

铁水处理的发展

何林湖 等译

武汉钢铁公司科学技术情报研究所

一九八五年

铁水处理的发展

日本铁钢协会 编

何林潮等 译

武汉钢铁公司
科学技术情报研究所

一九八四年十二月

· 214678

编 者 的 话

近年来，世界各国的钢铁企业都在力求节省能源和资源，提高钢材质量，降低生产成本，以求获得最佳的经济效益。为此，开发钢铁冶炼新工艺的热潮正方兴未艾，并有了明显的发展。日本近期开发的铁水预处理技术已受到世界各国冶金专家们的高度重视，被认为是实现冶炼工艺最佳化的基础。为了便于我国钢铁冶金工作者进一步全面了解铁水处理技术的现状和发展趋势，我们全文翻译了日本《铁与钢》1983年第15期的“铁水处理的发展”专辑。

本专辑包括脱硅、石灰系渣脱磷和脱硫、苏打粉系渣脱磷和脱硫铁水处理技术的应用和耐火材料等方面的综述、论文和技术报告共32篇，约35万字，较为全面地介绍了日本开发和应用铁水处理技术的现状及发展趋势。

本专辑中的绝大多数文章是由何林潮同志翻译的，由朱久发同志和何林潮同志负责编辑。由于时间仓促，水平有限，不当之处在所难免，希读者批评、指正。

编 者 1984年12月

写在《铁水处理的发展》刊行之际

新日铁常务理事·君津制铁所所长

山本 全 作

日本钢铁协会共同研究会制钢部会前部部长

近期以来,精炼技术有了显著的进步。过去集中在转炉和电炉等熔炼炉内进行的脱磷、脱硫和脱碳等功能被分成若干个单项工艺,并在铁水预处理、转炉冶炼和大罐精炼各工序中,努力寻求其效率极限。各制铁所根据本所条件,正在将这些技术组合成连续的最佳工艺,并在工业生产中加以推广。铁水处理技术的进步就成了这种冶炼工艺最佳化运动的基础。

在很早以前,人们就开始进行铁水预处理。当然,它的变迁受炼钢技术变迁的影响极大。

人们早就知道,铁中的硫和磷分别跟铁的热脆性和冷脆性有关。从研究并实际使用焦炭炼铁的18世纪开始,就盛行除硫和除磷;为了改善搅炼炉的操作,普及了在预炼炉的氧化气氛下使灰口铁白口化的方法。可以说,从那时开始就有了铁水预处理概念的萌芽。1856年酸性底吹转炉的出现,揭开了大量生产钢水的时代序幕。从那以后直到现在,铁水预处理技术因各时代的经济和技术状况,或得到发展和重用,或几乎被忘却。

回顾一下积极研究和利用铁水预处理技术的时期,就可看到,在从酸性底吹转炉到1897年托马斯碱性转炉炼钢法出现前约20年的时间里,为了在铁水装入酸性底吹转炉之前除去硫和磷,人们进行过积极的研究,并在其工业化方面作出了不懈的努力。有关选矿和高炉阶段除硫及除磷的研究就更不用说了。另外,还往铁水里单独或按一定比例添加各种物质(除氧化铁、轧制氧化铁皮、苏打粉、石灰和石灰石外,还有氟化物、氯化物和碘化物等)来研究脱硫和脱磷,而且其中一部分还被用于工业化生产。

但是,在托马斯转炉炼钢法确立后,随着碱性炼钢技术的发展,在一个炉子里进行脱磷和脱硫的同时还能脱碳。因此,从经济观点出发,除特殊情况外,就不需要进行上述预处理了。

在1930年~1950年期间内,为了提高碱性平炉的生产能力,有的先在泰尔博特炉和酸性转炉内进行铁水预脱硅(部分铁水还进行脱硫、脱磷和脱碳);有的不用预处理炉,而在高炉铁水沟内,利用铁矿石和轧钢氧化铁皮中的氧,或吹氧进行脱硅;有的在铁水罐内进行脱硅。但是,随着大氧量炼钢法的发展,平炉产量随高炉提供的原料的改善而提高。随着1952年在奥地利确立的LD转炉炼钢法的普及,铁水预处理法逐步衰退下来。在日本,LD转炉乘当时经济发展的高潮而迅速普及。在引进LD转炉的当初,为了减少钢中磷,使用低磷铁矿石,虽然也研究过往铁水里加氧化铁、萤石和氯化物的预处理方法,但不经济。

60年代,由于日本工业的迅速发展,拥有高炉的钢铁企业,从低成本和高产量的观点出发,推广了转炉冶炼原来只能用平炉和电炉冶炼的钢种的技术。另一方面,随着用户加工技术(薄钢板冲压加工技术、厚板焊接技术等)的发展,要求低硫钢的呼声很高;又由于在铁水

阶段进行脱硫较为有利，所以研究了旨在生产低硫钢的铁水脱硫方法；导入了各种脱硫剂和摇包法；在工业生产中使用了机械或惰性气体搅拌法以及气体喷吹粉末脱硫剂法。

从1973年能源危机时起，不用说能耗高的钢铁工业，就连整个产业界都有能源价格飞涨和经济环境不稳定的问题。产业界为了应付这种局面，讨论了各种节省能源和资源的措施。随着“寻求能源·资源消耗最低的工艺；伴随钢材打入能源领域等新市场而出现的钢材高级化和高质量化的倾向，客户对减少加工工序，对轻、薄、小规格和可靠性高的钢材等的强烈要求”而来的规范严格化，给炼钢工艺带来很大冲击。在这种背景下，下列情况成了钢铁技术入员奋斗的方向，

