**碱性氧气炉炼钢的化学特性**

基础氧气炼钢（BOS）是最广泛使用的初级炼钢工艺，用于从热金属（HM）生产粗钢。该工艺容器被称为转炉。它在综合钢厂的粗钢生产中起着主导作用。该工艺包括在顶枪的帮助下将氧气（O2）吹过HM，通过氧化降低其碳（C）含量。目前，BOS工艺中采用了混合吹气，该工艺是在20世纪70年代末开发的。在混合吹气中，中性气体、氩气（Ar）或氮气（N2）的有限吹气是通过顶吹转炉的底部进行的。它提供了一个有效的搅拌。

BOS工艺有两个特点。首先，该工艺是自生的，意味着不需要外部热源。吹氧过程中的氧化反应提供了熔化焊剂和废钢所需的能量，并达到了所需的钢液温度。第二，该工艺以高生产速度精炼HM，用于生产液态钢。反应速度快是由于可用于反应的表面积大。当O2被注入金属浴时，会产生大量的气体。这种气体与液态炉渣和金属液滴形成乳状液，这些液态炉渣和金属液滴在O2喷射的冲击下从熔池表面剪切下来。由气体-金属-熔渣乳化产生的大表面积增加了精炼反应的速度。

由于杂质溶解在熔融金属中，杂质和O2之间的反应随着溶解的O2发生。此外，由于C的氧化发生在较高的温度下，C氧化为一氧化碳（CO）的可能性很大，因此大部分的C以CO的形式被去除。

在BOS过程中，HM中的杂质，如C、硅（Si）、锰（Mn）、磷（P）等，被氧化除去，以生产液体钢。氧化是用转炉中吹出的高纯度O2气体进行的。氧化反应的结果是形成CO、CO2（二氧化碳）、二氧化硅（SiO2）、氧化锰（MnO）和氧化铁（FeO）。虽然CO和CO2是气态的，并作为转炉气体从转炉顶部排出，但其他氧化物与加入转炉的熔剂一起溶解，形成液态炉渣。液态炉渣能够去除液态金属中的P和S（硫）。

在BOS工艺中发生的反应可以分为五类。 第一类 "金属吸收氧气 "的反应是（i）O2（g）=2O，（ii）（FeO）=Fe+O，（iii）（Fe2O3）=2（FeO）+O，以及（iv）CO2（g）=CO（g）+O。第二类 "金属中元素的氧化 "的反应是：（i）C + O = CO（g），（ii）Fe + O = （FeO），（iii）Si + 2O = （SiO2），（iv）Mn + O = （MnO），以及（v）2P + 5O = （P2O5）。第三类 "炉渣中化合物的氧化 "的反应是（i）2（FeO）+1/2O2（g）=（Fe2O3）和（ii）2（FeO）+CO2（g）=（Fe2O3）+CO。第四类 "通量反应 "中的反应是（i）MgO(s)=（MgO），和（ii）CaO(s)=（CaO）。第五类 "气体反应 "中的反应是CO（g）+ ?O2（g）=CO2。

BOS是一个动力学非常高的过程，反应发生在多个地方。喷射液体的相互作用和产生气态产品的C-O反应对整个过程的动力学有巨大的影响。该工艺的特点是反应速率高，精炼过程通常在12分钟至15分钟内完成。为了在这么短的时间内控制工艺的质量和产量，对工艺的动态有一个很好的了解是很重要的。

典型的BOS转炉由一个圆底的圆柱形筒体和一个圆锥形顶部（25度至30度的半锥角）组成，用于将气体导入废气罩。炉体由称为耳轴的枢轴支撑，这样炉子就可以旋转，用于装料、取样、攻丝和除渣。炉子内部通常衬有不同质量和厚度的镁碳耐火材料，以配合磨损模式。转炉内部的典型容积是每生产一吨钢液约1立方米（Cum）。如果炉渣重量为100公斤/吨（kg/t）至120公斤/吨，则非活性槽上方的自由空间超过80％。这可以满足在典型的吹炼过程中发生的激烈反应。转炉底部装有几个（通常是6到8个）多孔元件，氩气通过这些元件进行熔池混合并帮助熔渣-金属反应。锥体下部的一侧有一个抽水孔，用于抽出钢水。炉渣从另一侧的口中倒出。

BOS工艺是一个极其快速的精炼过程，需要一个良好的动态控制和动态模型来更好地理解这个过程。该过程的特点是在多个尺度上发生反应，如在金属浴和熔渣的尺度上以及在液滴和气泡的尺度上。反应也发生在多个反应点。超音速射流与金属浴和炉渣层相互作用，在乳化液中产生不同大小的液滴，这些液滴在反应时在其界面上产生大量的气泡，石灰溶解问题等，使得对该过程的动态描述变得复杂。

