

# CaO—MnO—SiO<sub>2</sub> 渣系作用浓度的计算模型

马小春<sup>✉</sup> 成国光 张 鉴

北京科技大学冶金与生态工程学院, 北京 100083

✉ 通信作者, E-mail: dumaxing@gmail.com

**摘 要** 基于炉渣结构的共存理论, 建立了 CaO—MnO—SiO<sub>2</sub> 三元渣系组元作用浓度的计算模型, 考察了碱度、温度对组元 MnO 作用浓度  $N_{\text{MnO}}$  的影响. 结果表明: 模型计算值  $N_{\text{MnO}}$  与文献实测活度值  $a_{\text{MnO}}$  非常吻合, 说明本模型能够较好地反映该渣系的结构本质; 当  $B < 2.0$  时,  $N_{\text{MnO}}$  随着碱度的增加而增加; 当碱度  $B = 2.0$  时,  $N_{\text{MnO}}$  达到最大值; 当  $B > 2.0$  时,  $N_{\text{MnO}}$  随着碱度的增加而降低; 在低碱度范围内, 碱度对  $N_{\text{MnO}}$  的影响更为明显; 温度对  $N_{\text{MnO}}$  的影响则不是很明显.

**关键词** 炼钢; 渣系; 共存理论; 计算模型; 活度

**分类号** TF 701.3

## Calculating model of action concentration for the slag system CaO—MnO—SiO<sub>2</sub>

MA Xiao-chun<sup>✉</sup>, CHENG Guo-guang, ZHANG Jian

School of Metallurgical and Ecological Engineering, University of Science and Technology Beijing 100083, China

✉ Corresponding author, E-mail: dumaxing@gmail.com

**ABSTRACT** Based on the coexistence theory of slag structure, a calculating model of action concentration was established for the slag system CaO—MnO—SiO<sub>2</sub>. The effects of basicity  $B$  and temperature on the action concentration of MnO,  $N_{\text{MnO}}$ , were analyzed. The results show that the calculated values of  $N_{\text{MnO}}$  are in good agreement with the measured activity values of  $a_{\text{MnO}}$ , indicating that this calculating model can wholly embody the characteristics of the slag system.  $N_{\text{MnO}}$  increases with the basicity when  $B < 2.0$ , and reaches the maximum value when  $B$  is 2.0, then decreases with the basicity when  $B > 2.0$ . In the range of low basicity, the influence of basicity on  $N_{\text{MnO}}$  is more apparent. No obvious influence of temperature on  $N_{\text{MnO}}$  was observed.

**KEY WORDS** steelmaking; slag systems; coexistence theory; calculation models; activity

CaO—MnO—SiO<sub>2</sub> 是炼钢过程中的基本渣系, 也是锰铁合金生产过程中的重要渣系. 该渣系的热力学性质受到冶金工作者的广泛关注. Uchida 等<sup>[1]</sup> 通过钢—渣平衡实验, 测定了 1 400 °C 温度下该渣系中 MnO 的活度. Abraham 等<sup>[2]</sup>、Mehta 和 Richardson<sup>[3]</sup> 通过气—渣—金平衡试验, 分别测定了 1 500 ~ 1 600 °C 和 1 650 °C 温度下该渣系中 MnO 的活度. Ding 和 Olsen<sup>[4]</sup> 则通过渣—金平衡实验和气—渣—金平衡实验, 研究了锰铁合金生产过程中该渣系的平衡反应关系. 然而, 系统地描述该渣系热力学性质计算模型报道却较少.

近年来提出的炉渣结构共存理论<sup>[5]</sup>, 在研究炉渣热力学性质方面取得了与实际较为符合的研究结果<sup>[6-9]</sup>. 其实质是基于炉渣中既存在分子又存在离

子的事实, 建立离子、简单分子和复杂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, 计算出平衡反应后组元的摩尔分数, 并定义其为作用浓度(相当于活度).

因此, 本文根据炉渣结构共存理论和相关的热力学数据, 建立 CaO—MnO—SiO<sub>2</sub> 三元渣系作用浓度的计算模型, 为该渣系的热力学性质研究提供理论参考.