1. 追求炼铁、炼钢和轧钢系统的高效率；

2. 正确地选择能与高质量要求相适应的冶炼·凝固功能的工艺和设备等。

节能效果大的连铸工艺发展最快，1982年度日本连铸钢占粗钢的比例已超过80%。连铸工艺还促进了与轧钢工序的直接连接，现已达到直接轧制工艺(连铸坯不经过加热炉而直接进入轧机)能用于工业生产的程度。另外，在精炼工艺方面，LD转炉法也取得了动态冶炼控制、转炉煤气回收、耐火材料寿命延长等实在的技术成果；由于1976年引进的底吹转炉法的刺激，正在向集顶吹和底吹两种转炉法的优点于一身的顶底复合吹炼转炉法转变。连铸技术的迅速发展和对质量要求的提高，加速了大罐精炼能力的提高和精炼比率的增加。具有真空处理、喷粉处理和加热等功能的设备迅速增多。现已能生产硫、碳、磷和氮等元素含量极低的钢种。

但是，在评价钢的高纯度化和高纯净化的水平时，在工序能力和生产成本上已经发现以往集中脱磷、脱硫和脱碳等功能的工艺并非是最有效的。因此认为：在转炉工序前后，分别加进铁水处理和钢水处理工序，并使各工序合理分担精炼功能的整体工艺将更为有效。人们又重新认识了进行铁水脱磷和脱硫处理的重要性，并朝着用最低成本冶炼超低磷钢和普通钢的转炉少渣冶炼的方向努力。

将铁水脱硅工序和转炉工序结合起来，提高和稳定铁水质量，减少转炉冶炼误差，追求大批量生产钢的经济性等的少渣冶炼工艺，已成为使铁水预处理高级化的第一步。脱磷之前必须脱硅，脱硅是脱磷、脱硫处理技术发展的基础。现在运用碳酸钠或石灰系渣同时且有效地进行脱磷、脱硫已获得成功，其中一部分已纳入工业生产。在高炉和转炉之间怎样合理地增设脱硅、脱磷和脱硫处理工序，如何选择各种处理用反应剂和反应容器，要因各厂的条件而异。这样一来，这个领域的开发将是多渠道的。要使这种工艺广泛普及并成为钢铁冶炼工艺的主流，还需要与下列外围技术相结合，并解决与之相关的一系列技术课题。

①最佳脱磷剂的评价和选择；

②有效的脱磷剂添加方式和铁水搅拌方法的探讨；

③耐火材料材质的适当选择；

④渣的处理和利用；

⑤防止能源失散；等等。

可以预测，今后对钢材质量的要求还会越来越高。对此，必须用转炉冶炼和大罐精炼各负其职的办法，使高级钢种的纯度更纯，清净度更高；对大批量生产钢种，也必须在充分讨论整个工艺经济性的基础上采取对策。

在这个时候，选择铁水处理技术为“铁与钢”的专刊，正合时机。另外，稿件多达32份，而且极有意义。在此向有关各位深表感谢和敬意。

我深信，本专刊将会成为今后精炼技术的指南，这个将转炉冶炼、铁水处理和钢包精炼结合在一起的整体冶炼工艺具有进一步发展的可能性。我想应该以本专刊的发行为起点，进一步密切情报交流，强有力地推进本技术的开发。

最后，为了进一步发展以铁水处理为中心的精炼技术，还希望有关各位进行不懈的努力。

何林潮 译

王向成 校

目 录

写在《铁水处理的发展》刊行之际〔序〕	(1)
铁水预处理过程中的物理化学的发展简史和今后的课题〔综述〕	(1)
喷吹工程学领域的最新研究〔综述〕	(19)

〈脱 硅〉

铁水中硅的氧化反应机理〔论文〕	(28)
铁水吹氧脱硅的冶金特性〔论文〕	(36)
从铁水预处理上探讨炼铁—炼钢间的最佳硅浓度〔论文〕	(44)

〈应用石灰系渣脱磷·脱硫〉

铁水处理温度范围内的石灰系渣和碳饱和铁水间的磷分配平衡〔论文〕	(53)
应用石灰—萤石系渣进行铁水脱磷的反应热力学和反应速度〔论文〕	(63)
利用氧气吹入生石灰时的铁水脱磷反应机理〔论文〕	(72)
氧势对喷吹石灰系熔剂同时进行脱磷和脱硫处理的影响〔论文〕	(82)
使用含有 CaF_2 — CaCl_2 、 CaCl_2 的石灰系熔剂进行4% C熔融铁的脱磷〔论文〕	(92)
使用含有 MnO_2 的石灰系熔剂进行铁水脱磷和脱硫〔论文〕	(101)
用加有 Li_2CO_3 的 CaO — CaF_2 — FeO 系熔剂进行含铬铁水的脱磷〔技术报告〕	(109)
使用石灰系熔剂的铁水罐喷吹脱磷〔论文〕	(117)
使用石灰系熔剂时的处理条件对铁水脱磷和脱硫反应的影响〔论文〕	(125)
喷吹石灰系熔剂和氧化铁的低硅铁水脱磷〔技术报告〕	(134)
应用喷吹石灰系熔剂和顶吹氧气法进行铁水脱磷和脱硫〔技术报告〕	(141)
喷吹石灰系熔剂的铁水脱磷和脱硫〔技术报告〕	(148)

〈使用苏打系渣脱磷·脱硫〉

铁水处理温度范围的 Na_2O — SiO_2 — FeO 系渣和碳饱和铁水间的磷分配平衡〔报导〕	(153)
用苏打粉进行铁水处理时的脱磷反应的解析〔论文〕	(156)
在铁水罐中用苏打粉进行铁水处理的最佳方法〔论文〕	(165)
往400吨鱼雷罐车内吹入苏打粉进行脱磷处理时的各种现象〔技术报告〕	(172)
底吹和顶吹苏打粉的冶炼特性比较〔论文〕	(179)
在槽型炉内用苏打粉连续处理铁水〔论文〕	(188)
从苏打渣中回收苏打粉〔技术报告〕	(196)

