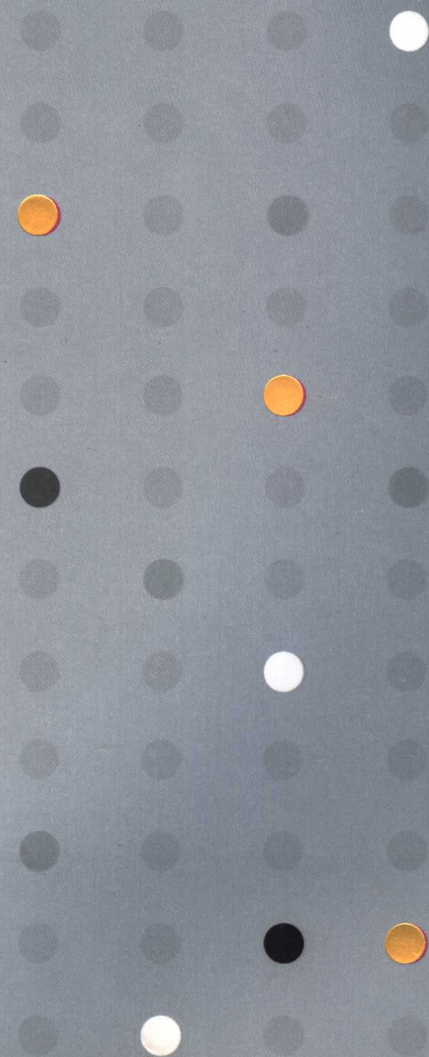


高等学校教材

钢铁冶金

——炼钢学

王新华 主编



高等教育出版社

高等学校教材

钢 铁 冶 金

——炼钢学

王新华 主编

冶金工业出版社

（北京）

（北京）

（北京）

（北京）

（北京）

（北京）

（北京）

高等教育出版社

内容简介

本书强调和突出了对炼钢基本反应、现象、规律的学习,对炼钢基本反应和凝固原理等安排了专门章节进行阐述,并在其他章节中对铁水预处理、转炉炼钢、电弧炉炼钢、炉外精炼、连铸等进行了介绍论述。针对近年来钢铁冶金课程教学学时数安排减少的情况,本书不再包括以往炼钢学教科书中与冶金物理化学和冶金原理课程重复较多的炼钢热力学和动力学、钢液和炉渣性质等部分内容。

本书主要用作高等学校冶金工程专业本科生钢铁冶金课程的教材,也可以作为钢铁冶金专业研究生教材和相关专业工程技术人员的参考书。

图书在版编目(CIP)数据

钢铁冶金——炼钢学/王新华主编. —北京:高等教育出版社,2007.6

ISBN 978-7-04-020624-1

I. 钢… II. 王… III. 炼钢-高等学校-教材 IV. TF7

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2007)第 061969 号

策划编辑 龙琳琳 责任编辑 潘劲松 封面设计 张志奇 责任绘图 吴文信
版式设计 余 杨 责任校对 刘 莉 责任印制 韩 刚

出版发行 高等教育出版社
社 址 北京市西城区德外大街 4 号
邮政编码 100011
总 机 010-58581000

经 销 蓝色畅想图书发行有限公司
印 刷 北京中科印刷有限公司

开 本 787×1092 1/16
印 张 24.25
字 数 590 000

购书热线 010-58581118
免费咨询 800-810-0598
网 址 <http://www.hep.edu.cn>
<http://www.hep.com.cn>
网上订购 <http://www.landaco.com>
<http://www.landaco.com.cn>
畅想教育 <http://www.widedu.com>

版 次 2007 年 6 月第 1 版
印 次 2007 年 6 月第 1 次印刷
定 价 30.20 元

本书如有缺页、倒页、脱页等质量问题,请到所购图书销售部门联系调换。

版权所有 侵权必究

物料号 20624-00

前 言

“钢铁冶金——炼钢学”是高等学校本科冶金工程专业的一门重要课程。近年来随着高校专业门类的调整和课程的改革,原有的钢铁冶金专业、有色金属冶金专业和冶金物理化学专业整合为冶金工程专业,钢铁冶金方面专业课的教学时数减少很多。针对这一改变,本书去掉了以往炼钢学教科书中与“冶金物理化学”和“冶金原理”课程重复较多的炼钢热力学和动力学、钢液和炉渣性质等内容,而增加了很多关于近二十年来发展较快的铁水预处理、炉外精炼、连铸等方面的内容。

为了使学生更牢固地掌握炼钢学知识,本书突出强调对炼钢基本反应、基本现象和基本规律的学习,除对炼钢主要反应和凝固原理等专门安排了章节进行阐述之外,在铁水预处理、转炉炼钢、电弧炉炼钢、炉外精炼、连铸等章节中,也加强了对各种工艺方法基本原理的介绍和论述。但对于炼钢过程中的一些过于具体的生产操作和设备等方面内容,本书没有给予更多的介绍,学生可通过毕业后的技术培训或工作中的自学获得这些专门知识。

本书由北京科技大学冶金与生态工程学院组织编写。各章执笔人为:第一章和第六章,王新华;第二章,李宏;第三章,杨世山;第四章,朱荣;第五章和第七章,李京社;第八章,包燕平和蔡开科;第九章,张炯明。全书主编:王新华。全书校核整理:于会香。

