

冶金 反应 工程学 丛书

钢冶金过程 动力学

傅杰 著

YEJIN FANYING
GONGCHENGXUE
CONGSHU

冶金工业出版社

TF701.1
2001441

国家自然科学基金资助

冶金反应工程丛书

钢冶金过程

动力学

傅杰著

北京
冶金工业出版社
2001

内 容 提 要

本书应用冶金过程动力学的有关原理和方法,对冶金过程高温多相反应动力学的一些重要问题进行了研究。全书共分7章,分别为:真空感应熔炼过程动力学、真空电弧重熔及真空电弧双电极重熔过程中元素挥发的动力学、电渣冶金过程动力学、现代电炉炼钢过程中钢液脱氮与吸氮的动力学、LF-VD过程钢液氧含量预报模型、真空与喷粉过程脱硫动力学、不锈钢氧化脱磷的动力学。

本书可作为冶金专业博士生、硕士生、高年级本科生的学习教材,也可作为相关专业生产、科研、管理、教学人员学习、提高的参考书。

图书在版编目(CIP)数据

钢冶金过程动力学/傅杰著. —北京:冶金工业出版社,2001.5

(冶金反应工程学丛书)

ISBN 7-5024-2754-6

I. 钢… II. 傅… III. 炼钢-过程-反应动力学
N. TF701.1

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2001)第 023353 号

出版人 卿启云(北京沙滩嵩祝院北巷39号,邮编100009)

责任编辑 刘小峰 杨传福 美术编辑 王耀忠 责任校对 侯璐 责任印制 刘静

北京兴华印刷厂印刷;冶金工业出版社发行;各地新华书店经销

2001年5月第1版,2001年5月第1次印刷

850mm×1168mm 1/32;11.625印张;308千字;355页;1-2000册

32.00元

冶金工业出版社发行部 电话:(010)64044283 传真:(010)64027893

冶金书店 地址:北京东四西大街46号(100711) 电话:(010)65289081

(本社图书如有印装质量问题,本社发行部负责退换)

序 言

冶金学是研究人类从自然资源中提取有用金属和制造材料的科学。从人类最早使用金属到今天,已有数千年历史。在近一百多年的现代工业生产发展中,冶金工业作为一门基础材料工业,发挥了重大作用。本世纪上半叶以来,许多冶金学家应用化学热力学知识,对冶金过程中气体-熔渣-金属间的反应平衡和熔体的物理化学性质进行了大量的测定和研究,这些研究成果促进了现代冶金工艺的发展。冶金学也逐步完善为一门主要以热力学为理论基础的、独立的专业学科。

近几十年来,冶金学知识体系和结构,随着冶金技术的发展和相关学科的进步,也在发生变化。计算机技术的发展和广泛应用,使冶金学理论和工艺的研究方法、冶金生产及其控制技术发生了重大变革。由传统冶金学和传统冶金工艺学所构成的知识体系和结构,已不能完全满足现代冶金工艺发展和理论研究的需要。因此,诸如,对微观和宏观过程的认识、单元过程或现象的定量解析、反应过程的数学物理模拟、反应和生产速率的预测、反应器的仿真研究和设计、人工智能技术的应用以及反应器运行和整体生产过程的控制等等,均逐渐成为现代冶金学必须包括的内容。近二三十年中,许多冶金学学者努力学习相关学科,如现代化学工程、计算流体力学(CFD)、传输理论等方面的知识,积极利用数学解析方

法和计算技术,来定量分析和解决冶金学理论和工艺方面的问题,并获得重要进展。日本学者鞆岩、濑川清等根据上述冶金学内容和研究方法的新发展,于70年代提出冶金反应工程学概念,并分别出版了《冶金反应工程学》和《铁冶金反应工程学》等专著。

