

冶金炉渣电子理论

徐世铮 著



東北大學出版社
Northeastern University Press

冶金炉渣电子理论

徐世铮 著

东北大学出版社

· 沈阳 ·

© 徐世铮 2010

图书在版编目 (CIP) 数据

冶金炉渣电子理论 / 徐世铮著. —沈阳: 东北大学出版社, 2011. 1
ISBN 978-7-81102-892-8

I. ①冶… II. ①徐… III. ①冶金—炉渣—高等学校—教材
IV. ①TF111.17

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2010) 第 253169 号

出 版 者: 东北大学出版社

地址: 沈阳市和平区文化路 3 号巷 11 号

邮编: 110004

电话: 024-83687331(市场部) 83680267(社务室)

传真: 024-83680180(市场部) 83680265(社务室)

E-mail: neuph@neupress.com

http://www.neupress.com

印 刷 者: 沈阳市池陆广告印刷有限公司

发 行 者: 新华书店总店北京发行所

幅面尺寸: 170mm × 228mm

印 张: 18.25

字 数: 342 千字

出版时间: 2011 年 1 月第 1 版

印刷时间: 2011 年 1 月第 1 次印刷

责任编辑: 刘宗玉 石玉玲

封面设计: 唐敏智

责任校对: 郎 坤

责任出版: 杨华宁

ISBN 978-7-81102-892-8

定 价: 40.00 元

前言

本书是在原《电炉炼钢学》的基础上，应用冶金炉渣电子理论，重新编著的。原有的《电炉炼钢学》是东北大学出版社于1990年出版的高等学校教材，一直作为东北大学本科、研究生的教材和研究生招生用的参考书。

冶金炉渣电子理论的基础是电子化学势原理，依据炉渣电子理论可以计算出炉渣组元 i 活度。冶金工艺的本质是氧化还原过程。在计算炉渣组元 i 活度时，应用了具有电子化学势内涵的氧分压；考虑到电子熵，推导出可以判断钢液中的 i 元素被氧化进入渣中，或渣中组元 i 被还原而返回钢液的热力学判据——氧化还原势，它表征了微观粒子——电子——在 i 元素的氧化还原过程的热力学特征，使原有的炉渣宏观热力学注入量子力学和量子统计理念。氧分压和氧化还原势是冶金工艺原理的基本概念，应用这一概念得出：非化学计量法；冶金反应三相平衡论；气泡理论在冶金平衡中的应用；铁液溶氧与铁的氧化还原势；研究渣中组元 i 扩散迁移时，采用气相氧分压对菲克第一定律的修正；氧化还原势，对渣-金界面张力的影响；监测气相氧分压的原理。由上述诸多理念，形成了“冶金钢工艺原理”。在书中应用上述有关的理论，讨论了电炉炼钢过程工艺参数制定，节能减排，精炼去除钢液有害元素 i ，调整炉渣成分的理论依据；完善冶金动力学的若干原理，新工艺流程，改进冶金车间设计和冶金设备。电炉炼钢工艺原理给出的基础技术是根据冶金工艺任务的要求，调整冶金温度，调整气相氧分压，与氧化还原势的关系。依据“炉渣电子理论”计算出氧化还原势，给出钢中 i 元素氧化还原的热力学条件，然后在炉渣和金属液组成成分一定的条件下，运用控制或调整冶金工艺过程的两个主要工艺参数——钢液温度及炉气氧分压，达到实现金属液 i 元素被氧化进入渣中，或渣中组元 i 被还原由炉渣返回金属液的目的。若金属液中还存在 j 元素，为实现脱出金属液中的 j 元素，且同时又要保护金属液中的 i 元素不被氧化，仍可以依据 i 元素与 j 元素给出的相应的热力学条件，同样可以用调整工艺参数氧分压和金属液温度的工艺参数措施来实现。书中加入了已在国内外发表的应用“冶金工艺原理”探讨炉外精炼技术炉渣电子理论的相关文章，它们是我们探索电子化学势原理——气相氧分压、冶金温度、组成成分如何完善冶金工艺参数历程的见证。引用的已公开刊出的探讨冶金技术的相关

文章,列在相关章节后面,以便深入学习和讨论。书中保留了原《电炉炼钢学》书中一部分有关工艺参数制定的部分,如铁矿石脱碳工艺参数制定等,以便于同《冶金炉渣电子理论》中的相关原理相比较。