本书承蔡开科、成国光两位专家悉心审阅,并对书稿内容提出了很多宝贵意见,编者在此表示衷心的感谢。

本书主要用作高等学校冶金工程专业本科生钢铁冶金课程的教材,也可以作为钢铁冶金专业研究生教材和相关专业工程技术人员的参考书。

由于时间紧迫加之经验不足,本书难免有错误和不足之处,请读者批评指正。

编者

2005年12月于北京

目 录

第一章 绪论	1	第五章 现代电弧炉炼钢	144
第二章 炼钢基本反应	5	5.1 电弧炉炼钢概述	144
2.1 硅、锰的氧化反应	5	5.2 电弧炉炼钢技术的发展	145
2.2 脱碳反应	11	5.3 现代电弧炉炼钢工艺过程	147
2.3 脱磷反应	25	5.4 电弧炉炼钢的节能降耗 技术	156
2.4 脱硫反应	36	5.5 电弧炉设备	179
参考文献	47	参考文献	192
第三章 铁水预处理	49	第六章 钢液的脱氧与钢中的非金属 夹杂物	196
3.1 铁水预处理概述	49	6.1 钢液的脱氧反应	196
3.2 铁水预处理脱硫	52	6.2 钢中的非金属夹杂物	214
3.3 铁水预处理脱硅	62	参考文献	237
3.4 铁水预处理脱磷及同时脱 磷脱硫	67	第七章 钢的炉外精炼	239
3.5 铁水深度预处理与纯净钢 冶炼	75	7.1 炉外精炼的定义	239
参考文献	79	7.2 炉外精炼的理论基础	242
第四章 转炉炼钢	81	7.3 炉外精炼技术的选择	259
4.1 转炉炼钢技术的发展历程	81	7.4 炉外精炼方法简介	261
4.2 氧气转炉炼钢的冶金特征	82	7.5 不锈钢的炉外精炼	275
4.3 转炉炼钢的氧气射流及供 氧装置	87	7.6 喷射和喂线冶金	279
4.4 炼钢原料及耐火材料	100	7.7 CAS 与气体搅拌	280
4.5 转炉冶炼工艺	105	参考文献	282
4.6 转炉炼钢的物料平衡及热 平衡	113	第八章 凝固理论	284
4.7 转炉炼钢的主要设备	123	8.1 钢液结晶与凝固结构	284
4.8 转炉的自动控制	128	8.2 凝固显微偏析	298
4.9 转炉节能环保及资源循环 利用	135	8.3 凝固宏观偏析	306
参考文献	141	8.4 凝固收缩	311
		8.5 钢的高温力学行为	312
		参考文献	314

第九章 连续铸钢	316	9.3 连铸机的主要设备	333
9.1 连续铸钢技术发展概况	316	9.4 连铸坯质量	353
9.2 连铸工艺原理	319	9.5 近终形连铸	369
		参考文献	377

第一章 绪 论

钢铁材料是人类社会最主要使用的结构材料,也是产量最大、应用最广泛的功能材料,在经济发展中发挥着举足轻重的作用。尽管近年来钢铁面临着陶瓷材料、高分子材料、有色金属材料(如铝)等的竞争,由于其在矿石储量、生产成本、回收再利用率、综合性能等方面所具有的明显优势,在可以预见的将来,钢铁在各类材料中所占据的重要地位仍不会改变。

炼钢学是研究将高炉铁水(生铁)、直接还原铁(DRI、HBI)或废钢(铁)加热、熔化,通过化学反应去除铁液中的有害杂质元素,配加合金并浇铸成半成品——铸坯的工程科学。炼钢包括以下主要过程:① 去除钢中的碳、磷、硫、氧、氮、氢等杂质组分以及由废钢带入的混杂元素铜、锡、铅、铋等;② 为了保证冶炼和浇铸的顺利进行,需将钢水加热升温至 $1600 \sim 1700^{\circ}\text{C}$;③ 普通碳素钢通常需含锰、硅,低合金钢和合金钢则需含有铬、镍、钼、钨、钒、钛、铌、铝等,为此在炼钢过程中需向钢液配加有关合金以使之合金化;④ 去除钢液中内生和外来的各类非金属夹杂物;⑤ 将合格钢水浇铸成方坯、小方坯、圆坯、板坯等;⑥ 节能和减少排放,包括回收转炉炼钢煤气、炼钢烟气余热利用、减少烟尘和炉渣排放以及炼钢烟尘污泥、炉渣、耐火材料等的返回再利用。

现代炼钢法最早起始于1856年英国人H. Bessemer发明的酸性底吹转炉炼钢法,该方法首次解决了大规模生产液态钢的问题,奠定了近代炼钢工艺方法的基础。由于空气与铁水直接作用,Bessemer炼钢方法因而具有很快的冶炼速度,成为当时主要的炼钢方法。但是,Bessemer工艺采用的是酸性炉衬,不能造碱性炉渣,因而不能进行脱磷和脱硫。1879年英国人S. G. Thomas发明了碱性空气底吹转炉炼钢法,成功地解决了冶炼高磷生铁的问题。由于西欧许多铁矿为高磷铁矿,直到20世纪70年代末,Thomas炼钢法仍被法国、卢森堡、比利时等国的一些钢铁厂所采用。

几乎在Bessemer炼钢工艺开发成功的同时,1856年平炉炼钢方法(称为Siemens - Martin法)也被成功发明。最早的平炉仍为酸性炉衬,但随后碱性平炉炼钢方法很快被开发成功。在当时,平炉炼钢的操作和控制较空气转炉炼钢平稳,能适用于各种原料条件,铁水(生铁)和废钢的比例可以在很宽的范围内变化。除平炉炼钢外,电弧炉炼钢方法在1899年也被发明成功。在20世纪50年代氧气顶吹转炉炼钢法发明前,平炉是世界上最主要的炼钢法。

第二次世界大战结束后的20世纪50年代,世界钢铁工业进入了快速发展时期,在这一时期开发成功的氧气顶吹转炉炼钢技术和钢水浇铸开始推广采用的连铸工艺对随后钢铁工业的发展起到了非常重要的推动作用。

1952年氧气顶吹转炉炼钢方法在奥地利被发明成功,由于具有反应速率快、热效率高以及产出的钢质量好、品种多等优点,该方法迅速被日本和西欧采用。在20世纪70年代,氧气转炉炼钢法已取代平炉法成为主要的炼钢方法。在氧气顶吹转炉炼钢迅速发展的同时,德、美、法等国发明成功了氧气底吹转炉炼钢法,该方法通过喷吹甲烷、重油、柴油等对喷口进行冷却,使纯氧能从炉底吹入熔池而不致损坏炉底。

在 20 世纪 80 年代中后期,西欧、日、美等相继开发成功了顶底复吹氧气转炉炼钢方法,在此法中,氧气由顶部氧枪供入,同时由炉底喷口吹入氩、氮等气体对熔池进行搅拌(也可吹入少部分氧气)。顶底复吹氧气转炉炼钢既具备顶吹转炉炼钢化渣好、废钢用量多的长处,同时又兼备氧气底吹转炉炼钢熔池搅拌好、铁和锰氧化损失少、金属喷溅少等优点,因而目前世界上较大容量的转炉绝大多数都采用了顶底复吹转炉炼钢工艺。

