

钢铁冶金学讲座（第三卷）

炼钢技术

冶金工业出版社

译 者 的 话

遵照毛主席关于“洋为中用”的教导，为了便于钢铁战线广大职工和大、中专院校师生了解日本的炼钢生产技术，学习其中的有益部分，我们翻译了本书。本书原名《钢铁冶炼技术Ⅱ》，根据书的内容以及为了书名简明醒目起见，我们将这本书书名改译为《炼钢技术》。

本书简明扼要地叙述了炼钢基础理论，平炉、转炉和电炉等近代炼钢法的实际操作以及真空冶炼和铸锭等方面的问题，数据较全，图表较多，可供大、中专院校师生、工程技术人员和炼钢工人参考。

参加本书翻译工作的有三人，王希贤翻译第六章第5、6节和第七章，刘沛环翻译第六章第7节，其他部分由王舒黎翻译。全书由王舒黎总校对。

蒋仲乐、朱承平同志对译稿提了许多宝贵意见，在此表示感谢。

由于译者水平有限，难免有缺点和错误，欢迎读者批评指正。

译 者

一九七八年五月

出版序言

钢铁居金属材料的首位，在持续跃进的日本工业发展中实际上起着重要的骨干作用。

既与钢铁的冶炼、压力加工和热处理有关，又同钢铁材料的质量和使用有关的钢铁冶金学，也在惊人地不断向前发展。常常要求有关技术人员、科研人员和学习《钢铁冶金学》的学生，要有丰富的最新的钢铁冶金知识。

为此而计划出版了《钢铁冶金学讲座》。本讲座以青年技术人员和大学生为对象，把最新的比较高深的有关钢铁冶金方面的知识，尽可能论述得浅显易懂。并通过全书，想把作为工业技术基础的科学原理和定律，与实际生产操作技术紧密地结合起来，以便更好地理解科学原理和定律的要点。同时也把过去常常是难懂的钢铁冶金的基础理论，尽量和实际应用联系起来。所以如能使读者在本书各章节中，见到有切身体会的最新的钢铁冶金方面的知识，编者将感到十分荣幸。

《钢铁冶金学讲座》编辑委员 荒木透

金子秀夫

三本木貢治

桥口隆吉

盛利贞

1969年9月

书 首 序 言

上次已将《钢铁冶炼基础》作为《钢铁冶金学讲座》（钢铁工学讲座）的第一卷出版了。在这以后，又接着出版了《钢铁冶金学讲座》的第二卷和第三卷。在这两卷中论述了钢铁冶炼的生产工艺。

《钢铁冶金学讲座》的内容，是按第二卷论述铁矿石冶炼法，第三卷论述炼钢法分卷编写的。

各章节的执笔人，在工厂企业或大学中都是他们所写内容方面的权威。将他们的原稿整理后编成了《钢铁冶金学讲座》的第二卷和第三卷。

本书可作为大学生的教科书或参考书，如果同时也能对现场工程技术人员成为有益的参考书，作者将感到荣幸。

第二、三卷主编 三本木貢治

一九七二年一月

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	(172)
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注视。

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，还有从化工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。

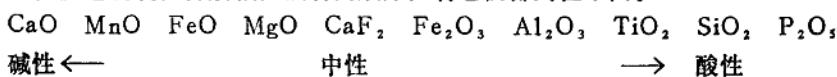
(三本木贡治)

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。



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

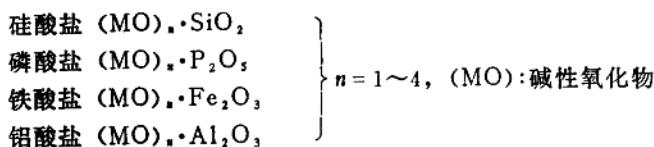
项目 炉渣种类	成 分 (重量%)	平 炉 转 炉	电 弧 炉	冶 金 反 应	操 作
酸性氧化渣	FeO+MnO(+CaO)	~50%	~50%	[C]、[Si]、[Mn]氧化缓慢 [O]比较少	必须选择[P]、[S]含量低的好原料
	SiO ₂	~50%	~50%	不能去除[P]、[S]	
碱性氧化渣	CaO/SiO ₂	3.0~4.5	2.5~3.5	[C]、[Si]、[Mn]、[P]迅速氧化 [O]比较多	几乎所有其它元素都氧化
	FeO	15~40	5~30		
	Al ₂ O ₃	2~15	5~15		
	MgO	5	5	能很好地去[P]	
	MnO	5~15	5~10	能去除50~60%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

