

含 B_2O_3 渣系的热力学计算模型^①

成国光 张 鉴 赵 沛
(北京科技大学冶金系, 北京 100083)

摘 要 根据炉渣结构的共存理论和相图, 推导了 $CaO-B_2O_3$ 和 $FeO-Fe_2O_3-B_2O_3$ 渣系的热力学计算模型。结果表明: (1) 理论计算的 $CaO-B_2O_3$ 渣系的作用浓度 N_{CaO} 及 $N_{B_2O_3}$ 与实测的活度 a_{CaO} 及 $a_{B_2O_3}$ 一致; (2) 理论计算的 $FeO-Fe_2O_3-B_2O_3$ 渣系的氧化能力 $N_{Fe_2O_3}$ 与实测的炉渣 Fe_tO 的活度值相符合。这说明本文提出的热力学计算模型是合理的。

关键词 共存理论 炉渣 活度 作用浓度

随着用户对钢中氮含量要求的日益严格, 含 B_2O_3 熔渣的脱氮能力受到广泛关注^[1]。研究表明含 B_2O_3 的熔渣具有较高的氮容量, 但含 B_2O_3 渣系的热力学计算模型还很少见。另外, 我国硼矿资源丰富, 开发利用硼矿具有重大的经济价值^[2]。本文的目的就是根据炉渣结构的共存理论^[3], 推导出含 B_2O_3 渣系的热力学模型, 为我国的冶金工业服务。

1 含 B_2O_3 渣系的热力学计算模型

本文分别推导了 $CaO-B_2O_3$ 以及 $FeO-Fe_2O_3-B_2O_3$ 渣系的热力学计算模型。

1.1 $CaO-B_2O_3$ 渣系

1.1.1 结构单元的确定及热力学模型的建立

根据 $CaO-B_2O_3$ 相图^[4], 该二元渣系能形成 $3CaO \cdot B_2O_3$ 、 $2CaO \cdot B_2O_3$ 、 $CaO \cdot B_2O_3$ 和 $CaO \cdot 2B_2O_3$ 四种化合物。因此, 该渣系的结构单元为 Ca^{2+} 、 O^{2-} 以及 B_2O_3 、 $3CaO \cdot B_2O_3$ 、 $2CaO \cdot B_2O_3$ 、 $CaO \cdot B_2O_3$ 和 $CaO \cdot 2B_2O_3$ 分子。

令各组元的作用浓度为 $N_1 = N_{CaO}$, $N_2 = N_{B_2O_3}$, $N_3 = N_{3CaO \cdot B_2O_3}$, $N_4 = N_{2CaO \cdot B_2O_3}$, $N_5 = N_{CaO \cdot B_2O_3}$, $N_6 = N_{CaO \cdot 2B_2O_3}$ 。

同时, 令: $b = \sum n_{CaO}$, $a = \sum n_{B_2O_3}$, $\sum n$ 表示总质点数。

根据物料平衡, 有:

$$N_1 + N_2 + N_3 + N_4 + N_5 + N_6 = 1 \quad (1)$$

由化学平衡可得^[5]:

$$3(Ca^{2+} + O^{2-})_{(s)} + (B_2O_3)_{(l)} = (3CaO \cdot B_2O_3)_{(l)}$$

$$\Delta G_1^0 = -129790.8 - 54.60T, \text{ J/mol}$$

$$N_3 = K_1 N_1^3 N_2 \quad (2)$$

$$2(Ca^{2+} + O^{2-})_{(s)} + (B_2O_3)_{(l)} = (2CaO \cdot B_2O_3)_{(l)}$$

$$\Delta G_2^0 = -108019.44 - 46.56T, \text{ J/mol}$$

$$N_4 = K_2 N_1^2 N_2 \quad (3)$$

$$(Ca^{2+} + O^{2-})_{(s)} + (B_2O_3)_{(l)} = (CaO \cdot B_2O_3)_{(l)}$$

$$\Delta G_3^0 = -75362.4 - 20.77T, \text{ J/mol}$$

$$N_5 = K_3 N_1 N_2 \quad (4)$$

$$(Ca^{2+} + O^{2-})_{(s)} + 2(B_2O_3)_{(l)} = (CaO \cdot 2B_2O_3)_{(l)}$$

$$\Delta G_4^0 = -109694.16 - 0.67T, \text{ J/mol}$$

$$N_6 = K_4 N_1 N_2^2 \quad (5)$$

$$b = \frac{\sum n(0.5N_1 + 3N_3 + 2N_4 + N_5 + N_6)}{N_5 + N_6} \quad (6)$$

① 冶金工业部基础研究课题资助 收稿日期: 1996-01-22; 修回日期: 1996-05-31

成国光, 男, 32岁, 副教授, 工学博士

$$a = \sum n(N_2 + N_3 + N_4 + N_5 + 2N_6) \quad (7)$$

由式(6)和式(7)可得:

$$\begin{aligned} & 0.5aN_1 - bN_2 + (3a - b)N_3 + \\ & (2a - b)N_4 + (a - b)N_5 + \\ & (a - 2b)N_6 = 0 \end{aligned} \quad (8)$$

