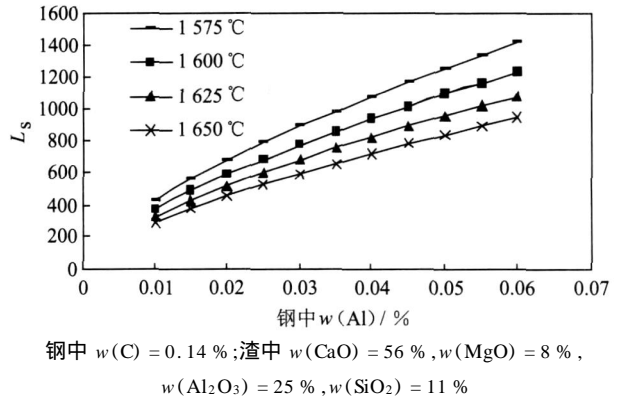


图 4 计算平衡硫分配比与钢中的铝质量分数及钢水温度之间的关系

### 2.4 钢中铝含量和钢水温度对硫分配比的影响

图 4 表示在熔渣成分固定的条件下,钢水中铝含量变化及钢水温度变化对硫分配比的影响。钢中铝含量增加,硫分配比也增加;随着钢水温度增加,硫分配比下降,这与图 3 反映的规律一致。

从理论计算上分析,钢中铝含量增加,氧活度下降,因此硫分配比增加。

### 3 实际生产精炼渣模型验证

在首都钢铁集团公司炼钢厂某钢种 LF 精炼过程中取样检测,对比分析模型计算的结果。试验炉次采集渣样的平衡硫分配比采用式(8)计算,选用 Young 等人的模型计算硫容量,用式(8)计算理论硫分配比  $L_{s1}$  值。

试验取样检测和模型计算结果如表 4 所示。

表 4 用实际渣和钢水成分测量的  $L_{s2}$  与模型计算的  $L_{s1}$

炉次	渣中 $w_B/\%$					钢中 $w_B/\%$					$L_{s1}$	$L_{s2}$
	CaO	$\text{Al}_2\text{O}_3$	MgO	$\text{SiO}_2$	S	C	Mn	Si	Al	S		
03389	47.79	25.77	14.35	12.39	0.42	0.056	1.74	0.24	0.051	0.003	655.8	140
02391	50.06	24.45	13.28	12.21	0.35	0.087	1.72	0.22	0.042	0.002	776.3	175
03386	42.59	31.09	14.78	11.54	0.23	0.078	1.76	0.24	0.034	0.003	250.6	77
03384	43.11	25.58	18.97	12.34	0.23	0.073	1.71	0.2	0.027	0.002	343.2	115
03522	48.86	27.78	12.24	11.12	0.34	0.061	1.76	0.25	0.06	0.002	791	110
03520	51.23	25.52	11.99	11.26	0.25	0.074	1.78	0.23	0.034	0.002	755.8	125

注:选取的是精炼结束时样品,钢水温度 1540,  $L_{s1}$  为理论计算值,  $L_{s2}$  为实际测量值。

### 3.1 模型计算的硫分配比与实际测量值的对比

由表 4 可以发现,实际测量值与模型计算值相差很大,但整体趋势基本一致。造成理论  $L_{s1}$  与实际  $L_{s2}$  值相差很大的主要原因有:(1)在 LF 精炼结束阶段取渣样时,渣钢界面还没有达到真正的平衡;(2)模型计算中,进行了多个假设,影响最终模型的计算精度。

### 3.2 渣中 $w(\text{Al}_2\text{O}_3)/w(\text{CaO})$ 值和钢中铝含量对硫分配比的影响

由上述计算分析可知,熔渣中  $w(\text{Al}_2\text{O}_3)/w(\text{CaO})$  值对硫分配比影响最明显;钢中的铝和碳含量也影响硫分配比。将这一结果在实际 LF

精炼渣上进行验证,其结果见图 5~6。

由图 5 可知,试验炉次测量的硫分配比值与模型计算的硫分配比值变化趋势相似,随着熔渣中  $w(\text{Al}_2\text{O}_3)/w(\text{CaO})$  值增加,硫分配比下降。