编著本书的目的是要教会学生掌握冶金炉渣电子理论,能够根据冶金任务计算出工艺参数,学会制定某一钢种的操作规程,力求培养学生具有开创先进冶金技术的能力。书中气相氧分压和冶金温度的理念,可以培养学生思考减排节能以及在冶金过程中采用新能源的创新思维,进而引导学生思考开发新的冶金设备,新的工艺流程,新的冶金车间设计,培养学生成为具有创新思维和创新精神的人才。

本书对冶金工作者来讲,具有重要的意义,使之能很快掌握冶金工艺原理与技术;通过气相氧分压可以判断炉前各个操作阶段的终点,就是炉渣电子理论中讲述的冶金平衡原理;结合生产实际,研究炉前采用电子仪表,实现自动预测、预报操作工艺阶段的终点;既能减轻炉前工人劳动强度又能缩短冶炼周期,实现节能减排的目的;实现工人得实惠,钢厂得效益。

通过教学改革,高等院校冶金专业已不再设置电炉炼钢课程,而设置冶金学之类的课程,包含炼铁、氧气炼钢、电炉炼钢以及其他若干冶金内容,成为概论性质的课程。从四十年的冶金课教学经验得知,对高校冶金专业的学生来讲,学会运用冶金炉渣电子理论、掌握冶金工艺参数的制定原理,并学会制定冶金工艺参数,创新冶金工艺流程,掌握新的冶金技术是十分重要的。为学会冶金工艺参数的制定,在炼铁、氧气炼钢或电炉炼钢中,任选其中某一冶炼工艺过程去研究冶金工艺参数的制定,都会取得举一反三的效果。

21世纪已进入信息时代,冶金过程仿真与冶金过程自动控制,都需要计算机技术。而《冶金炉渣电子理论》一书定会成为计算机技术应用于冶金工艺过程中的理论基础;定会促使计算机技术为解决我国电炉炼钢行业重大共性技术和关键技术难题,作出应有的贡献。

本书能顺利出版发行,要感谢东北大学冶金研究所所长孙中强博士,他具有远见卓识,认识到炉渣电子理论对指导电炉炼钢的理论价值,努力为本书早日出版创造条件;还有本所博士后周建安、陆彩云,硕士王媛媛以及罗尧、洪露、郭丹、路迅7位都为本书的出版做了很多工作。

还要感谢多年来东北大学对我的培养。感谢恩师杜鹤桂、杨兆祥、岳立、冯春荣、冀春霖、任世铮、钟家琳等教授的厚爱与培养,他们的严谨学风和扎实的理论功底,为我的学业打下了坚实的理论基础。

感谢原电冶金教研室主任、东北工学院院长毕克祯教授，教研室的各位老师和实验室工程技术人员在科研、教学工作上的帮助与大力的支持；感谢东北大学王国栋院士的关心和帮助。1961年，我曾到北京钢铁学院电冶金教研室进修，得到教研室主任关玉龙先生的关爱，安排进修的计划：听关先生讲的专业电冶金学，听魏寿昆先生讲的冶金活度，听张鑑先生讲普通电冶金学课，并兼做助课的教学工作，这些进修安排，让我受益匪浅；一年的进修，也曾得到教研室其他老师的帮助，在此一并表示感谢。20世纪70年代至90年代，与北京钢铁研究总院曾有科研合作课题，得到过16室主任知水教授和邵象华院士以及6室主任秦森教授等专家的指导与帮助，在此表示感谢。20世纪80年代至90年代，曾在苏联顿涅茨克工学院进修与合作科研，曾得到过电冶金教研室主任A. Г. 巴诺马连柯教授及B. Г. 斯克里亚宾教授的指导与帮助；得到莫斯科钢与合金学院电冶金教研室主任B. A. 格里古良教授和A. Я. 斯特马辛教授的帮助与指导；得到德聂泊尔彼得罗夫斯克冶金学院电冶金教研室主任M. И. 戈西克院士的指导与帮助，在此表示感谢。