我国在冶金学上述新兴内容方面的研究,起步于70年代末。近二十多年,国内许多冶金学者根据现代冶金学发展的趋势,吸收国外先进经验,注意促进多学科知识的交叉,逐步将传输理论、反应工程学的方法以及计算技术引入冶金学的理论研究和工艺开发中,并取得较大的进展。为及时总结冶金学近几十年的发展成果,增进国内外学术交流,改善专业教学、基础研究和工艺发展的条件,中国金属学会冶金反应工程学学术委员会决定组织我国冶金领域内的专家学者,并争取国外学者的参与或合作,编辑出版一套《冶金反应工程学丛书》。

本套丛书可大致划分为介绍冶金反应工程学理论的著作(一部分为高校教材或教学参考书)和介绍冶金反应工程学知识应用成果和经验的专著两类。第一批著作于1996年开始出版发行。欢迎国内外冶金学者参加《冶金反应工程学丛书》书目的著述。

《冶金反应工程学丛书》的编委会,由下列学者组成(按姓氏笔画排列,带*号者为执行小组成员):

干 勇(冶金部钢铁研究总院)

* 曲 英(北京科技大学)

任崇信(冶金工业出版社)

仲增墉(中国金属学会)

杨天钧(北京科技大学)

张丙怀(重庆大学)

李尚诣(冶金工业部科技司)

贺友多(包头钢铁学院)

柯家骏(中国科学院化工冶金研究所)

徐德龙(西安建筑科技大学)

梅 焱(中南工业大学)

- * 萧泽强(东北大学)
- 赫冀成(东北大学)
- * 蔡志鹏(中国科学院化工冶金研究所)
- 戴永年(昆明理工大学)
- 魏季和(上海大学)

由于《冶金反应工程学丛书》内容涉及面较宽,编写工作量大,且系初次组织,经验不足,错误和不足之处在所难免,请读者批评指正。

《冶金反应工程学丛书》编委会

1996年5月

前 言

现代钢生产流程包括：电炉流程（电弧炉冶炼—二次精炼—连铸—连轧）、转炉流程（高炉冶炼—铁水预处理—转炉冶炼—二次精炼—连铸—连轧）以及特种冶金（真空感应炉单炼、冷坩埚熔炼、真空感应炉或电弧炉与电渣重熔、真空电弧重熔、真空电弧双电极重熔、电子束重熔、等离子重熔双联—锻造或轧制）。钢冶金过程即指电炉转炉冶炼、炉外精炼和特种冶金过程。

现代钢冶金过程的一个特点是它的高效化，例如现代电弧炉冶炼周期（出钢至出钢时间）已可降低到 35min 以下，转炉冶炼周期可达 22min，这就要求加速诸如钢液脱碳、脱氧、去除非金属夹杂物、脱氮等一系列冶金过程；现代钢冶金过程的另一个特点是它的精确化，例如对钢的成分（包括微量元素）要求精确控制，对于那些在钢的熔炼过程中易氧化或易挥发的元素而言，必须精确控制其氧化或挥发速度。速度问题属于动力学范畴。为了强化冶炼过程，特别是强化炉外精炼过程，提高钢的质量、增加产量，必须研究冶金过程动力学。

冶金过程动力学，国内研究工作主要始于 20 世纪 70 年代，目前已有一些著作，但多为理论性的。为了使我国冶金工作者能够更多更好地利用冶金过程动力学的基本理论来解决冶金过程的一些

实际问题,本书重点应用有关原理和方法,对冶金过程一些重要的动力学问题进行研究讨论,试图使读者能较全面地了解其研究思路、研究过程和对问题的分析,希望能对读者有所裨益。鉴于作者40年来主要从事钢冶金的科研教学,本书涉及的内容主要是钢冶金过程动力学,大多是作者的研究成果。

实际的钢冶金过程除化学反应外,总是伴随着物质和热量的传递,而物质和热量的传递又都与流体流动(动量传递)密切相关,因此,钢冶金过程动力学是考虑了伴随反应发生的各种传递过程的动力学,属于宏观动力学。但鉴于传热及动量传输均已有了专著,以及本书所研究的实际过程特点,本书主要涉及的是传质过程。

