

钢铁冶金学讲座 第三卷

炼 钢 技 术

〔日〕三本木贡治 等 著

王 舒 黎 等 译

冶金工业出版社

钢铁冶金学讲座 第三卷

炼 钢 技 术

〔日〕三本木贡治 等 著

王 舒 黎 等 译

冶金工业出版社出版

(北京灯市口74号)

新华书店北京发行所发行

山西新华印刷厂印刷

787×1092 1/16 印张 $11\frac{3}{4}$ 字数270千字

1980年10月第一版 1980年10月第一次印刷

印数 00,001~10,000册

统一书号: 15062·3488 定价1.25元

目 录

第六章 间接炼钢法	(1)
第1节 绪 论	(1)
第2节 炼钢化学	(2)
第3节 转炉炼钢法	(54)
第4节 平炉炼钢法	(97)
第5节 电炉炼钢法	(114)
第6节 其它炼钢法	(131)
第7节 脱氧及铸锭方法	(133)
第七章 真空冶炼	(159)
第1节 概 要	(159)
第2节 真空冶炼的物理化学	(159)
第3节 真空感应炉冶炼	(165)
第4节 真空自耗电弧炉冶炼	(166)
第5节 特殊冶炼法	(168)
第6节 钢铁真空冶炼的意义	(169)
第7节 真空冶炼对质量产生的效果	(169)
参考文献	(172)
人、地、厂译名对照表	(178)

第六章 间接炼钢法

第1节 绪 论

间接炼钢法可以根据不同的观点进行分类。如果根据操作温度来分类,可以分为固态精炼法(操作温度约为1250℃以下,在固态下精炼),半熔融精炼法(操作温度约为1250~1450℃以下,在半熔融状态下精炼)和熔融精炼法(操作温度约为1550℃以上,在熔融状态下精炼)。在无法达到高温的年代里,采用固态精炼法和半熔融精炼法炼钢,进行小规模生产。即使在现代,在某些特殊地区或特殊情况下,也还有采用这种方法的。但在产品的均匀性、铁的收得率和渣钢的分离等方面,都不如熔融精炼法。因此,未能成为大规模的生产方法。近代炼钢的主要方法,仍然是熔融精炼法。采取熔融精炼的间接炼钢法,可根据炉子类型或炉底材料(或炉渣性质)进行详细分类。现在,根据炉子类型来分类,同时将操作内容和主要原料等项目一并列于表6-1中。

表6-1 采取熔融精炼的间接炼钢法的分类

炼 钢 法	使用的炉子	操作内容	主要原料	备 注
坩 埚 炼 钢 法	坩 埚 炉	配料, 熔化	废 钢	石墨坩埚或粘土坩埚
转 炉 炼 钢 法	转 炉	熔化, 精炼	铁 水	酸性炉底或碱性炉底
平 炉 炼 钢 法	平 炉	熔化, 精炼	生铁和废钢	酸性炉底或碱性炉底
电 弧 炉 炼 钢 法	电 弧 炉	熔化, 精炼	生铁和废钢	酸性炉底或碱性炉底
高 频 电 炉 炼 钢 法	高 频 电 炉	配料, 熔化	废 钢	酸性炉底或碱性炉底

再有, 转炉、平炉和电炉等炉子在用石英砂等酸性材料作为炉底材料, 也就是用酸性炉渣操作时, 称为酸性炼钢法; 而在用白云石、镁砂等碱性材料作为炉底材料, 也就是用碱性炉渣操作时, 称为碱性炼钢法。由于所用的炉子种类不同、炉底材料不同以及原料也有差别, 而使各种炼钢法的产品各自具有不同的特点。所以要考虑生产规模、原料情况和对产品在材质上的要求, 来采用最合适的炼钢方法。

这些熔融精炼法的技术进步是惊人的。其中连以前位居各种炼钢法首位的平炉炼钢法, 也从1955年以后, 正在迅速地向氧气顶吹转炉炼钢法过渡。氧气顶吹转炉炼钢法在日本发展很快, 虽然有各种各样的原因, 但也不能离开1955年当时的经济背景: 当时钢铁生产发展迅速, 废钢非常缺乏, 预见到废钢价格定将超过生铁价格。

再有, 在炼钢技术的发展中, 应该大书特书的有: (1) 铁水预处理法; (2) 真空处理法; (3) 连续浇铸法等。另外, 电炉炼钢法随着炉子容量的增大, 生产率的提高, 不但在炼优质钢方面, 而且在炼普通钢方面也一直受到重视。

在第六章里, 将详细地分别叙述这些问题。这些技术进步的基础, 除有历来的平衡理论方面的研究以外, 还有从化学或从动力学观点上, 对钢水的流动、传热和物质迁

移等方面的研究。在炼钢领域里，化工学或反应工程学除研究新的炼钢设备外，还要将着眼点放在整理炼钢过程中各种复杂因素之间的关系上，使它数模化，以便对炼钢操作进行分析。然而根据上述观点的炼钢理论，还没有建立起来。今后对这方面的研究，抱有很大的期望。

(三本木贡治)

第2节 炼 钢 化 学

1. 炉 渣

(1) 炉渣组成 炉渣以金属氧化物为主，还含有少量的硫化物和氟化物。炉渣的组成如何，对钢水同炉渣之间的化学反应有很大的影响。因为炼钢是通过造渣来进行的。

虽然“组成氧化物”这个术语不是纯粹化学上的定义，但以炉渣的主要成分CaO和SiO₂作为标准，可将炉渣的“组成氧化物”分为碱性氧化物、酸性氧化物和中性氧化物。现在按这些氧化物酸碱性强弱的顺序，将它们排列在下面。

CaO MnO FeO MgO CaF₂ Fe₂O₃ Al₂O₃ TiO₂ SiO₂ P₂O₅
碱性 ← 中性 → 酸性

基本渣系是FeO—SiO₂—CaO系，酸性成分多的炉渣，称为酸性渣；碱性成分多的炉渣，称为碱性渣。另外，根据影响炉渣氧化性的(FeO)多少，将炉渣称为氧化性炉渣或还原性炉渣。