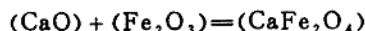
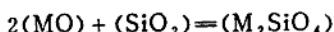
① 假定炉渣生成稳定的复合化合物的学说

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 、 $\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8$ 、 $\text{Ca}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 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。

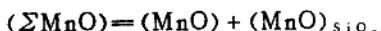
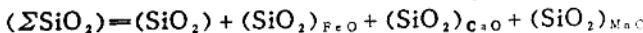
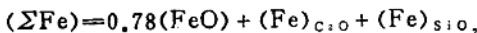
② 复合化合物分解的学说²⁻⁵⁾ 这种学说认为生成的复合化合物在炉渣中分解，并试图用游离成分来表示活度，还假想有下列反应。



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。

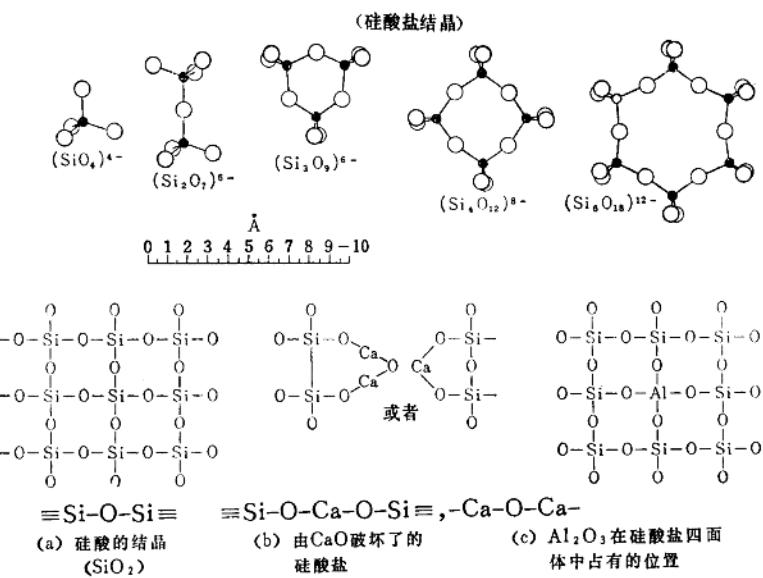


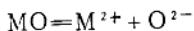
图6-1 硅酸盐的结构

表6-3 晶格网络的关系

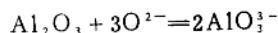
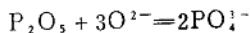
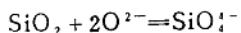
O/Si	分子式	结构
2/1	SiO_2	四面体中心配位 Si 原子，四角配位 O 原子
5/2	$(\text{MO} \cdot 2\text{SiO}_2)$	四面体的一个环破坏
3/1	$(\text{MO} \cdot \text{SiO}_2)$	四面体的两个环破坏
7/2	$(3\text{MO} \cdot 2\text{SiO}_2)$	四面体的三个环破坏
4/1	$(2\text{MO} \cdot \text{SiO}_2)$	四面体所有的环破坏， SiO_4^{4-} 解离
4/1以上		根据 $\text{MO} = \text{M}^{2+} + \text{O}^{2-}$, 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 SiO_4 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。

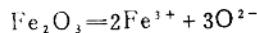
在碱性炉渣中, 碱性成分生成:



酸性成分和 O^{2-} 结合生成阴络离子:



关于 Fe_2O_3 的解离, 虽然还没有定论, 但下式好象还是比较妥当的。



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：



(盐) (酸) (碱)