### 1 CaO—MnO—SiO<sub>2</sub> 渣系作用浓度计算模型的建立

#### 1.1 渣系组元的确定

查阅了 CaO—SiO<sub>2</sub>、MnO—SiO<sub>2</sub> 和 CaO—MnO—SiO<sub>2</sub> 等有关相图<sup>[10]</sup>, 确定了本渣系能生成的稳定复

杂化合物有  $\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ 、 $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ 、 $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ 、 $\text{MnO}\cdot\text{SiO}_2$  和  $2\text{MnO}\cdot\text{SiO}_2$ 。因此,根据炉渣结构共存理论可知,本渣系的组元包括:离子和简单分子有  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mn}^{2+}$ 、 $\text{O}^{2-}$  和  $\text{SiO}_2$ ; 复杂化合物分子有  $\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ 、 $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ 、 $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ 、 $\text{MnO}\cdot\text{SiO}_2$  和  $2\text{MnO}\cdot\text{SiO}_2$ 。

1.2 渣系中各个组元之间的平衡关系

假定反应平衡后组元  $\text{CaO}$ 、 $\text{MnO}$  和  $\text{SiO}_2$  的总物质的量分别为  $b_1$ 、 $b_2$  和  $a$ , 即  $b_1 = \sum n_{\text{CaO}}$ ,  $b_2 = \sum n_{\text{MnO}}$ ,  $a = \sum n_{\text{SiO}_2}$ ,  $\sum n$  为分子和离子反应平衡后渣系的总物质的量。

各个组元的作用浓度  $N_i$  (反应平衡后该组元的物质的量与  $\sum n$  之比) 定义如表 1 所示。

表 1 渣系各个组元作用浓度的定义

Table 1 Definition of action concentration of various components in the slag system

| 组元                                 | 作用浓度  |
|------------------------------------|-------|
| $(\text{Ca}^{2+} + \text{O}^{2-})$ | $N_1$ |
| $(\text{Mn}^{2+} + \text{O}^{2-})$ | $N_2$ |
| $\text{SiO}_2$                     | $N_3$ |
| $\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$      | $N_4$ |
| $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$     | $N_5$ |
| $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$     | $N_6$ |
| $\text{MnO}\cdot\text{SiO}_2$      | $N_7$ |
| $2\text{MnO}\cdot\text{SiO}_2$     | $N_8$ |

渣系中各个组元之间的平衡反应及其达到平衡时的标准吉布斯自由能<sup>[11]</sup>如下:

$$\begin{cases} (\text{Ca}^{2+} + \text{O}^{2-}) + \text{SiO}_2 = \text{CaO}\cdot\text{SiO}_2 \\ \Delta G^\ominus = -22476 - 38.52T \text{ J/mol} \end{cases} \quad (1)$$

$$\begin{cases} 2(\text{Ca}^{2+} + \text{O}^{2-}) + \text{SiO}_2 = 2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2 \\ \Delta G^\ominus = -100986 - 24.03T \text{ J/mol} \end{cases} \quad (2)$$

$$\begin{cases} 3(\text{Ca}^{2+} + \text{O}^{2-}) + \text{SiO}_2 = 3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2 \\ \Delta G^\ominus = -93366 - 23.03T \text{ J/mol} \end{cases} \quad (3)$$

$$\begin{cases} (\text{Mn}^{2+} + \text{O}^{2-}) + \text{SiO}_2 = \text{MnO}\cdot\text{SiO}_2 \\ \Delta G^\ominus = -30013 - 5.02T \text{ J/mol} \end{cases} \quad (4)$$

$$\begin{cases} 2(\text{Mn}^{2+} + \text{O}^{2-}) + \text{SiO}_2 = 2\text{MnO}\cdot\text{SiO}_2 \\ \Delta G^\ominus = -86670 + 16.81T \text{ J/mol} \end{cases} \quad (5)$$

式中,  $T$  为热力学温度, 单位为 K。

根据质量作用定律, 该渣系中各个组元之间的物料平衡关系为

$$b_1 = \sum n(0.5N_1 + N_4 + 2N_5 + 3N_6) \quad (6)$$

$$b_2 = \sum n(0.5N_2 + N_7 + 2N_8) \quad (7)$$

$$a = \sum n(N_3 + N_4 + N_5 + N_6 + N_7 + N_8) \quad (8)$$

$$\sum_{i=1}^8 N_i = 1 \quad (9)$$

$$N_4 = K_1 \cdot N_1 \cdot N_3 \quad (10)$$

$$N_5 = K_2 \cdot N_1^2 \cdot N_3 \quad (11)$$

$$N_6 = K_3 \cdot N_1^3 \cdot N_3 \quad (12)$$

$$N_7 = K_4 \cdot N_2 \cdot N_3 \quad (13)$$

$$N_8 = K_5 \cdot N_2^2 \cdot N_3 \quad (14)$$

式中  $K_i$  为上述各个组元之间反应的反应平衡常数。

由式(6) ~ (14) 组成的高次方程组就是求解  $\text{CaO-MnO-SiO}_2$  三元渣系中组元作用浓度的计算模型。在一定温度条件下, 将一定的炉渣成分代入该方程组, 经过线性化处理, 采用牛顿迭代法就可以计算出各组元的作用浓度。