由于产生的热量超过了所需，废钢和铁矿石被用作冷却剂。在一些钢铁熔炼车间，石灰石（CaCO3）被添加为调整最终温度的冷却剂。煅烧石灰（CaO）被用作助熔剂，以达到去除P所需的高碱度。废钢首先被添加到一个空的转炉中（在前一次加热后的熔渣），在此基础上再添加必要数量的HM。当使用铁矿石时，通常在吹炼的前半段以分散的方式加入。

部分或全部所需的石灰在加入废钢之前加入，以作为冲击垫，保护衬里不受废钢掉落的影响。其余的石灰通常在吹扫过程中以分布式方式加入。一些氧化镁（MgO）的添加是以煅烧白云石（CaO.MgO）的形式进行的，以尽量减少耐火材料对炉渣的溶解。不同炉料的数量由基于材料和热量平衡的炉料控制模型进行理论计算，同时考虑到输入成分、HM温度以及输出钢的成分和温度。

精炼反应都是氧化反应。这是通过一个装有3至6个超音速流喷嘴（2.0马赫至2.1马赫，与喷枪轴线成一定角度）的顶部喷枪吹送吨位的氧气来完成的。喷枪的顶端被固定在距离大型转炉中安静的金属槽水平面1.8米到2.5米之间。喷枪高度是控制工艺的操作参数之一。

一个典型的水龙头到水龙头的循环包括这里描述的步骤。充电顺序是石灰、废品和HM。一旦转炉直立起来，O2喷枪就会降到所需的高度（最初是最高值，2.2米到2.5米）并开始吹气。在吹炼的最初一半时间里，如果有额外的石灰，则加入铁矿石、煅烧白云石和任何其他添加剂。在吹炼的后半部分，避免添加含水分的材料，以保持生产的钢中氢气（H2）较低。高喷枪操作持续进行（通常是3分钟到4分钟），直到炉渣有足够的氧化铁以促进石灰的溶解。此后，喷枪被逐渐降低，以达到所需的精炼率。根据各个设备的做法，喷枪的高度以3到5级的速度降低。

在吹气的80%到90%左右（基于O2流量），取样分析并测量温度，以便在完成吹气后，同时达到所需的成分和温度。取样和测温可以通过手动方式进行，即停止吹气，将转炉转到接近水平的位置，通过勺子取样并测温，或者通过一个子喷枪降到吹气转炉中（吹气中取样）。根据样品分析和温度，吹炼的剩余部分将以必要的添加物完成。吹炼完成后，转炉转到出钢侧，将钢液倒出，然后转到另一侧进行出渣。在现代实践中，一些炉渣被保留下来，转炉被竖起来，加入一些菱镁矿（MgO），然后通过吹出高速N2将炉渣溅到内表面。定期对空转炉进行检查，看是否有耐火材料损坏，可以通过人工或激光扫描器进行检查。损坏的部分将通过炮击耐火材料来修复。在这之后，转炉就可以进行下一次吹炼了。

BOS过程是一个在短时间内发生的复杂过程，随着过程的进展，可获得的直接反馈信息非常少。该过程由几个子过程组成，这些子过程要么不被理解，要么只有半定量的理解。由于该过程是一个自发的过程，即使输入的HM在1,350摄氏度左右，输出的钢在1,650摄氏度至1,700摄氏度时也会有热量过剩。氧气是通过超音速喷射进入热的和充满灰尘的气体中或在液态气体乳化液下被输送到工艺中，喷射行为受到环境的影响。图1显示了BOS工艺的示意图，其基本特征描述如下：

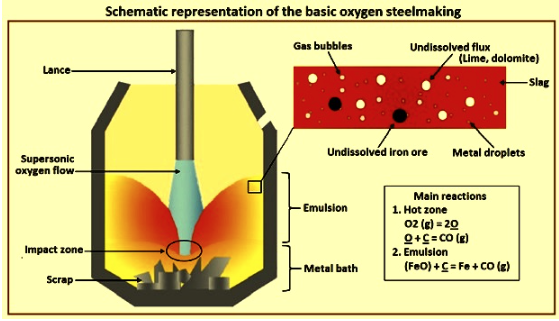


图1 基本氧气炼钢的示意图

碳氧化 - 浴液中可用的碳的脱碳是BOS工艺中最广泛和最重要的反应。在这个脱碳反应中，有三个不同的阶段。第一阶段发生在吹气的前几分钟，脱碳的速度很慢，因为提供的大部分氧气都与熔池中的Si反应。在第二阶段，即镀液中的C含量较高时，脱碳的速度较高，并受供氧速度的控制。第三阶段发生在浴液中的C含量达到0.3%左右时。在这个阶段，脱碳率下降，因为可用于与所有供应的氧气反应的C较少。在这个阶段，脱碳率由C的质量转移控制，而O2主要与铁（Fe）反应，形成FeO。在这个阶段，由于CO的生成率下降，转炉口的火焰变得不那么明亮，当C下降到大约0.1%的水平时，实际上就消失了。