决定着钢产量及质量的钢冶金过程,包括钢液相线温度以上的渣钢气相间的高温多相反应及钢液相线温度以下的钢液凝固过程。钢冶金过程动力学包括高温多相反应的动力学及钢液凝固过程的动力学,后者对钢的凝固组织、元素偏析、夹杂物特征等具有决定性影响。本书主要介绍钢冶金过程高温多相反应动力学。

考虑到冶金过程热力学通过平衡常数可以确定宏观体系变化过程进行的最大限度,即在一定的反应速度下过程进行终止所需的最短时间,本书在研究钢冶金过程动力学的同时,对某些重要过程,特别是对其热力学尚不大清楚或存在不同观点的过程,例如电渣重熔过程中氧化物夹杂的变化、钢中氮化钛夹杂的溶解与析出、不锈钢弱氧化法脱磷等过程的热力学也进行了一些简单的介绍。

全书包括绪论及7章内容,前3章属于高级合金钢及合金熔炼通常采用的特种冶金过程动力学,后4章属于现代电炉转炉冶炼及炉外精炼过程动力学。

本书包括我和我的老师、同事及研究生们在钢冶金过程动力学方面所做的一些工作。我衷心地感谢曾经给予我指导和关怀的老一辈科学家和老师,特别是朱觉教授、邵象华院士及柯俊院士,同时也衷心感谢曾经和我在同一个科研集体里共同进行过研究工作的同事以及进行了大量试验研究工作的研究生们,特别要感谢李晶、周德光、迪林、赵俊学、陈希春等博士和硕士生张立在本书的

撰写过程中所给予的支持和帮助。

作者还要衷心感谢曲英教授对本书进行了仔细审阅,提出了许多宝贵意见。

由于作者学识所限,书中缺点、错误在所难免,恳请读者批评、指正。

傅 杰

2000年11月



作者简介

傅杰，1937年出生，湖南湘潭人。1964年北京钢铁学院研究生毕业，留校任教。曾任电冶金教研室主任、电冶金研究所所长，现为北京科技大学教授、博士生导师。1993~1994年在美国卡耐基梅隆大学钢铁研究中心任访问教授半年。出版专著《特种冶炼》、《特种熔炼与冶金质量控制》，发表论文180余篇。获5项发明专利和3项国家奖。主要研究领域包括电渣冶金、真空冶金、高温合金及钢中微量元素的控制与作用、现代电炉冶炼、炉外精炼及超级钢等。

目 录

绪论	(1)
参考文献	(6)
1 真空感应熔炼过程动力学	(8)
1.1 真空感应熔炼过程中元素挥发的动力学	(8)
1.1.1 高温合金真空感应熔炼过程中镁的挥发	(8)
1.1.2 合金结构钢真空感应熔炼过程中痕量元素 锡、砷、铋的挥发	(18)
1.2 真空感应熔炼过程中 TiN 夹杂物的溶解与析出 ...	(29)
1.2.1 钢中 TiN 夹杂物析出的热力学	(30)
1.2.2 真空感应熔炼过程中 TiN 夹杂物溶解动力学	(39)
参考文献	(47)
2 真空电弧重熔及真空电弧双电极重熔过程中元素 挥发的动力学	(51)
2.1 真空电弧重熔及真空电弧双电极重熔过程中 元素挥发的主要区域	(51)
2.1.1 理论分析	(52)
2.1.2 实验验证	(54)
2.2 真空电弧重熔及真空电弧双电极重熔过程中 元素挥发速度控制	(74)
2.2.1 镍基高温合金真空电弧重熔过程中镁的控制	(74)