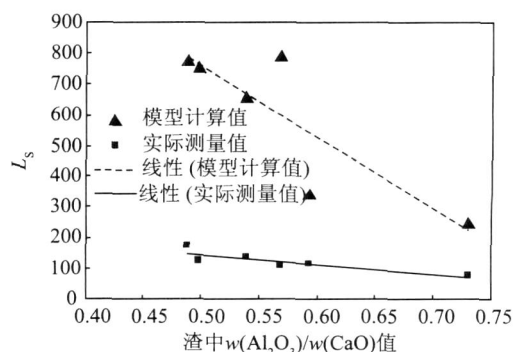


图 5 渣中  $w(\text{Al}_2\text{O}_3)/w(\text{CaO})$  值对硫分配比的影响

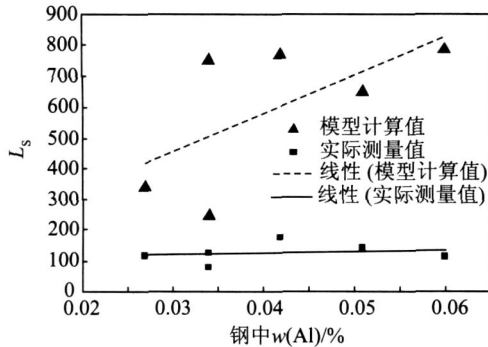


图 6 钢中的铝含量对硫分配比的影响

由图 6 可知,试验炉次测量的硫分配比值与模型计算的硫分配比值变化趋势相似,随着钢中铝含量的增加,硫分配比上升,但实际测量值的上升幅度很小。分析是由于渣成分变化等因素的干扰,由钢中铝含量变化引起的硫分配比变化并不明显。

#### 4 结 论

(1) 随着熔渣中  $w(\text{Al}_2\text{O}_3)/w(\text{CaO})$  值增加,硫容量与硫分配比下降。对于四元渣系 ( $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-MgO-SiO}_2$ ),  $\text{CaO}$  与  $\text{Al}_2\text{O}_3$  含量对熔渣脱硫能力有重要的影响;

(2) 随着钢水温度升高,硫分配比下降。但实际生产中,随着钢水温度的增高,熔渣流动性增强,改善了热力学与动力学条件,对脱硫反应的促进作用大于硫分配比降低带来的负作用;

(3) 随着钢中铝和碳含量增高,硫分配比增加。冶炼低碳钢,同成分渣系的脱硫能力随钢水碳含量下降而降低;另外,增加钢水中的铝含量有利于脱硫;

(4) 将本计算应用到实际生产中,证实熔渣硫分配比的变化规律与理论计算一致。模型计算值与实际测量值有较大差距,但不影响变化规律的趋势,因此该模型可用于判断某种四元渣系的脱硫能力与脱硫效果。

#### [参 考 文 献]

- [1] Nzotta M M, Sichen D, Seetharaman S. A study of the sulfide capacities of iron-oxide containing slags [J]. Metall Trans B, 1999, 30B: 909.
- [2] Görnerup M. Studies of slag metallurgy in stainless steel-making[D]. Department of Metallurgy, Royal Institute of Technology, Stockholm, Sweden, 1997.
- [3] Ohta H, Suito H. Activities of  $\text{SiO}_2$  and  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and activity co-efficient of  $\text{FeO}$  and  $\text{MnO}$  in  $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$  slags [J]. Metallurgical and Materials Transactions B, 1998, 29B: 119-129.
- [4] 郝宁,王海涛. 硫容量与硫分配比的计算和分析[J]. 北京科技大学学报, 2006, 28(1): 25-28.
- [5] Andersson M A T, Jönsson P G, Hallberg M. Optimisation of ladle slag composition by application of sulphide capacity model[J]. Ironmaking and Steelmaking, 2000, 27 (4): 287-293.

(修回日期: 2008-09-10)

(上接第 36 页)

(3) 钢渣的消解需要有足够的消解时间,在湿热环境中有利于钢渣的消解。

#### [参 考 文 献]

- [1] 徐红江,付贵勤,朱苗勇. 转炉渣膨胀性的实验研究[J]. 中国冶金, 2006, 16(6): 32-33.
- [2] Chatterji S. Mechanism of expansion of concrete due to the presence of dead-burnt  $\text{CaO}$  and  $\text{MgO}$  [J]. Cement and Concrete Research, 1995, 25(1): 51-56.
- [3] 甘义群,王焰新,张从军. 钢渣低温热态资源化研究[C]// 2003(第二届)全国固体废弃物处理及综合利用技术与设备交流研讨会, 2003: 121-125.
- [4] Tsutsumi, Mukawa, Tanaka etc. Method for stabilization treatment of steel making slag, stabilized steel making slag, and material and method for environmental preserva-

tion of water area using said slag[P]. EP1630143A1.

- [5] 付贵勤,朱苗勇,徐红江. 提高转炉渣体安定性的实验研究[J]. 中国冶金, 2007, 17(3): 30-33.
- [6] 李辽沙,曾晶,苏世怀,等. 钢渣预处理工艺对其矿物组成与资源化特性的影响[J]. 金属矿山, 2006, (12): 71-74.
- [7] 侯新凯,李虎森,房晓红. 钢渣的冷却和处理方式对水硬活性的影响[J]. 水泥, 2002, (7): 1-4.
- [8] 牟善彬,孙振亚,苏小萍. 高游离氧化钙水泥的显微结构与膨胀机理研究[J]. 武汉理工大学学报, 2001, 23(11): 27-29.
- [9] 李辽沙,于学峰,武杏荣,等. 不同稳定化处理转炉钢渣中磷元素的分布[J]. 金属矿山, 2006, (10): 78-81.
- [10] 黄波,赵振新,熊俊文. 钙基固硫剂高温煅烧分解特性的研究[J]. 煤炭工程, 2007, (5): 77-79.

(收稿日期: 2008-05-04)