硅氧化 - 有利于硅氧化的条件是(i) 低温，和(ii) 炉渣中的SiO2含量低。碱性炉渣有利于硅的氧化。在碱性炉渣中，由于SiO2与CaO反应，降低了炉渣中SiO2的活性，因此Si氧化实际上发生得很低。由于O2对Si有很强的亲和力，几乎所有的Si都被氧化，并在吹炼初期被清除。在吹炼的前3分钟到5分钟，HM的Si被氧化到很低的水平（低于0.005%）。Si向SiO2的氧化是放热的，它产生大量的热量，使熔池温度升高。它还会形成硅酸盐炉渣，与添加的石灰和煅烧的白云石反应，形成碱性炉渣。由于硅的氧化是主要的热源，它在HM中的数量决定了可以添加到转炉中的冷料（废钢和生铁等）的数量。它还决定了炉渣的数量，从而影响到熔池的脱磷和产量。根据经验法则，较高的渣量会导致较低的P，但产量也较低。

铁的氧化 - 铁（Fe）的氧化对BOS工艺最重要，因为它控制（i）炉渣中的FeO含量和钢中的O2含量，（ii）炉渣中铁的损失，从而影响炼钢工艺的生产率，（iii）炉渣的氧化潜能，以及（iv）FeO有助于炉渣中CaO的溶解。

锰的氧化 - BOS工艺中锰的氧化反应相当复杂。在顶吹转炉中，锰在吹炼的早期阶段被氧化成氧化锰，在大部分的Si被氧化后，锰又重新回到熔池金属中。最后，在吹炼结束时，当有更多的O2可用于氧化时，Mn在熔池金属中被还原。在转炉底吹或联合吹炼的情况下，Mn的氧化也有类似的模式，但转炉钢液中的残余Mn含量比顶吹转炉高。

磷的氧化--转炉中的氧化条件有利于金属浴的脱磷。脱磷反应是由于金属和炉渣在炉槽中的相互作用而发生的。较低的炉子温度、较高的炉渣碱性（CaO/SiO2比率）、炉渣中较高的FeO含量、较高的炉渣流动性和良好的炉子搅拌等参数有利于脱磷反应。熔池金属中的磷含量在喷吹开始时减少，然后在主要的脱碳期，当FeO被减少时，P重新回到熔池金属中，最后在喷吹结束时再次减少。熔池搅拌改善了金属和熔渣的混合，有助于提高脱磷的速度。良好的搅拌和添加的助熔剂，如面粉等，也可以通过增加CaO的溶解度来提高P的去除率，从而形成高碱性和流动性的液体渣。

硫磺反应--由于高度氧化的条件，BOS工艺中的S去除不是很有效。S分布比（渣中的S%/金属中的S%）约为4-8，比二次炼钢过程中的钢包（约300-500）低很多。在 BOS 过程中，熔池中大约 10% 到 20% 的 S 直接与 O2 反应，形成 SO2（二氧化硫）。剩余的S通过炉渣-金属反应去除，S + CaO = CaS + FeO。炉渣对S的去除得益于炉渣的高碱性和低铁含量。钢液中的S含量受转炉中加入的HM和废钢中的S影响很大。

在BOS过程中发生的反应是异质性的，并且在不同的长度尺度上。有散装金属浴相、散装渣相和气相。另一方面，大部分的反应发生在分布在熔渣/金属/气体乳化相中的细小液滴和气泡的尺度上。长度尺度的不同也导致了时间尺度的不同。金属浴在12分钟至15分钟的整个热循环中发生变化，而液滴在大约一分钟内就能完成整个精炼循环。因此，根据商业和试点设备的观察和测量、精心设计的实验和数学建模，工艺动态图已经发展了数年。

HM的典型成分为C-4.5%，Si-0.3%至0.5%，Mn-0.2%至0.7%，P-0.1%至0.18%，S-0.02%至0.03%，温度为1350摄氏度。重要的整体反应可以写成：（i）[Si] + {O2} = （SiO2），（ii）[Mn] + 1/2 {O2} = （MnO），（iii）[C] + 1/2 {O2} = {CO}，（iv）2[P] + 5/2 {O2} = （P2O5），（v）Fe （l） + 1/2 O2（g） = （FeO）。[-],{-},和(-)分别用来表示溶解在金属浴中的金属物、气体和炉渣中的成分。图2a给出了200吨转炉中反应的进展。在不同转炉进行的测量也显示了类似的模式。图2b给出了炉渣成分的相应变化。