2.2.2	A-286 合金真空电弧重熔过程中锰的挥发速度控制	(76)
2.2.3	真空电弧双电极重熔过程中镁的控制	(79)
	参考文献	(80)
3	电渣冶金过程动力学	(82)
3.1	电渣重熔过程中氧化物夹杂的变化	(82)
3.1.1	电渣重熔前后钢中氧化物夹杂评级及含量的变化	(82)
3.1.2	电渣重熔过程中氧化物夹杂的去除	(85)
3.1.3	电渣重熔过程中氧化物夹杂的溶解与析出	(101)
3.2	感应电渣离心浇铸过程中夹杂物的行为	(107)
3.2.1	电渣离心浇铸与感应电渣离心浇铸	(107)
3.2.2	感应电渣离心浇铸过程中夹杂物的行为	(107)
3.3	高钛低铝高温合金电渣重熔过程中钛的烧损	(111)
3.3.1	电渣重熔过程中影响钛烧损的工艺因素	(111)
3.3.2	电渣重熔过程中钛烧损的动力学	(115)
3.4	大型电渣重熔锭中氢的控制	(123)
3.4.1	工艺因素对电渣重熔锭中氢含量的影响	(123)
3.4.2	大型电渣重熔锭中氢的控制	(128)
	参考文献	(136)
4	现代电炉炼钢过程钢液脱氮与吸氮的动力学	(139)
4.1	真空脱氮动力学	(140)
4.1.1	真空脱氮动力学的研究方法	(141)
4.1.2	真空度对钢液脱氮动力学的影响	(148)
4.1.3	气相压力对钢液脱氮动力学的影响	(150)
4.1.4	钢液温度及氧、硫含量对脱氮的影响	(154)
4.2	气泡携带法脱氮	(165)
4.2.1	气泡携带法脱氮概述	(165)
4.2.2	吹氧脱碳过程脱氮机理探讨	(167)
4.3	熔渣脱氮	(170)
4.3.1	熔渣的氮容量	(170)
4.3.2	氮在渣中的溶解度及渣气、渣钢间的分配比	(172)

4.3.3	熔渣脱氮问题	(175)
4.4	电弧炉吹氧脱碳过程中脱氮动力学模型	(177)
4.4.1	工程背景	(177)
4.4.2	数学模型	(178)
4.4.3	模型中主要参数的确定	(180)
4.4.4	模拟结果及讨论	(183)
4.5	VD过程钢液脱氮模型	(189)
4.5.1	已有VD模型及其缺点	(189)
4.5.2	修正的VD真空吹氩脱氮理论模型	(193)
4.5.3	模拟结果及验证	(196)
4.6	密封吹氩喷粉过程中钢液脱氮动力学	(207)
4.6.1	密封吹氩喷粉过程中钢液脱氮研究	(207)
4.6.2	密封吹氩喷粉过程中钢液脱氮模型	(211)
4.7	现代电炉炼钢过程钢液吸氮问题	(216)
4.7.1	钢液吸氮的热力学与动力学	(217)
4.7.2	钢液裸露条件下的吸氮研究	(218)
4.7.3	熔渣覆盖条件下钢液的吸氮	(223)
4.7.4	电弧炉底吹气条件下的吸氮	(227)
4.7.5	出钢及浇铸过程钢液的吸氮	(231)
	参考文献	(237)
5	LF-VD过程钢液氧含量预报模型	(241)
5.1	钢中溶解氧的控制	(241)
5.1.1	电弧炉冶炼终点溶解氧的控制	(241)
5.1.2	开始精炼时的溶解氧控制	(246)
5.1.3	出钢至VD过程钢液中溶解氧变化的 试验研究	(256)
5.2	全氧的控制	(261)
5.2.1	钢中夹杂物的去除	(261)
5.2.2	LF-VD过程全氧预报模型	(266)
	参考文献	(278)
6	真空与喷粉过程脱硫动力学	(282)
6.1	VD过程脱硫反应	(282)