各种炼钢法的炉渣性质列于表6-2。

表6-2 炼钢方法和炉渣性质

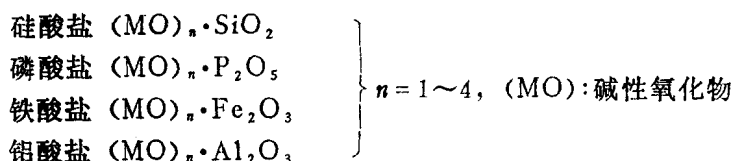
炉渣种类	项 目 成 分 (重量%)	平 炉 转 炉	电 弧 炉	冶 金 反 应	操 作
酸性氧化渣	FeO + MnO (+CaO)	~50%	~50%	[C]、[Si]、[Mn]氧化缓慢 [O]比较少	必须选择[P]、[S] 含量低的好原料
	SiO ₂	~50%	~50%	不能去除[P]、[S]	
碱性氧化渣	CaO/SiO ₂	3.0~4.5	2.5~3.5	[C]、[Si]、[Mn]、[P]迅速 氧化	几乎所有其它元素 都氧化
	FeO	15~40	5~30	[O]比较多	
	Al ₂ O ₃	2~15	5~15		
	MgO	5	5	能很好地去[P]	
	MnO	5~15	5~10	能去除50~60%的[S]	
碱性还原渣	CaO/SiO ₂		2.0~3.5	脱硫能力强	适合熔化大量易氧 化的合金元素
	Al ₂ O ₃		10~15	脱氧能力强	
	CaF ₂		2~5	回磷，增碳	
	CaC ₂		~1-2	[H]增加	
	FeO		2-1~	[N]增加	

这些成分之间的反应或炉渣结构是重要的，而研究炉渣的目的在于求出各种成分的活度。

(2) 炉渣结构的分子学说

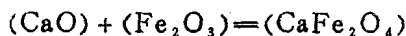
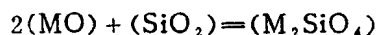
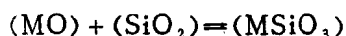
① 假定炉渣生成稳定的复合化合物的学说

分子学说是最简单的考虑问题的方法，它是根据氧化物之间的平衡状态图或对凝固炉渣作的岩相研究，将所见到的化合物当作在炉渣中能生成的稳定的复合化合物。归纳整理这些化合物与钢水之间的各种反应，已收到一些成效。按生成各种盐类来考虑的化合物有以下这些。



当作主要复合化合物的有 Ca_2SiO_4 (或 $\text{Ca}_4\text{Si}_2\text{O}_8$)、 CaFe_3O_5 、 $\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8$ 、 $\text{Ca}_4\text{P}_2\text{O}_9$ 和 CaAl_2O_4 等复合化合物。费特尔斯和启普曼¹⁾根据这些复合化合物能很好地说明氧的分配。

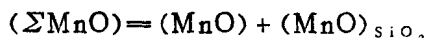
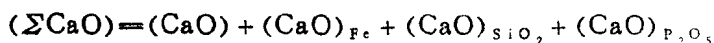
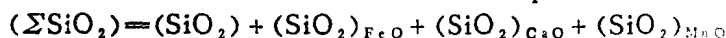
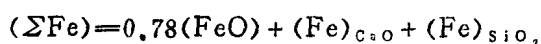
② 复合化合物分解的学说²⁻⁵⁾ 这种学说认为生成的复合化合物在炉渣中分解，并试图用游离成分来表示活度，还假想有下列反应。



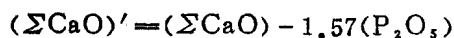
或者



并认为：



在这种情况下，如 P_2O_5 与 CaO 非常强有力地结合起来，一般用下式表示。



因为要用上述那些反应的平衡常数计算炉渣的各种成分，所以就要预先给出游离成分的浓度才能进行计算。将游离成分和全成分 (Σ 成分) 画成图表，用起来将比较方便²⁾。

(3) 离子解离学说 炉渣中各种成分解离为离子这一事实，人们很早就已经知道。但对它的应用最近才发展起来，而且取得了相当的成就。

SiO_2 的晶格如图 6-1 所示，是四个氧 (O) 原子包围一个硅 (Si) 原子的四面体晶格，二维晶格图如图 6-1(a) 所示。在这种晶格中，如进来其它金属氧化物，例如进来 CaO 时，则 $\equiv \text{Si}-\text{O}-\text{Si} \equiv$ 的网络就被破坏 (图 6-1(b))，而置换为 $\text{Ca}-\text{O}$ 的结合，并且电中性将一直持续到生成 Ca_2SiO_4 为止。如表 6-3 所示，这中间的变化过程是根据氧 (O) 原子数和硅 (Si) 原子数的比例而变化的。

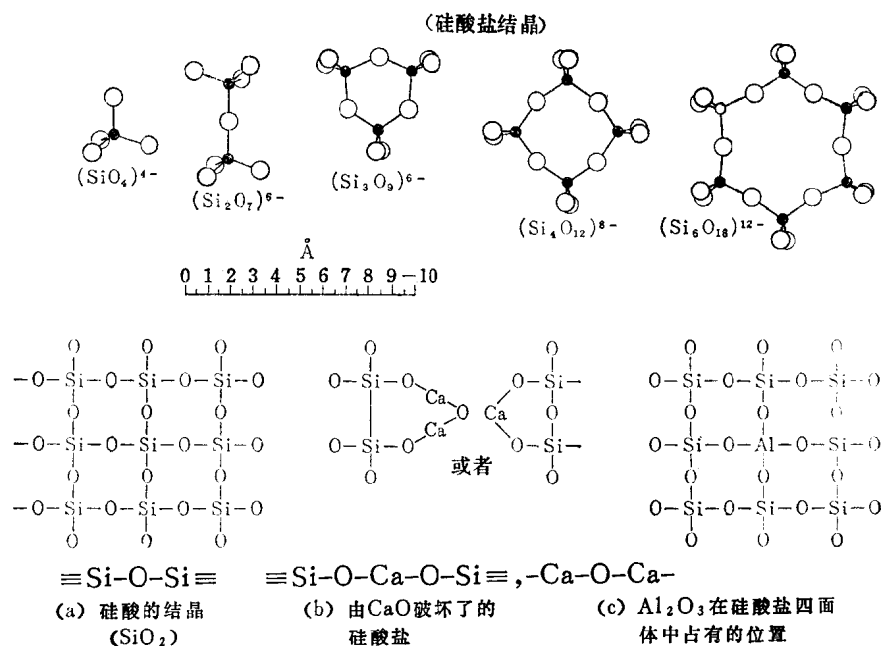


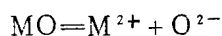
图6-1 硅酸盐的结构

表6-3 晶 格 网 络 的 关 系

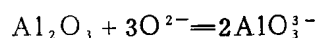
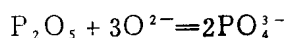
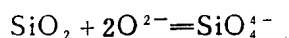
O/Si	分 子 式	结 构
2/1	SiO ₂	四面体中心配位 Si 原子，四角配位 O 原子
5/2	(MO·2SiO ₂)	四面体的一个环破坏
3/1	(MO·SiO ₂)	四面体的两个环破坏
7/2	(3MO·2SiO ₂)	四面体的三个环破坏
4/1	(2MO·SiO ₂)	四面体所有的环破坏，SiO ₄ ⁴⁻ 解离
4/1以上		根据MO = M ²⁺ + O ²⁻ ，除M ²⁺ 外O ²⁻ 重新解离