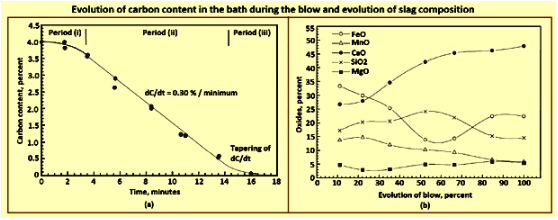


图2 吹炼过程中熔池中碳含量的变化和熔渣成分的变化

金属成分演变的一个明显特征是，即使在Si下降到非常低的水平之前，也同时去除大量的C。这也被观察到的情况所证实，在开始吹氧的短时间内，转炉口的CO火焰就会升起。这与现在已经过时的贝塞麦转炉或OBM工艺中的观察相反，在这两种工艺中，空气/氧气从底部吹出。在这两个过程中，出现明显的火焰需要一些时间，这被认为表明C的氧化直到Si下降到相当低的数值才开始。

从热力学上讲，在上述输入条件下，任何地方的溶质氧化反应的顺序是Si、Mn、C和P，也就是说，在吹风的初始部分的条件下，Si在C之前被氧化。此外，在一开始就保持的高碱性条件下，产品SiO2的活性非常低。另一方面，CO分压几乎保持在0.1MPa（一个大气压）。例如，如果假设SiO2的活性为0.001，那么与4.5%的C和0.5%的Si平衡时的pO2分别为1MPa至1.7MPa和1MPa至1.9MPa。这一特点使得对过程动力学和反应机制的分析变得有趣。

过程的特点

由于来自该过程的反馈信息是有限的，因此有必要从可以获得的信息中观察到的特征建立一个过程动力学模型。BOS过程的重要特征描述如下：

反应速率非常快。在脱碳高峰期，C的去除率约为每分钟0.3%，也就是说，在200吨转炉中，每分钟约有600公斤的C（图2a）。C反应显示了三个典型的时期（图2a），即（i）初始时期，速率不断增加；（ii）中间时期，速率相对稳定，尽管在此期间熔池中的C含量不断从3.5%左右下降到4.0%；最后第三个时期，速率逐渐减弱，超过临界C含量。临界C含量通常在0.2 %至0.5 %之间。

然而，在相同的吹气条件下，单个加热显示出大多数不可重复性。在输入和工艺参数相同的情况下，两次连续的吹炼可以显示出相当不同的行为，一些吹炼显示出倾斜（金属-炉渣-气体乳液在转炉口沸腾）或干渣和吐渣（导致喷枪和炉口堆积）。这种不可重复性在BOS工艺的早期更为普遍，当时还没有加入搅拌气体的底吹。使用较少的废料作为冷却剂，也可以导致更多的可重复性和减少倾斜度。

在对几个BOS车间进行研究后发现，脱碳峰值的速度与吹氧的速度成正比。在实验室规模的转炉吹炼过程中，也显示出增加吹氧速度和降低喷枪高度对峰值脱碳率的影响是相似的。

在MEFOS（瑞典的一家研究机构）的试验转炉的实验中，已经显示出沿着顶吹转炉的高度存在着浓度变化。这表明，尽管顶部喷射的动量很大，但顶吹并不能很好地混合金属浴。然而，这种差异在从底部吹入极少量的惰性气体时消失了。

众所周知，BOS工艺中的炉渣含有相当一部分以渣相中液滴形式存在的金属。其数量在喷吹过程中有所不同，在喷吹的中间部分最高。估计在10％至25％的范围内变化。这些液滴很细，大多数小于1毫米到2毫米。乳液中的液滴数量在吹气结束时下降。与散装金属浴相比，这些液滴通常处于更高级的精炼状态。

在吹炼的大部分时间里，存在着熔渣-金属-气体乳化液。在吹炼的三分之一时间里，乳状液的高度超过了2米左右，因此淹没了枪头，并使超音速喷射的声音变小。有时，乳化液会充满整个炉子，在炉口处沸腾(slopping)。在熔池中超过临界C时，乳化液会崩溃，这表明乳化液是过渡性的，需要不断产生气体才能生存。

如前所述，C、Mn和P在喷吹的初始阶段与Si同时被氧化，这与基于大宗金属浴的Si反应优先于其他反应的预期相反。Mn和P的反应在一定程度上可以用炉渣中的活动来解释。C反应无法解释，除非使用假设，即大宗金属成分在反应现场不占优势。

