

煉鋼过程动力学

目 录

第一章 炼钢过程的动力学基础

- § 1. 炼钢过程的组成环节和速度特征..... 1
- § 2. 多相反应组成环节的速度..... 4
- § 3. 多相反应速度限制环节的确定法.....10
- § 4. 传质系数的计算法.....13
- § 5. 固相质点在液相内的溶解速度.....36
- § 6. 固相质点及液滴内的扩散..... 41

第二章 炼钢熔池的流体动力学.....50

- § 1. 碳氧化时熔池的搅拌功率.....50
- § 2. 向熔池吹入氧化性气体的搅拌功率.....53
- § 3. 用氧吹炼时相之间的界面面积.....60

第三章 废钢溶解的动力学.....65

- § 1. 废钢溶解的组成环节.....65
- § 2. 废钢溶解的动力学方程.....67
- § 3. 废钢的扩散溶解机理及动力学.....70
- § 4. 废钢内碳扩散的作用.....74
- § 5. 生产条件下废钢溶解的研究.....76

第四章 脱碳反应的动力学.....81

- § 1. 脱碳过程的组成环节.....81
- § 2. 碳氧化时CO气泡成核的机理..... 83
- § 3. 脱碳过程的限制环节及速度.....91
- § 4. 吹氧或吹空气时碳氧化的机理.....99

§ 5. 碳氧化的扩散范围内上浮的 CO 气泡 的成长过程·····	102
§ 6. 脱碳过程中相界面的估计·····	111
§ 7. 从金属液面上吹氧时炉底的沸腾·····	114
§ 8. 吹氧介稳定过程中金属的含氧量, 自 动脱氧·····	117
§ 9. 加速钢中低浓度碳的氧化·····	120
第五章 炼钢时锰、硅、磷、硫反应的动力学·····	122
§ 1. 锰氧化的动力学·····	122
§ 2. 硅氧化的动力学·····	129
§ 3. 脱磷反应的动力学·····	131
§ 4. 熔渣脱硫反应的动力学·····	135
第六章 液滴内反应的动力学·····	140
§ 1. 液滴(铁珠)在强化炼钢过程中的作 用及特性·····	140
§ 2. 铁珠内碳氧化的速度·····	143
§ 3. 铁珠在渣内停留的时间·····	146
§ 4. 铁珠的脱碳在熔池脱碳中所占的比例·····	149
§ 5. 喷射精炼时铁珠内碳氧化的动力学·····	150
§ 6. 氧化亚铁液滴在金属中溶解的动力学·····	151
第七章 脱氧过程的动力学·····	155
§ 1. 脱氧时夹杂排出的动力学·····	155
§ 2. 用液体合成渣脱氧的动力学·····	199
附录·····	164
铁液中元素的扩散系数及活化能·····	164
渣中某些物质的扩散系数·····	164
某些物质的粘度·····	165
参考书·····	166

第一章 炼钢过程的动力学基础

冶金反应在极大多数情况下都是发生于金属-炉渣-气相之间的、由多个环节组成的复杂多相过程。

研究多相反应动力学，在于解决两个问题：第一是确定多相反应的限制环节，其次是导出此一限制环节的由动力学影响因素构成的数学方程，即所谓动力学方程。炼钢反应的特征是在极大多数的条件下反应速度受物质的扩散所限制，因此往往由扩散环节的速度就可确定炼钢反应的速度。所以研究传质原理对炼钢反应的应用是很重要的。

应指出，热力学是动力学的基础，因为当过程受相界面附近边界层内的扩散限制时，扩散的速度是由物质在相界面上的浓度与相内浓度之差所决定的，而相界面上物质的浓度常是很接近于由热力学的 ΔG° 或 K （平衡常数）所决定的平衡浓度。此外，热力学的数据不受体系（反应器）的特性尺寸所限制，但动力学的数据则和体系的几何特性有很大的关系。因此，在实验室条件下易于测定的反应速度在多数情况下不能应用于工业炉内。这类问题的解决是和相似原理的应用有关的。