〈铁水处理技术的应用〉

应用预处理铁水冶炼铬系不锈钢〔技术报告〕	(203)
顶底吹转炉的少渣冶炼特性〔论文〕	(211)

〈耐火材料〉

铁水处理用耐火材料的进步和发展〔综述〕	(219)
铁水预处理用 $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiC} - \text{C}$ 质耐火砖的开发〔技术报告〕	(229)
研究铁水预处理用耐火材料的二、三例〔技术报告〕	(237)
铁水预处理用苏打系渣对耐火材料的侵蚀〔技术报告〕	(245)
铁水用耐火材料的进步〔综述〕	(253)

铁水预处理过程中的物理化学的发展简史和今后课题

东北大学 德田 昌则

钢铁生产就是先用大量的能源从金属氧化物的矿石中还原出金属,再制成各种不同质量的产品出售。因此,将整个工艺分为获得粗金属的炼铁工序和获得不同产品质量的炼钢工序的间接制钢法就应运而生了。这两道工序能独立地进行节能和满足对产品的要求。铁水预处理法就是为了强化炼钢工序能力而新增加的工艺。其历史可追溯到焦炭高炉的摇篮期。

本文参考了许多教科书^[1],特别是调查了脱磷处理的历史,跟踪追述了其理论基础—物理化学概念的发展,还试归纳了目前的认识和存在的问题。

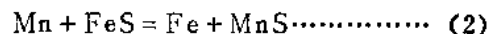
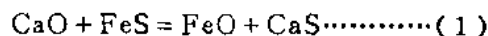
1. 铁水脱磷工艺简史(略)

2. 物理化学概念的发展

约在100年前,Lowthian Bell所著的教科书里就曾提到,往铁水里吹入空气的预处理,可脱去90%以上的硅和50%左右的碳;并能在缩短搅炼工艺操作时间的同时,进行有效的脱磷。他虽然没有写出化学反应式,但根据渣、铁、气体各相的化学分析和物质平衡,对反应过程进行了考察。

19世纪后半期,确立了热力学的各种法则和基本概念。19~20世纪,在各有关技术的领域内进行了试用。约在50年前,刚过30岁的H. Schenck发表了他在黑色冶金方面取得的光辉成果^[3]。

下面,我们来看一看H. Schenck在这本著作中是怎样论述脱硫和脱磷反应的。关于脱硫,他认为硫在渣中的主要存在形态是CaS和MnS。



并以(1)、(2)式的反应平衡为基础,比较了硫的平衡分配比和极限分配比。就炼钢炉进行脱硫的有利条件来说,他列举了渣中的(Fe)和(SiO₂)很少,而有效CaO ($\Sigma \text{CaO}' = (\Sigma \text{CaO}) - 1.57(\Sigma \text{P}_2\text{O}_5)$)和MnO却很高等。关于脱磷,他介绍了当时最新研究成果的平衡常数公式——(3)、(4)式。

$$\log K = [\Sigma P]^2 (\Sigma \text{Fe})^6 B' / (\Sigma \text{P}_2\text{O}_5) - 24000/T + 11.62 \cdots \cdots (3)$$

$$\text{式中, } B' = 0.01 [(\Sigma \text{CaO}) - 0.93$$

$$(\Sigma \text{SiO}_2) - 1.18(\Sigma \text{P}_2\text{O}_5)] \cdots \cdots (4)$$

$[\Sigma P]$: 铁水中的(P%), (ΣFe), 渣中T·Fe。

$[\Sigma P]$ 表示铁水中以元素状态P和化合物Fe₃P两种形式存在的P总和。

现在可用下面的公式综合表达脱硫脱磷反应中的分配比:

$$\log L_s = \log C_s^{2-} / K_s + \log f_s - 1/2 \log (\text{Po}_2) \cdots \cdots (5)$$

$$\log L_p = \log C_{\text{po}_4^{3-}} / K_p + \log f_p + 5/4 \log (P_{14}) \cdots \cdots (6)$$

式中, $C_{S^{2-}}$ 或 $C_{Po_2^{3-}}$ 是硫的或磷的能力 (将在2.4项中详细论述); K_s 、 K_p 分别是 $1/2S_2 = S$, $1/2P_2 = P$ 的平衡常数, f_s 、 f_p 分别是 S 、 P 的活度系数。这些都是温度的函数。 (Po_2) 是渣-金属界面的氧分压。

下面回顾一下(5)、(6)式的演变过程。

2.1 碱的主要作用的交替

酸性和碱性氧化物的规定, 是从 Berzelius 氏开始才用元素符号表示的^[7]。

SiO_2 是典型酸, 而容易与它结合并使熔点降低的氧化物则是碱。 FeO 是典型的碱。

搅炼法是, 在以铁矿石为内衬的炉子里熔化生铁, 添加氧化铁皮, 氧化并除去 Si 、 C 、 P 。渣因含有大量 FeO , 所以能氧化 Si 和 P 。 SiO_2 超过30%时, P 就难以氧化, 因此, 普及了以脱硅为目的预处理。

表1、表2所示是包括预处理在内的搅炼法中金属渣的成分变化的示例^[7]。可以认为, 搅炼法的渣, 是在高 FeO , 低 CaO 条件下进行脱磷的, 金属铁的混入程度极高。

金属成份的变化 (例)^[8]

表1

	C (%)	Si (%)	S (%)	P (%)
铁块 (Bowling 厂)	3.656	1.225	0.033	0.565
预处理后	3.342	0.130	0.025	0.490
搅炼后 (可锻铁)	0.226	0.109	0.012	0.064

渣成分 (例)^[8]