在打击的中间部分，Mn和P发生了逆转（图3a）。这也反映在熔渣路径上（图2b）。 然而，很明显的是，这些反转与炉渣中的FeO含量相关联。CaO的溶解几乎一直持续到最后，尽管石灰是在开始时或在搅拌的早期加入的。C决定了该过程的整体动态，并且该反应发生得很剧烈。图 3a 显示了吹炼过程中熔体成分的变化。

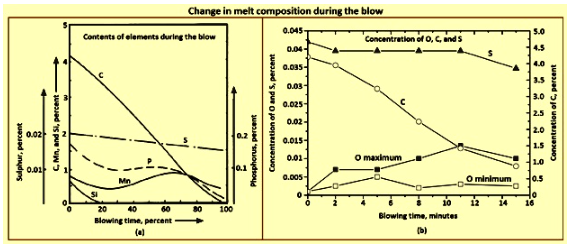


图3 吹炼过程中熔体成分的变化

BOS过程的动态取决于C反应的剧烈程度。完整的动态过程可以分为几个部分。其他反应可以在这个框架内理解。O2喷射几乎是纯的，分子直接到达浴槽表面，没有相当大的质量传递障碍。当一个分子撞击时，它可以做以下事情之一。

O2分子在撞击部位与C发生反应。反应可以是[C] + 1/2{O2} = {CO}，以及[C] + {O2} = {CO2}。它可以作为[O]溶解在金属中。然后它可以到其他地方与其他可氧化的元素反应，如O2=2[O]。其中一些可以与熔池中的铁反应，产生FeO，如公式Fe + 1/2{O2} = （FeO）。FeO可以进入渣相，并与其他地方的金属反应。这些都会导致精炼反应在转炉中的不同位置发生，从而导致混合后的整体熔池精炼。这些不同的位置在图4中得到了示意。

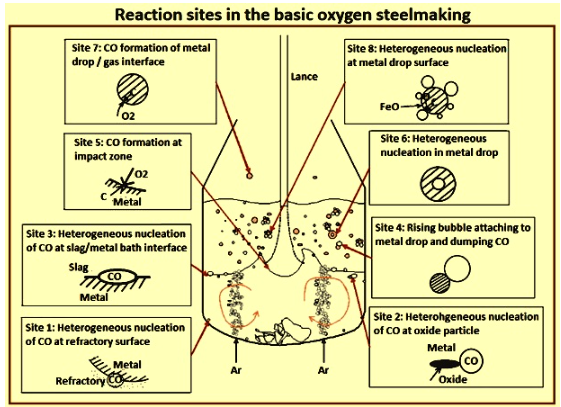


图4 碱性氧气炼钢的反应点

需要记住的是，C-O反应是异质的。至少有一个质量转移步骤可能会限制速度。C必须在金属中扩散到界面。气相中的O2、金属相中溶解的O2或渣相中的FeO的转移也可能参与其中，这取决于反应的O2来源。溶解的O2可以转移到金属槽内的其他部分，并与溶解的C反应，将CO释放到耐火材料中充满气体的孔隙中（现场1）。CO也可以通过异质成核在金属浴中漂浮的固体颗粒上形成（部位2）。异质成核也可以发生在渣层/金属浴界面（部位3）。除非CO的过饱和度非常高，否则熔池内的同质成核是非常不可能的。如前所述，CO反应可以直接发生在冲击部位（部位5）。在撞击部位或附近形成的一些氧化铁可以进入金属浴表面下，并沿着炉渣/金属界面移动，与C反应产生乳化界面（如部位3）。然而，大部分形成的FeO可能会转移到渣相中。

这就提供了几种可能性。在炉渣和金属浴的界面上，可以发生前面描述的反应（位置3），现在O2来自炉渣相，C来自金属。如前所述，渣相中含有大量的金属液滴，是由冲击部位的喷射动力不断产生的。因此，炉渣中的FeO可以通过不同的机制与这些液滴发生反应，如（i）CO气泡可以在界面上异质成核（部位8），（ii）CO可以转移到与液滴接触的经过的气泡中（部位4），以及（iii）如果超饱和度非常高，CO气泡可以在液滴内均匀成核（部位6）。如果一些金属液滴被扔到自由板上，它可以直接与气体中的任何O2或CO2反应（部位7）。

尽管所有这些部位在打击过程中都会有一定程度的活动，但有必要确定决定整体动态的主要机制。可以根据观察结果评估这些部位中每一个的贡献。事实上，在没有底部气体注入的情况下，熔池显示出浓度梯度，与顶部气流相比，从底部吹出的惰性气体只有1%，这种梯度就会消失，因此可以认为部位1和部位2的机制并不重要。