Al 配位数为 4，而且离子半径也和 Si 大致相同，能在一定限度内进入 SiO₂ 四面体中置换 Si (图6-1(c))。P 离子半径也和 Si 相似，虽说也能同样置换 Si，但还不够明确。

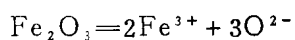
在碱性炉渣中，碱性成分生成：



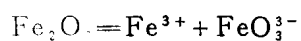
酸性成分和 O²⁻ 结合生成阴络离子：



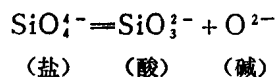
关于 Fe₂O₃ 的解离，虽然还没有定论，但下式好象还是比较妥当的。



或



勒克斯⁶⁾将弗洛德和弗尔兰德的酸碱定义改变一下,认为在酸性渣中是下列的中和反应:



根据酸、碱离子之间的相互作用的静电引力大小,能测出氧化物的酸碱性强弱。如以 P 表示离子之间的相互作用的静电引力时,可得出:

$$P = Z_+ \cdot Z_- \times \frac{e^2}{a^2}$$

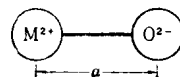


图6-2

式中, a : 两个离子之间的距离; e : 电子的电荷; Z : 离子的电价。只是在这种情况下,即将阴阳两个离子看作是点电荷而又忽略极化作用时,上式才成立。采取 O^{2-} 作为阴离子, e 作为常数,将下式中的 I 定义为阳离子和在它周围的 O^{2-} 之间相互作用的强度标准,可得出:

$$I = \frac{2Z_+}{a^2}$$

可以认为 I 大的离子结合得强, I 小的离子结合得弱。总之, I 大的离子是强酸, I 小的离子容易解离,是所谓易被强酸吸引过去的强碱性物质。失去电子对取共轭结合的是碱,接受电子对转向配位结合的是酸。碱的强度根据放出电子,也就是根据放出 O^{2-} 的难易程度来决定。各种氧化物的 I 值列于表 6-4。

表6-4 氧化物的 I 值 ($I = 2Z_+/a^2$)

各种因素 氧化物	阳离子	配位	I 值	各种因素 氧化物	阳离子	配位	I 值
K_2O	K^+	6	0.24	ThO_2	Th^{4+}	8	0.98
Na_2O	Na^+	6	0.36	ZnO	Zn^{2+}	4	1.00
Li_2O	Li^+	6	0.50	BeO	Be^{2+}	4	1.37
BaO	Ba^{2+}	6	0.53	Cr_2O_3 ①	Cr^{3+}	6	1.44
SrO	Sr^{2+}	6	0.63	Fe_2O_3	Fe^{3+}	6	1.50
CaO	Ca^{2+}	6	0.70	ZrO_2	Zr^{4+}	8	1.53
MnO	Mn^{2+}	6	0.83	TiO_2	Ti^{4+}	6	1.85
FeO	Fe^{2+}	6	0.87	Al_2O_3	Al^{3+}	6	1.66
NiO	Ni^{2+}	6	0.91	SiO_2	Si^{4+}	4	2.81
MgO	Mg^{2+}	6	0.95	P_2O_5	P^{5+}	5	3.31

文献8)以及戈代和托马斯: J. Chem. Phys. 24(1956)439.

① 译注:原书误为 CrO_3 。

(4) 碱度 虽然炉渣成分的有效浓度应该取热力学上的活度,但由于在实际应用上非常复杂,所以用碱度或酸度来表示炉渣性质,还是比较方便的。

①根据酸、碱比表示碱度的方法

在一般情况下,由于 CaO 和 SiO_2 是炉渣的主要成分,所以用下式表示炉渣碱度:

$$\text{碱度} = \frac{\text{CaO}}{\text{SiO}_2}$$

同样将炉渣全部成分分为酸性和碱性时，则用下式表示碱度：

$$\text{碱度} = \frac{\text{碱性成分的总和}}{\text{酸性成分的总和}}$$

以 Al_2O_3 为主要成分的高炉渣等，用下式表示碱度：

$$\text{碱度} = \frac{\text{CaO}}{(\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3)}$$

P_2O_5 多的炉渣要重视 P_2O_5 的影响，这时用下式表示炉渣碱度：

$$\text{碱度} = \frac{\text{CaO}}{(\text{SiO}_2 + \text{P}_2\text{O}_5)}$$

考虑到 SiO_2 以外的强酸对碱度的影响，将同这种强酸结合的碱性成分，一开始就从 CaO 中扣出，以 CaO' 表示时，则得到：

$$\text{碱度} = \frac{\text{CaO}'}{\text{SiO}_2}$$

假定 $3\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ 和 $4\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ 为稳定化合物时，以下式表示 CaO' ：

$$\text{CaO}' = \text{CaO} - 3\text{P}_2\text{O}_5$$

$$\text{CaO}' = \text{CaO} - 4\text{P}_2\text{O}_5 \quad (\text{摩尔浓度})$$

假定 $2\text{MO} \cdot \text{SiO}_2$ 、 $4\text{MO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ 、 $\text{MO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 和 $\text{MO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ 为稳定化合物时，以下式表示碱度：

$$\text{碱度} = \frac{\Sigma \text{MO}}{(\text{SiO}_2 + 2\text{P}_2\text{O}_5 + \frac{1}{2}\text{Al}_2\text{O}_3 + \frac{1}{2}\text{Fe}_2\text{O}_3)} \quad (\text{摩尔浓度})$$

炉渣碱度可以采取以上的各种表示方法。

②过剩碱 (Excess base, E.B.) 假定在氧化物之间已生成稳定的化合物，残余的没有结合的碱性成分，称为过剩碱。可用过剩碱表示炉渣碱度。如果认为 Ca_2SiO_4 、 $\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8$ 为稳定化合物时，可得出：

$$\text{过剩碱} = \text{CaO} - 1.86\text{SiO}_2 - 1.19\text{P}_2\text{O}_5 \quad (\text{重量}\%)$$

