

純氧頂吹法冶煉高磷生鐵

中国科学院化工冶金研究所

1960 年 4 月

目 录

提要.....	1
一 引言.....	1
二 实验方案和结果.....	2
三 几个问题的讨论.....	4
I. 去磷.....	4
II. 炉渣性能.....	5
III. 喷溅.....	7
IV. 去硫.....	7
V. 收率和热的問題.....	8
四 新的冶金肥料綜合企业的概略建議流程.....	8

純氧頂吹法冶煉高磷生鐵

提 要

利用純氧頂吹法冶煉含磷 2—4% 的高磷生鐵，在技術上及經濟上都有極重大的意義。在 300 公斤爐子上的研究結果表明：當操作熟練掌握後，鋼成分可以達到穩定合格（ $[P] \leq 0.05\%$ 一般為 $0.02 \sim 0.03\%$ ， $[S] \leq 0.05\%$ ， $[N] \leq 0.002 \sim 0.006\%$ ）；用合成渣及石灰噴吹造渣時，鋼成分有顯著改善，磷、硫及氮均顯著降低，吹煉時間也大大地縮短了；前期渣中（ P_2O_5 ）可達 25—30% 以上，渣中（ P_2O_5 ）可溶性為 80—95%；噴濺也能夠避免；鋼水收率約達 80—85%，根據小爐結果，理論計算及國外資料，在大爐上回收可達 90% 左右，回收率 86%。

最後分析了影響去磷、去硫、噴濺等的有關因素，並提出冶金肥料聯合企業的概略建議流程。

一、引 言

純氧頂吹轉爐煉鋼法是高速發展鋼鐵工業的重要技術道路之一，其特點是：鋼質量好，生產率高，投資少，建廠快，耐火材料省，成本低等。相信我國在解決了大量製造氧氣機的問題後，此法會得到極大的發展^{[1][2][3]}。

進一步迅速增加糧食產量的重要措施之一，是大量增產磷肥，但我國目前缺少硫酸，欲用水法大量增產是有困難的。所以仍須大量發展火法。如果能在迅速發展鋼鐵工業的同時，副產出磷肥，這對我國冶金及農業都有極重大作用。但是，資源上有沒有條件？技術上能不能解決？應通過什麼道路來解決？經濟上合不合理？這些問題都需要迫切的回答。

關於資源問題，根據最近我國地質勘探資料，高磷和中磷鐵礦遍布全國，同時也有大量的磷灰礦。看來最重要的問題是解決煉鋼的技術。應用傳統的托馬斯法治煉含磷 2% 左右的生鐵，困難是不大的。但是嚴重的問題是鋼中含氮較高（ $0.012 \sim 0.02\%$ ），改進的托馬斯法 $[N]$ 可以降低到 $0.01 \sim 0.012\%$ （甚至更低），但是在操作技術掌握上須經過一段不短時間摸索，無論如何，從鋼質量上來看，仍感不足。

能不能用新興的氧氣轉爐煉鋼方法來吹煉高磷生鐵呢？早在 1952 年之前，德國即有人進行這種研究^{[5][6]}。德人 F. A. Springorum 及 H. Hellbrug 等人的早期研究結果都存在著末期鋼中含磷偏高的缺點^{[5][7]}。有的還進行了長期後吹，可以想象出其效率是很低的。在 1957 年 H. Kosmider 在進一步的工作中主要是採用了間接氧化的方法，從而得到了當 $[C] = 0.94\%$ 時， $[P]$ 已由 1.6% 降到 0.01% 的結果。但是利用間接氧化方法不可避免地要延長冶煉時間，降低生產率，同時渣中鐵含量也過高。因之可說這個方法距離工業化還有一段距離。

奧地利 Linz 工廠在 30 噸爐子上也進行含磷 0.5%，0.8—1.0%，1.0—1.32% 的冶煉研究。結果證明只要吹煉時間稍為延長，即可吹煉出質量與平爐完全相同的鋼來。但由

于其渣中(P_2O_5)浓度大都在7~10%左右,且含有螢石,所以肥效较差。

1956年苏联在新土拉7吨炉子上亦进行了吹炼高磷生铁的研究,其结果极佳。吹炼时间大都在10—18分钟,成品含磷在0.03—0.08%間,渣中(P_2O_5)已达到托馬斯炉渣水平(14~17%),但仍有进一步提高的可能。