液态金属连续浇铸专利在 1886 年就已经问世,在 1937 年德国人 S. Junghans 发明成功振动式连铸结晶器而大大减少了拉坯漏钢事故后,连铸开始在有色金属工业中被采用。1954 年 I. M. D. Halliday 开发成功了连铸结晶器“负滑脱”振动技术,这使得拉漏率被进一步大幅度减少,连铸开始在钢水浇铸中被采用。与模铸相比,连铸在节约投资、节能以及提高钢的收得率、产量和质量等方面具有明显的优势。20 世纪 70 年代后,西欧多国和日本的钢铁工业开始大规模采用连铸,至 20 世纪 80 年代,世界连铸比率超过模铸,日、德、法、意、韩等钢铁发达国家连铸技术迅速发展,连铸在产量、质量、节能、降耗等方面具有明显的优势,至 20 世纪 80 年代末,连铸在日、欧、韩等钢铁发达国家连铸比均超过了 90%。目前,我国钢铁工业的连铸比也已超过 94%。

连续铸钢技术的采用不仅完全改变了旧的铸钢工序,还带动了整个钢铁厂的结构优化,因此被许多冶金学家称之为钢铁工业的一次“技术革命”。由于连铸生产节奏快,为了适应连铸,必须缩短炼钢冶炼时间。传统炼钢工序功能被进一步分解,铁水预处理、电炉短流程、钢水炉外精炼等重要新技术因此而快速发展。

铁水预处理最初主要用于冶炼少数高级钢或用于高硫铁水辅助脱硫,脱硫剂最初主要使用镁焦、 CaC_2 等,随后开发成功向铁水内喷吹 $\text{CaO} - \text{CaC}_2$ 、Mg 等进行铁水脱硫。20 世纪 80 年代,日本钢铁厂开始大规模采用铁水“三脱”预处理(脱硅、脱磷、脱硫),在高炉出铁沟喷吹氧化铁和 CaO 进行脱硅,在铁水罐或混铁车内喷粉进行脱硫和脱磷处理。90 年代中期以后,日本钢铁厂又开始利用转炉对铁水进行脱磷处理。采用铁水“三脱”预处理和钢水炉外精炼后,转炉炼钢功能被简化为“钢水的脱碳和提温容器”,炼钢转炉吹炼时间减少至 9 ~ 12 min。此外,炼钢产生的炉渣量也显著减少,这大幅度减轻了炼钢生产的环境负荷。

传统旧式电弧炉炼钢时间长达 4 ~ 6 h,采用连铸后,电弧炉冶炼时间必须缩短以与连铸节奏相匹配。现代化的电弧炉炼钢采用了超高功率电弧炉、利用余热预热废钢、氧燃助熔等技术,电弧炉冶炼功能也由传统的熔化、脱碳、脱磷、脱硫、脱氧等简化为熔化和脱碳升温,冶炼时间缩短至 40 ~ 60 min。与氧气转炉炼钢工艺相比,电弧炉炼钢具有建设投资少、流程短、劳动生产率高、 CO_2 排放量少等优点。近年来电弧炉炼钢工艺发展很快,在美国、意大利等国,电弧炉炼钢产量已超过氧气转炉炼钢产量。

20 世纪 50 年代中、后期,DH、RH 等钢水炉外精炼方法被开发成功,最初主要被用于高级钢的脱气(脱除氮、氢等)精炼处理。20 世纪 70 年代后,尤其是钢铁工业大规模采用连铸技术后,钢水炉外精炼技术获得了迅速发展,精炼方式包括了吹氩搅拌、喂线、氩氧精炼、电弧加热、真空处理等多种方式,功能则由最初的钢水脱气发展为加热升温、渣 - 钢精炼脱硫和脱氧、超低碳钢脱碳、成分微调、去除夹杂物等多种功能。目前,现代化钢厂钢水炉外精炼比例已接近 100%,原来由转炉和电弧炉炼钢承担的脱硫、深度脱碳、脱氧、合金化、夹杂物控制等转为主要由钢水炉外精炼工序承担。

炼钢学科的起步和发展要晚于炼钢生产。在 19 世纪中期近代钢铁冶金方法发明成功后的

相当长一段时间里,钢铁冶金仍是一项技艺而不是科学。钢铁冶金从技艺发展成为科学,是从20世纪30年代德国人 H. Schenck、美国人 J. Chipman 等把化学热力学导入到冶金领域,用热力学方法研究冶金反应开始的。20世纪40年代末至50年代, Schenck、Chipman 等发表了大量有关炼钢反应的平衡常数、标准自由能变化等基础数据。从20世纪60年代到80年代, E. T. Turkdogan、J. F. Elliott、松下幸雄、不破佑、佐野信雄、水渡英昭等继续对炼钢化学反应的平衡常数、标准自由能变化、活度、炉渣磷酸盐容量和硫酸盐容量等进行了大量的研究和测定工作。至20世纪80年代后,与炼钢化学反应有关的标准自由能变化、钢液中组元活度相互作用系数、炉渣主要组元的活度、炉渣硫酸盐和硫酸盐容量等大都有了较为可靠的热力学数据。

与热力学相比,有关炼钢反应动力学的研究开始得较晚。在20世纪50~60年代,动力学方面的研究主要集中在微观动力学方面,如化学反应级数、反应速度常数、反应活化能、多相反应限制性环节等方面的研究。20世纪70年代后,单纯微观动力学理论已远远不能适应炼钢工艺技术发展的要求,对炼钢反应宏观动力学的研究(炼钢反应器内流动、混合、扩散、传热等)开始活跃起来。G. H. Geiger、Szekely 等将化工学科的“三传”(热量传递、质量传递、动量传递)用于分析研究冶金过程的速率问题,鞭岩、濑川清等提出了冶金反应工程学的名称,并引入化学反应工程学有关反应器设计、单元操作、最优化等方法来分析研究冶金反应问题。20世纪90年代后,冶金反应宏观动力学和反应工程学取得了重要进展,有关炼钢冶炼和连铸过程流体流动、传热、反应等均基本可以用数学模型加以描述并计算求解,反应动力学研究已不仅仅用于科学实验,在实际生产过程自动控制中也得到了广泛的采用。