撞击区表面的温度预计在2120摄氏度以上，因此，化学反应的速率预计会非常高。撞击点的面积相对较小，O2的到达率非常高。然而，溶质需要扩散到界面，热量需要传导到金属中。新鲜的金属被带到界面上，被大的表面速度向外卷起。在这些情况下，可以预期冲击面被剥夺了溶质，留下了一层与O2反应的铁。最终，我们可以合理地假设，大量金属成分的金属层被完全氧化，凝结相的氧化物被转移到渣层。当C含量约为5%（20至25摩尔%）时，这个近似值意味着在这个地方约有25%的供给O2被消耗为C（CO和CO2）。根据计算，假设金属侧质量转移不是控制速率的因素，其贡献估计约为40％。曾几何时，它被认为是主要机制（热区或冲击区理论）。如前所述，在这个地方向外流动的金属层也可能被O2所饱和。

乳液中的反应似乎包含了主要的反应位点（位点4、6和8）。乳液中的液滴具有非常大的比表面积。在矿渣中存在合理数量的FeO时，液滴中的所有精炼反应可以在几十秒内进行，而不是几分钟。一个含有4.5%C的3毫米的金属液滴可以演化出大约3000倍于其体积的CO。当它通过粘稠的炉渣逃逸时，就会将其乳化。乳状液的形成、液滴的产生、液滴的停留时间等复杂的相互作用在很大程度上促进了整体的动态变化。直接与气相反应的液滴的反应主要是在喷吹的前几分钟，当完整的渣层还没有形成时，是非常重要的。

要全面了解整个过程的动态，需要了解超音速气体射流的背景，它们与金属/渣浆的相互作用，液滴的产生及其停留时间，CaO的溶解，以及渣浆混合等。

气中射流在其外围夹带着环境气体。扰动层在喷嘴下游几个直径处到达射流轴线（潜在的核心区域），在此区域之外，流动变得完全发达，具有自相似的径向速度曲线。轴向速度与距离成反比，以保持动量守恒。通常情况下，如果环境气体的密度与射流气体的密度相同，则射流以大约10度至12度的半锥角扩展。如果环境气体较轻，由于质量效应，其膨胀就较小。

在超音速喷气中，可压缩性因素会影响喷气膨胀。已经证明，在轴向速度减速到音速（超音速核心）之前，射流不会有太大的膨胀。此后，如图5所示，射流以亚音速射流的形式膨胀。最近对进入BOS转换器的O2射流的CFD（计算流体动力学）研究表明，在大约1米的距离内，轴向速度几乎是恒定的，在这个区域内，轴上的气体温度保持在大约-170摄氏度。此后，由于热气体的夹带，温度会稳步上升。因此，O2喷枪的出口马赫数约为2，这样就可以保持一定的距离，并仍能产生良好的射流/金属互动。

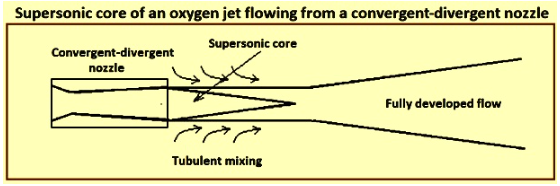


图5 从汇流-发散型喷嘴流出的氧气喷射的超音速核心

可以注意到，如果像在BOS转换器中那样，O2射流被淹没在CO的大气中，那么O2的浓度就会大幅度下降。

当高速射流碰到金属表面时，会形成一个坑，由于偏转射流的高速，坑的边缘非常不稳定，会抛出金属液滴。在足够高的数值下，射流变得再入，其中一些液滴被抛入射流本身，导致一个高度不稳定的火山口左右摆动和旋转。在有矿渣层的情况下，这些液滴被矿渣困住，导致液滴在矿渣中乳化。

可以通过在火山口中心的停滞点进行动量平衡来计算火山口的深度。 在进一步的研究中，基于室温下各种液体和气体的实验，并借助于汞和甘油的二维两相模型，对乳化现象进行定量研究，结果发现，正如预期的那样，乳化液中的液滴随着气体流速的增加而增加，并与枪头离液体表面的距离（枪头高度）成反比变化。在用水的3维模型进行实验以确定顶层代表矿渣的液滴生成率时，发现有两个区域，一个是在较低的流速下，液滴生成率随流速非线性增加，第二个区域液滴生成率几乎随流速线性变化。韦伯数已被用来描述流动现象的特征。在实验中，液滴生成率（公斤/秒）与吹气数的函数相关联。实验表明，同时注入底部气体可以增加液滴的生成，特别是当它们与顶部喷射几乎同轴时。渣相的存在可以大大改变生成的速度。