6.1.1	气化脱硫	(282)
6.1.2	熔渣脱硫	(284)
6.2	VD 过程脱硫动力学模型	(287)
6.2.1	模型的理论基础	(288)
6.2.2	表观速度常数 k' 的确定	(289)
6.2.3	模型的验证	(290)
6.2.4	VD 过程脱硫率及脱硫时间的预报	(291)
6.3	密封喷粉脱硫动力学模型	(293)
6.3.1	喷粉脱硫的两种基本反应	(293)
6.3.2	喷粉脱硫过程动力学模型	(299)
	参考文献	(313)
7	不锈钢氧化脱磷的动力学	(315)
7.1	不锈钢氧化脱磷过程的热力学分析	(316)
7.1.1	基本反应	(316)
7.1.2	渣和钢中各组元活度系数	(317)
7.1.3	钢液成分和脱磷渣的选择	(318)
7.1.4	不锈钢选择性氧化脱磷的原理	(320)
7.2	不锈钢钡系渣弱氧化脱磷实验	(325)
7.3	不锈钢氧化脱磷过程的动力学模型	(328)
7.3.1	用 Cr_2O_3 作氧化剂时的不锈钢氧化脱磷的 动力学模型	(328)
7.3.2	基于耦合反应的不锈钢氧化脱磷的动力学 模型	(332)
	参考文献	(344)
	索引	(347)
	主要符号表	(352)

绪 论

世界钢生产的现状与发展 钢不仅是重要的结构材料,也是世界上销售量最大的功能材料。钢是现代文明的重要支撑材料。20世纪全球钢产量迅猛增长,从1990年产钢3000万t左右发展到2000年产钢8亿t左右。发达国家的钢产量从第一次石油危机以来,近30年中,一直处于一个稳定的水平,例如日本年产钢量保持在1亿t左右,美国8000多万t(近年来有所增长),德国4000万t,英国2000万t;近年来钢产量的增长点已从发达国家转向发展中国家,中国、韩国、印度年产钢量持续增长,自1996年开始,中国粗钢年产量已跃居世界首位。值得注意的是:发达国家虽然钢的产量没有多大增长,但用于钢生产的投资却是很大的。例如,日本的六家大型钢铁公司1986~1990年,用于设备的年投资总额为40亿~50亿美元,用于研究开发的年投资总额为8亿~10亿美元;在80年代的10年中,美国钢铁工业在企业和设备方面投资了230亿美元。这些投资主要用于企业和设备的现代化,提高产品质量,降低生产成本,减少环境污染。例如,日本目前钢中的碳、硫、磷、氧、氮、氢的总量已可降到0.004%以下,美国钢的连铸比从1980年的20%提高到1992年的80%,大大降低了钢的成本。发展中国家的钢产量仍在不断增长,但也意识到无节制的大量生产,不顾后果的大量消耗以及混乱无序的大量废弃会造成资源、能源的浪费和环境的日益恶化,人们渴望在新世纪内构筑一个符合可持续发展战略的钢铁工业,我国正在实施对钢产量的宏观调控。

用提高产品质量和使用寿命,而不是无限扩大生产规模和增加产量的办法来满足社会对钢材不断增长的需要,有利于降低资

源和能源消耗及环境保护,符合钢铁工业可持续发展战略。日本、中国、韩国率先实施了以将现有钢材强度提高一倍、使用寿命提高一倍为主要目标的超级钢研究计划。

没有质量的优势和成本的优势,产品就没有竞争力。为了提高质量、降低成本,钢生产技术有了飞速进步,生产流程发生了革命性的变化。20世纪60年代以后,由于连铸技术及炉外精炼技术的发展,形成了铁水预处理—转炉顶底复吹—炉外精炼—连铸现代化转炉流程,使平炉消亡;在电炉方面,由于要使冶炼周期与连铸相匹配,发展了以缩短冶炼周期为核心,以超高功率供电、充分利用化学能和物理热、减少非通电时间为主要内容的现代电炉冶炼技术及与之配套的炉外精炼技术,使转炉流程和电炉流程成为钢生产的主要流程。目前,电炉钢产量占世界钢产量的35%左右。