§1. 炼钢过程的组成环节和速度特征

炼钢熔池内发生的反应是多相的，其组成环节可大别分为三个：

- 1) 反应物向反应界面输送；
- 2) 界面化学反应——具有较高活化能的反应物质点互相碰撞，转变成产物；
- 3) 产物自反应界面排走。

图1表出了炼钢熔池内碳氧化反应的三个主要组成环节。当扩散成为整个反应的限制环节时，扩散环节的速度

v_i 可用下式表示：

$$v_i = \beta_i \Delta C_i \cdot A_i$$

$$(1-1)$$

式中 β_i —— 传质系数；

ΔC_i —— 扩散物质进入及离开此环节的浓度差；

A_i —— 此环节内的扩散物通过的截面积。

上式最常用于计算传质和传热(这时 ΔC_i 则是 Δt_i)

的速度。当化学反应对反应物的浓度是一级时，上式也可应用(这时 $\Delta C_i \approx C_i$)。这就能把扩散及化学反应环节表示为相同的方程，并得到最简单的数学式。

若过程由许多环节串联组成，并且具有稳定态的特征，

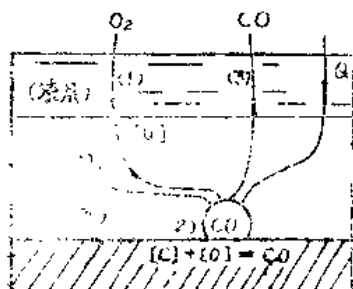


图1 脱碳反应组成环节的示意图

那么根据质量守恒定律，各环节的速度（每秒、每单位体积熔体的扩散通量或反应的量）和总过程的速度相等：

$$v_x = v_1 = v_2 = v_3 = \dots = k_x \Delta C_x = k_1 \Delta C_1 = k_2 \Delta C_2 = \dots \quad (1-2)$$

式中 $k_i = \beta_i A_i / V_M$ ——环节 i 的扩散过程的速度常数，
 ΔC_i ——环节 i 边界层的浓度差。

由上式可见，在稳定态中 k_i 愈小，则 ΔC_i 就愈大，所以可认为，浓度差最大的环节是串联进行的各环节中速度最慢者。这与水力学、传电及传热中观察到的传输现象完全相似。在这些过程中相应的压力降，电压降及温度降的最大值常出现于阻力最大的环节中。

每个环节的阻力可用下式表示

$$R_i = \frac{1}{k_i} = \frac{V_M}{\beta_i A_i} \quad (1-3)$$

此时整个体系的阻力为

$$R_x = R_1 + R_2 + R_3 + \dots = \frac{1}{k_1} + \frac{1}{k_2} + \frac{1}{k_3} + \dots$$

而过程的总速度：

$$v_x = \frac{\Delta C_x}{R_x} = \frac{\Delta C_x}{1/k_1 + 1/k_2 + 1/k_3 + \dots} \quad (1-4)$$

式中 ΔC ——包括各个环节在内的过程的浓度的总差值。
 因此，过程的总速度常数为

$$k_x = \frac{1}{R_x} = \frac{1}{1/k_1 + 1/k_2 + 1/k_3 + \dots} \quad (1-5)$$

显而易见，假如最慢环节的速度常数比其余各环节的速度常数小得多时，那么过程的总速度常数等于此最慢环节的速度常数。例如，当 $k_2 = 2k_1$ 及 $k_3 = 4k_1$ 时，而其余环节的速度常数 k_i 很大时，则 $k_x = \frac{1}{1/k_1 + 1/k_2 + 1/k_3} = 0.57k_1$ ，即总速度常数就比最慢环节的速度常数 k_1 小得多。但是这种情况出现得不很多。

在炼钢中常遇见的是过程的限制环节不只一个，而是好几个，因此较大的浓度差常可出现于几个环节中。扩散限制环节的特征是有最大的浓度差，并且虽然其中某几个速度常数比较大，但各环节的 ΔC_i 是相差不远的（一个数量级）。