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：

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

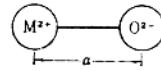


图6-2

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 ₂ O	K ⁺	6	0.24	ThO ₂	Th ⁴⁺	8	0.98
Na ₂ O	Na ⁺	6	0.36	ZnO	Zn ²⁺	4	1.00
Li ₂ O	Li ⁺	6	0.50	BeO	Be ²⁺	4	1.37
BaO	Ba ²⁺	6	0.53	Cr ₂ O ₃ ^①	Cr ³⁺	6	1.44
SrO	Sr ²⁺	6	0.63	Fe ₂ O 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 ₂ O 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 ₂ O ₅	P ⁵⁺	5	3.21

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

① 译注: 原书误为 CrO₃。

(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 SiO₂ 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' ：

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

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

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：

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

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：

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

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

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

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

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

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⁶⁾ 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
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) 酸强度的比较

各种因素 成	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 各种氯化物和 a_i 值

氯 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⁾

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

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

$$a_{FeO} = \frac{(\% O)}{(\% O) \text{最大值}}$$

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

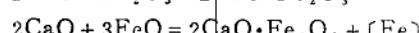
$$\lg f_O^{(0)} = \left(- \frac{1750}{T} + 0.76 \right) \cdot (\% O)$$

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

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		
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	总摩尔数	
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	
	摩尔分数	0.279	0.197	0.134	0.142	0.023	0.176	0.010	0.039	
	炉渣生成的化合物根据泰勒, 启普曼: Tr.AIME 154(1943)228; 滕克勒, 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 ₄ 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 × 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 × 3/2 0.033	0.078 × 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 Σn _i = 2.144	0.142	0.049	0.356	0.022	0.078 0.425	
	离子分数n _i /Σn _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									
		ΣFe = 10.73, (ΣCaO)' = 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

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

表6-9 $\lg [\% \text{O}]_{\text{CaO} \text{ 饱和}}$ 的实测例

作 者 各种因 素	A	B	$\lg [\% \text{O}]_{\text{CaO} \text{ 饱和}}$ 1600°C	$N_{\text{FeO} \text{ CaO} \text{ 饱和}}$	$a_{\text{FeO} \text{ CaO} \text{ 饱和}}$
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 、 Al_2O_3 、 SiO_2 和 P_2O_5 ，成分是非常复杂的。因此，炉渣分子学说必须考虑 $\text{Ca}_4\text{Si}_2\text{O}_8$ 、 CaFe_2O_4 、 CaAl_2O_5 、 $\text{Ca}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 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 $\text{CaO}/\text{SiO}_2 = 2.0$ 时，氧化铁活度 (a_{FeO}) 最大，这时 $\gamma_{\text{FeO}} \gg 1.0$ 。

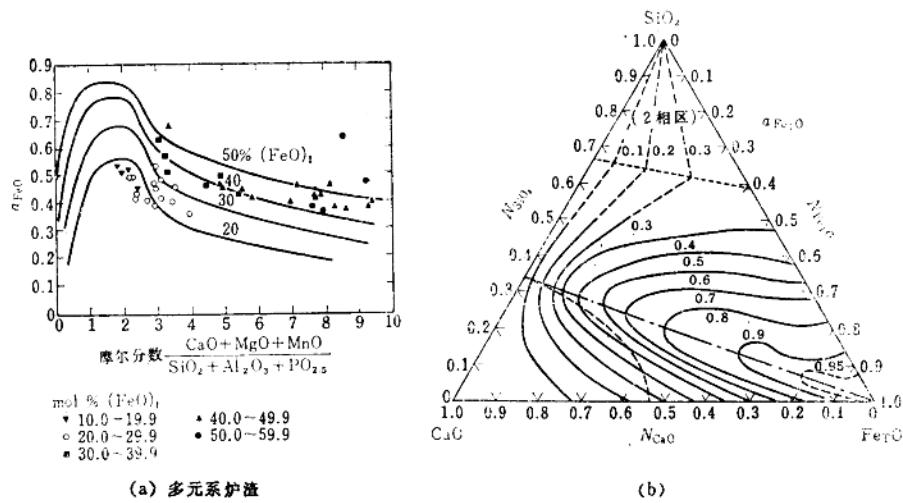
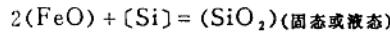