表2

%	预处理炉渣		搅炼炉渣		酸性底吹转炉法
	Clarence*	Bowling*	人力**	机械力**	
SiO_2	26.41	33.33	16.53	14.17	80.84
Al_2O_3	2.47	5.75	1.04	1.76	3.40
CaO	2.20	1.19	0.70	0.25	1.32
MgO	0.24	0.50	—	0.42	—
FeO	57.85	55.11	66.23	59.14	8.36
Fe_2O_3	2.57	—	—	20.94	—
MnO	3.90	2.71	4.90	1.21	6.04
S	0.05	0.17	2.48	0.33	—
P_2O_5	4.14	2.26	3.80	1.20	~ 0
合计	99.83	101.02	100	99.42	99.86
金属铁	42.28	42.86	55.83	60.65	—

酸性底吹转炉法和Mn脱氧法的开发,为批量生产优质钢开辟了道路。但由于不能脱磷,还只限于使用低磷、低硫的高价矿石。如表2所示,搅炼法和酸性底吹转炉法的渣成分极不一样。这种情况引起了人们的注意,并且认识到,用酸性底吹转炉法很难生成 P_2O_5 。为了提高渣中FeO而事先装入熔融FeO的冶炼方法,因有大量喷溅和炉壁受侵而不得不放弃。在接近搅炼法的条件中,只剩下在低温下进行处理的一种方法了,在以铁矿石为主,并加有石灰和锰矿石作炉衬的旋转炉(伯利努炉)内,搅拌处理铁水,就可使C维持在3%左右,使P下降到0.1%左右。

FeO主要起碱的作用。使用FeO的理由有两点:①容易得到(从铁矿石和生产钢铁的副产品—高FeO的铁渣中随手可得)。②可进行低温处理。根据高炉操作经验可知,高温下的CaO是比FeO更为稳定的碱。但因高炉渣不能固定 P_2O_5 ,所以没有评价过它的脱磷能力。在搅炼法中,曾进行过添加CaO脱硫的试验,然而因它常常混入产品铁内造成锻造加工时的断裂,所以在采用搅炼法时,添加CaO反而有害^[4]。

但是,用酸性底吹转炉脱磷时,必须确保炉内的碱。在开发酸性底吹转炉的初期就已指出^[4]:从防止炉壁侵蚀的观点出发,应使用高温下更为稳定的碱—CaO。1872年,Snelus氏在以CaO为内衬的小型炉内成功地进行了冶炼试验。那时的脱磷效果超过了预想的效果^[8]。其结果最终表现在托马斯法的成功上。从那以后,CaO就占据了碱的主导地位。

进入20世纪后,不仅对合金系,而且对渣系都盛行研究相图,数据的积累迅速增加。由于用硅酸度的概念描述渣系的熔点和成分的关系较为方便,所以大石氏在1926年综述

渣的问题时,频繁地使用了硅酸度这个概念^[9]。

与此相反,在Schenck氏的著作中,于1930年前后介绍了各种形态的碱的提法,从中使人们初步察觉到认识上的变化,即有关碱度的概念在表达脱硫和脱磷等化学作用上是有效的。包括大石氏在内的几个人提出了用过剩碱和游离石灰的概念来代替碱度的说法,并得出了(3)式所示的脱磷反应平衡式。在以CaO为主的碱性渣中,人们广泛地认识到这种表示的有效性。Chipman等人关于应用脱硫平衡过剩碱的叙述和有关脱磷平衡的考察是其最典型的事例^[10、11]。

2.2 活度系数

19世纪后半期出现了Henry法则和Raoult法则。20世纪初,Gibbs完善了关于理想溶液的理论。1923年,Lewis和Radall引入了活度概念^[12],使对偏离理想溶液的溶液进行处理成为可能,扩大了溶液论的范畴。

将活度引入黑色冶金范畴要晚一些。例如,如(3)式所示,在Schenck氏的著作中也没有运用过。但是,正如该书所解释的那样,是由于没有活度系数实测值积累的缘故。其后,在1934年,Chipman^[13]以及后继者的场氏^[14]都将这个概念用到了C—O的平衡上。1936年,佐野氏^[15]对此进行了试说明。然后,广泛地测定了包括熔渣在内的活度。1952年,Wagner氏总结的,关于多成份稀溶液活度系数理论的见解极深^[16]。随后,万谷氏^[17]详细地综述了这个溶液理论的发展。

2.3 渣的离子论

在发现X线(1895年)和X线衍射现象(1912年)之后,人们广泛地进行了固体晶

体构造解析试验, 并且逐步积累了知识, 于1932年出版了Bragg氏关于硅酸盐等构造的著作^[18]。与此同时, Lewis也发表了原子价理论(1916年)。化学键理论的发展, 加深了对硅酸盐中离子键和共价键特点的理解。在这方面是由Pauling氏集其大成的^[19]。

Herasymenko^[20]以上述成果为基础, 提出了(1938年)以构成渣的氧化物电离为前提的离子溶液模型, 并指出这可以用来解释脱硫反应。

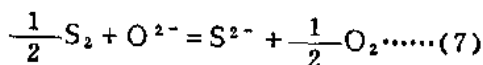
Lux氏^[21]用下式表示酸碱反应
碱 = 酸 + O^{2-}

将 O^{2-} 的供给体定义为碱, 将 O^{2-} 接收体定义为与其共轭的酸。这样一来, O^{2-} 的活度就与碱度结合在一起, 从而成为掌握渣性能的重要概念。另外, Dietzel氏^[22]导入了用作离子结晶过程中库仑场强度比例的、并表示与氧离子之间引力的指数, 论及了用此来解释硅酸盐溶液的行为和碱度的情况, 还从渣的结构方面判明了 O^{2-} 的图象。

2.4 能力

渣中S的溶解度和活度, 不能用单个硫化物的溶解度和活度来表示。即使考虑了(1)、(2)式的组合, 也不能保证它是准确的。

因此, Richardson等人把(S)的溶解反应看作下式。



设式中平衡常数为 K_7 时,

$$K_7 = a_{S^{2-}} \cdot P_{O_2}^{1/2} / a_{O^{2-}} \cdot P_{S_2}^{1/2} = f_{S^{2-}} (\%S^{2-}) P_{O_2}^{1/2} / a_{O^{2-}} \cdot P_{S_2}^{1/2} \dots\dots(8)$$