感谢抚顺钢厂、大连钢厂、本溪特钢厂、太原钢厂、陕西钢厂、宝山钢厂、沈阳钢厂的领导和同行及工人师傅给予的帮助、指导和支持，是他们为炉渣电子理论提供了沃土。

感谢研究生马晓禾，赵卫东，吴开明，汪洋等参加炉渣电子理论的相关科研实验工作；感谢多届毕业生结业时，在工厂参加科研工作中给予的帮助。

希望编著的《冶金炉渣电子理论》能为高校冶金专业的冶金课程改革创新，搭建一座交流平台。我们已有应用本书有关内容，为几届研究生进行教学及从事实验研究和在工厂进行科研工作的经验；但尽管取得一定成果，仍深感理论需要完善，研究工作亟待深入，使它能尽早地为中国冶金事业作出应有的贡献。万紫千红总是春，愿广大同学，广大冶金同行，广大读者能喜欢这本书，希望这本书能对大家有所启发，能给读者一些帮助。

徐世铮

2010年10月20日

目 录

第1章 历史上的炉渣热力学	1
1.1 炉渣分子理论	1
1.2 炉渣正规离子理论	4
1.3 炉渣电子热力学函数理论	6
1.4 元素 i 在金属与炉渣间的分配	10
1.5 附注	13
第2章 炉渣电子理论及其应用	15
2.1 炉渣电子理论	15
2.1.1 炉渣电子理论简介	15
2.1.2 冶金炉渣电子理论及炉渣组元 i 活度的导出	16
2.1.3 讨论	20
2.1.4 小结	21
2.2 冶金炉渣电子理论的应用	21
2.3 对计算结果的讨论	24
第3章 冶金工艺原理	27
3.1 非化学计量法	27
3.1.1 引言	27
3.1.2 冶金热力学模型	27
3.2 冶金反应三相平衡论	29
3.2.1 用化学计量法表示冶金过程反应平衡	30
3.2.2 冶金过程系统吉布斯自由能变量与冶金反应平衡	31
3.2.3 用非化学计量法表示冶金反应过程的三相平衡	31
3.2.4 冶金体系处于平衡状态的平衡点	33
3.2.5 本节小结	33
3.3 Study on the non-stoichiometric metallurgical process-a model for the bath-smelting process	34

3.3.1	Model	34
3.3.2	Valency of Element i in Slag (Valency Factor)	37
3.3.3	Discussion of Experimental Results	38
3.3.4	Conclusion	40
3.4	气泡理论在控制冶金反应平衡中的应用	40
3.4.1	E-F (或 UHP-EF) 氧化期生成的 C-O 气泡	40
3.4.2	LF 炉经包底透气砖向钢液吹入氩气	41
3.4.3	VD 过程	42
3.5	铁的氧化还原势	58
3.6	铁液中氧的饱和溶解度	59
3.7	气相氧分压对渣中应用非克第一定律的修正	60
3.8	氧化还原势与渣-金界面张力间关系	62
3.9	冶金过程对气相中氧分压的监测原理	64
3.9.1	连续在线测量炉气氧分压法	64
3.9.2	仪器的设计	65
3.9.3	有关 $p_{O_2}^I$, $p_{O_2}^{II}$ 的计算值	66
3.10	本章小结	67
第4章	脱碳	69
4.1	脱碳热力学	69
4.2	脱碳动力学	72
4.3	氧化还原势与脱碳	77
4.3.1	碳氧反应的生成物	77
4.3.2	氧化还原势与 C-O 反应	79
4.3.3	气相中的氧分压 p_{O_2} 决定对钢液中 i 元素的选择氧化	79
4.4	AOD 炼不锈钢	81
4.4.1	引言	81
4.4.2	AOD 法冶炼不锈钢的工艺参数的讨论	81
4.4.3	中国及世界上 30 余年 AOD 实践对冶金工艺理论研究的启示	82
4.5	应用冶金炉渣电子理论研究 AOD 过程冶炼不锈钢脱碳保铬的原理	82
4.5.1	基本概念	82
4.5.2	AOD 过程的基本冶金反应	83
4.5.3	用 p_{O_2} 和氧化还原势, 讨论 AOD 过程的脱碳保铬	83
4.6	AOD 法冶炼不锈钢过程中 Ar/O_2 值的确定	84
4.7	AOD 炉冶炼 18-8 型不锈钢吹炼工艺参数的讨论	91