§2. 多相反应组成环节的速度

一、化学反应的速度

化学反应的速度是用参加反应的物质的浓度对时间的微商式表示：

$$v = - \frac{dc}{d\tau}$$

对于化学反应 $aA + bB = \text{产物}$

利用质量作用定律，可导出其速度式

$$v = - \frac{dc}{d\tau} = k c_A^a c_B^b$$

式中 c ——时间 τ 反应物的浓度, mol/m^3 ;

k ——反应速度常数或比速常数, 它是每种反应物的浓度为单位的化学反应的速度。

化学反应的速度常数 k 可用下式表示:

$$k = k_0 \exp \left[-\frac{E}{RT} \right] \quad (1-6)$$

式中 k_0 ——指数前的系数 (是 $T = \infty$ 或 $E = 0$ 时的反应速度常数);

E ——活化能, KJ/mol ;

活化能代表参加反应的物质的内能之差(一摩尔物质有效碰撞所需的能量 E 与平均内能之差)。可把它看作分子反应时需要由外界供给的、用以克服反应物转变为产物的历程中能得的能量。 E 虽是一个与温度关系不大的常数, 但它能反映温度对反应速度的影响。 E 很大的反应, 低温下的速度就很慢, 提高温度, k 值增加很大。 E 值小的反应, 在低温下有较高的速度, 但温度提高后, k 增加不大。另一方面, 随着温度的升高, 反应速度是增大的, 这是由于分子碰撞次数增多和具有一定活化能的分子数增加。但是生产实践上观察到的温度对炼钢反应速度的影响不大。这是因为炼钢熔池内极大多数的反应不是受化学反应, 而是受扩散限制的, 并且扩散系数随温度的增加仅有较小的增长。

炼钢熔池条件下计算的活化能常称为表现活化能, 因为它比化学反应的活化能低一个数量级, 并且表现出温度对各传质环节的速度有影响。这个表现活化能有很大的实际意义, 因为当过程的速度常数的数量级保持不变时表现活化能即使增加 $0.5 \sim 1$ 倍, 对炉子的生产率也有重大的影响。

一般认为 $E \geq 400$, 过程位于动力学范围内 (为化学反应或吸附速度所限制), $E \leq 150$, 位于扩散范围内 (为物质的扩散速度所限制), $150 < E < 400$, 位于过渡范围内 (同时受扩散及化学反应所限制, 即所谓混合控制)。

二、扩散的速度

炼钢熔池内常有两种扩散: 内扩散和外扩散。外扩散是物质在反应所在相以外的相内向此二相间界面的扩散。例如, 渣中或气相中的氧向渣—金属界面的扩散。内扩散是物质在反应所在相内的扩散, 例如, 金属熔池中元素的扩散。

1. 静止态介质中的扩散

物质的分子扩散速度由菲克第一定律确定:

$$J = \frac{dn}{d\tau} = -DA \cdot \frac{dc}{dx} \quad (1-7)$$

而物质浓度变化的速度则由菲克第二定律确定:

$$\frac{dc}{d\tau} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (1-8)$$

式中 n —— 扩散物质的量, $kg, kmol$;

c —— 扩散物质的浓度, $kmol/m^3$;

τ —— 在 x 轴方向扩散的时间, s ;

x —— 在 x 轴方向扩散的距离, m ;

A —— 垂直于扩散流方向的截面积, m^2 ;

$\frac{dc}{dx}$ —— 浓度梯度, kg/m^4 ($kmol/m^4$);

D —— 分子扩散系数, m^2/s ; 可用毛细管法测定, 毛细管的长度对其直径而言, 是无限长的。 D 可由 $D = kT /$

6.77r 式估计。

2. 运动态介质中的扩散或对流扩散

气相或液相中的对流能显著地提高那能限制多相反应速度的扩散环节的速度。它的扩散通量为

$$J = \frac{dn}{d\tau} = \left(-D \frac{dc}{dx} + v_x c \right) A \quad (1-9)$$

而物质浓度变化的速度为

$$\frac{dc}{d\tau} = \left(D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + v_x \frac{dc}{dx} \right) A \quad (1-10)$$