$f_{S^{2-}}$ 是关于(%S)的Henry标准的活度

系数。目前用下式定义 $C_{S^{2-}}$ 。

$$C_{S^{2-}} = K_7 a_{O^{2-}} / f_{S^{2-}} = (\%S^{2-}) P_{S_2}^{1/2} P_{O_2}^{1/2} \dots\dots(9)$$

$C_{S^{2-}}$ 被称作硫化物的能力, 可用第三项的关系实测出供给渣中 S^{2-} 溶解能力的量。其物理内容可通过()内的第二项来进行理解, 即(7)式的平衡常数与氧离子活度成正比, 与硫离子的活度系数成反比。

在Richardson等人后的许多系列中测定过 $C_{S^{2-}}$, 他们的测定结果如图1所示^[24~26]。

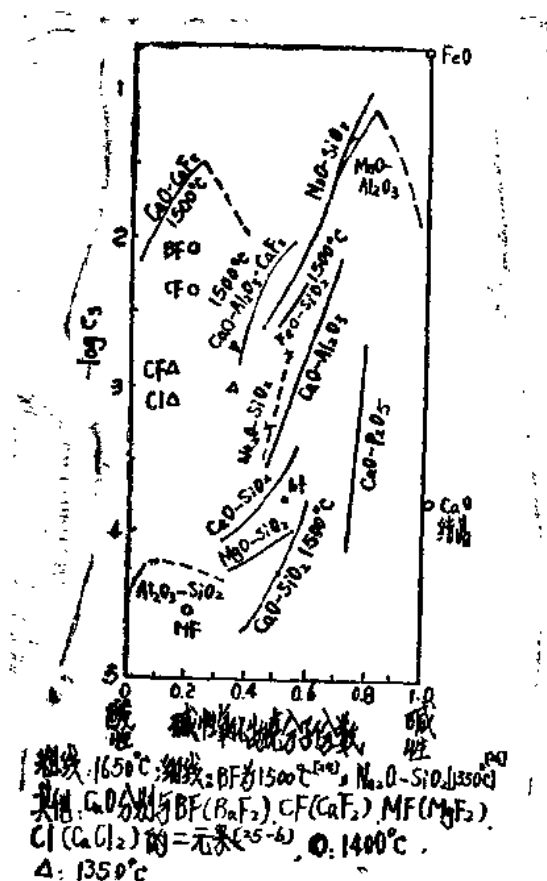
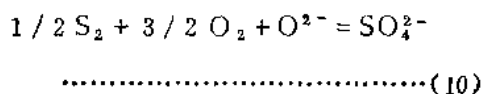


图1 各种渣的硫化物能力

当与渣接触的气相氧分压很高时，S便象下式所示那样，在氧化体中溶解。

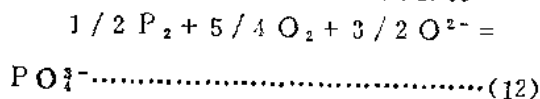


此时，

$$C_{SO_4^{2-}} (= K_{10} a_{O_2} / f_{SO_4^{2-}}) \equiv (\%SO_4^{2-} / P_{S_2}^{1/2} P_{O_2}^{1/2}) \dots\dots\dots(11)$$

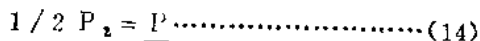
$C_{SO_4^{2-}}$ 是亚硫酸盐的能力。

这样一来，因能力中包含氧离子浓度，即碱度的影响，所以能力有可能成为碱度的比例尺度。C. Wagner氏根据此观点，象下面所述的那样，发展了能力的概念，提出了碱度比例测定法^[2,7]。在该方法中，Wagner氏用下列公式给磷酸盐能力下了定义。

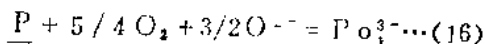


$$C_{PO_4^{3-}} (= K_{12} a_{O^{2-}} / f_{PO_4^{3-}}) \equiv (\%PO_4^{3-}) / PO_2^{5/4} P_{P_2}^{1/2} \dots\dots\dots(13)$$

如果将(12)、(13)式和下列各式组合起来的话，就可根据渣—金属反应平衡求出C'，计算出磷酸盐的能力。



$$K_P = f_P [\%P] / P_{P_2}^{1/2} \dots\dots\dots(15)$$



$$C_{PO_4^{3-}}' \equiv (\%PO_4^{3-}) / O_2^{5/4} f_P [\%P] \dots\dots\dots(17)$$

图2汇集了由各测定量算出的 $C_{PO_4^{3-}}$ 的值^[25,28~32]。

其特点是：虽然CaO-SiO₂-FeO

系中的 $C_{PO_4^{3-}}$ 比较小，但在用CaF₂或CaCl₂置换了SiO₂的反应系列中， $C_{PO_4^{3-}}$

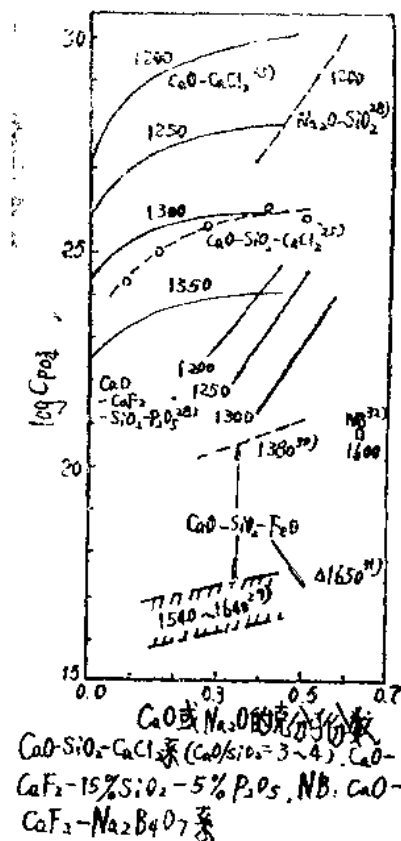
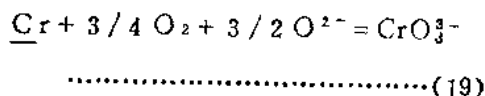
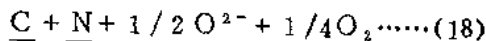