如果认为 Ca_2SiO_4 、 $2\text{MO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 和 $\text{MO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ 为稳定化合物时，则

$$\text{过剩碱} = \Sigma \text{MO} - 2\text{SiO}_2 - 4\text{P}_2\text{O}_5 - 2\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3 \quad (\text{摩尔浓度})$$

或者 过剩碱 = $(N_{\text{CaO}} + N_{\text{MgO}} + N_{\text{MnO}} + \dots)$

$$- (2N_{\text{SiO}_2} + 4N_{\text{P}_2\text{O}_5} + \dots) \quad (\text{克分子分数})$$

如果考虑到离子的解离以游离 O^{2-} 的克分子数表示时，则

$$n_{\text{O}^{2-}} = (n_{\text{CaO}} + n_{\text{MgO}} + n_{\text{MnO}} + n_{\text{FeO}}) - (2n_{\text{SiO}_2} + 3n_{\text{Al}_2\text{O}_3} + 3n_{\text{P}_2\text{O}_5})$$

③考虑酸、碱强度的表示方法 分子学说认为，与其用化学亲和力来表示炉渣中各种成分之间的结合力，不如计算它们的游离成分浓度。因此，建议将游离成分当作有效成分。根据这种想法，而引出了酸、碱强弱的概念。求出 $\text{CaO}/\text{SiO}_2 = 2.0 \sim 3.0$ 时的各种酸碱的强度，如表6-5所示2-5)。

森⁹⁾根据离子解离的研究以及电化学的测定结果，还提出了如下的求炉渣组成氧化物酸碱强度系数的权宜方法。

$$B_L = \sum_i a_i N_i$$

式中, B_L : 碱度; N_i : 各成分的克分子数; a_i : 常数。按照各种方法计算炉渣成分的例题, 列于表 6-7 中。

表6-5(a) 碱强度的比较

研究者 CaO/ SiO ₂	怀 特	申 克	一 户	一 户
碱	2.0~2.5	2.0~2.5	2.0	3.0
CaO	1.00	1.00	1.00	1.00
MgO	—	0.00	0.85	0.50
MnO	0.60	0.94	0.60	0.33
FeO	0.10	0.45	0.08	0.05

表6-5(b) 碱强度的比较

各种因素 酸	生成物	强 度
SiO ₂	Ca ₂ SiO ₄	1.00
P ₂ O ₅	Ca ₃ P ₂ O ₈	1.29
Al ₂ O ₃	Ca ₂ Al ₂ O ₅	0.035

表6-6 各种氧化物和 a_i 值

氧 化 物	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	MgO	MnO	CaO
a_i	-6.3	-5.0	-0.2	+3.5	+4.0	+4.8	+6.1

2. 炉渣的有效成分

(1) 炉渣的氧化能力¹⁰⁾ 炉渣中的氧化物 (MO) 活度 (a_{MO}) 用下式表示。

$$a_{MO} = \gamma \cdot (MO) \quad (\gamma: \text{活度系数})$$

①纯氧化铁¹¹⁾

$$(FeO) = [Fe] + [O]$$

$$L = \frac{a_O}{a_{FeO}} = \frac{f_O^{(0)} \cdot [\%O]}{a_{FeO}}$$

$$a_{FeO} = \frac{[\%O]}{[\%O]_{\text{最大值}}}$$

$$\lg L \left(= \frac{[\%O]}{a_{FeO}} \right) = -\frac{6320}{T} + 2.734$$

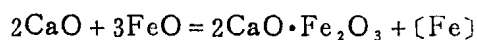
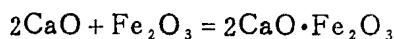
$$\lg f_O^{(0)} = \left(-\frac{1750}{T} + 0.76 \right) \cdot [\%O]$$

$$[\%O]_{\text{最大值}} = 0.23 \quad (1600^\circ\text{C})$$

MnO 对 L 几乎没有什么影响, MgO 到 10% 克分子浓度为止也没有影响^{12,13)}。

②碱性炉渣

(a) FeO-CaO



因为发生上述反应, 所以不服从拉乌尔定律¹⁴⁾。

表6-7 炉渣组成计算示例

炉渣成分		CaO	MgO	MnO	FeO	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	Al ₂ O ₃	总摩尔数
炉渣成分分析值 (重量%)		41.33	8.00	9.60	10.20	3.90	21.36	1.50	4.00	
100克中的摩尔数		0.738	0.199	0.135	0.142	0.024	0.356	0.010	0.039	1.644
摩尔分数		0.449	0.121	0.082	0.087	0.0144	0.216	0.006	0.024	1.00
生成复合 化合物时 的各种成 分的浓度	CaO, Fe ₂ O ₃	(-0.014)				0.014				
	Ca ₄ Si ₂ O ₈	(-0.216)					0.108			
	Ca ₄ P ₂ O ₉	(-0.024)						0.006		
	CaAl ₂ O ₄	(-0.024)							0.024	
	固定CaO	(-0.278)				C ₂ F	C ₄ ·S ₂	C ₄ ·P	C·A	总摩尔数
	组成摩尔数	0.171	0.121	0.082	0.87	0.014	0.108	0.006	0.024	0.613
摩尔分数		0.279	0.197	0.134	0.142	0.023	0.176	0.010	0.039	1.00
炉渣生成的化合物根据泰勒, 启普曼, Tr.AIME 154(1943)228; 温克勒, 启普曼, Tr.AIME 167(1946)111。										
完全电离 的离子 浓 度	克离子数 n_i	Ca ²⁺ 0.738	Mg ²⁺ 0.199	Mn ²⁺ 0.135	Fe ²⁺ 0.142	Fe ³⁺ 0.049	SiO ₄ ⁴⁻ 0.356	PO ₄ ³⁻ 0.022	AlO ₃ ³⁻ 0.078	1.719
	金属氧化物解离的O ²⁻ 克离子数	0.738	0.199	0.135	0.142	$0.049 \times \frac{3}{2}$ 0.073				1.287
	消耗于阴离子的O ²⁻ 克离子数						0.356×2 0.712	$0.022 \times \frac{3}{2}$ 0.033	$0.078 \times \frac{3}{2}$ 0.117	0.862
	游离O ²⁻ 离子数: nO^{2-}	1.287 - 0.862 =								0.425
	n_i	0.738	0.199	0.135 $\sum n_i$ = 2.144	0.142	0.049	0.356	0.022	0.078	nO^{2-} 0.425
	离子分数 $n_i / \sum n_i$	0.344	0.093	0.063	0.066	0.023	0.166	0.010	0.036	0.198
复合化合 物的生成 和解离	重 量 %	(CaO) 6.0	MgO ^① 8.00	(MnO) 3.0	(FeO) 6.0	^②	(SiO ₂) 7.0	^②	Al ₂ O ₃ ^① 4.00	
	游 离 成 分	$\Sigma Fe = 10.73, (\Sigma CaO)' = 41.33 - 2.36 = 38.97$								
		①原注: 按中性处理 ②原注: 按固定为Ca ₄ P ₂ O ₉ , 并存在一部分CaO·Fe ₃ O ₄ 合计为总铁含量 ΣFe 申克: Physikalische Chemie der Eisenhüttenprozesse Bd I								