在超音速射流中，例如2马赫，出口气体温度约为-100摄氏度，此后，它将夹带密度较低的转炉气体。气体的温度、速度和成分在射流撞击浴槽时发生变化。因此，这种关联有很大的不确定性，因为这种关联在BOS模型中的作用是不充分的。由于没有其他的相关性，人们通常使用上述相关性来生成液滴，并根据需要对其进行调整。

反应速率也取决于液滴的大小。一些研究已经从工作中的转化器或实验室热模型中获得了乳液样品。这些研究发现，一般来说，尺寸在0.05毫米到3毫米之间。在一项用生铁和O2进行的研究中，有大块的液体被抛出，这些液体在乳化液中的时间通常可以忽略不计。尽管这些近似值和相关性显然是不够的，但由于缺乏更好的相关性，大多数模型都使用这些近似值。

其中一项研究发现，在高P铁精炼过程中形成的泡沫渣中含有大量的金属液滴。另一项研究通过收集从230吨转炉的龙头孔喷出的样品并进行分析，也得出了类似的观察结果。其他一些研究也进行了类似的观察。

如前所述，液滴处于不同的高级精炼状态，其中一些几乎完全精炼，尽管浴液中仍有相当数量的C。据估计，乳液中的金属部分很大，几乎占浴液重量的25%。如果假设液滴的平均尺寸为1毫米，这相当于约40,000平方米（sqm）的表面积。有一项研究提出，转炉中的精炼主要发生在乳状液阶段，浴液通过回落的液滴稀释看到精炼（乳状液理论）。转炉中的乳化液是指熔渣-金属-气体系统。我们可以把它想象成炉渣-气体泡沫，其中分布着金属液滴。

还有报告说，一些液滴显示出高的O2过饱和度，这就推断出较细的液滴可能是由CO液滴爆裂的均匀成核产生的。一些液滴显示出附着在气泡上的证据，有些甚至是空心的。已经有几个关于磁悬浮和自由下落的液滴与氧化气体反应的实验。这些实验的结果是有趣的。当C含量高时，人们可以看到在表面发生的反应，如CO燃烧所证明的。随着C含量的下降，小液滴被抛出，表明在表面下成核。C含量再低，液滴有时会爆裂，表明O2过饱和和液滴深处的成核。据报道，在液滴爆裂时，过饱和程度约为5MPa（对于平衡的CO）。

在其中一项研究中，液滴在转换器中的停留时间是通过放射性金同位素示踪技术来测量的。处于高级脱碳状态的液滴的最大停留时间被估计为2分钟左右。根据自由落体计算的停留时间为几秒钟，即使考虑到炉渣被乳化到更高的高度。因此，高停留时间需要一个解释。

使用X射线观察在熔融氧化渣中反应的单个Fe-C液滴的几个实验表明，一旦脱碳开始，液滴就会被浮起到表面，并停留在表面直到CO气泡消退。此外，已经表明，液滴的停留时间取决于气泡的形成，气泡使液滴漂浮。

关于CO的形成如何保持液滴的浮力有两种观点。其中一个研究提出了膨胀液滴理论，即CO在液滴内均匀地形成，这个空心液滴的表观密度很低，因此它保持浮力。另一种观点是，气泡在液滴/矿渣界面上异质地形成，只要气泡一直附着在液滴上，它们就能保持浮动。X射线透视研究的视觉证据不能清楚地区分这两种观点。在剧烈的脱氧过程中，似乎没有成核障碍，这一点从大量的气泡演变中可以看出，这表明界面成核。

在高C浓度下，当C在液滴内的质量转移不受速率控制时，最高的CO过饱和度将出现在液滴表面。因此，可以预计，为了使成核在表面发生异质性，气泡在脱离之前要在界面上停留一段时间。由于可以有几个气泡附着，所以液滴保持浮力。当C下降到低值时，界面上的成核变得零星，在没有气泡附着的时期，O2会溶解到金属中并扩散进来。因此，最高的过饱和度区域向内移动，首先到次表面，然后到液滴内部深处。因此，人们可以看到亚表面成核最初抛出小液滴，然后深入内部。这些均匀的成核事件可能是零星的，具有随机的性质。

同时，没有气泡或只有少量气泡的液滴的表观密度很高，它落入金属槽中。液滴下落时的临界C含量取决于液滴大小、炉渣的氧化电位（和FeO的质量转移率），以及液滴表面或内部的零星成核事件。正确预测临界C含量的经验性工作是缺乏的。来自悬浮液滴实验的证据也指向这一系列的事件，尽管由于电磁场的搅拌使得条件与转换器中的条件不同，特别是在液滴内的质量传递方面。