近二三年来在这方面的一个重要的发展是法国及比利时所发展的氧气石灰粉末法^{[9]—[11]}。此法經 IRSID 300公斤小炉及以后3吨,12吨,26吨炉子上的試驗証明,均具有很大的优越性。但因要增加设备,改变操作方式,故尚未广泛采用。

在利用氧气轉炉方法吹炼高磷生铁方面另外的二个重要方法是卡度法(KALDO)及迴轉炉法^[12]。其特点是鋼质量佳,收率亦好;但也有其重大缺点:生产率低;迴轉设备較复杂,炉衬寿命較低。这些都使在采用时不得不加以考虑。

从国外的研究与实践結果表明:用氧气轉炉法吹炼高磷生铁是有可能的,但能否同时达到鋼质量好、肥料品位高、生产率高、成本低、收率高等预期目的呢?能否吹炼含磷2%以上到4%左右的生铁呢?能否得到肥效更高,比如說含(P_2O_5)25~30%左右的磷肥渣呢?还有待于进行系統的研究。

关于成本問題,据初步估算,从大型氧气机生产出来的氧气极便宜。以每吨鋼65立方公尺氧气計,則只需5—6元,而仅由于收率提高一項所節約的原材料成本即达26元以上^[4]。

总之,純氧頂吹法冶炼高磷生铁,無論从技术上或經濟上均有极重大意义。

二、实验方案和結果

此法主要的特点是面反应,渣鋼相間磷传质速度一般說来低于托馬斯法后吹阶段的去磷速度;同时由于面反应的特点,决定了氧化过程中,元素的氧化順序与托馬斯法不同,不是依氧化亲和力大小来排列,而是几个杂质元素同时氧化,其相对的速度常依炉渣組成及其他一系列因素而改变。因之我們可以清楚地看出,頂吹高磷生铁时的关键問題是如何提高去磷速度,如何在早期(扒渣前)即将主要磷去除,从而保証炼出鋼的质量。针对上述关键問題,在冶炼时必须遵循下述基本原则:1.早期化渣,早期去磷;2.延緩去碳速度,加快去磷速,保持全程都有良好的沸騰攪拌,以利传质速度的加速;3.采用双渣,使后期渣中 P_2O_5 較低,以保証炉渣有高度去磷能力。

采用什么措施才能达到早期化渣及提高去磷速度的目的呢?我們曾研究和試驗了下述各种方法:1.石灰粉末噴吹;2.系統地試驗了各种供氧方案;3.采用了全留渣操作;4.严格控制冷却剂加入量及時間;5.适当地提高后期渣量;6.增加不影响或很少影响炉渣可溶性的助熔剂;7.采用合成渣;8.連續加入細块渣料等。这些都是行之有效的措施。

归納上述各項措施,我們主要采用了下述三个方案:

- 1.連續加入块状石灰双渣留渣操作法;
- 2.用合成渣造渣的双渣留渣操作法;
- 3.石灰粉末噴吹双渣留渣操作法;

三种方案冶炼不同含磷量的生铁,均得到了比較滿意的結果。

实验在300公斤实验炉子上进行的,其一般氧气炼鋼的吹炼操作及特点,詳見石鋼生铁氧气吹炼报告,茲不贅述。合成渣及石灰噴吹的具体描述也已有专文^{[23][24]}。吹炼的高

磷生鉄,基本可分为两类:

表 I 高磷生鉄成分

类别	成分	C%	Mn%	Si%	P%	S%
I		3~3.5	0.4~0.5	≤0.5	~2	0.08~0.1
II		2.6~2.8	0.4~0.5	≤0.5	~4	~0.1