以上式(1)~(5)及式(8)就构成了 $CaO-B_2O_3$ 渣系的热力学计算模型。通过对式(1)、(8)联立求解可计算出各组元作用浓度随成分变化的规律。

1.1.2 计算结果与讨论

图1描述了 $CaO-B_2O_3$ 渣系各组元作用浓度随组分变化的情况。从图中可以看出, 由于炉渣中形成了多种 CaO 以及 B_2O_3 复合化合物, 使得 CaO 和 B_2O_3 的作用浓度显示出较大的负偏差。

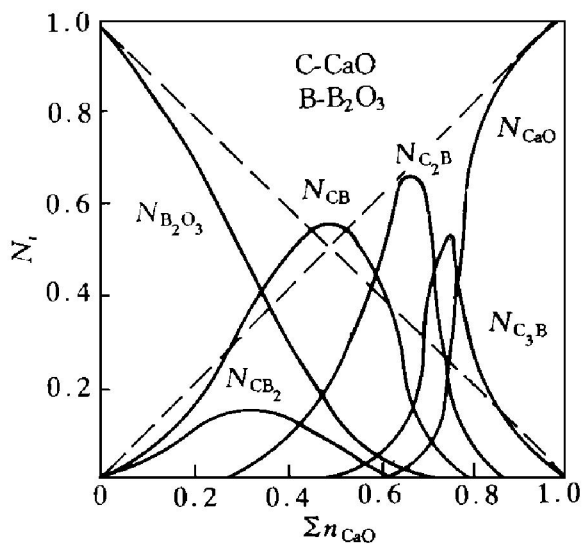


图1 1773 K, $CaO-B_2O_3$ 渣系各组元作用浓度随炉渣成分的变化

为了验证模型的计算结果, 图2进一步将理论计算的 N_{CaO} 和 $N_{B_2O_3}$ 与实测的活度值 a_{CaO} 和 $a_{B_2O_3}$ [1] 相比较。从图中可以看出, 理论值与实际结果一致, 从而说明了该模型能反映 $CaO-B_2O_3$ 渣系的实际情况。

1.2 $FeO \cdot B_2O_3$ ($FeO \cdot Fe_2O_3 \cdot B_2O_3$) 渣系

1.2.1 结构单元的确定和模型的建立

根据 $FeO-B_2O_3$ 相图^[6], FeO 和 B_2O_3 能形

成 $3FeO \cdot B_2O_3$ (1060 °C)、 $2FeO \cdot B_2O_3$ (950 °C) 和 $FeO \cdot B_2O_3$ (810 °C)。同时, FeO 和 Fe_2O_3 会形成 Fe_3O_4 。因此, $FeO-Fe_2O_3-B_2O_3$ 渣系的结构单元为: Fe^{2+} 、 O^{2-} 以及 Fe_2O_3 、 B_2O_3 、 $3FeO \cdot B_2O_3$ 、 $2FeO \cdot B_2O_3$ 、 $FeO \cdot B_2O_3$ 和 Fe_3O_4 分子。

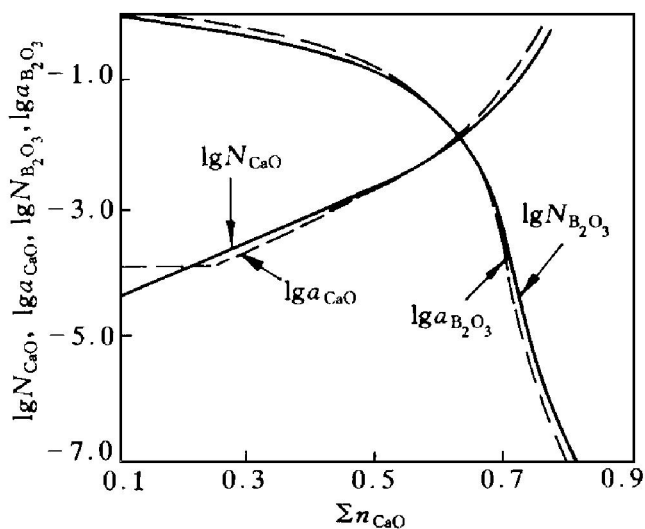
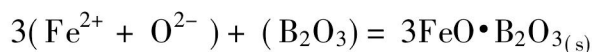