图2 各种渣的磷酸盐能力却极大，而且它们对温度的依赖性也非常大。

这样的能力概念，也可扩大到其他系列中。例如，可根据(18)、(19)式等扩大成蓝晶石或铬酸盐的能力等。



有关这样的能力概念的运用问题，虽在得出硫化物和氮化物等阴离子溶解度方面有上述优点，但对P和Cr等阳离子的溶解度以

及使用那些氧化物活度的情况究竟有多大的好处还有讨论的余地。例如,本渡等人用下列公式求出了 $\text{CaO}-\text{MgO}-\text{SiO}_2-\text{FeO}-\text{Fe}_2\text{O}_3$ 系渣中 P_2O_5 的活度系数^[31]。



$$\log \gamma_{\text{P}_2\text{O}_5} = 26300/T + 11.2 - 1.01$$

$$(23 \text{ N}_{\text{CaO}} + 17 \text{ N}_{\text{MgO}} + 8 \text{ N}_{\text{FeO}}) \cdots \cdots$$

(21)将(13)、(17)的定义公式和(15)式组合到(20)、(21)式中时,就可求出磷酸硫的能力。

$$\log C_{\text{P}_2\text{O}_5} = 53200/T - 18.56 + 11.6$$

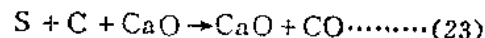
$$\text{N}_{\text{CaO}} + 8.6 \text{ N}_{\text{MgO}} + 4.0 \text{ N}_{\text{FeO}} \cdots \cdots (22)$$

因此,比较(21)和(22)式后,可见,必须特意采用“能力”的好处并不大。但是,甚至在含有 CaF_2 、 CaCl_2 、或硼酸盐等特殊阴离子的系中,也能绘出便于进行判断的比较,而且象后面(3.1.3项)叙述的那样,能力的数据积累还具有提供关于碱度一般比例的可能性。

2.5 电化学的概念

以渣的离子结构论为基础,应用渣的电导率和迁移率等电化学测定法,更有利于解明渣的结构。进一步说,用电化学论解释渣—金属反应,可以加深对渣—金属反应为多元反应之特点的理解。

例如,铁水脱硫反应可用(23)式进行描述。



但是,King等人^[33]让高硫的 $\text{Fe}-\text{C}-\text{Si}$ 熔融体与渣相接触时,发现了图3的反应过程。即,随着初期脱硫反应的加快,本来应被还原的 $\underline{\text{Si}}$ 和 $\underline{\text{Fe}}$ 却被氧化;其后,随着脱硫反应速度的迟缓, $\underline{\text{Si}}$ 和 $\underline{\text{Fe}}$ 被再次还原。

这些成分的行为被解释为是依靠下列氧

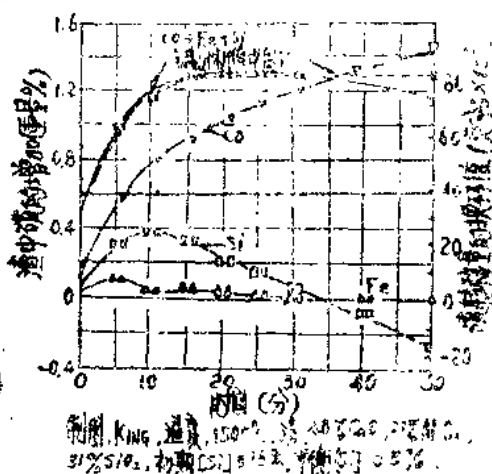
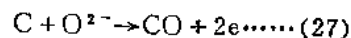
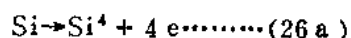
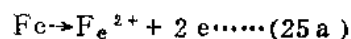


图3 由金属向渣中转移的S、Fe、Si和产生的CO换算的S克分子量⁽¹⁾

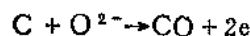
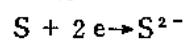
化反应的来组合进行的。

阴极反应 阳极反应
(还原反应) (氧化反应)

初期:



后期:



就各单位反应来看,将给出下列单极电位 E_i :

$$E_i = E_i^0 + (RT/zF) \cdot \ln [\text{O}_{\text{xd}}]_i / [\text{Red}]_i \cdots \cdots (28)$$

$$E_i^0 = \Delta G_i^0 / zF \cdots \cdots (29)$$

E_i^0 是标准电位, 通过(29)式, 与标准自由能的变化相结合。 z 是电荷数, F 是法拉第常数, $[OXa]_i$ 是*i*成分的氧化体(S 、 Fe^{2+} 、 SiO_4^{4-} 等)的活度积, $[Red]_i$ 是*i*成分的还原体(S^{2-} 、 Fe 、 Si 、 O^{2-} 等)的活度积。

如果氧化体的浓度高, 那末, 其反应的电位也高; 如与较低的电位相结合, 就进行阴极反应, 降低氧化体浓度。在非平衡状态下的界面上, 引人注目的是反应向阴极方向发展, 还是反应向阳极方向, 这要由其反应的电位 E_i 和反应系的实际电位 E_m 的关系来决定。在电化学领域里, E_m 被称作混合电位或腐蚀电位。