除冶金热力学、动力学外,炼钢学科进展还表现在冶金知识与材料、计算机、电磁、环境等学科知识的交叉、融合和应用上。如在氧气喷头和喷粉冶金中应用空气动力学中可压缩流体和气相输送等知识,在炼钢过程控制中广泛采用了声学、图像识别、专家系统、神经元网络等方面知识,在连铸过程采用电磁、金属压力加工等知识。预计在今后相当一段时间内,炼钢热力学不会再有显著的发展,但在宏观动力学和反应工程学方面还会有一定的发展,而炼钢学科最重要的发展将会在液态钢的凝固加工、减少排放、排放物和废弃物再回收利用以及与信息、材料、环境等学科知识的交叉、融合和应用方面。

历经150多年的发展历程,钢铁工业已成为高度成熟的产业。但是,钢铁工业在科技进步方面仍面临着很大的压力,这主要表现在:①要求有更高的生产效率。钢铁冶金生产过程大量消耗原材料和能源,从生态环境和可持续发展方面考虑,必须对现有生产工艺流程进行改进以提高效率,降低消耗。②要求产品具有更高性能。钢铁材料目前面临其他材料的激烈竞争,以汽车为例,目前已先后制造出“全铝”汽车和“全塑”汽车。进一步提高钢材性能的重点是要提高钢材的强韧性以及抗疲劳破坏和抗腐蚀性能。③要求对环境更加友好。这就要求尽量减少废弃炉渣、烟尘、 NO_x 、 SO_2 、 CO_2 的排放,并利用冶金工艺过程处理废弃钢铁、塑料、城市垃圾等。钢铁工业面临的科技进步压力是钢铁冶金学科继续向前发展的前提和动力,而钢铁冶金学科的发展反过来又会极大地促进钢铁冶金技术的进步。

近20年来,中国钢铁工业取得了令人瞩目的发展,1996年中国钢产量超过1亿t,成为世界第一产钢国,2004年钢产量达到2.72亿t,产量超过居世界钢产量第二、三位的日本和美国钢产量的总和。除钢产量外,中国钢铁工业在装备、工艺技术和钢材品种质量等方面也取得了显著的进步,已达到或接近国际先进水平。中国钢铁工业对国民经济的快速发展起到了重要的支

持作用,但目前在整体生产效率、能耗、高级产品性能、环境保护、重要技术研发能力等方面与发达国家相比还存在差距。今后,中国钢铁工业还将会有更大的发展,而随着钢铁工业的不断发展,中国也将会成为世界钢铁科学研究和教育的中心之一。

第二章 炼钢基本反应

钢和铁都以铁元素为基本成分,铁又被称为生铁。之所以分别称为铁和钢,主要是由于含碳量的不同,导致组织结构不同,在性能上产生了较大的差异。高炉及其他方法生产的铁含碳量高,硬而脆,冷热加工性能差,因而必须经再次冶炼才能得到良好的金属特性。一般情况下,把含碳量 $[C] < 2.11\%$ 的铁碳合金称为钢,但绝大多数的实用钢种含碳量都 $< 1.2\%$ 。铁中除了含有较高的碳之外,还含有其他元素,如 Si、Mn、P 和 S 等,其中 P 和 S 对大多数钢种来说是有害杂质元素。

为了得到具有高的强度和韧性或其他特殊性能的钢,需要通过冶炼降低生铁中的碳,去除有害杂质 P 和 S,脱除冶炼过程中作为氧化剂使用而残留在钢水中的氧及混入液态钢水中的氮和氢,再根据对钢性能的要求加入适量的合金元素,最后脱除各种杂质元素在钢水中生成的或卷入的夹杂物颗粒。

由于钢水中杂质元素含量在冶炼过程中不断减少,钢水的熔化温度随之提高,因此为保证得到合乎成分要求的钢水并最终能够铸造成为理想形状的铸坯或钢锭,炼钢过程中要把钢水温度提高到合适的程度。

综上所述,炼钢过程的基本任务可以概括为以下 9 项:① 脱碳;② 脱磷;③ 脱硫;④ 脱氧;⑤ 脱氮、氢等;⑥ 去除非金属夹杂物;⑦ 合金化;⑧ 升温;⑨ 成型凝固。完成这些基本任务的方法在本书中将逐一进行论述,本章中只介绍炼钢冶炼过程中发生的基本反应。

2.1 硅、锰的氧化反应

炼钢铁水中的硅和锰是不可避免存在的元素,另外炼钢时加入的废钢中一般也含有硅和锰,因此硅和锰的氧化反应以及锰的还原反应也是炼钢炉内的基本反应。

2.1.1 硅和锰的物理化学性质

硅的熔点是 $1412\text{ }^{\circ}\text{C}$,与铁无限互溶,可形成金属间化合物。硅溶解于铁液时放热, Si 和 Fe 之间有较强的作用力,对拉乌尔定律产生负偏差,但是在低硅浓度范围内,可以认为 Fe-Si 系大体上服从亨利定律。1873 K 时铁液中硅的标准溶解自由能为

$$\text{Si} = [\text{Si}]^{\text{①}} \quad (2.1)$$

$$\Delta G^{\ominus} = -131\,500 + 15.23T^{[1]} \quad (2.2)$$

炼钢时硅氧反应进行得非常完全,生成物是 SiO_2 。

锰的熔点为 $1244\text{ }^{\circ}\text{C}$,也与铁无限互溶,但锰溶解于铁液时无化学作用,形成近似理想溶液。锰在炼钢温度下蒸气压较高,所以有可能在氧流作用区的高温下蒸发。锰与氧、硫可生成 MnO 、

① 本书中,对于一定的化学元素或组成 R, $[R]$ 表示其处于钢中, (R) 表示其处于渣中, $[R]$ 和 (R) 还可表示在上述两种情况下 R 的含量。

MnS 等化合物,温度升高后锰可被还原。

2.1.2 硅和锰的氧化与还原

硅对氧具有很强的亲和力,氧化时放出大量的热,因此在吹氧初期硅即被氧化,其反应式如下:



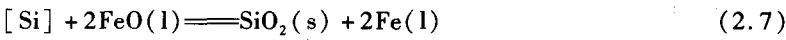
$$\Delta G^\ominus = -576\,440 + 21.82T^{[1]} \quad (2.4)$$

$$K = a_{\text{SiO}_2(\text{s})} / (a_{[\text{Si}]} a_{[\text{O}]}^2) \quad (2.5)$$

$$\lg K = 30\,110/T - 11.40$$

$$\left. \begin{aligned} e_{\text{Si}}^{\text{Si}} &= 0.103 \\ e_{\text{Si}}^{\text{O}} &= -0.119 \\ e_{\text{O}}^{\text{Si}} &= -0.066 \end{aligned} \right\} [\text{Si}] < 3\% \quad (2.6)$$

上式中 $[\text{Si}]$ 和 $[\text{O}]$ 用质量百分数表示,活度以亨利定律作为基准, a_{SiO_2} 的活度基准是纯固体 SiO_2 。铁液中各元素的相互作用系数如表 2.1 所示。有关 Si 的渣-金属间反应由式(2.7)给出:



$$K = a_{(\text{SiO}_2)} / (a_{[\text{Si}]} a_{(\text{FeO})}^2) \quad (2.8)$$

$$\lg K = 17\,810/T - 6.192^{[1]}$$

由式(2.8)计算出的平衡常数很大,如 $K_{(1873\text{ K})} = 2.1 \times 10^3$, $K_{(1573\text{ K})} = 1.3 \times 10^5$ 。由于炼钢过程的初期温度低,生成的渣中 FeO 的含量会比较高,可见,在炼钢过程的初期硅很容易被氧化去除。

表 2.1 铁液中各种元素的相互作用系数^[2]

$e_i^{(j)} = \partial \lg f_i / \partial [\%j]$; Fe-H-j, Fe-N-j, Fe-O-j, Fe-C-j, Fe-S-j 三元系,
1823 ~ 1873 K, $[\%j]$ 表示适用范围①

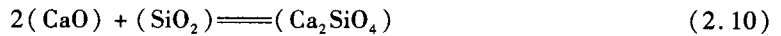
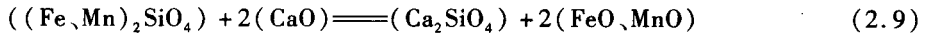
溶质 j	$e_{\text{H}}^{(j)}$	$\%j <$	$e_{\text{N}}^{(j)}$	$\%j <$	$e_{\text{O}}^{(j)}$	$\%j <$	$e_{\text{C}}^{(j)}$	$\%j <$	$e_{\text{S}}^{(j)}$	$\%j <$	$e_{\text{P}}^{(j)}$	$\%j <$
Al	0.13	4	0.01	3.8	-1.17	1	0.043	2	0.041	7	0.037	
B	0.58	2.5	0.094	7.1	-0.31	3	0.244	—	0.134	0.5	0.015	3.7
C	0.6	1	0.13	2.0	-0.421	1	0.243	1	0.111	0.5	0.126	
Co	0.0018	14	0.012	6.0	0.008	40	0.0075	10	0.0026	10	0.004	
Cr	-0.0024	15	-0.046	60	-0.055	10	-0.023	25	-0.0105	5	-0.018	
Cu	0.0013	10	0.009	9	-0.013	5.0	0.016	10	-0.0084	8	-0.035	10
H	0	—	0	—	—	—	0.67	—	—	—	0.33	6
Mn	-0.002	10	-0.02	4	-0.021	—	-0.0084	10	-0.026	3	-0.032	19
N	0	—	0	—	—	—	0.11	—	0.01	—	—	
Nb	-0.0033	15	-0.068	10	-0.12	—	-0.059	2.0	-0.013	5	-0.012	
Ni	-0.0019	—	0.007	6	0.006	40	0.01	5	0	—	0.003	

① 本书中,对于一定的化学元素或组成 R,除 $[\text{R}]$ 和 (R) 外, $[\% \text{R}]$ 和 $(\% \text{R})$ 也可用来表示 R 的百分含量,但在数值上, $[\% \text{R}] = 100[\text{R}]$, $(\% \text{R}) = 100(\text{R})$ 。

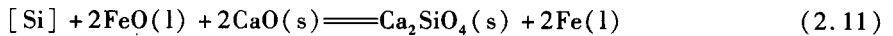
续表

溶质 j	$e_H^{(j)}$	$\%j <$	$e_N^{(j)}$	$\%j <$	$e_O^{(j)}$	$\%j <$	$e_C^{(j)}$	$\%j <$	$e_S^{(j)}$	$\%j <$	$e_P^{(j)}$	$\%j <$
O	0	—	0	—	-0.17	—	-0.32	1	-0.27	—	0.13	67
P	0.015	6	0.059	1.1	0.07	0.7	0.051	—	0.035	9	0.054	
S	0.017	1	0.007	4	-0.133	1	0.044	2	-0.046	1	0.037	
Si	0.027	10	0.048	4	-0.066	3	0.08	—	0.075	7	0.099	
Ti	-0.019	2	-0.6	0.5	-1.12	1	—	—	-0.18	6	-0.04	
V	-0.074	20	-0.123	5	-0.14	12	-0.03	20	-0.019	11	-0.024	
W	0.0048	20	-0.002	15	0.0085	20	-0.0056	20	0.011	15	-0.023	21
Zr	-0.0088	2	-0.63	0.6	-4	0.15	—	—	-0.21	3	—	

SiO_2 在渣中会与过量的 FeO 、 MnO 结合生成 $(\text{Fe}, \text{Mn})_2\text{SiO}_4$ 。而随着渣中 CaO 含量的增加, $(\text{Fe}, \text{Mn})_2\text{SiO}_4$ 又会逐渐转变为 Ca_2SiO_4 , 其反应式为:



因此, Si 与 CaO 含量较多的碱性渣之间的氧化反应可以写为:



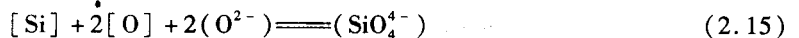
$$K_{\text{Si}} = \frac{a_{\text{Ca}_2\text{SiO}_4}}{a_{\text{Si}} a_{\text{FeO}}^2 a_{\text{CaO}}^2} \quad (2.12)$$

由式(2.12)不难得出

$$[\% \text{Si}] = \frac{a_{\text{Ca}_2\text{SiO}_4}}{K_{\text{Si}} f_{\text{Si}} a_{\text{FeO}}^2 a_{\text{CaO}}^2} \quad (2.13)$$

在熔炼一炉钢的初期, 熔池中的 $[\text{C}]$ 使 f_{Si} 增大, 在碱性渣下 a_{FeO} 、 a_{CaO} 高, CaO 、 FeO 与 SiO_2 有强的结合能力, 这使得 $\gamma_{\text{SiO}_4^{4-}}$ 大为降低, 所以硅被迅速氧化至微量, 不会再发生还原反应。

式(2.11)还可以用式(2.14)和式(2.15)来表示:

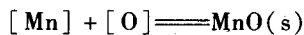


铁液中锰与氧的反应可以由式(2.16)表示:



$$\Delta G_{(\text{MnO}, \text{l})}^\ominus = -244\,300 + 107.6\,T^{[1]} \quad (2.17)$$

$$\lg K_{(\text{MnO}, \text{l})} = 12\,760/T - 5.62 \quad (2.18)$$

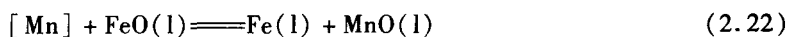


$$\Delta G_{(\text{MnO}, \text{s})}^\ominus = -288\,200 + 129.3\,T^{[1]} \quad (2.19)$$

$$\lg K_{(\text{MnO}, \text{s})} = 15\,050/T - 6.75 \quad (2.20)$$

$$\left. \begin{aligned} e_{\text{Mn}}^{\text{Mn}} &= 0 \\ e_{\text{Mn}}^{\text{O}} &= -0.083 \\ e_{\text{O}}^{\text{Mn}} &= -0.021 \end{aligned} \right\} \quad (2.21)$$

Mn 在渣 - 金属间的反应,可由式(2.22)表示:



$$K = a_{(\text{MnO})} / (a_{[\text{Mn}]} a_{(\text{FeO})})$$

$$\lg K = 6440/T - 2.93^{[1]} \quad (2.23)$$

这里 $a_{\text{Mn}} \approx [\% \text{Mn}]$, $\text{MnO}(l)$ 、 $\text{FeO}(l)$ 的活度以熔融的纯 MnO 及 FeO 为基准, $K_{(1873 \text{ K})} \approx 3.22$ 。已知 $\text{MnO} - \text{FeO}$ 系大致接近于理想溶液,但若在其中混入了酸性氧化物,则 γ_{MnO} 会变小,这促进了锰的氧化反应;若混入了碱性成分,则 γ_{MnO} 反而变大,一部分锰会返回到金属相中。其关系见图 2.1。

式(2.16)的平衡常数为:

$$K_{\text{Mn}} = \frac{a_{\text{MnO}}}{a_{\text{Mn}} a_{\text{FeO}}} \quad (2.24)$$

展开后可以得到

$$[\% \text{Mn}] = \frac{a_{\text{MnO}}}{K_{\text{Mn}} f_{\text{Mn}} a_{\text{FeO}}} = \frac{(\% \text{MnO}) \gamma_{\text{MnO}}}{K_{\text{Mn}} f_{\text{Mn}} (\% \text{FeO}) \gamma_{\text{FeO}}} \quad (2.25)$$

从而得出

$$L_{\text{Mn}} = \frac{(\% \text{Mn})}{[\% \text{Mn}]} = \frac{55}{71} K_{\text{Mn}} (\% \text{FeO}) \frac{f_{\text{Mn}} \gamma_{\text{FeO}}}{\gamma_{\text{MnO}}} \quad (2.26)$$

可见, L_{Mn} 会随炼钢条件的不同而变化。在熔炼初期,由于温度较低,渣中 FeO 含量高,渣碱度低, Mn 会迅速氧化进入渣中;在熔炼中后期,由于熔池的温度升高,渣中 FeO 含量降低,渣碱度升高,锰会从渣中还原到铁水中;在熔炼末期,由于渣的氧化性提高而使锰被重新氧化。吹炼中 $[\% \text{Mn}]$ 的变化情况如图 2.2 所示,从图中可以看到熔池中锰的“回升”现象。炉渣碱度越高,熔池的温度越高,回锰的程度也越高。

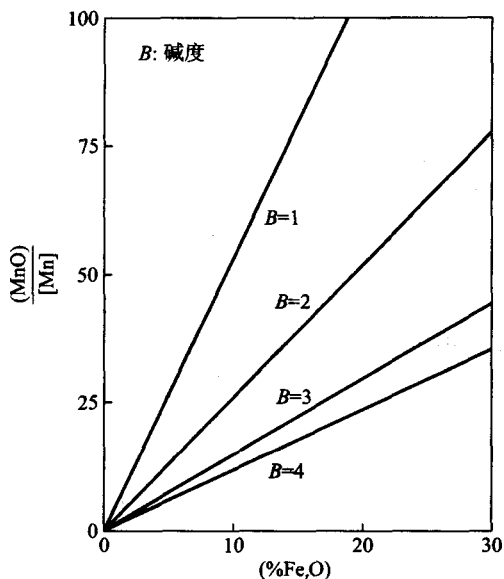


图 2.1 锰分配比与渣中 FeO 含量的关系

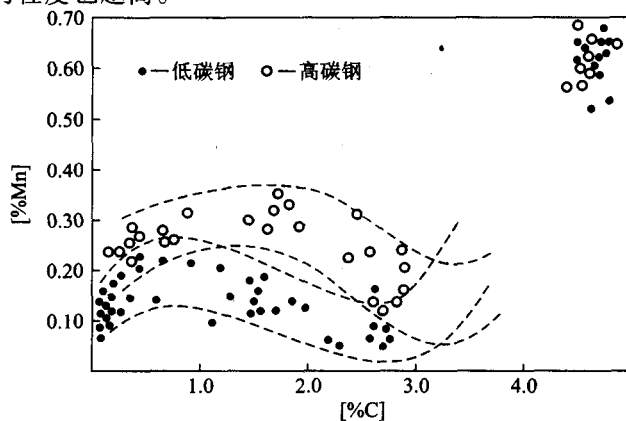
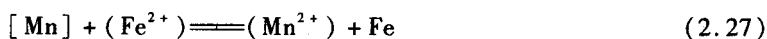