2 计算结果分析与讨论

2.1 模型验证

为了验证本模型计算结果的准确性, 将计算结果与文献中的实验数据<sup>[2-3]</sup> 进行对比。模型计算得到的作用浓度值(相当于活度)  $N_{\text{MnO}}$  与实验测得的活度值  $a_{\text{MnO}}$  对比结果如图 1 所示。从图 1 可以看出, 计算值与实测值吻合得非常好。

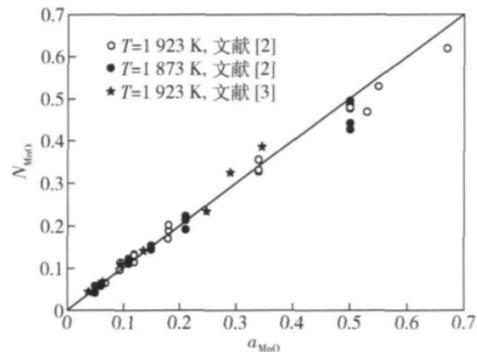


图 1 计算值  $N_{\text{MnO}}$  与实测值  $a_{\text{MnO}}$  的对比

Fig. 1 Comparison of calculated  $N_{\text{MnO}}$  values with measured  $a_{\text{MnO}}$  values

2.2 渣系中 MnO 作用浓度

通过本模型计算, 分别得到了 1873 K 和 1923 K 温度下  $\text{MnO}$  的作用浓度, 并绘制了  $\text{MnO}$  等作用浓度图, 如图 2 和图 3 所示, 图中虚线表示的是出现  $\text{MnO}$  的液相线<sup>[12]</sup>。由图 2 和图 3 可以看出,  $\text{MnO}$  等作用浓度线沿  $\text{SiO}_2$  等浓度线方向变化较大, 说明  $\text{MnO}$  和  $\text{SiO}_2$  结合能力非常强。

2.3 碱度和温度对 MnO 作用浓度的影响

通过本模型的定量计算, 考察了在  $\text{MnO}$  含量一定的条件下, 碱度对  $\text{MnO}$  作用浓度的影响, 计算结果如图 4 所示。由图 4 可知: 当碱度  $B < 2.0$  时,

MnO 的作用浓度  $N_{MnO}$  随着碱度的增加而增加; 当  $B = 2.0$  时, MnO 的作用浓度  $N_{MnO}$  达到最大值; 当  $B > 2.0$  时, MnO 作用浓度  $N_{MnO}$  随着碱度的增加而减小; 在低碱度范围内, 碱度对 MnO 作用浓度的影响更为明显; 在碱度相同的条件下, 不同温度条件下的 MnO 作用浓度  $N_{MnO}$  差别不是很大, 可见温度对 MnO 作用浓度的影响不是很明显。

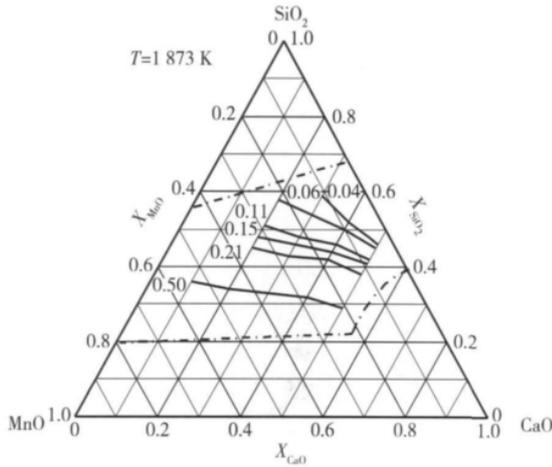


图 2 1873 K 温度下 CaO-MnO-SiO<sub>2</sub> 渣系中 MnO 的等作用浓度图

Fig. 2 Calculated iso-action-concentration curves of MnO in CaO-MnO-SiO<sub>2</sub> melts at 1873 K

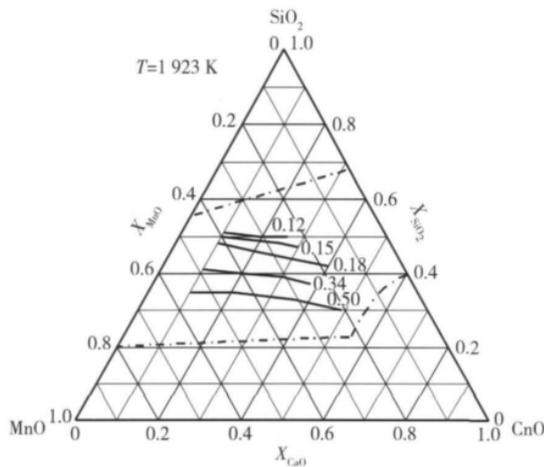


图 3 在 1923 K 温度下 CaO-MnO-SiO<sub>2</sub> 渣系中 MnO 的等作用浓度图

Fig. 3 Calculated iso-action-concentration curves of MnO in CaO-MnO-SiO<sub>2</sub> melts at 1923 K