如果 $\eta_i = E_m - E_i < 0$, 就发展成阴极反应; 如果 $\eta_i = E_m - E_i > 0$, 那就发展成阳极反应; 当 $\eta_i = E_m - E_i = 0$ 时, 反应虽在表观上停止, 但 E_i (即浓度比)随 E_m 的变化而受到调节, 也可以说是处于局部平衡(也有叫作转移平衡的, 这里模仿了Koch^[34]和Turkdogan^[35]的叫法)状态。模拟地表示 E_m 和各 E_i 与图3相对应的位置关系时, 就得到图4^[36、37]。

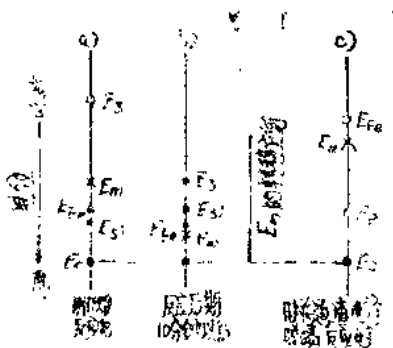
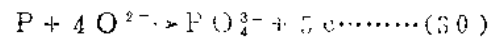


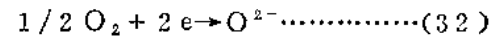
图4 进行脱硫(a、b)和脱磷反应(c)时的界面上各电位位置关系模拟图

反应初期, 因 $a_S/a_{S^{2-}}$ 极大, 所以 E_S 高。随之而来的是, 因 E_m 比 E_{Si} 和 E_{Fe} 还要高, 所以 Si 和 Fe 就象(25a)和(26a)

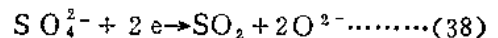
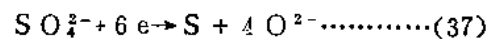
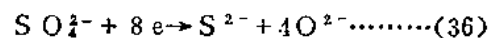
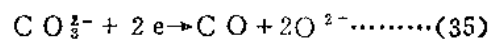
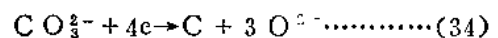
那样被氧化。一旦进行脱硫, E_S 下降, 那末 E_m 也下降, 就进行(24)、(25b)、(26b)式的阴极反应。在通常的铁水处理条件下, 如图4所示, 因 E_c 绝对稳定, 所以 E_m 常常被迫向下发生变化。当 E_c 与 E_m 一致时, 就达到全平衡的状态^[34]。为了推动下式所示的脱磷反应, 就要象图4(C)那样, 在维持 E_m 高于 E_p 的同时, E_p 自身还必须降低氧化体的活度, 并维持在低位。



为了提高 E_m , 就要与下列阴极反应相结合。



还要考虑下列阴极反应。



使用碳酸盐和硫酸盐时, 如果能利用(34)和(36)式的反应, 效率就会高。但是象(35)和(38)式那样, 在伴有直接产生气体的反应条件下, 效果就差。图5是利用这种反应进行脱磷的例子^[38]。如果进行(37)式反应, 应该伴有明显的回硫。但是, 在图5中没有看到铁水中 S 的上升, 而看到(36)式的脱磷。

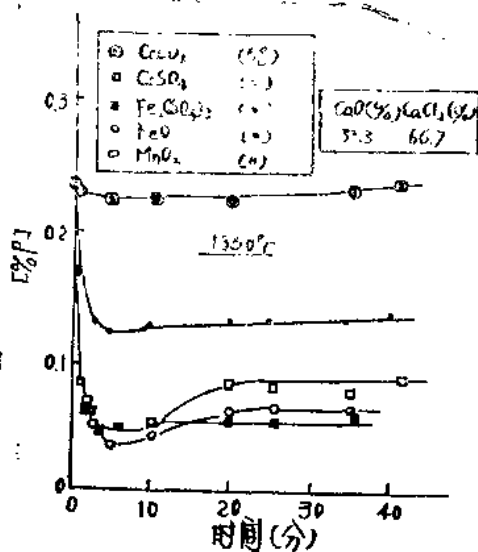
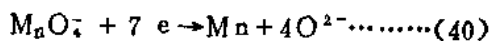
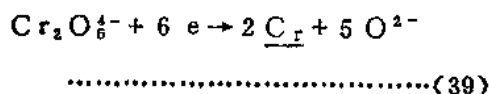


图5 各种氧化剂的脱磷行为

此外,根据不同的目的,还可以考虑利用下列反应。



3. 几个问题

3.1 碱度的评价方法

碱度是渣的基本物性。对它的评价,因在实际应用中也很重要,所以早就提出了许多测量方法和表示方法。

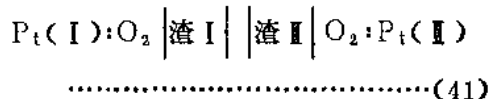
首先谈CaO/SiO₂比和过剩碱的概念。在这里将对各种评价方法进行概述。关于碱度的化学基础,有横川氏的极得要领的述评^[39],其他详见电化学总论^[40]。

3.1.1 电化学的方法

碱度可用氧离子活度 $a_{\text{O}^{2-}}$ 表示。

Didtschnko等人^[41]组装了下式所示

的、拥有液体接界的电池,试测了硅酸渣中的相对 $a_{\text{O}^{2-}}$ 。



但是,不能将离子活度本身当作直接热力学的量来测定。(41)式测定的电动势 E_{41} ,在两渣相中的 C_a^{2+} 的迁移率为1(举例)时为

$$E_{41} = (RT/zF) \cdot \ln(\text{PO}_2^{\text{II}}/\text{PO}_2^{\text{I}}) \cdot \frac{a_{\text{CaO}}^{\text{I}}}{a_{\text{CaO}}^{\text{II}}} \quad (42)$$