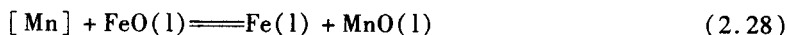
图 2.2 炼钢过程中 $[\% \text{Mn}]$ 的变化

锰在碱性渣条件下的氧化反应还可以写为式(2.27)的形式:



2.1.3 锰的氧化反应动力学^[3,4]

钢中锰的氧化是典型的渣钢反应,除了可用式(2.27)表示之外,还可以写成式(2.28)的形式:



这个反应包括五个环节,即反应物 $[\text{Mn}]$ 和 FeO 分别传输到渣钢界面,在界面上进行化学反应,生成物 MnO 和 Fe 离开界面传输到各相内部。由于 Fe 的数量大,为了简化起见,这里只着重考虑 Mn 的传输。这样的反应可以应用双膜理论来表述,但炼钢实用的浓度单位是质量百分数,因此要先进行浓度的换算。

按照液-液反应的双膜理论, Mn 在渣、钢中的物质流为:

$$J_{[\text{Mn}]} = k_{[\text{Mn}]} (c_{\text{Mn}1} - c_{\text{Mn}1}^*) \quad (2.29)$$

$$J_{(\text{Mn})} = k_{(\text{Mn})} (c_{\text{Mn}2}^* - c_{\text{Mn}2}) \quad (2.30)$$

式中:1——金属相,2——渣相, k ——传质系数, J ——物质流。

为了便于应用,这里要把浓度 $c(\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3})$ 换算为质量百分数。

$$c_{\text{Mn}1} = \frac{\rho_m}{55} [\text{Mn}] \quad (2.31)$$

$$c_{\text{Mn}2} = \frac{\rho_s}{55} (\text{Mn}) = \frac{\rho_s}{71} [\text{MnO}] \quad (2.32)$$

式中, ρ_m 和 ρ_s 分别代表钢和渣的密度,55是 Mn 的摩尔质量, $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$;71是 MnO 的摩尔质量, $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$,本书中略去其单位。

当过程稳态进行时

$$J_{[\text{Mn}]} = -\frac{1}{A} \cdot \frac{dn_{[\text{Mn}]}}{dt} = -\frac{V_m}{A} \cdot \frac{\rho_m}{55} \cdot \frac{d[\text{Mn}]}{dt} = J_{(\text{Mn})} \quad (2.33)$$

$$-\frac{d[\text{Mn}]}{dt} = \frac{AD_{\text{Mn}}}{V_m \delta_m} ([\text{Mn}] - [\text{Mn}]^*) \quad (2.34)$$

$$-\frac{d[\text{Mn}]}{dt} = \frac{A}{V_m} \cdot \frac{55}{71} \cdot \frac{\rho_s}{\rho_m} \cdot \frac{D_{(\text{Mn})}}{\delta_s} ((\text{MnO})^* - (\text{MnO})) \quad (2.35)$$

$$= \frac{A}{V_s} \cdot \frac{55}{71} \cdot \frac{W_s}{W_m} \cdot \frac{D_{(\text{Mn})}}{\delta_s} ((\text{MnO})^* - (\text{MnO})) \quad (2.36)$$

式中, $n_{[\text{Mn}]}$ 代表 Mn 的物质的量, V_m 代表金属体积, A 代表界面面积, W_s 和 W_m 分别代表渣和钢的质量。

$(\% \text{MnO})^*$ 是 MnO 在界面上的百分含量,它无法被直接测定。为了能够用熔体中的百分含量来表示界面的百分含量,常假设除过程的控制环节外的其余各个环节均达到平衡,这样可以得到

$$(\% \text{MnO})^* = K_{\text{Mn}} (\% \text{FeO}) [\% \text{Mn}] \frac{f_{\text{Mn}} \gamma_{\text{FeO}}}{\gamma_{\text{MnO}}} \quad (2.37)$$

$$\lg K_{\text{Mn}} = \lg \frac{a_{\text{MnO}}}{a_{\text{Mn}} a_{\text{FeO}}} = 6440/T - 2.93 \quad (2.38)$$

式中, $(\% \text{FeO})$ 、 $[\% \text{Mn}]$ 分别表示渣和钢内部相应成分的百分含量, 由此可以计算出锰的氧化速度。然而, 实际过程的控制环节不是固定不变的, 随着条件的改变, 控制环节也会发生相应的变化。例如, 刚开始进行反应时, 由于渣中 MnO 的含量很低, 其传输速度会很大, 钢中 $[\text{Mn}]$ 的传输可能是控制的限制性环节。

假设 Mn 的浓度在 $t=0$ 时为 $[\text{Mn}]_0$, 在 $t=t$ 时为 $[\text{Mn}]_t$ 。对式(2.34)积分后得

$$2.303 \lg \frac{[\text{Mn}]_0 - [\text{Mn}]^*}{[\text{Mn}]_t - [\text{Mn}]^*} = \frac{AD_{\text{Mn}}}{V_m \delta_m} t \quad (2.39)$$

式中, $[\text{Mn}]_0 - [\text{Mn}]^*$ 代表应去掉的 $[\text{Mn}]$ 的质量百分含量, $[\text{Mn}]_t - [\text{Mn}]^*$ 代表反应进行到 t 时还剩余的 $[\text{Mn}]$ 的质量百分含量。