### 3 结论

(1) 建立了 CaO-MnO-SiO<sub>2</sub> 三元渣系作用浓度的计算模型, 该模型的计算值  $N_{MnO}$  与文献中的实测活度值  $a_{MnO}$  非常吻合, 说明该模型能够反映 CaO-

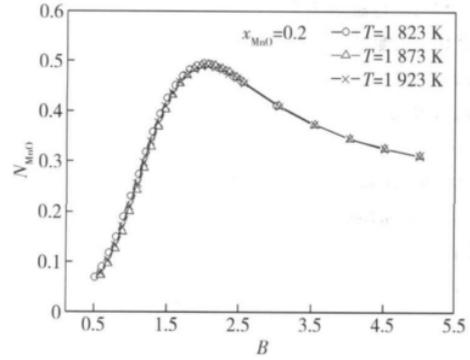


图 4 不同温度条件下碱度对 MnO 作用浓度  $N_{MnO}$  的影响

Fig. 4 Influence of basicity on the action concentration  $N_{MnO}$  at various temperatures

MnO-SiO<sub>2</sub> 三元渣系的热力学性质。

(2) 当碱度  $B < 2.0$  时,  $N_{MnO}$  随着碱度的增加而增加; 当  $B = 2.0$  时, MnO 的作用浓度  $N_{MnO}$  达到最大值; 当  $B > 2.0$  时,  $N_{MnO}$  随着碱度的增加而降低; 且在低碱度范围内, 碱度对 MnO 作用浓度  $N_{MnO}$  的影响更为明显。

(3) 温度对 MnO 的作用浓度  $N_{MnO}$  影响不是很明显。

### 参 考 文 献

- [1] Uchida S, Tsukihashi F, Sano N. The phase relations of CaO-MnO-SiO<sub>2</sub> system in connection with the smelting reduction of manganese ore. *Tetsu-to-Hagane*, 1991, 77(4): 490
- [2] Abraham K P, Davies M W, Richardson F D. Activities of manganese oxide in silicate melts. *J Iron Steel Inst*, 1960, 196: 82
- [3] Mehta S R, Richardson F D. Activities of manganese oxide and mixing relationships in silicate and aluminate melts. *J Iron Steel Inst*, 1965, 203: 524
- [4] Ding W Z, Olsen S E. Reaction equilibria in the production of manganese ferroalloys. *Metall Mater Trans B*, 1996, 27(1): 5
- [5] Zhang J. Coexistence theory of slag structure and its application to calculation of oxidizing capability of slag melts. *J Iron Steel Res Int*, 2003, 10(1): 1
- [6] Wang P, Ma T W, Zhang J. The model of mass action concentration for slag system of CaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO and its application. *Iron Steel*, 1996, 31(6): 27  
(王平, 马廷温, 张鉴. CaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO 渣系的作用浓度模型及其应用. *钢铁*, 1996, 31(6): 27)
- [7] Liang X P, Jin Y, Wang Y, et al. Effect of effective concentration of high melting point phases in RH refining on slag sticking. *Chin J Process Eng*, 2009, 9(2): 324  
(梁小平, 金杨, 王雨, 等. RH 精炼渣高熔点相作用浓度对粘渣的影响. *过程工程学报*, 2009, 9(2): 324)
- [8] Wang J L, Zhang C F, Tong C R, et al. Action concentration calculation model for slag system of CaO-FeO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-Cu<sub>2</sub>O. *J Cent South Univ Sci Technol*, 2009, 40(2): 282

- (汪金良, 张传福, 童长仁, 等. CaO-FeO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-Cu<sub>2</sub>O 渣系作用浓度计算模型. 中南大学学报: 自然科学版, 2009, 40(2): 282)
- [9] Yang X M, Jiao J S, Ding R C, et al. A thermodynamic model for calculating sulphur distribution ratio between CaO-SiO<sub>2</sub>-MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ironmaking slags and carbon saturated hot metal based on the ion and molecule coexistence theory. *ISIJ Int*, 2009, 49(12): 1828
- [10] Chen J X. *Common Use Diagram and Data Manual in Steelmaking*. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1984
- (陈家祥. 炼钢常用图表数据手册. 北京: 冶金工业出版社, 1984)
- [11] Zhang J. *Computational Thermodynamics of Metallurgical Melts and Solutions*. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2007
- (张鉴. 冶金熔体和溶液的计算热力学. 北京: 冶金工业出版社, 2007)
- [12] Glasser F P. The ternary system CaO-MnO-SiO<sub>2</sub>. *J Am Ceram Soc*, 1962, 45(5): 242