$$L = \frac{[\%O]}{a_{FeO}}$$

表6-8 FeO-CaO系炉渣FeO的浓度 a_{FeO} 和 γ 的关系

FeO(摩尔%)	80	62	60	50
a_{FeO}	0.72	0.42	0.40	0.31
γ	0.875	0.675	0.670	0.610

$$\lg[\%O]_{CaO \text{ 饱和}} = \frac{A}{T} + B$$

表6-9 $\lg[\%O]_{CaO \text{ 饱和}}$ 的实测例

各种因素 作者	A	B	$[\%O]_{CaO \text{ 饱和}}$ 1600°C	$N_{FeO, CaO \text{ 饱和}}$	$a_{FeO, CaO \text{ 饱和}}$
菲舍尔, 恩德 ⁽¹⁵⁾	-4030	+1.13	0.0962	0.62	0.418
三本木 渡边 ⁽¹⁶⁾	-1410	-0.40	0.0704	≈0.50	0.306

(b) 实际炉子中的炉渣 实际炉渣含有 FeO、CaO、MgO、MnO、Al₂O₃、SiO₂ 和 P₂O₅，成分是非常复杂的。因此，炉渣分子学说必须考虑 Ca₄Si₂O₈、CaFe₂O₄、CaAl₂O₅、Ca₄P₂O₉ 和其他复合化合物^(1,17)。将这些关系包括进去，就能在 a_{FeO} 和 N_{FeO} 之间得到理想的直线关系。按照这种方法求出 1600°C 的氧分配系数 L ，在二元系坐标上和三元系坐标上画出氧化铁等活度线 (a_{FeO})，如图6-3所示^(14,18,19)。从图中可以看出，氧化铁活度 (a_{FeO}) 随着炉渣的组成不同而有很大的变化，在同样的氧化铁浓度 (N_{FeO}) 下，在 CaO/SiO₂ = 2.0 时，氧化铁活度 (a_{FeO}) 最大，这时 $\gamma_{FeO} \gg 1.0$ 。

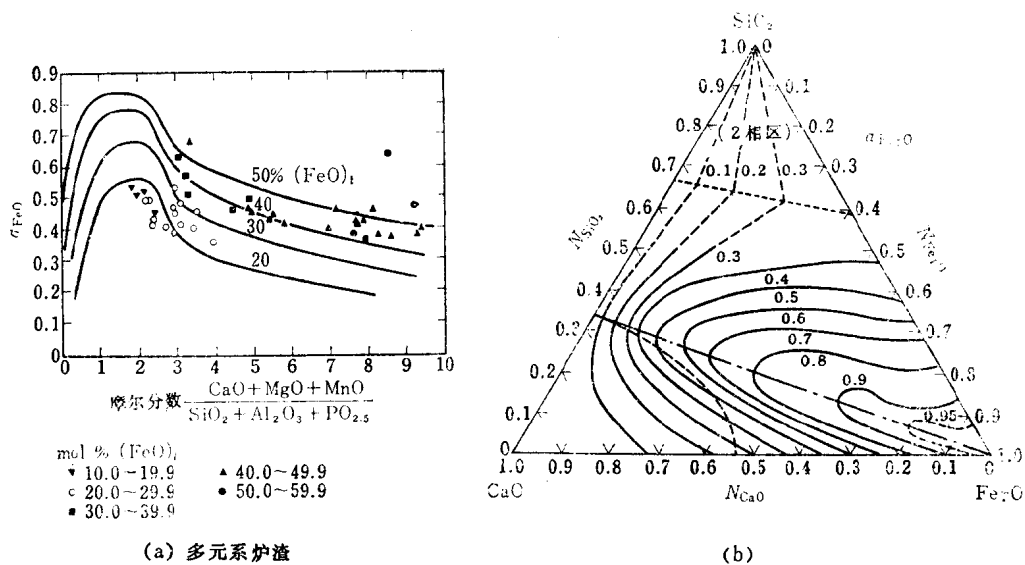
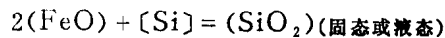


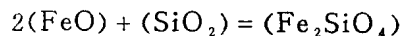
图6-3 SiO₂-CaO-(FeO)_T三元系炉渣组成和 a_{FeO} 的关系 (1600°C)

③酸性炉渣

(a) FeO-SiO₂



在熔化的炉渣中，进一步生成铁橄榄石。



因此， a_{FeO} 偏离拉乌尔定律⁽²⁰⁾。这个渣系的氧化铁活度 (a_{FeO}) 和二氧化硅活度 (a_{SiO_2})

列于表 6-10 中。

表6-10 FeO-SiO₂渣系 FeO浓度和 a_{FeO} 、 a_{SiO_2} 的关系

N_{FeO}	0.9	0.8	0.7	0.6	0.55	0.5	2.0)
a_{FeO}	0.95	0.85	0.60	0.45	0.40	0.40	实测
a_{SiO_2}	0.10	0.20	0.40	0.90	1.0	1.0	估计

$$\lg a_{FeO} = \frac{2400}{T} - 1.65^{15)}$$

$$\lg K \left(= \frac{a_{SiO_2}}{[\%Si] \cdot a_{FeO}^2} \right) = \frac{17770}{T} - 6.122$$