图2 1773 K, $CaO-B_2O_3$ 渣系理论计算的 CaO 及 B_2O_3 作用浓度与文献[1]中活度值的对比

令各组元的作用浓度为: $N_1 = N_{FeO}$, $N_2 = N_{Fe_2O_3}$, $N_3 = N_{B_2O_3}$, $N_4 = N_{3FeO \cdot B_2O_3}$, $N_5 = N_{2FeO \cdot B_2O_3}$, $N_6 = N_{FeO \cdot B_2O_3}$, $N_7 = N_{Fe_3O_4}$, $b = \sum n_{FeO}$, $a_1 = \sum n_{Fe_2O_3}$, $a_2 = \sum n_{B_2O_3}$, $\sum n$ 表示总质点数。根据物料平衡, 有:

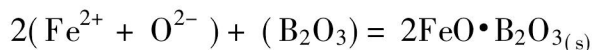
$$\sum_{i=1}^7 N_i = 1 \quad (9)$$

同时, 根据化学平衡及有关的热力学参数^[5]可得:



$$\Delta G_5^0 = 114760 - 100T, \text{ J/mol}$$

$$N_4 = K_5 N_1^3 N_3 \quad (10)$$



$$\Delta G_6^0 = 34015 - 45.0T, \text{ J/mol}$$

$$N_5 = K_6 N_1^2 N_3 \quad (11)$$



$$\Delta G_7^0 = 55110 - 62.0T, \text{ J/mol}$$

$$N_6 = K_7 N_1 N_3 \quad (12)$$



$$\Delta G_8^0 = -45845 + 10.634T, \text{ J/mol}$$

$$N_7 = K_8 N_1 N_2 \quad (13)$$

$$b = \sum n(0.5N_1 + 3N_4 + 2N_5 + N_6 + N_7) \quad (14)$$

$$a_1 = \sum n(N_2 + N_7) \quad (15)$$

$$a_2 = \sum n(N_3 + N_4 + N_5 + N_6) \quad (16)$$

由式(14)、(15)得:

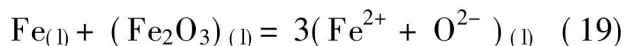
$$0.5a_1N_1 - bN_2 + a_1(3N_4 + 2N_5 + N_6) + (a_1 - b)N_7 = 0 \quad (17)$$

由式(15)、(16)得:

$$a_2(N_2 + N_7) - a_1(N_3 + N_4 + N_5 + N_6) = 0 \quad (18)$$

以上式(10)~(13)及式(17)、(18)构成了FeO-Fe₂O₃-B₂O₃渣系的热力学计算模型。在一定的炉渣成分下,通过对式(9)、(17)、(18)三式联立求解就可得出各组元作用浓度大小。

考虑到炉渣与铁液平衡时,会发生下列反应:



因此,炉渣的氧化能力可以表示为:

$$N_{\text{Fe}_t\text{O}} = N_{\text{FeO}} + 6N_{\text{Fe}_2\text{O}_3}^{[7]} \quad (20)$$

式中 $N_{\text{Fe}_t\text{O}}$ 为 Fe_tO 的作用浓度,它表明了炉渣含有FeO、Fe₂O₃时的综合氧化能力。

1.2.2 计算结果

图3描述了FeO-Fe₂O₃-B₂O₃渣系理论计算的 $N_{\text{Fe}_t\text{O}}$ 与实测的 $a_{\text{Fe}_t\text{O}}$ 的比较情况。从图中可以看出,理论值与实测值相符合。这与前面所提的CaO-B₂O₃渣系一样,也证明了以上模型的合理性。