第 5 章 脱氢脱氮	104
5.1 钢中气体	104
5.1.1 气体在铁中存在的形态	105
5.1.2 钢液中其他元素对气体溶解度的影响	106
5.2 炉渣在气体溶入钢液过程的作用	108
5.3 氢对钢中产生白点的作用	111
5.4 氮对钢质量的影响	113
5.5 在大气下钢液靠 C-O 反应生成 CO 气泡脱氢	115
5.5.1 钢液脱气过程	115
5.5.2 钢液吸气过程	116
5.5.3 脱碳速度一定时达到临界含氢量时间的确定	118
5.6 真空下钢液脱氢	119
5.6.1 真空与脱氢的热力学原理	119
5.6.2 VD 过程包底吹氩脱氢	120
5.6.3 渣中在 γ 方向氧分压的差异对脱氢效果的影响	121
5.7 卤化法钢液脱氢	122
5.7.1 卤化法脱氢的热力学原理	122
5.7.2 卤化法脱氢的热力学理论计算	122
5.7.3 大气下卤化法脱氢工艺参数的确定	127
5.7.4 卤化法脱氢的基本原理	133
5.8 钢液脱氮过程炉渣的作用	133
5.9 还原脱氧	134
5.10 氧化脱氮	135
5.11 脱氮动力学	136
第 6 章 脱 氧	139
6.1 炼钢过程对氧的控制与钢材质量间的关系	139
6.2 电炉炼钢过程中常见的脱氧产物	140
6.3 钢中非金属夹杂物的来源	141
6.4 脱氧热力学特征	141
6.5 脱氧剂的脱氧能力及其他性能	142
6.6 主要脱氧剂	146
6.7 炉渣对脱氧的影响	147
6.8 氧化还原势与脱氧剂	148
6.9 氧化还原势与钢液中溶入的氧对研究脱氧工艺理论的价值	152

6.9.1	铁的氧化还原势决定钢液的含氧量	152
6.9.2	空气中的氧分压与钢液中氧分压间的大压差	153
6.9.3	炼钢过程工艺环节与二次氧化	154
6.9.4	冶金工业与大气污染	154
6.10	轴承钢点状夹杂物成因及消除机理的探讨	155
6.10.1	在精炼轴承钢过程中, [Ca] 对生成点状夹杂物的作用	156
6.10.2	氯化法去除钢液中的钙	157
6.10.3	精炼工艺参数的确定	158
6.10.4	结语	159
6.11	钢包喷吹卤化物—氧化物合成粉剂消除轴承钢点状夹杂物的研究	159
6.11.1	试验概况	160
6.11.2	有关喷粉工艺参数	160
6.11.3	工业性试验检验及结果分析	161
6.11.4	结语	165
6.12	冶金过程发热剂与脱氧剂的研究	165
6.12.1	复合脱氧剂或发热剂的结构	165
6.12.2	实验测定	166
6.12.3	在与 AOD 或 VOD 双联的初炼炉中脱氧剂的应用	169
6.12.4	结语	173
6.13	碱性电弧炉熔炼 GCr15 的物料平衡和热平衡计算	173
6.13.1	操作要点	173
6.13.2	钢的规格成分	173
6.13.3	炉料组成	173
6.13.4	熔化期	174
6.13.5	氧化期	178
6.13.6	第 I 期 (熔化和氧化期) 气体量及物料平衡	184
6.13.7	还原期 (II 期)	187
6.13.8	熔炼过程物料平衡	198
6.13.9	熔炼 60t 钢的热平衡 (用新料)	198
第 7 章	脱 硫	208
7.1	脱硫概要	208
7.2	氧化脱硫与还原脱硫	208
7.3	氧化脱硫	210

7.3.1	氧化脱硫公式	210
7.3.2	氧化脱硫产物热力学式	210
7.4	还原脱硫	211
7.4.1	还原脱硫的热力学特征	211
7.4.2	氩气泡脱硫	212
7.4.3	钢液中硫与脱硫元素间的相互作用系数	212
7.5	氧化还原势对钢液脱硫的指导作用	213
7.6	p_{O_2} 对渣中硫在 γ 方向扩散的影响	214
第8章	脱 磷	216
8.1	概述	216
8.1.1	磷对钢质量的影响	216
8.1.2	脱磷反应	217
8.1.3	炉料中含磷量及渣量的影响	219
8.2	熔化期炉渣	220
8.3	氧化还原势与脱磷	221
8.3.1	氧化脱磷与还原脱磷	221
8.3.2	氧化脱磷	221
8.4	冶金炉渣电子理论在 BaO 基脱磷渣系中的应用	222
8.4.1	冶金炉渣电子理论的基本内容及磷在渣金二相间的分配比	223
8.4.2	应用冶金炉渣电子理论讨论 BaO 基渣系对含铬熔体脱磷的热力学	224
8.4.3	结论	229
第9章	钢的合金化	230
9.1	概述	230
9.2	合金化过程对熔池温度的影响	231
9.3	合金元素收得率	239
9.4	调整成分补加合金量的计算方法	240
9.4.1	校核钢液质量	240
9.4.2	低合金钢或碳素钢成分调整	240
9.4.3	对单元高合金钢成分的调整	241
9.4.4	对多元高合金成分的调整——比份系数法	241
9.4.5	冶炼多元高合金钢成分不正常情况下的处理计算	244