式中 v_x —— x 方向上对流的速度, m/s 。

当 v_x 很大 ($> 10^{-4} m/s$) 时, 上式右边第一项可以忽略。上述对流扩散方程仅能在速度分配和浓度分配是可求时才能得解。在炼钢炉及盛钢桶内, 液体的运动规律是十分复杂的, 而且在大多数情况下是不了解的。因此, 对于大多数金生产的问题, 对流扩散方程的解是困难的。

为此, 提出了边界层理论。认为在紊流介质中, 紊流脉动和对流通量保证了介质内扩散的速度很大, 物质的浓度差不多是一定的, 即不出现浓度差。但是在相界面附近则出现了层流流动, 并且相界面上由于摩擦力的存在, 流体的速度为零, 但在远离相界面一定距离处流体的速度才和流体内的速度相同, 即在这一气或液层内出现了速度差。这称为流体动力学的边界层, 用 δ 代表其厚度。如果液体以速度 U_0 沿平板流动, 则在固体平板附近离液体与平板开始接触点距离为 x 处的速度分配如图 2 所示。这时流体动力学边界层的厚度为

$$\delta_0 = 5.2 \sqrt{\frac{\nu x}{U_0}} \quad (1-11)$$

式中 ν ——流体的运动学粘度, m^2/s 。
 x ——离流体冲碰物体点的距离, m 。

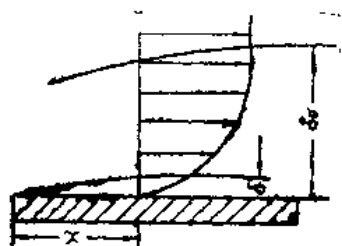


图2 平板表面的流体动力学边界层和扩散边界层

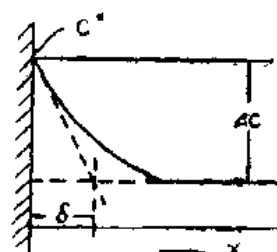


图3 固体表面的浓度边界层

在动力学问题的讨论上,最主要的不是速度的分配,而是相界面附近浓度的分配。物质浓度差出现的液层,称为扩散边界层,其厚度用 δ 表示。在 U_0 及 x 一定时,流体动力学边界层的厚度决定于粘度(ν),而扩散边界层的厚度则决定于扩散系数(D)。 δ_0 和 δ 的关系为

$$\delta = \left(\frac{D}{\nu} \right)^{1/3} \delta_0 \quad (1-12)$$

如果研究的是固体在液体中的溶解,而溶解过程是受溶解物质原子的扩散所限制,那么紧接固体表面有一液层,其内浓度是饱和的,用 c^* 表示。在离此表面某些距离处物质的浓度则与液相的体积浓度 c 相同,而浓度从 c^* 变到 c 的液层就称为扩散边界层,如图3所示。

根据传质理论可以假定，边界层内扩散物质的浓度沿扩散的距离成线性变化，而浓度梯度可用下式表示：

$$\frac{dc}{dx} \approx \frac{\Delta c}{\Delta x} \approx \frac{c^* - c}{\delta}$$

故扩散通量为

$$J = \frac{dn}{d\tau} = -DA \frac{dc}{dx} = \frac{DA}{\delta}(c^* - c) \quad (1-13)$$

式中 $c^* > c$ ，故取消负号。

在紊流状态下扩散物质沿相内的分配是近似均匀的，因此菲克第二定律可简化为

$$\frac{dc}{d\tau} = \frac{dn}{d\tau} \frac{1}{V} = \frac{DA}{\delta V}(c^* - c) = \beta(c^* - c) \frac{A}{V} \quad (1-14)$$