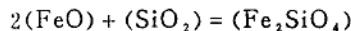
图6-3 $\text{SiO}_2\text{-CaO-(FeO)}$ 三元系炉渣组成和 a_{FeO} 的关系 (1600°C)

③酸性炉渣

(a) FeO-SiO_2



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

a	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

$$\lg a_{FeO} = \frac{2400}{T} - 1.6515$$

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

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 (SiO_2) 饱和的 FeO-SiO₂ 系炉渣的氧化能力

项 目 作 者	$\lg K = \frac{A}{T} + B$		$[\% O]_{SiO_2 \text{饱和}}$	$a_{FeO \cdot SiO_2 \text{饱和}}$	N_{FeO}	备注
	A	B	1600°C	$[\% O]/0.23$	$SiO_2 \text{饱和}$	
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，歇尔森 ²²⁾ $L_{\text{饱}} = \frac{[\% FeO]}{[\Sigma FeO]} \times 10^{-4} \times$	=0.38 0.0512	t°C -	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⁾

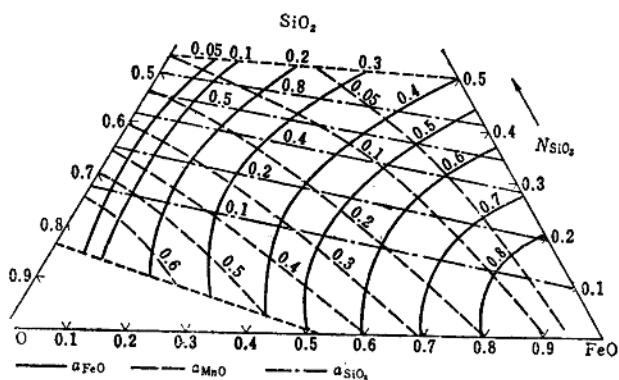