这样一来,只有在 $\text{PO}_2^{\text{I}} = \text{PO}_2^{\text{II}}$,

$a_{\text{Ca}}^{2+\text{I}} = a_{\text{O}}^{2+\text{II}}$ 的假定成立时,才成为:

$$E_{41} = -RT/zF \ln a_{\text{O}^{2-}}^{\text{II}}/a_{\text{O}^{2-}}^{\text{I}} \quad (43)$$

才能将电动势看作给定的氧离子相对活度的值^[42]。

由这样的电化学测定决定的 $a_{\text{O}^{2-}}$ 之比,在氧化物以外的溶剂里显示出有用的结果,但在渣系却不推荐这种方法^[27]。

3.1.2 森氏的提案

众所周知,在含有FeO的渣中, $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ 因渣碱度而发生明显变化。森氏根据这一事实,研究了将这种比的变化用于碱度比例的情况^[43]。即,用 r 表示 Fe 离子的比,用 C 表示只将阳离子考虑进去的离子份数,得出:

$$r = \text{Fe}^{3+}/(\text{Fe}^{2+} + \text{Fe}^{3+}) = \text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe} \quad (44)$$

$$C = \Sigma M/(\Sigma\text{Fe} + \Sigma M) \quad (45)$$

$$\text{式中, } \Sigma M = \text{Ca}^{2+} + \text{Si}^{4+} + \text{Al}^{3+} + \dots \quad (46)$$

这样一来,就能以 r 作 C 的函数,划出图6的曲线。因此,一旦求出 $C \rightarrow 0$ 的切线,则其斜率就不受 C 的影响,并恒定不变。在试验中,固定 P_{O_2} ,往 FeO 熔液里均匀而少量地添加规定的渣,在 C 小、 r 的变化呈直线的范围内,就可得到 $(dr/dc)_{C \rightarrow 0} = r - r_0/C = B'$ 的截度 B' 。

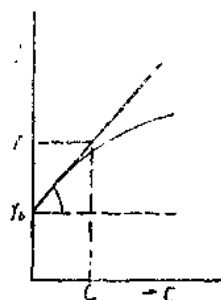
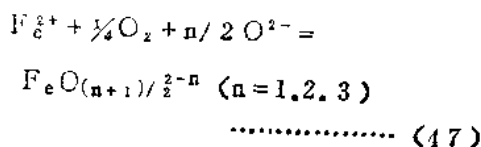


图6 r 和 C 的关系图^[43]

森氏用以 $CaO-SiO_2$ 为主、并加有 TiO_2 、 Al_2O_3 的渣求出了 B' ,而且得到了试验公式。

在此,森氏研究了所得到的碱度与氧离子活度的关系,认为在通常的渣中, Fe^{2+} 配位着 O^{2-} 。但是,由于其配位状态因渣碱度和共存的离子种类而发生变化,所以按下列公式考虑 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 的反应。



此时,

$$K_{47} = a_{FeO(n+1)/2^{2-n}} / a_{Fe^{2+}} P_{O_2}^{1/4} (a_{O^{2-}})^{n/2} \quad (48)$$

$$X_{FeO(n+1)/2^{2-n}} / X_{Fe^{2+}} = K_{47} P_{O_2}^{1/4} (a_{O^{2-}})^{n/2} \rho \quad (49)$$

式中, $\rho = r_{Fe^{2+}} / f_{FeO(n+1)/2^{2-n}}$; 活度系数比; $X_{Fe^{2+}} \rightarrow 1$ 时, $r \rightarrow 1$;

$X_{FeO(n+1)/2^{2-n}} \rightarrow 0$ 时, $f \rightarrow 1$ 。

现在,为了简化公式,如果能使 P_{O_2} 象 $Fe^{2+} > Fe^{3+}$ 那样充分减少,则

$$r = F_{Fe^{3+}} / \Sigma F_{Fe} \sim F_{Fe^{3+}} / F_{Fe^{2+}} = K_{47}$$

$$P_{O_2}^{1/4} (a_{O^{2-}})^{n/2} \rho \quad (50)$$

因此,

$$B' = r - r_0/C = K_{47} P_{O_2}^{1/4} [(a_{O^{2-}})^{n/2} \rho - ((a_{O^{2-}})^{n/2} \rho)_0] (\Sigma F_{Fe} + \Sigma M) / \Sigma M \quad (51)$$

式中, $((a_{O^{2-}})^{n/2} \rho)_0$ 表示添加渣量 $= 0$ 时的 $a_{O^{2-}}$ 、 ρ 和 n 。添加量会使这三个量的总体发生一定的变化。因 n 和 ρ 在氧化铁熔融体中是固有因数,所以只有在得到某一保证(即 $C \rightarrow 0$ 时,只有 $a_{O^{2-}}$ 发生重大变化)时, B' 才能成为普遍碱度的比例。

森氏用铁离子作指示离子。但是,价数不同的转移金属离子都能成为相同意义的指示离子。往任意渣中添加微量的指示离子,并将其比值与碱度连接起来是可能的。然而,即使在这样的场合,仍有相当于(47)式中 n 的数值的评价问题。

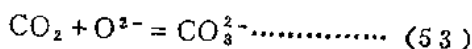
3.1.3 Wagner氏的提案

Wagner对可用作碱度定量比例的实测值进行了研究,提出了用碳酸盐的能力来定量表达碱度的方案^[27]。

$$B_{\text{碳}} = C_{CO_3^{2-}} / C_{CO_3^{2-*}} \quad (52)$$

式中, $C_{CO_3^{2-*}}$ 是标准渣的碳酸盐能力。

对任意渣,当考虑吸收 CO_2 的反应时,



$$K_{53} = a_{CO_3^{2-}} / P_{CO_2} a_{O^{2-}} \quad (54)$$

这里,用下式定义碳酸盐能力。