不同含磷生鉄的不同冶炼方案,均采用双渣留渣操作法,当磷大部分氧化时,扒去高磷炉渣,另造新渣,吹炼到终点;出鋼渣尽量留在炉内作下一炉的初期渣。

各組試驗結果,有如下列諸表所示。

表 II 脫氧前鋼中含磷量%

方 案	生 鉄 I (~2% P)										生 鉄 II (~4% P)									
	≤0.020		0.021~0.030		0.031~0.040		0.041~0.050		≥0.051		≤0.020		0.021~0.040		0.041~0.060		0.061~0.80		≥0.081	
	炉数	%	炉数	%	炉数	%	炉数	%	炉数	%	炉数	%	炉数	%	炉数	%	炉数	%	炉数	%
方案 I	4	19.05	5	23.75	3	14.3	3	14.3	6	28.6	1	7.2	3	21.4	1	7.2	3	21.4	6	42.8
方案 II	4	36.39	1	9.07	1	9.07	1	9.07	4	36.39										
方案 III													3	20	5	32.3	4	26.7	3	20

表 III 扒出高磷渣中(P₂O₅)含量%

方 案	生 鉄 I (~2% P)										生 鉄 II (~4% P)									
	≤15.00		15.01~20.00		20.01~25.00		25.01~30.00		≥30.01		≤15.00		15.01~20.00		20.01~25.00		25.01~30.00		≥30.01	
	炉数	%	炉数	%	炉数	%	炉数	%	炉数	%	炉数	%	炉数	%	炉数	%	炉数	%	炉数	%
方案 I			2	9.5	8	38.1	7	33.35	4	19.05					2	14.3	7	50	5	35.7
方案 II					3	27.22	4	36.39	4	36.39										
方案 III															2	14.3	3	21.5	9	64.2

表 IV 純吹氧時間;分

方 案	生 鉄 I (~2% P)										生 鉄 II (~4% P)									
	15		16~20		21~25		26~30		≥31		≥15		16~20		21~25		26~30		≤31	
	炉数	%	炉数	%	炉数	%	炉数	%	炉数	%	炉数	%	炉数	%	炉数	%	炉数	%	炉数	%
方案 I	1	4.73			11	52.4	6	28.59	3	14.28			1	7.1	7	50	4	28.6	2	14.3
方案 II	3	27.25	6	54.5	2	18.25														
方案 III													8	53.4	3	20	3	20	1	6.6

鋼中氮含量根据 25 炉分析数据中,約有 55% 含氮量波动在 0.0025~0.004% 之間,平均含氮量在 0.003%。

部分石灰噴吹法冶炼高磷生鉄过程特征如图 1 所示:

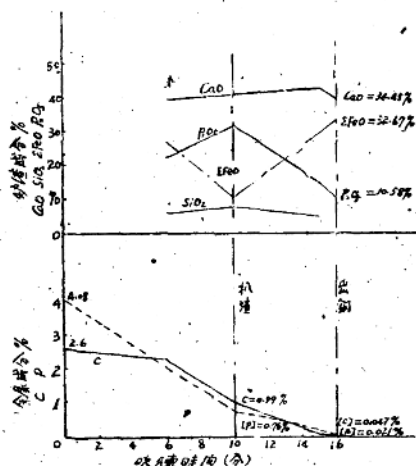


图1 部分石灰噴吹法冶炼高磷生鉄过程特征

須指明的,我們用部分石灰噴吹法冶炼时,由于氧气供应不足,每次开炉仅能冶炼 2~3 炉,当炉况趋于正常时,已无氧气了。預計在冶炼較正常情況下,冶炼結果必有很大改善。

三、几个問題的討論

I、去磷^[15-18]

純氧頂吹炼鋼法有很高的去磷能力,但如操作掌握不当,同样得不到合格鋼。就我們試驗研究結果看来,影响去磷的主要因素及存在問題概略地分述如下:

(1) 降磷降碳的相对速度的影响:在用純氧頂吹法冶炼高磷生鉄时,鋼是否能够合格的关键在于:在去磷过程中,是否有足够的碳帮助熔池沸騰,因而保証传质速度控制的

去磷反应的速度。降磷降碳的相对速度,完全能够通过噴枪、送氧、冷却剂用量及加入時間等各方面采取措施控制到需要程度而將不同磷含量的生鉄吹成合格鋼。

3. 128 kg: [P] 0.08 → 0.021%
 4. 134 kg: [P] 0.08 → 0.009%
 5. 164 kg: [P] 0.08 → 0.029%