第 10 章 VHD 精炼原理与工艺参数	246
10.1 概述	246
10.2 VAD 在炉外精炼中的地位及作用	248
10.3 VAD 对初炼钢液的要求	249
10.4 VAD 的操作程序	251
10.5 VAD 的造渣	252
10.6 VAD 的脱氢	254
10.7 VAD 脱氧、脱硫及合金成分调整	257
10.8 VAD 的供氩	259
10.9 VAD 操作与桶衬寿命	260
10.10 浇注过程二次氧化的防护	261
10.11 VHD 过程脱氧制度的研究	261
10.11.1 引言	261
10.11.2 确定电炉粗炼钢液的含氧量	262
10.11.3 电炉粗炼钢液脱氧工艺的确定	262
10.11.4 钢液中残铝量的确定	263
10.11.5 其他工艺参数的确定	265
10.11.6 结语	267
10.12 GCr15 钢 VHD 精炼过程中渣厚对除氢效果的影响	267
10.12.1 引言	267
10.12.2 真空除氢与渣厚关系的热力学式	267
10.12.3 工厂实验	268
10.12.4 讨论	269
10.13 VHD 精炼 GCr15 钢造渣制度对除氢的影响	269
10.13.1 引言	269
10.13.2 炉气中水汽对轴承钢液中氢的影响	270
10.13.3 工厂实验	272
10.13.4 结语	274
回顾与展望	275
后 记	280

第1章 历史上的炉渣热力学

电炉炼钢过程，钢液含有碳、i元素及其他j元素，钢液内诸多元素间相互作用以及组成炉渣的诸多组元间的相互作用，形成冶金过程的真实溶液。

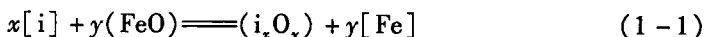
为了计算在钢液与炉渣间i元素的分配及冶炼过程i元素参加的氧化或还原的反应方向及限度，热力学计算需要采用炉渣组元i的活度 $a_{(i)}$ ，而计算出 $a_{(i)}$ 涉及到炉渣理论。

1.1 炉渣分子理论

在20世纪30—50年代，I. 申克等冶金专家对冶金实践中积累的经验数据进行科学概括，得出简单直观的论点，可在一定炉渣成分范围内，用来进行热力学计算。

炉渣分子理论概括为：

(1) 采用化学计量法，写出反应方程式，描述渣-金间冶金反应平衡过程



根据反应式，通过质量作用定律写出平衡常数式

$$K_i = \frac{i_x\text{O}_y \cdot [\text{Fe}]^y}{[\text{FeO}]^y \cdot [i]^x} \quad (1-2)$$

式中 $(i_x\text{O}_y)$ ， (FeO) 被视为存在于渣中的分子氧化物，式(1-2)需采用“自由氧化物浓度”完成计算。

(2) 求出自由氧化物浓度的计算方法复杂，需用大量的联立方程式求解，为便于计算，通过引进炉渣活度概念，替代自由氧化物浓度，奠定炉渣热力学基础。

(3) 为便于简化计算，求出渣中组元i的活度，而采用炉渣中存在单纯氧化物分子的概念 $(\text{FeO}, \text{CaO}, \text{MnO}, \text{Al}_2\text{O}_3 \text{等})$ ，得出平衡状态下，用三元或伪三