设有一 30 t 的电炉, 其熔池面积为 $1.8 \times 10^3 \text{ cm}^2$, 钢液密度 ρ_m 取 $7 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, 扩散系数 $D_m = 10^{-4} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, 有效边界层 $\delta_m = 0.003 \text{ cm}$, 若根据式(2.39)计算去掉 90% 的 $[\text{Mn}]$ 所需要的时间, 则有

$$2.303 \lg \frac{100}{10} = \frac{AD_{\text{Mn}}}{V_m \delta_m} t$$

$$t = 1645 (\text{s}) \approx 27 (\text{min})$$

以上计算只考虑了 $[\text{Mn}]$ 的传质速度, 实际上还应该考虑 MnO 、 FeO 等的传质速度, 但这样进行计算要复杂得多。

按反应式 $\text{FeO}(l) + [\text{Mn}] = \text{MnO}(l) + [\text{Fe}]$ 考虑铁液滴在氧化渣中反应时的传质过程, 图 2.3 为其示意图。因为铁过量, 这里可以忽略铁在金属中的传质而主要考察金属中 Mn 的传质和渣中 MnO 的传质过程。假设渣中 MnO 的活度和金属中 Mn 的活度服从亨利定律, 则锰反应的平衡常数为:

$$K_{\text{Mn}} = \frac{(\% \text{MnO}) a_{\text{Fe}}}{a_{(\text{FeO})} [\% \text{Mn}]} \quad (2.40)$$

可以认为金属中铁的活度 $a_{\text{Fe}} \approx 1$, 这样由式(2.40)可得出式(2.41)

$$\frac{(\text{MnO})}{[\text{Mn}]} = K_{\text{Mn}} a_{(\text{FeO})} \quad (2.41)$$

在 1600°C 时, K_{Mn} 值为 5.12, 该平衡常数值适用于富钙的 $\text{CaO} - \text{MnO} - \text{FeO} - \text{SiO}_2$ 系熔渣。另外, 熔渣中的 FeO 比 MnO 含量多, 而这两种物质的传质系数几乎相同, 可以近似地认为 $a_{(\text{FeO})} \approx (\% \text{FeO})$, 在氧化熔炼时, $a_{(\text{FeO})}$ 值在 0.3 ~ 0.7 的范围内, 由此得出平衡分配系数为

$$\frac{(\text{MnO})}{[\text{Mn}]} = K \approx 1.54 \sim 2.6 \quad (2.42)$$

实际冶金过程中式(2.29)和式(2.30)的值应该相等。将式(2.41)代入, 再经过一系列换算后可得

$$j_{[\text{Mn}]} = k_{\text{tot}} \left([\text{Mn}] - \frac{(\text{MnO})}{K_{\text{Mn}} a_{(\text{FeO})}} \right) \quad (2.43)$$

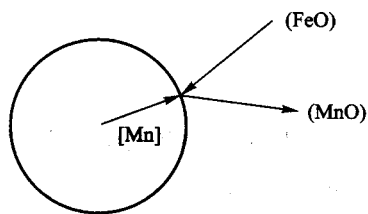


图 2.3 按反应式 $\text{FeO}(l) + [\text{Mn}] = \text{MnO}(l) + [\text{Fe}]$ 考虑的铁液滴在氧化渣中反应传质示意图

式中

$$k_{\text{tot}} = \frac{1}{\frac{1}{k_{[\text{Mn}]}} + \frac{1}{k_{(\text{MnO})} K_{\text{Mn}} a_{(\text{FeO})}}} \tag{2.44}$$

由此得出的 $k_{[\text{Mn}]}$ 和 $k_{(\text{MnO})} K_{\text{Mn}} a_{(\text{FeO})}$ 的数值,以及由此推断的界面两侧的传质阻力大约相等,在这种情况下两方面的阻力都必须加以考虑。在进行上述类型的过程计算时,对每种具体反应均要进行界面传质的动力学分析。

2.2 脱碳反应

炼钢铁水是铁和碳以及其他一些杂质元素的合金溶液,一般炼钢生铁中碳的含量为 4% 左右,高磷生铁中的含碳量则为 3.6% 左右,因此脱碳反应的研究是炼钢过程的中心课题。脱碳要采用氧化反应的方法,最终生成 CO 或 CO₂ 气体以去除碳。

2.2.1 碳在铁水中的溶解及其活度

高炉生产的铁水,其含碳量一般都达到饱和溶解度。在 Fe - C 二元系中碳的饱和溶解度可由下式计算:

$$[\% \text{C}]_{\text{B}} = 1.34 + 2.54 \times 10^{-3} (T - 273)^{[5]} \tag{2.45}$$

其中 T 是热力学温度。

合金元素对碳在铁水中的溶解度有影响,它能增加或减低碳的溶解度。使碳的溶解度增加的元素,通常都与碳有较大的亲和力。在 Fe - C - j 三元系中碳的饱和溶解度的计算式为:

$$[\% \text{C}]_{\text{T}} = [\% \text{C}]_{\text{B}} + m_i [\% j]_i$$

式中, j 及其适用范围以及 m 的值如表 2.2 所示。

表 2.2 碳饱和 Fe - C - j 三元系铁水中的 m 值^[5]

j 及其适用范围 (%)	Al	Si	P	S	V	Cr	Mn	Ni	Cu	Mo	Sn	Sb
	<2	<5.5	<3	<0.4	<3.4	<9	<25	<8	<3.8	<2	—	<15
m	-0.22	-0.31	-0.33	-0.40	0.135	0.063	0.03	-0.053	-0.074	0.015	-0.10	-0.117

四元系以上的铁水中,碳的饱和溶解度可以近似地由下式推算:

$$[\% \text{C}]_{\text{M}} = [\% \text{C}]_{\text{B}} + \sum_i m_i [\% j]_i \tag{2.46}$$

碳溶于铁水的反应可以由下式表示:



$$\Delta G^{\ominus} = 17\,200 - 14.36T^{[1]} \text{ (J/mol)} \tag{2.48}$$

碳溶解于铁水是个弱的吸热过程,铁 - 碳溶液不是理想溶液。设碳饱和的铁水以纯的石墨作为标准态,则碳的活度系数 γ_{C} 与碳的摩尔分数 x_{C} 之间有下列关系:

$$\lg \gamma_{\text{C}} = -0.21 + 4.3x_{\text{C}} \tag{2.49}$$

由此可知,当 $x_{\text{C}} < 0.049$ (即 $w_{[\text{C}]} < 1.05\%$) 时,对拉乌尔定律产生负偏离,即 $\gamma_{\text{C}} < 1$; 当 $x_{\text{C}} > 0.049$