2 结论

(1) 推导了CaO-B₂O₃渣系的热力学计算模型。根据该模型计算的 N_{CaO} 、 $N_{\text{B}_2\text{O}_3}$ 的值与

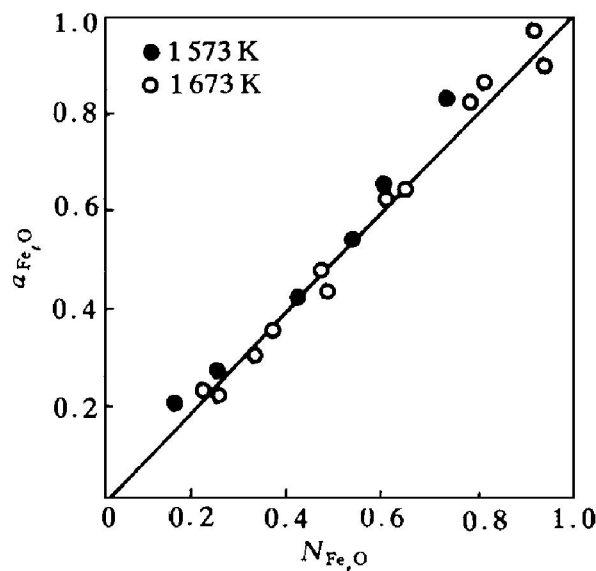


图3 Fe_tO-B₂O₃渣系计算的 $N_{\text{Fe}_t\text{O}}$ 与实测的 $a_{\text{Fe}_t\text{O}}$ ^[8] 的比较

实测的活度值 a_{CaO} 、 $a_{\text{B}_2\text{O}_3}$ 相一致。

(2) 推导了FeO-Fe₂O₃-B₂O₃三元渣系的热力学计算模型。根据模型计算的炉渣氧化能力 $N_{\text{Fe}_t\text{O}}$ 与实测的活度值相符合。

(3) 熔渣中的B₂O₃主要以分子状态存在。

参考文献

- 1 Min D J, Fruehan R J. Metallurgical Transactions B, 1990, 21B(12): 1025-1032.
- 2 瞿玉春, 田彦文等. 金属学报, 1994, 30(10): B435-B438.
- 3 张 鉴. 北京钢铁学院学报, 1984, 6(1): 21-29.
- 4 Verein Deutscher Eisenhüttenleute. Schlackenatlas Slag Atlas. Dusseldorf: Stahleisen, 1981: 32.
- 5 Turkdogan E T. Physical Chemistry of High Temperature Technology. New York: Academic Press, 1980: 5-25.
- 6 王 俭译, 王 鉴校. 渣图集. 北京: 冶金工业出版社, 1989: 31.
- 7 张 鉴. 北京科技大学学报, 1988, 10(1): 1.
- 8 Fujiwara H, Morija H, Iwase M. ISS Transactions, 1992, 13: 1.

THERMODYNAMIC CALCULATING MODELS FOR SLAG MELTS CONTAINING B_2O_3

Cheng Guoguang, Zhang Jian, Zhao Pei

Department of Metallurgy,

University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083

ABSTRACT Based on the coexistence theory of slag structure and phase diagrams, thermodynamic calculating models have been deduced for $CaO-B_2O_3$ and $FeO-Fe_2O_3-B_2O_3$ slag melts. It is shown from the calculated results that: (1) The calculated mass action concentrations of CaO , B_2O_3 are in good agreement with the measured activities of their units. (2) For the $FeO-Fe_2O_3-B_2O_3$ slag melt, the calculated N_{FeO} is consistent with the experimental a_{FeO} . Therefore, the above mentioned models are reasonable.

Key words coexistence theory slag activity mass action concentration

(编辑 李 军)

(From page 26)

有效度不断提高; 二是当缓冲仓容量继续增大, 超过一定值时($V_1 \geq 150t$, $V_2 \geq 400t$), 系统有效度基本不变($A = 0.82$)。

参考文献

1 才庆祥等. 世界煤炭技术, 1993, (4): 3- 8.

2 刘朝马. 南方冶金学院学报, 1995, 16(3): 1- 8.

3 刘廷陵, 刘朝马. 见: 煤矿系统工程学术讨论会论文集. 长春, 1988: 425- 436.

4 王喜富等. 金属矿山, 1994, (6): 10- 13.

5 刘朝马等. 南方冶金学院学报, 1996, 17(1): 8- 15.

RELIABILITY SIMULATION OF MINING HAULAGE SYSTEM WITH SOFT-LINK

Liu Chaoma, Jiao Yongbin, Liu Dongmei

The South Metallurgical Institute, Ganzhou 341000

Liu Tingling

Huainan Mining Institute, Huainan 232000

ABSTRACT In view of real situations in multi-level underground mines, a computer simulation model of reliability of mining haulage system with two ore bins has been established. Through the statistic analysis of the results of the model operations, some conclusions with theoretical and practical values were obtained.

Key words mining haulage system reliability simulation model

(编辑 何学锋)