元相图求出某一氧化物的活度，如图 1.1 所示。

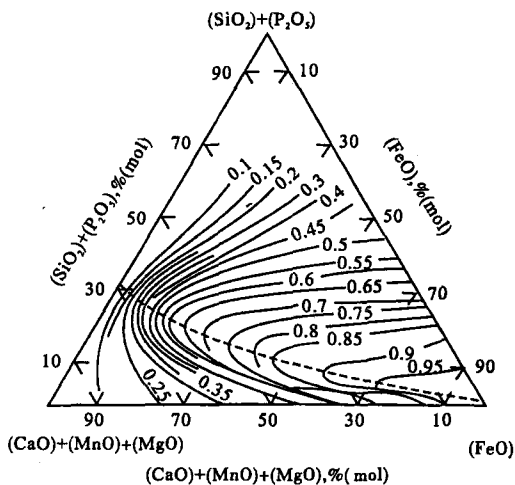


图 1.1 渣中氧化铁活度（曲线旁的数字为 FeO 摩尔数）

下面用一例题及求解的计算过程来介绍分子理论。通过相图求出炉渣主要氧化物活度，通过相关热力学计算，得出在一定炉渣成分下，铁液中锰和氧的含量。

为便于评价炉渣分子理论的计算准确度，采用启普曼的实验数据，并附有实验结果，用来与计算结果比较。著作[1]给出 1600℃ 的炉渣成分：39.94% CaO；15.38% SiO₂；10.59% FeO；1.77% Fe₂O₃；5.23% MgO；10.60% MnO；16.09% P₂O₅；0.06% S。

采用以下平衡常数式^[2,3]用于相关计算：

$$K_o = a_{(\text{FeO})} / [\% \text{O}]; \lg K_o = (6320/T) - 2.734; K_{o(1873)} = 4.367 \quad (1-3)$$

$$K_{\text{Mn}} = [\% \text{Mn}] [\% \text{O}] / a_{\text{MnO}}; \lg K_{\text{Mn}} = -12760/T + 5.68; K_{\text{Mn}(1873)} = 0.074 \quad (1-4)$$

$$K_{\text{Mn/Fe}} = \frac{a_{(\text{MnO})}}{a_{\text{FeO}} \cdot [\% \text{Mn}]}; \lg K_{\text{Mn/Fe}} = 7406/T - 3.436; K_{\text{Mn/Fe}(1873)} = 3.296 \quad (1-5)$$

欲用图 1.1 及图 1.2 求出相关计算需用的炉渣组元活度。首先将炉渣成分转为摩尔数，取 100 g 炉渣计算。

将%CaO 转化为

$$n_{\text{CaO}} = \% \text{CaO} / M_{\text{CaO}} = 39.94 / 56 = 0.713$$

将求出的炉渣组元中诸元素的 n_i 相加, 求出摩尔分数:

$M_i = n_i / \sum n_i$, 其中 FeO 由下式换算出 $\text{FeO}_{\text{总}} = \% \text{FeO} + (72 + 80) \% \text{Fe}_2\text{O}_3$, 由此求出 $\% M_{\text{CaO}} = 100 \times 0.713 / 1.53 = 46.6\%$; 类似计算得出摩尔分数 46.6% CaO; 16.7% SiO_2 ; 11.0% FeO_i ; 8.5% MgO ; 7.4% P_2O_5 ; 9.7% MnO 。