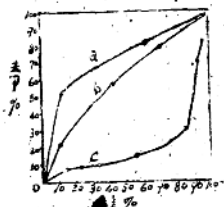


图2 脱磷脱碳相对速度

(2) 保証早期去磷的速度。完全不同于底吹方法,在用頂吹方法进行冶炼时,必須保証早期去磷才能得到滿意的結果。决定早期去磷率的因素有碱度、渣中氧化鉄、反应時間、去磷速度。在有足够碱度和氧化鉄的条件下,决定前期去磷速度的是化渣的早晚和好坏。

(FeO) 在促进前期化渣过程中,有着极为重要的作用,正确的冶炼过程的(FeO)变化曲线如图 3 所示。

实现全留渣操作是解决早期化渣早期去磷的关键之一;而且也是提高鋼回收的重要

措施之一。

采用合成渣及石灰粉末喷吹法造渣,也是解决早期化渣早期去磷的重要关键之一。

同时須強調指出:后期(扒渣后)炉温虽较高,但如何加速后期渣的造成,亦是保证鋼质量的一个重要方面;除了从供氧制度上促进后期渣加快造成外;采用石灰粉末喷吹,合成渣以及附加不影响或很少影响炉渣可溶性的助熔剂是行之有效的措施。

(3) 正确的冷却制度的选择:

冶炼高磷生铁时宜低温,但要化渣快,并要有适宜的沸腾搅拌作用,必须严格掌握冷却剂的加入量及加入时间。正确的冷却制度应该是先根据较为准确的热衡算,算出冷却剂量,然后一次作为底料加入。在冶炼过程中切忌加入矿石或铁皮进行冷却,图4表示当温度升至1450°C以上时,加入铁皮冷却对降碳速度的影响。

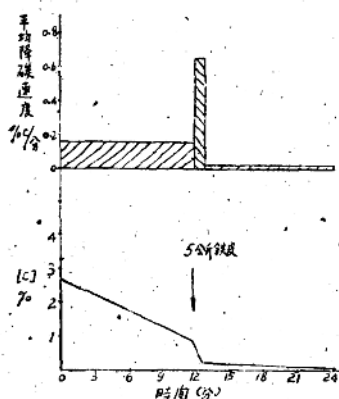


图4 不同冷却制度对降碳速度的影响

铁中的砂必须小于0.5%,当冶炼一般生铁时,生铁含硅小于0.5%也是有利而无害的。

(5) 温度对去磷的影响:在純氧顶吹轉炉中,温度的控制是决定去磷和最后鋼中含磷量的很重要因素。在实际冶炼过程中凡过程温度适当,炉渣碱度亦合要求者,則鋼中磷含量均能达到合格鋼范围内;否則即使熔渣碱度适当,去磷效果亦是不好的;須着重指出,終点温度应严格控制,否則即使前期去磷效果好,其最后鋼中含磷量亦达不到合格的要求。根据实验统计结果,鋼中磷含量随出鋼温度升高而增加,要得到含磷量低于0.05%的鋼,出鋼温度应低于1585~1600°C。

II、炉渣性能^[19]

純氧顶吹高磷炉渣的首要特点,是含有高达25~30%左右的 P_2O_5 。根据图5可以看出。在托馬斯情况下,[P]与 (P_2O_5) 只能在I区間变化。因之一方面难于繼續提高渣中 (P_2O_5) 之含量,另一方面也难于进一步降低鋼中含[P]量。而当采用双渣操作时由于鋼相中含磷量可放到0.5%左右,因而給提高渣中 (P_2O_5) 含量提供了可能。

我們設想了这么一种情况,即初渣可以經常維持在II区間内,而未渣則可維持在III区間,这样既可保証終点鋼质量,又可保証炉渣中高的 P_2O_5 含量。从 $CaO-FeO-P_2O_5$ 三元相

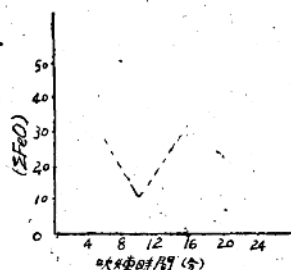


图3 冶炼过程中(SiFeO)变化曲线

(4) 生铁含硅量及渣中 SiO_2 量的影响:

渣中含 SiO_2 量的高低是影响喷渣生成与否的很重要因素,在冶炼高磷生铁时,必须造成高氧化铁的炉渣,为了去磷和防止喷渣,必须严格控制炉渣中的 SiO_2 ,同时要在高氧化铁炉渣条件下,得到低含氧量的鋼,亦須炉渣有极低的 SiO_2 含量。

当冶炼高磷生铁时,生铁含硅量高低,对高磷渣中 P_2O_5 含量亦有很大影响。

高 SiO_2 含量的炉渣,对碱性炉衬也是不利的。综合以上因素,势必严格控制炉渣中的 SiO_2 ,势必严格控制生铁中含硅量。对于純氧顶吹炼鋼法,不論生鋼含磷量高低,均应采用低砂生铁。当冶炼高磷生铁时,生

图看来,利用双渣操作方法来冶炼时,机渣时的成分与托馬斯渣完全不同的,但是也是可能的。图6中I区域是托馬斯炉渣成分,而II則是在純氧頂吹法所能得到的炉渣成分。当 SiO_2 在5~10%之内,这种渣仍能有良好的性能,也有少数的渣曾超过了AB线,但这种情况是极少数,超过BC线的情况未曾发现。

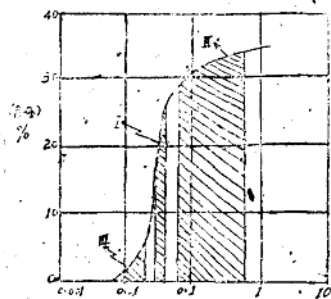


图5. 炉渣中 $\text{CaO}/(\text{P}_2\text{O}_5 + \text{SiO}_2)$ 与 P_2O_5 含量的关系

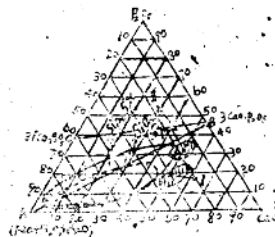


图6. $\text{CaO}-\text{FeO}-\text{SiO}_2$ 系相图

利用純氧頂吹方法还有一个优点,即机渣可以在 1500°C 左右进行,而在托馬斯法中,則需在 1600°C 情况下出鋼。由于可以允許低温,所以亦造成了渣中 (P_2O_5) 进一步富化的条件。

須要強調指明,純氧頂吹高磷炉渣中 (P_2O_5) 虽然可以达到高浓度富化,但必須严格控制生铁含砂量,渣中 (ΣFeO) 含量,即連渣中 (CaO) 含量亦不宜过高。实验結果表明,当前期渣碱度 $(\text{CaO}/\text{SiO}_2 + \text{P}_2\text{O}_5)$ 在1左右已經足够,进一步提高到1.3以上,对前期去磷,并不是有利,因碱度过高,化渣較晚,流动性差,因之去磷效果极不稳定。但当碱度小于1时,要有較好的去磷效果,常需有較高的 (FeO) ,而 (FeO) 的任何升高,对收率均有极坏的影响,而且也会带来 (P_2O_5) 的降低。

实验中亦曾得到少数 $(\text{CaO})/(\text{P}_2\text{O}_5)$ 分子比小于3的炉渣。

这些結果表明:主要基于平炉及托馬斯方面需要所得到的許多关于磷的平衡公式及数据,在頂吹时均不适用。因为他們都是在有所謂“自由石灰”的情况下測出的,而在我們的情况下,“自由石灰”是不存在的。同时也可以看出:完全基于分子理論来解释炉渣的組成是有困难的。因而对于:①当 $\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5$ 分子比小于3时,鋼中磷是否迅速升高;② $\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5$ 分子小于3时能不能同时亦降低 (FeO) ;③ $\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5$ 分子比小于3时 P_2O_5 可溶性有否改变;……这些方面仍須深入研究。