特种冶金是特殊金属材料制备的主要手段,其产量在整个钢产量中只占很小比例,但对国民经济、国防建设及科学技术的发展具有重要作用。由于炉外精炼技术的发展,过去用特种冶金方法生产的一些合金钢现已可用炉外精炼方法来生产,但由于特种冶金方法自身的特点与优点,一些重要的特殊金属材料仍需用特种冶金的方法生产。

冶金质量评价指标 钢的冶金质量对钢的性能及使用寿命具有决定性的影响,它可用下述三个指标来评价:

(1)成分控制。每一种钢或合金均有一定的成分要求,这一要求在技术条件中有明确规定。当钢或合金符合技术条件规定时,一般均能满足该钢种关于性能方面的要求。但是,实践表明,为了保证最佳的综合性能或经济效果,不同钢种尚有缩小了范围的控制成分要求,即要求将成分控制在技术条件允许的某一更窄小的范围,这一控制规格便是所谓的“厂标”。衡量一炉钢炼得好不好,首先要看成分是否控制合适,能否控制在最佳范围内。

成分控制除了指将成分控制在缩小了的规格要求以内,还意味着对微量元素的控制。实践表明,镁、钙、钡、硼、铈、镧等微量元素对钢及合金性能具有重要影响,并通常存在最佳含量范围。成分

控制好坏包括是否能将微量元素控制在最佳范围内。

(2) 纯洁度。钢及合金的纯洁度是指含杂质多少, 杂质包括非金属杂质(硫、磷及卤族元素)、气体(氮、氢、氧)、非金属夹杂物(氧化物类型夹杂、氮化物类型夹杂、硫化物夹杂, 有时也包括一次碳化物)及金属杂质(第一类是低熔点金属杂质铅、锡、砷、锑、铋、银、硒、铈、碲等, 第二类是镍、铬、钼、铜、锌)。

(3) 铸态组织。铸态组织包括连铸坯组织(晶粒尺寸、等轴晶比例、枝晶间距、宏观偏析及枝晶偏析、夹杂物特征等)、铸坯表面缺陷及铸坯内部缺陷。

冶金质量控制与冶金过程动力学 钢及合金冶金质量控制包括成分控制、纯洁度控制及铸态组织控制。冶金过程中高温多相反应动力学主要解决成分控制及纯洁度控制问题。对于成分控制(包括微量元素控制), 主要涉及合金元素及微量元素的氧化速度控制及挥发速度控制; 对于纯洁度控制, 主要涉及在保证整个流程顺行的前提下, 最大限度地去除钢液中的各类杂质。由于现代炼钢流程的初炼阶段主要任务是氧化脱碳、升温(转炉流程)或熔化、氧化精炼(电炉流程), 提高纯洁度的任务主要由炉外精炼(铁水预处理及二次精炼)来承担, 这就涉及炉外精炼过程动力学。由于初炼炉冶炼周期的缩短, 强化炉外精炼、加速炉外精炼过程的任务就更加突出。凝固过程动力学主要解决铸态组织控制问题。对于晶粒尺寸、等轴晶比例、枝晶偏析、夹杂物特征等, 主要涉及晶粒形核、长大的动力学、凝固速度对偏析的影响等。总之, 冶金质量控制在很大程度上可以归结为对冶金过程动力学或者说对冶金过程速度的控制。

钢冶金过程动力学的研究方法 对于高温多相反应, 反应区域通常为相界面, 其研究方法一般是根据双膜传质理论, 确定其反应机理(反应由哪些步骤组成), 再通过实验和理论分析, 建立相应的动力学公式(数学模型), 然后求解。

求解方法有两种。第一种是通过实验, 确定过程的速度限制性环节(反应进行最慢的步骤, 可以是一级反应, 也可以是二级反