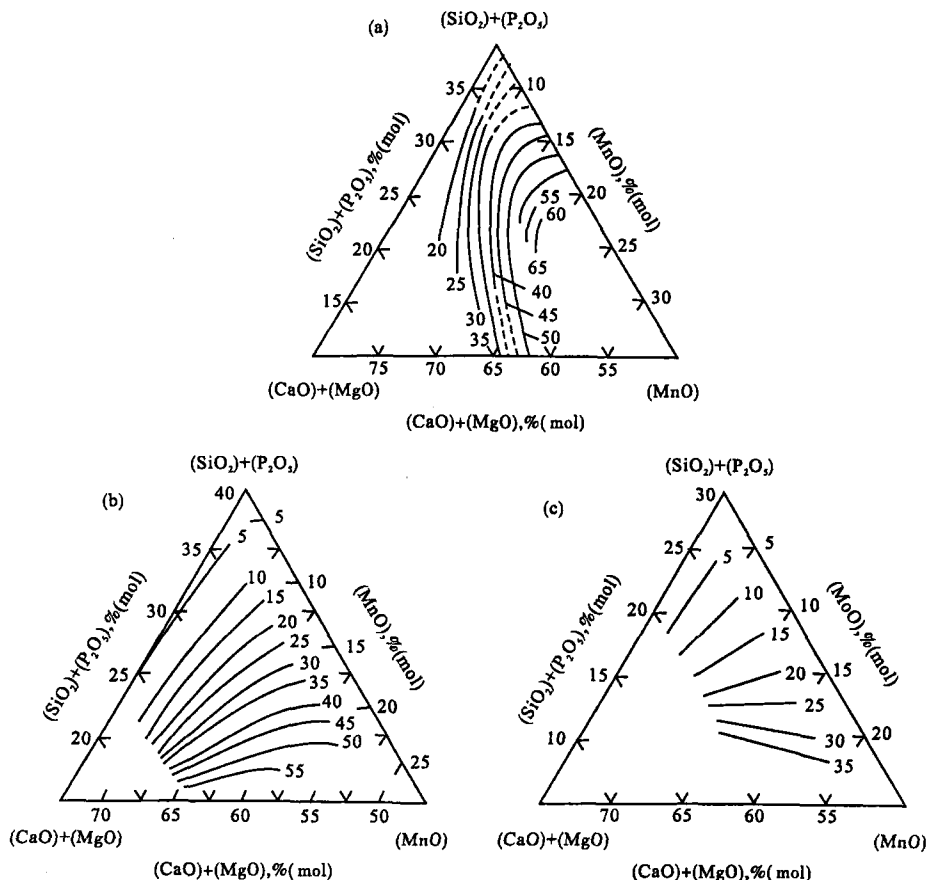


图 1.2 渣中 MnO 的活度 (曲线旁数字为 MnO 活度)

(a) $M_{\text{FeO}} = 0.05 \pm 0.01$; (b) $M_{\text{FeO}} = 0.10 \pm 0.015$; (c) $M_{\text{FeO}} = 0.20 \pm 0.02$

按照伪三元相图的要求, 分别计算出碱性和酸性氧化物之和。

碱性氧化物: $\% M_{\text{CaO}} + \% M_{\text{MgO}} + \% M_{\text{MnO}} = 64.7\%$, 其中 $\% M_{\text{CaO}} + \% M_{\text{MgO}} = 55\%$; 酸性氧化物: $\% M_{\text{SiO}_2} + \% M_{\text{P}_2\text{O}_5} = 24.1\%$ 。可由图查出, $a_{\text{FeO}} = 0.50$; $a_{\text{MnO}} =$

0.260。将上述值代入式 (1-3) 可求出 $[O]_{(3)} = 0.50/4.367 = 0.114\%$; 代入式 (1-4) 求出 $[O]_{(4)} = (0.074 \times 0.260) / 0.212 = 0.09\%$, $[Mn]_{(4)} = (0.074 \times 0.260) / 0.082 = 0.235\%$; 按式 (1-5) 求出 $[Mn]_s = 0.260 / (0.5 \times 3.296) = 0.158\%$ 。实验值 $[Mn]_{\text{实}} = 0.212\%$; $[O]_{\text{实}} = 0.082\%$ 。实验值与计算值之间误差 $< 25\%$ 。

1.2 炉渣正规离子理论

20 世纪 50 年代, B. A. 柯热乌洛夫, 在炉渣完全离子理论的基础上, 提出炉渣正规离子理论。它与正规溶液理论的不同之处是, 认为其熵不是理想熵; 将炉渣体系认为是最简单原子的离子体系, 得出平衡常数式中渣中组元 i 与金属中 i 元素的活度为同幂次活度; 炉渣中 O^{2-} 是唯一阴离子, 其分布熵为零; 本理论中, 炉渣组元 i 的浓度以原子分数 x_i 表示。

为理解上述原理, 以 $FeO - MnO$ 为例, 定义 FeO 的化学势

$$\mu_{(FeO)} = \mu_{FeO}^{\ominus} + RT \ln x_{(Fe)} + x_{(Mn)}^2 \cdot Q_{(Mn-Fe)} \quad (1-6)$$

式中: $x_{(Fe)}$, $x_{(Mn)}$ ——铁、锰的原子分数, $x_{(Fe)} = n_{(Fe)} / (n_{(Fe)} + n_{(Mn)})$, $x_{(Mn)} = n_{(Mn)} / (n_{(Fe)} + n_{(Mn)})$;

$n_{(Fe)}$, $n_{(Mn)}$ ——Fe, Mn 在渣中的原子数;

$Q_{(Mn-Fe)}$ ——形成 $MnO - FeO$ 渣液时的混合能, kJ。

$x_{(Fe)}$, $x_{(Mn)}$ 在完全离子溶液理论中, 表示阳离子分数。

由式 (1-6) 可得出用正规离子溶液理论的炉渣组元 i 的化学势, 表示出渣中组元 i 的热力学式

$$\mu_i = \mu_i^{\ominus} + RT \ln a_i = \mu_i^{\ominus} + RT \ln x_i r_{(i)} \quad (1-7)$$