高磷炉渣的另一重要质量指标是炉渣的可溶性,一般托馬斯炉渣各組分的可溶性及

表V 各組分的可溶性及其他性能

組 分	磷酸鹽可溶性	折 光 指 数		M. P 或相变点 $^\circ\text{C}$
		n_d	n_r	
α $3\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$	55~98	1.583	1.591	1725°C
β $3\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$	20~50	1.620	1.622	1070°C
$4\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$	92~99	—	—	1200 1700°C
$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$	极低	1.629	1.633	$1650 \sim 1660^\circ\text{C}$
β - $\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_7$	7	1.630	1.639	1290°C
Silico-Carborite	极高	1.628—1.642	1.652—1.656	不定单斜晶体

其他性能如表 V 所示。

因之要得到良好可溶性的炉渣,只要能生成 $5\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot \text{SiO}_2$ 以及将高温的 α 相稳定下来就行了,但渣中 SiO_2 含量的任何升高,对于高磷冶炼都是不利的,故如何将高温 α 相稳定下来,是一项很重要的工作。根据许多炉渣可溶性实测结果表明:淬火后可溶性大体上是有所升高,33 炉淬火样品平均可溶性 88.5%,而未淬火者平均在 80%。

炉渣破碎颗粒度大小对可溶性的影响,就 4 炉分析结果表明,当粒度由 0.3 公厘减小到 0.125 公厘时,可溶性平均提高 42.5%。当粒度为 0.125 公厘时,可溶性为 78.92%。

助熔剂对可溶性的影响,从表 V 中已指明,高磷冶炼时不应也不允许加萤石化渣,但有没有既能促进化渣又不影响可溶性的物质呢? 应作进一步深入的探讨和研究。

部分 $\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5$ 分子比小于 3 的炉渣亦有较佳的可溶性,显然这些炉渣既不能形成 $5\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot \text{SiO}_2$,亦难完全呈 $3\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ 状态存在,关于组成问题的进一步研究工作,正在借助于岩石学方面进行深入。

III. 喷溅^{[20][22]}

在进行高磷生铁冶炼时,由于必须要提高前期渣中 (FeO) 成分,才能满足前期去磷之需要,所以当生铁中硅含量亦高时,常会产生泡沫渣充满至炉口的现象,但当硅含量大大降低,虽然渣中 (FeO) 含量极高,但亦有可能避免喷溅。 (P_2O_5) 含量极高时 (20~30%),虽能大大降低渣的表张力,但看来并无显著的促进泡沫渣形成的趋向;特别在用石灰粉末喷吹 4% 的高磷生铁时,虽然 (FeO) 高, (P_2O_5) 亦高,多次冶炼均未产生较大喷溅。这一事实表明,高磷冶炼时完全可以避免喷溅,而且 (P_2O_5) 对喷溅形成的影响,尚有必要作进一步的研究。

IV. 去硫^{[3][17][22]}

纯氧顶吹高磷生铁时与一般顶吹转炉一样,炉气去硫占很重要地位,根据实验分析结果表明:炉气去硫一般占总去硫率的 60~80%;炉渣去硫率差不多相当于造渣石灰带入的硫量。

高磷冶炼时需要较低温度和较高的 (FeO) 含量,与去硫似有矛盾,但 (FeO) 较高增高炉渣流动性,加强炉气去硫;而且高碱度的炉渣对于去磷去硫都是首要因素。故在完善的

表 VI 热平衡表

热 收 入 (仟 卡)						热 支 出 (仟 卡)					
[P]	1.0	1.5	2.0	3.0	4.0	[P]	1.0	1.5	2.0	3.0	4.0
化学热	23048	27208	31258	39068	46978	钢带走	31000	30630	30390	29790	29200
总 计						渣带走	2490	11800	13650	17220	20700
铁水代	28600	28600	28600	28600	28600	气体带走	2750	2750	2750	2750	2750
入 热						热损失	407	407	407	407	407
						总热支出	43647	45587	47147	50167	53057
总热收入	51648	55808	59858	67668	75578	过剩热	8031	10221	1210	17501	22521
						折废钢	23.9	30.6	38.0	52.2	67.5

去磷結果的同时亦可能有好的去硫結果,一般总去硫率在50—70%之間。

V. 收率 and 热的問題^{[22][19][31]}

磷是一个发热量很高的元素,当冶炼高磷生铁时,磷不只是可用来副产磷肥,而且可以用磷作发热剂来在轉炉中熔炼大量废鋼。从表Ⅵ中可以看出,随着磷含量的增高,单位废鋼加入量递增。