公式(1-14)中浓度可采用任何单位，但(13)式中仅能用 kg/m^3 、 $Kmol/m^3$ 的单位。

$\frac{D}{\delta}$ 称为传质系数，用 β 表示。例如，它可由表面更新理论的公式①得出：

$$\beta = 2 \left(\frac{D}{\pi \tau} \right)^{1/2}$$

式中 τ —— 扩散体积元与相界面接触的时间。

注：公式推导，参见黄希祐主编：钢铁冶金原理，第五章第二节，冶金工业出版社

如用 U_0 表示相界面附近气体或液体流动的速度, (m/s)。
 d 表示为气体或液体绕流的物体的特性长度, 则

$$\tau = \frac{d}{U_0}$$

$$\begin{aligned} \text{于是 } \beta &= \frac{D}{\delta} = 2 \left(\frac{D}{\pi \tau} \right)^{1/2} = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \left(\frac{D}{\tau} \right)^{1/2} \\ &\approx \left(\frac{DU_0}{d} \right)^{1/2} \quad (1-15) \end{aligned}$$

$$\text{而 } \delta = D / \left(\frac{DU_0}{d} \right)^{1/2} = \left(\frac{Dd}{U_0} \right)^{1/2} \quad (1-16)$$

因为在紊流的液体介质中 $\delta \approx 10^{-2} \sim 10^{-3} cm$, 所以, 随着搅拌强度的不同, β 波动在 $10^{-2} \sim 10^{-1} cm/s$ 之间。对于扩散系数远大于液体的扩散系数的气体, $\beta = 10 \sim 50 cm/s$ 。

搅拌强度能使 D 、 β 及 A 显著增加, 因而保证了炼钢过程加快的进行。

§3 多相反应速度限制环节的确定

可利用下述方法来确定多相反应在一定条件下的限制环节:

1) 活化能测定 这是根据温度对反应的影响来预测多相反应的限制环节, 因为温度对界面反应和扩散两环节都有不同程度的影响。温度对它们的影响可用阿累尼乌斯 (Arrhenius) 方程表示:

$$v = A_0 \exp \left[- \frac{Q}{RT} \right]$$

式中 A_0 、 Q ——与温度关系不大的常数； Q 是界面反应或扩散环节的活化能。

对于界面反应， v 即是化学反应的速度常数 k ；对于扩散， v 即是扩散系数 D 。如以测定的 $\ln v$ 对 $\frac{1}{T}$ 作图，直线的斜率为 $-\frac{Q}{R}$ ，这样求得的活化能就是反应过程限制环节的活化能。

如果过程位于动力学范围内（化学反应，吸附，新相形成是限制者）， $E > 400 \text{ KJ/mol}$ ；位于扩散范围内， $E \leq 150 \text{ KJ/mol}$ 。

〔例题〕 大平炉熔炼的纯沸腾期内氧仅由炉气通过炉渣进入熔池。当 $t_1 = 1527^\circ\text{C}$ ， $v_{\text{O},1} = 0.1\%/h$ ， $t_2 = 1627^\circ\text{C}$ ， $v_{\text{O},2} = 0.13\%/h$ （其他条件相同）。求脱碳反应的活化能，并确定反应的限制环节。

解 由 $k = k_0 \exp \left[- \frac{Q}{RT} \right]$ ，而 $v = k[\%C]$

故可得出两个温度时的下列关系：

$$\frac{v_2}{v_1} = \frac{k_2}{k_1}$$

$$\text{于是 } \lg \frac{v_2}{v_1} = \lg \frac{k_2}{k_1} = \frac{Q}{2.303 R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

$$\therefore Q = \frac{2.303R/gk_2/k_1}{\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}} = \frac{2.303 \times 8.313/g \frac{0.13}{0.10}}{\frac{1}{1800} - \frac{1}{1900}}$$

$$= 75 \text{ KJ/mol}$$

由于 $Q < 150$ ，故可认为脱碳反应位于扩散范围内。

〔例题〕 在电炉冶炼的的还原期内测得金属熔池的含硫量从 0.035% 下降到 0.030%，在 1580℃ 需要 60 分钟，在 1600℃ 需要 50 分钟。试计算脱硫反应的活化能及在 1630℃ 减少同样硫量需要的时间