根据上式可得出炉渣组元 i 的活度式

$$\mu_{(Fe)} = \mu_{(Fe)}^{\ominus} + RT \ln a_{(Fe)} = \mu_{(Fe)}^{\ominus} + RT \ln x_{(Fe)} + RT \ln r_{(Fe)} \quad (1-8)$$

对于任意成分炉渣, B. A. 柯热乌洛夫给出炉渣活度系数:

$$RT \ln r_{(Fe)} = \sum_{i=1}^{i-1} x_{(i)} Q_{ij} + \sum_{j=i+1}^k x_{(i)} Q_{ij} + \sum_{i=1}^{k-1} \sum_{j=i+1}^k x_{(i)} x_{(j)} Q_{ij} \quad (1-9)$$

式中: Q_{ij} 为混合能, kJ。

根据平衡实验数据^[1] 得出由 FeO , MnO , CaO , MgO , SiO_2 , P_2O_5 组成炉渣的混合能 (混合能注脚码对应上述氧化物顺序)

$Q_{25} = -42 \text{ kJ}$; $Q_{34} = Q_{45} = -113 \text{ kJ}$; $Q_{36} = -201 \text{ kJ}$; 其余的氧化物 $Q_{ij} = 0$ 。

将上述值代入式 (1-9) 得出

$$\ln r_{(\text{Fe})} = (1000/T) [2.18x_{\text{Mn}} \cdot x_{\text{Si}} + 5.90 (x_{\text{Ca}} + x_{\text{Mg}})] x_{\text{Si}} + 10.5x_{\text{Ca}} \cdot x_{\text{P}}] \quad (1-10)$$

$$\ln r_{(\text{Mn})} = \lg r_{(\text{Fe})} - (2180/T)x_{\text{Si}} \quad (1-11)$$

$$\ln r_{(\text{P})} = -(10500/T)x_{\text{Si}} \quad (1-12)$$

文献[1]给出如下平衡常数式

$$K_{\text{Mn}} = (x_{(\text{Mn})}/[\text{Mn}] \cdot x_{(\text{Fe})}) \cdot r_{(\text{Mn})}/r_{(\text{Fe})}$$

$$\lg K_{\text{Mn}} = \frac{6700}{T} - 3.12 \quad (1-13)$$

$$K_{\text{P}} = \frac{x_{(\text{P})}^2}{[\text{P}]^2 \cdot x_{(\text{Fe})}^5} \times \frac{r_{(\text{P})}^2}{r_{(\text{Fe})}^5}$$

$$K_{\text{P}} = 2.29 \times 10^{-2} \quad (k_{\text{P}} \text{ 很少随温度变化}) \quad (1-14)$$

$$K_{\text{O}} = a_{(\text{Fe})}/[\text{O}] = x_{(\text{Fe})} \cdot r_{(\text{Fe})}/[\text{O}]$$

$$\lg K_{\text{O}} = \frac{6320}{T} - 2.724 \quad (1-15)$$

为便于理解与掌握该理论,仍采用文献[1]分子理论中用过的启普曼实验研究得出的数据及原始成分,给出如下例题。

例题 炉渣成分为 39.94% CaO; 15.38% SiO₂; 10.59% FeO; 0.77% Fe₂O₃ (忽略不计); 5.23% MgO; 10.60% MnO; 16.09% P₂O₅。

在上述炉渣与铁液平衡时,求出铁液中的 [Mn], [O], [P]。

解 求出 100 g 渣的摩尔数,如表 1.1 所示。

表 1.1 100 g 渣中各成分的摩尔数

氧化物	FeO	MnO	CaO	MgO	P ₂ O ₅	SiO ₂
摩尔数	0.147	0.149	0.713	0.131	0.113	0.256

求出 100 g 渣中阳离子总摩尔数 (v_i ——氧化物分子中金属 i 的原子数)

$$\sum_{i=1}^6 v_i n_i = 0.147 + 0.149 + 0.713 + 0.131 + 0.113 \times 2 + 0.256 = 1.622$$

求出阳离子的离子分数。例如 $x_{\text{Fe}} = 0.147/1.622 = 0.09$

表 1.2 各阳离子的离子分数

阳离子	Fe	Mn	Ca	Mg	Si	P
X_i	0.091	0.092	0.440	0.081	0.158	0.139