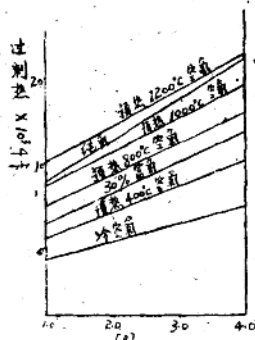


图7 不同送风制度下的过剩热

純氧頂吹法冶炼高磷生铁时,有大量过剩热存在,那末能不能用空气代替氧气?能不能用热风頂吹得到相当于純氧頂吹的結果?这些将在下一步工作中予以回答。目前根据計算用不同方法吹炼高磷生铁时的过剩热图表如图7。

高磷生铁吹炼时,由于有大量过剩热,可以加入大量矿石或废鋼,兼采用全留渣操作,根据小炉結果,理論計算及国外資料,估計大炉冶炼时,鋼水回收率可达90%以上,錠收率可达86%。

四、新的冶金肥料綜合企业的概略建議流程^[12]

氧氣炼鋼与氧氣站的建立是不可分割的有机体,如将氧氣站的氮气加工成氮肥,这样并不改变炼焦、炼铁、炼鋼过程,只添加不多設备,即可副产出来大量氮肥和磷肥。例如一个年产100万吨鋼錠的鋼厂,采用所述流程即可副产出来150,000吨优质磷肥,及150,000吨合成氨,而其所用的生铁总共不过100万吨。

如果进一步考虑将焦炉煤气中 CH_4 亦轉化为氢,則氢的产量可增加一倍以上。如果有外来废鋼的話,則每产100万吨鋼錠所用的鉄水还可降至80到90万吨。

如果在部分地区采用了这个流程,不但可以大大加速我国炼鋼工业的发展速度,且可解决大部分氮肥和磷肥問題。因之我們认为这是个关系国民經济至巨的問題,值得进行深入考虑。

参 考 文 献

- [1]. 論在中国发展氧氣轉炉方法炼鋼問題。鋼鉄, 1956年6期第39頁。
- [2]. 关于采用氧氣炼鋼問題的一些意見。化冶所内部資料, 1959年8月。
- [3]. 石景山生铁氧氣頂吹研究。化冶所内部資料。
- [4]. Кислород, 1959, 3.
- [5]. Stahl und Eisen, 1950, Dec. 21, S. 12018.
- [6]. Stahl und Eisen, 1952, Dec. 18, S. 225—32; S. 243—45; S. 1642.
- [7]. Stahl und Eisen, 73, 1953, S. 18.
- [8]. Stahl und Eisen, 1957, S. 1277; S. 1296; S. 1284.
- [9]. J. of Metals, 1958, July, p. 466.
- [10]. Iron and Coal Trades Review, v 177, n 4717, 1958, p. 831.
- [11]. Экспресс Информации АН СССР, (Чер.), 1959, 2. Вып. 3.
- [12]. Iron and Coal Trades Review, 1959, n 4746, p. 1073.
- [13]. Iron and Steel. Engineer, 1959, 3.
- [14]. Iron and steel, sept. 1958, p. 455.
- [15]. Iron and Coal Trades Review, 1956, v 173, p. 1497; 1957, v 174, p. 213, 325, 437; 1958, v 175, p. 1151.
- [16]. 含磷4%的高磷生铁初步吹炼結果。化冶所内部資料, 1959.
- [17]. 純氧頂吹轉炉炼鋼法的去磷和去硫。化冶所内部資料, 1960.

- [18] 純氧頂吹高磷生鐵初步實驗報告。化冶所內部資料, 1959。
- [19] 高磷爐渣組成之改善及性能的測定。化冶所內部資料, 1959。
- [20] 氧氣頂吹噴濺形成機理和防止方法。化冶所內部資料, 1959, 1960。
- [21] 純氧頂吹的料及熱衡算。化冶所內部資料, 1959。
- [22] 純氧頂吹煉鋼方面的一些看法。化冶所內部資料, 1959。
- [23] 后期加合成渣冶煉含磷 2% 高磷生鐵小結。化冶所內部資料, 1960。