在固体 SiO₂ 饱和的炉渣中，二氧化硅活度 $a_{SiO_2} = 1.0$ 。

$$\therefore \lg [\%O]_{SiO_2 \text{饱和}} = \frac{A}{T} + B$$

对这个问题有很多的研究，现在将这些研究结果列于表 6-11 中。

表6-11 (SiO₂) 饱和的FeO-SiO₂系炉渣的氧化能力

项 目 作 者	$\lg K = \frac{A}{T} + B$		$[\%O]_{SiO_2 \text{饱和}}$ 1600°C	$a_{FeO \cdot SiO_2 \text{饱和}}$ [%O]/0.23	N_{FeO} SiO ₂ 饱和	备 注
	A	B				
菲舍尔, 恩德 ¹⁵⁾	-3820	+1.08	0.0977	0.425	0.483	FeO-SiO ₂
申克, 维斯内尔 ²¹⁾	-6120	+2.212	0.0885	0.385	0.437	FeO-SiO ₂
三本木, 渡边 ²²⁾	-6550	+2.440	0.0871	0.380	0.43	FeO-SiO ₂
科贝尔, 欧尔森 ²²⁾ $L_{\text{饱}} = \frac{[\%FeO]}{[\Sigma FeO]}$	=0.38 $\times 10^{-4} \times$	$t^\circ C -$ 0.0512	0.102	0.440	0.500	FeO-SiO ₂ -MnO
综 合 估 计			0.092	0.40	0.50	[%Si] = 0.003

在图 6-4 FeO-MnO-SiO₂渣系的三角形坐标图上，画有 a_{FeO} 、 a_{SiO_2} 和 a_{MnO} 的等活度线²³⁾。

(2) 碱性炉渣各种成分的活度

- ① $\gamma_{CaO} \cdots \cdots a_{CaO}$ 图6-524)
- $\gamma_{SiO_2} \cdots \cdots a_{SiO_2}$ 图6-624)
- $\gamma_{MnO} \cdots \cdots a_{MnO}$ 图6-725)

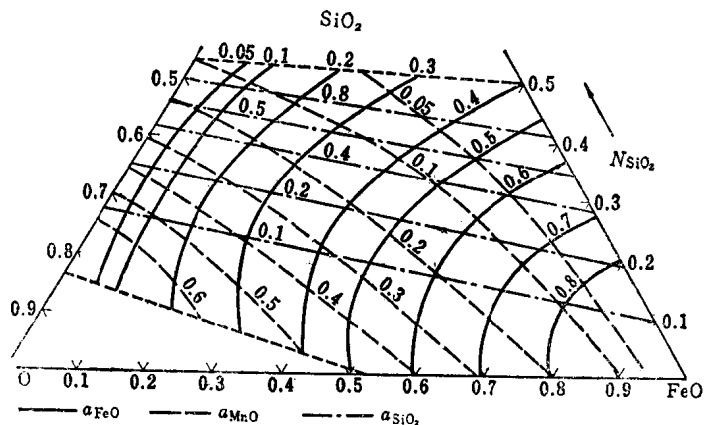


图6-4 FeO-MnO-SiO₂三元系炉渣和 a_{FeO} 、 a_{SiO_2} 、 a_{MnO} 的关系

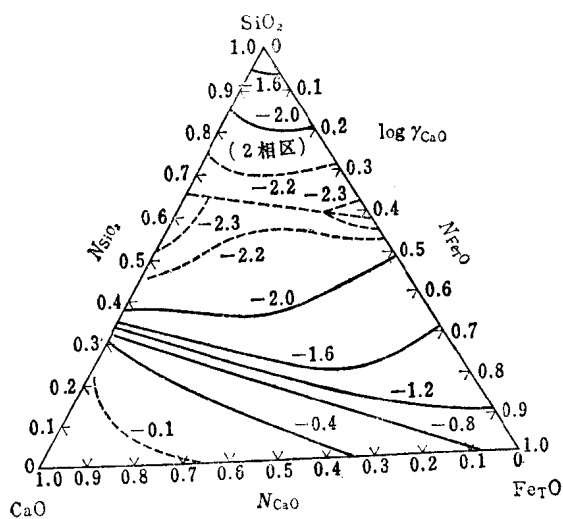


图6-5 FeO-CaO-SiO₂三元系炉渣的组成和 γ_{CaO} 的关系

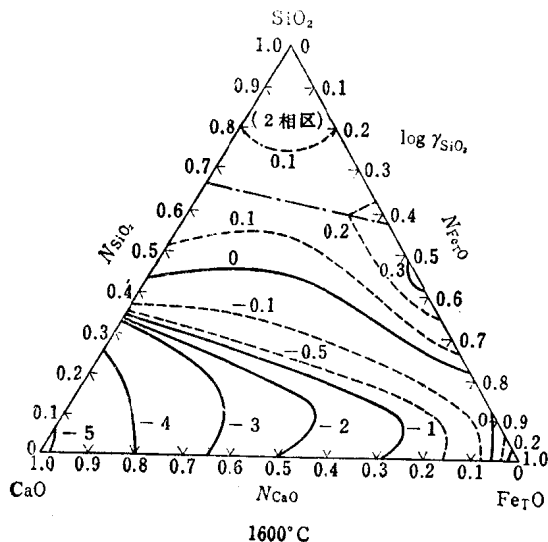


图6-6 CaO-SiO₂-FeO三元系炉渣的组成和 γ_{SiO_2} 的关系

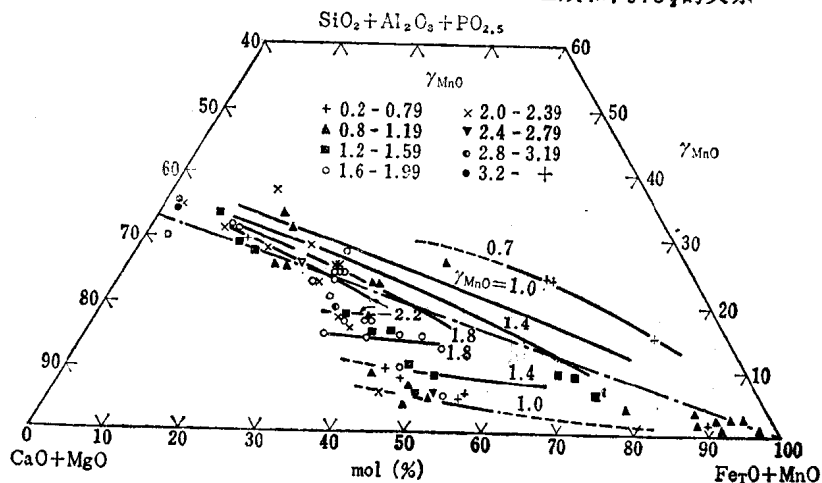


图6-7 炼钢炉渣的组成和 γ_{MnO} 的关系

3. 炼钢炉内的成分变化

(1) 碱性平炉 (B.O.H.) 将石灰石、石灰、铁矿石和废钢装入炉内，加热到高温，当半熔融状态的高碱度、高氧化性炉渣形成时，兑入铁水。与此同时发生激烈的脱碳反应， $[\text{Si}]$ 、 $[\text{Mn}]$ 、 $[\text{P}]$ 也迅速氧化形成炉渣。