解 (1) 由于 $\frac{v_2}{v_1} = \frac{k_2}{k_1}$

而 $v_{1583} = \frac{0.005}{60} = k_0 \exp\left(\frac{-Q}{8.313 \times 1853}\right), \%/min;$

$$v_{1873} = \frac{0.005}{50} = k_0 \exp\left(\frac{-Q}{8.313 \times 1873}\right), \%/min;$$

两式相除，消去 k_0 ，得

$$\frac{50}{60} = \exp\left[-\frac{Q}{8.313} \left(\frac{1}{1853} - \frac{1}{1873}\right)\right]$$

$$\therefore 0.833 = \exp(-6.93 \times 10^{-7} Q)$$

$$Q = 266300 \text{ J/mol}$$

(2) 先求 k_0

$$\frac{0.005}{50} = k_0 \exp\left(-\frac{266300}{8.313 \times 1853}\right)$$

$$10^{-4} = 3.7 \times 10^{-8} k_0$$

$$\therefore k_0 = 3200$$

1630℃脱硫速度为

$$v = \frac{0.005}{\tau} = 3200 \exp \left[-\frac{266300}{8.313 \times 1903} \right]$$

$$\frac{0.005}{\tau} = 3200 \exp(-16.834)$$

$$\tau = 38 \text{分}$$

2) 浓度差 浓度差比较大的扩散环节是几个扩散环节中的限制者。可是若各环节的 ΔC 是同一数量级, 则这些环节均对过程起限制作用。

如果相界面附近相内反应物不存在浓度差, 那么这表示相界面上的反应位于动力学范围内。一个相内出现浓度差是表示过程具有扩散的特性。这时相界面上进行的反应达到了热力学的平衡。

3) 搅拌强度及反应物浓度对速度的影响

如果温度对反应速度的影响比较小(活化能小), 而熔池搅拌强度的影响很大, 那么这就证实扩散是限制环节。而且它的速度和一个反应物在相中的浓度有关。

4) 动力学曲线的类型 在许多情况下可根据动力学曲线的类型或实验数据适合于某一动力学方程的解来确定过程的限制环节。

〔例题〕试讨论钢液吸收氮的限制环节。

解 氮的溶解过程由下述环节组成:

(1) 气相中的氮向钢液表面的外扩散;

(2) 吸附化学反应, 包括 N_2 的离解; 吸附和脱附等;

(3) 氮在钢液内的扩散。

实验指出, 第一环节一般实现得较快, 不是过程的限制者。因此, 可作两种假定性探讨:

a) 假定第二环节, 即化学反应是限制者, 则其速度式为

$$\frac{d[N]}{d\tau} = k_1 P_{N_2} - k_2 [N]^2$$

式中 $k_1, k_2 \cdots N_2 = 2[N]$ 反应正、逆过程的速度常数。

由于 $P_{N_2} = [N]^2 / K_N$, 又平衡时 $k_1 P_{N_2} = k_2 [N]^2$,

故 $\frac{k_1}{k_2} = K_N$, 从而

$$\frac{d[N]}{d\tau} = \frac{k_1}{K_N} ([N]^2_{\text{平}} - [N]^2)$$

式中下标“平”指平衡浓度。

在 $\tau = 0$ 时的 $[N]_0$ 及 $\tau = \tau$ 时的 $[N]$ 界限内积分上式, 得出下列动力学公式

$$\ln \frac{[N]_{\text{平}} + [N]}{[N]_{\text{平}} - [N]} \times \frac{[N]_{\text{平}} - [N]_0}{[N]_{\text{平}} + [N]_0} = 2 \frac{k_1}{K_N} [N]_{\text{平}} \tau$$

b) 假定第三环节, 即内扩散是限制环节, 其速度式为

$$\frac{d[N]}{d\tau} = \beta ([N]_{\text{平}} - [N])$$

积分后, 得