图6-4 FeO-MnO-SiO₂三元系炉渣和 a_{FeO} 、 a_{SiO_2} 、 a_{MnO} 的关系

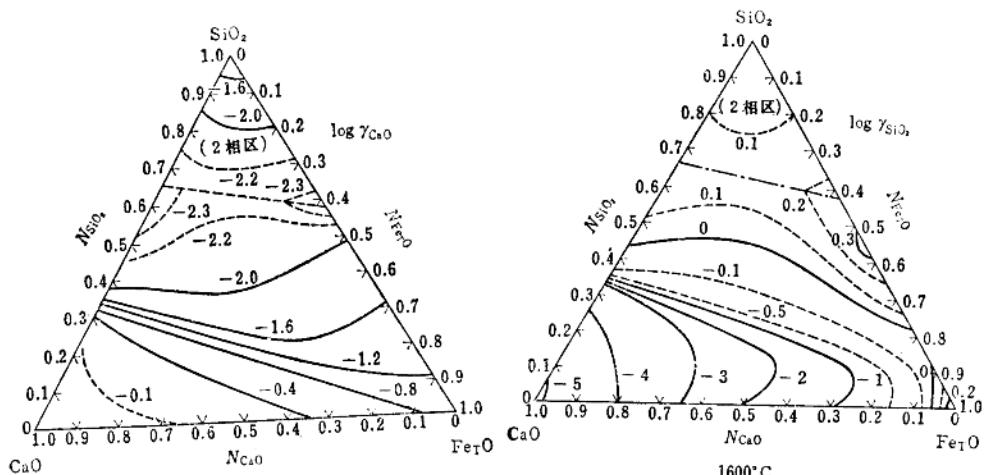


图6-5 FeO-CaO-SiO₂三元系炉渣的组成和 γ_{CaO} 的关系

图6-6 CaO-SiO₂-Fe₂O三元系炉渣的组成和 γ_{SiO_2} 的关系

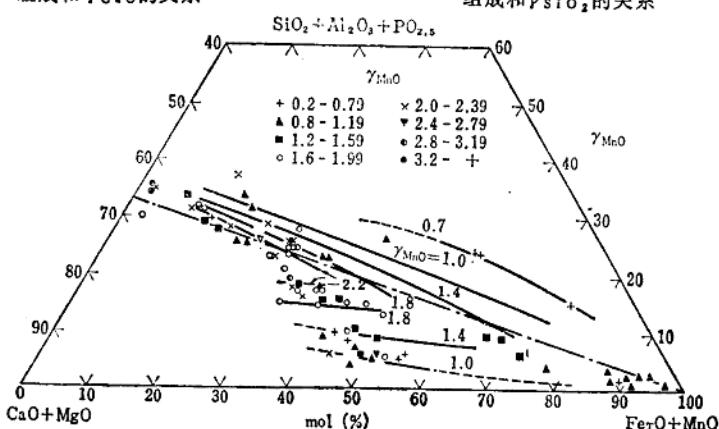


图6-7 炼钢炉渣的组成和 γ_{MnO} 的关系

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，[Si]、[Mn]、[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[C]、[S]以外，[Si]、[Mn]、[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[C]、[S]也接近平衡状态（图6-8）。

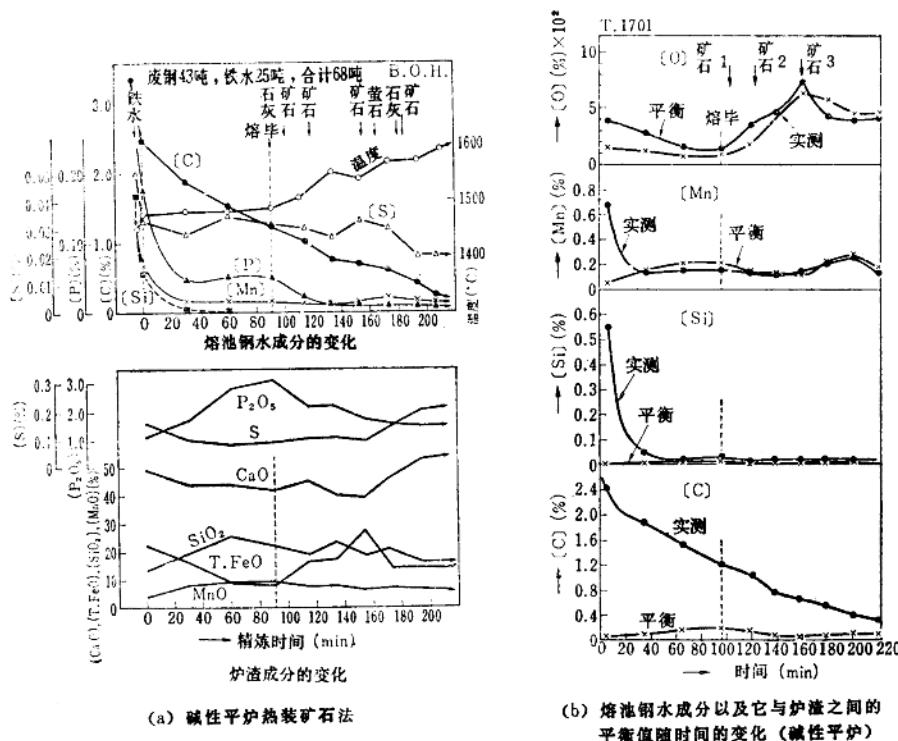


图6-8 碱性平炉精炼过程中的成分变化

(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 $\Sigma FeO\%$ 又高，在这段时间里，钢水中[Si]、[Mn]降低。在温度升高和 ΣFeO 降低的同时，虽然[Si]、[Mn]还原得缓慢，但却能被还原到熔池中去。[P]、[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[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。