以后，随着温度的升高，废钢熔化，石灰在成渣，脱碳和脱硫反应也在缓慢地进行。在熔毕以前，在炉渣——钢水之间除 $[\text{C}]$ 、 $[\text{S}]$ 以外， $[\text{Si}]$ 、 $[\text{Mn}]$ 、 $[\text{P}]$ 已几乎达到平衡状态，以后接着处于动态平衡状态。在熔炼末期，钢水中 $[\text{C}]$ 、 $[\text{S}]$ 也接近平衡状态（图6-8）。

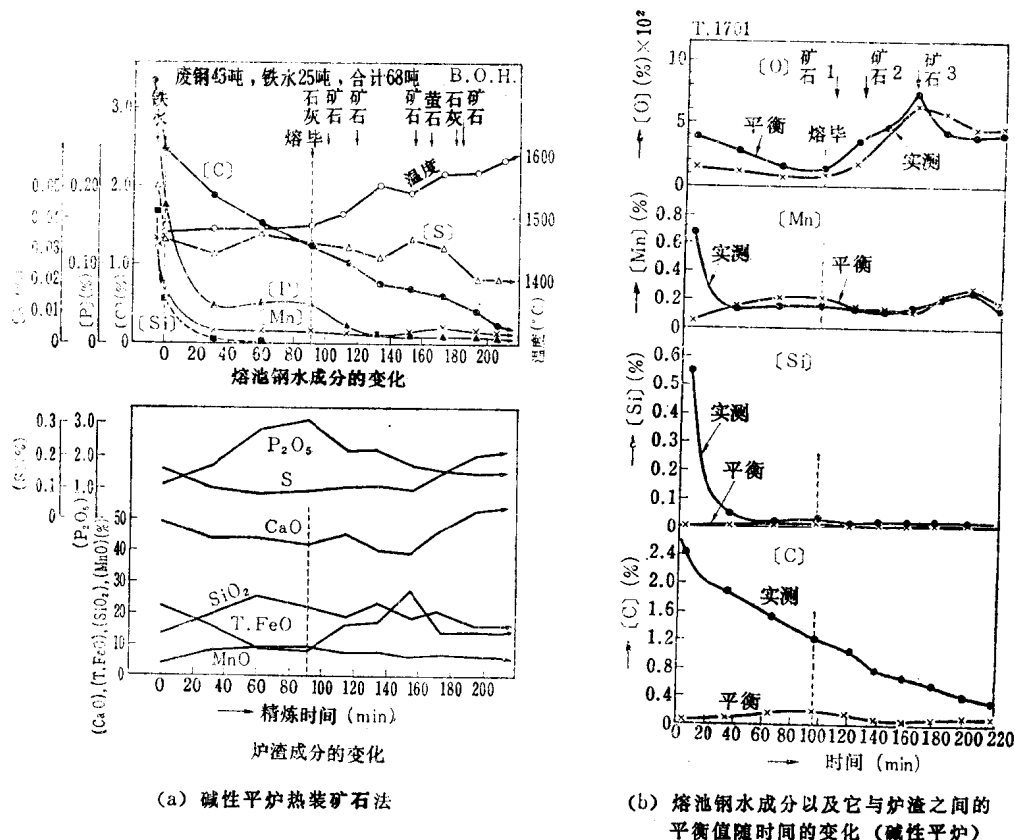


图6-8 碱性平炉精炼过程中的成分变化

(2) 酸性平炉 (A.O.H.) 图6-9表示酸性平炉（多数为冷装法）熔毕以后的炉内情况。反应非常缓慢。炉渣是强酸性的。初期温度低而且总氧化铁含量 $\Sigma \text{FeO}\%$ 又高，在这段时间里，钢水中 $[\text{Si}]$ 、 $[\text{Mn}]$ 降低。在温度升高和 ΣFeO 降低的同时，虽然 $[\text{Si}]$ 、 $[\text{Mn}]$ 还原得缓慢，但却能被还原到熔池中去。 $[\text{P}]$ 、 $[\text{S}]$ 不但不能完全去除，反而能从原料中或渣相中进入钢水。脱碳非常缓慢，钢水含氧量 $[\text{O}]$ 低。

(3) 碱性电炉 (B.E.F.) 电弧炉的特点是能任意地以氧化性气氛或还原性气氛进行操作，一般是用两种气氛配合起来进行操作。图6-10表示电弧炉的这种操作特点，前半部分的氧化期和平炉没有什么不同的地方。

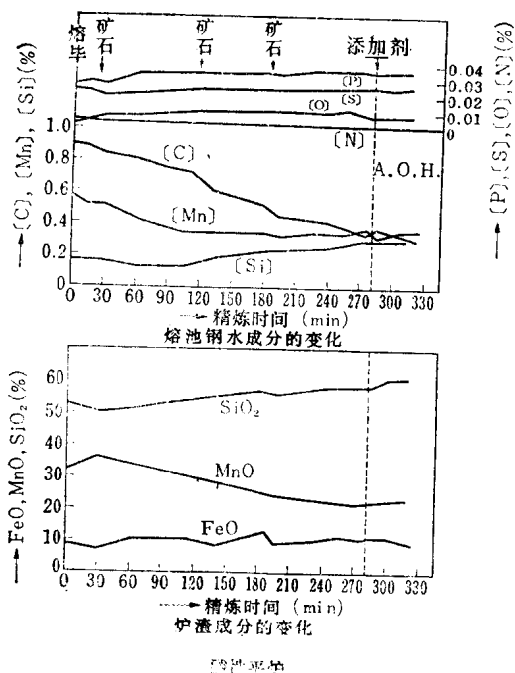


图6-9 酸性平炉精炼过程中的成分变化

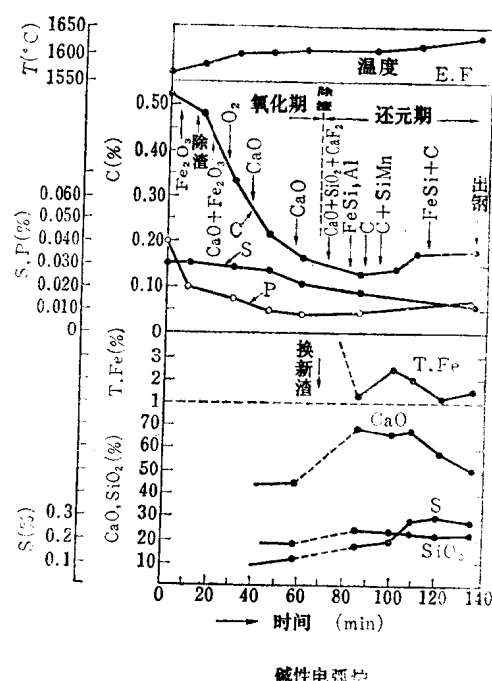


图6-10 碱性电弧炉精炼过程中的成分变化

氧化期完了重新造渣进入还原期。以后的操作方向是尽量使渣中总氧化铁含量 (ΣFeO) 减少, 以便生成 $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ (CaF_2) 渣系的高碱度强还原性炉渣。在此期间虽然能非常顺利地进行脱硫, 但回到钢水中的磷却增加了。另外, 增碳操作也是非常简单的。图6-11表示钢水中 $[\text{N}]$ 、 $[\text{H}]$ 、 $[\text{O}]$ 随炼钢时间的变化。在还原期, 钢水中 $[\text{N}]$ 、 $[\text{H}]$ 随着炼钢时间的进行而增高, $[\text{O}]$ 随着炼钢时间的进行而降低。

(4) 碱性底吹转炉 (托马斯转炉) 碱性底吹转炉由于从炉底的风眼强制吹入空气, 所以预先装在高磷铁水下面●的石灰, 将被吹到炉子上部, $[\text{Si}]$ 迅速氧化成渣; 另外, 一部分 Fe 也被氧化生成 (FeO)。如图6-12所示, 在吹炼前半期, 成渣的石灰少 (即熔解的石灰少), 炉渣碱度非常低, 渣中总氧化铁 ΣFeO 也低。因此, 到 ΣFeO 增多和 CaO/SiO_2 很高的炉渣形成, 以及碳已经降低的后半期时, 磷才开始非常缓慢地降低。在吹炼末期, CaO 全部成渣, 生成含 P_2O_5 高的炉渣。

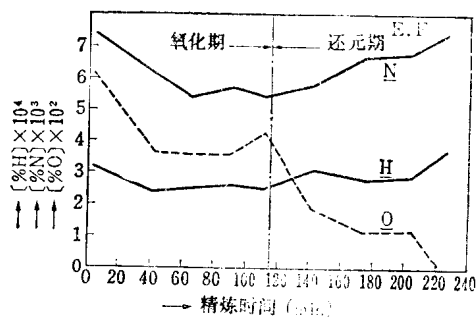


图6-11 碱性电弧炉钢水中气体成分的变化

(5) 氧气顶吹转炉 (B.O.F. 或称 LD 转炉) 在吹炼过程的前三分之一的时间里, 脱碳反应比较缓慢, 但钢水中 $[\text{Si}]$ 、 $[\text{Mn}]$ 、 $[\text{P}]$ 却在迅速地降低, 有 (FeO) 生成, 炉渣碱度 CaO/SiO_2 也在逐渐地升高, 进行成渣。在吹炼过程中的三分之一时间里, 仅有与供氧量相当的脱碳反应在急剧地进行。在此期间, 钢水中 $[\text{Si}]$ 为痕迹, $[\text{P}]$ 、

● 译注: 原书误为上面。

[Mn]和炉渣达到平衡，由于温度升高，(FeO)比较低而且稳定，所以磷和锰又从炉渣回到钢水中。在吹炼末期的三分之一时间里，脱碳反应衰弱下来，由于渣中(FeO)增加和石灰的成渣，炉渣碱度CaO/SiO₂又有了进一步的提高，使钢水中[P]、[Mn]又重新降低。当[%C]=0.02%左右时，脱碳速度几乎等于零。从吹炼开始，钢水中[S]就缓慢地持续降低(图6-13)。

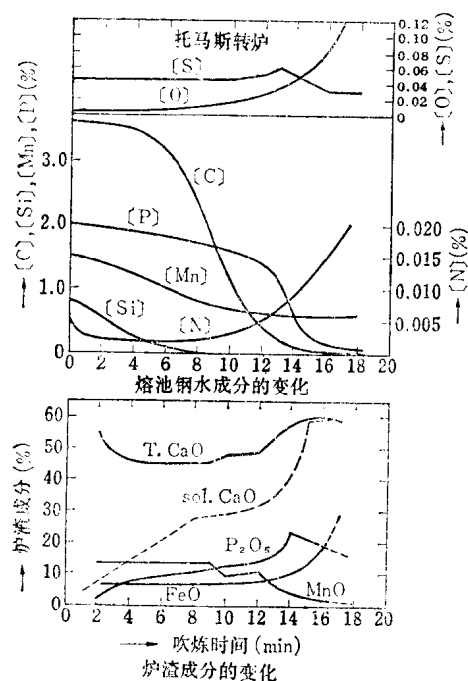


图6-12 碱性底吹转炉吹炼过程中成分随时间的变化(托马斯转炉法)

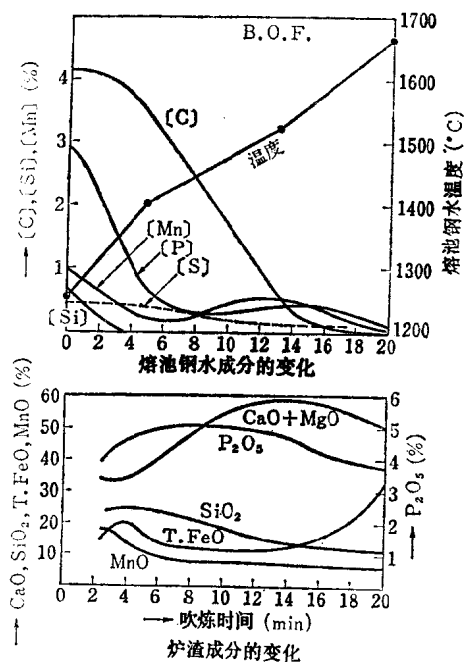


图6-13 氧气顶吹转炉吹炼过程中成分随时间的变化

4. 脱碳反应

(1) 脱碳反应平衡

① Fe-O-C



CO + CO₂ = 1大气压时的平衡常数¹¹⁾

$$\lg K_1 = \lg \left(\frac{p_{CO_2}}{p_{CO} \cdot a_O} \right) = \frac{8718}{T} + 4.762$$

$$\lg K_2 = \lg \left(\frac{p_{CO}^2}{p_{CO_2} \cdot a_C} \right) = -\frac{7558}{T} + 6.765$$

$$\lg K_3 = \lg \left(\frac{p_{CO}}{a_C \cdot a_O} \right) = \frac{1160}{T} + 2.003$$

● 译注：原书误为(C)。