在转换器的情况下，液滴表面不断受到气泡的干扰。这有两个相互抵消的效果。部分液滴表面被气泡覆盖，不能用于从熔渣到液滴的质量转移。液滴表面也因气泡的形成和分离而被剧烈搅拌，增强了局部的质量转移。已经进行了一些间接估计。在其中一项研究中，对于渣中的氧化铁，在高温单液滴实验中的P转移率进行了间接估计，得到的数值在（10）-5米/秒（m/s）和（10）-4米/秒之间。另一项研究估计了类似的数值。适当的实验研究，无论是在冷的还是热的模型中，都有必要在无尺寸变量方面得到合理的关联。

尽管由于气体喷射和大量的气体通过，炉渣在转炉中被很好地搅拌，但顶吹转炉中的金属槽的混合程度相对较低。测量顶吹转炉中的混合时间（t95，即获得95%均匀性的时间）可高达150秒至180秒，而底吹OBM转炉则为10秒至20秒。这对反应动力学产生了影响，因为金属液滴从顶层被移走，而精制的乳液液滴又从顶层落下。由于大部分热量也在熔渣中释放，熔渣和回落的液滴也会变热。由于底部的废料慢慢溶解到液态金属中，也可能出现成分和温度分层。

高混合时间也对应着混合时间的高度不可重复性，导致在没有底吹的情况下出现不可重复的打击行为。例如，含有较高C的液态金属的大涡流从底部被带到金属浴的表面，会突然增加脱碳的速度，导致不稳定。因此，从转炉底部注入惰性气体以减少混合时间已成为标准做法。

由于底部气体注入的速度和引入气体的多孔元件的位置对反应动力学有影响，因此有必要对混合行为进行量化，以便对成分和温度的演变进行定量预测。单一的平均t95值不足以纳入转炉的综合模型，因为两个不同的混合曲线可以给出相似的t90（获得90％均匀性的时间）和不同的t95值。因此，折中的办法是建立一个双参数模型，基于对两个混合时间（t90和t95）的估计。然后，我们可以将金属浴理想化为由两个搅拌罐反应器（STR）组成，连续交换金属。底部只看到废料熔化，顶部看到前面解释的所有其他现象。这个模型的两个参数，即反应器大小之比和金属交换率，然后可以与转炉在各种操作条件下的混合时间相适应。

炉渣的形成和熔剂的溶解

熔剂（石灰和煅烧过的白云石）在吹炼初期与正在形成的氧化物溶解，形成液态炉渣。这些助熔剂的溶解速度对吹炼过程中发生的熔渣-金属反应产生强烈影响。在吹炼开始时，喷枪在熔池上方的高度保持较高，这导致最初的熔渣富含SiO2和FeO。在这期间，大量的熔剂被注入转炉中。然后，喷枪被降低，在吹炼的三分之一处，由于炉渣中FeO的减少和CO的形成，炉渣开始起泡沫。随着喷吹的进行，CaO在炉渣中溶解，有效炉渣重量增加。在吹炼进行了大约四分之三的时间后，由于脱碳率的降低，炉渣中的FeO含量增加。

在吹炼过程中，钢液的温度从大约1350摄氏度逐渐上升到转炉下行时的1.650摄氏度，而炉渣的温度比钢液的温度高50摄氏度左右。转炉炉渣中可能含有未溶解的石灰区域，因为石灰的溶解受到硅酸二钙（2CaO.SiO2）涂层的限制，该涂层在炼钢温度下是固体，可以防止快速溶解。助焊剂中氧化镁的存在削弱了这种涂层。因此，由于石灰的快速溶解，提前加入氧化镁可以加速炉渣的形成。

转炉需要保持高碱度（高CaO含量）的良好流体炉渣，这样才能处理产生的大量CO，并有效地去除P。因此，转炉操作员试图使最终炉渣中的CaO/SiO2比率超过3.0。

图6a显示了CaO-SiO2-FeO三元图中的液相轮廓。可以清楚地看到，该系统在1350摄氏度时可以达到的CaO/SiO2比率，即在吹炼初期，该比率被限制在1.6到1.7左右。通过添加氧化镁（图 6b）和一些来自结转炉渣的 Al2O3，可以稍有改善。在1,650摄氏度的最终炉渣中，25%到30%的FeO，最大的CaO/SiO2仍然低于3.0。炉渣分析也证明了这一点，炉渣分析经常显示未溶解的石灰。除了CaO在转炉炉渣中的溶解度问题外，石灰颗粒在高硅质炉渣的存在下会被钝化。由于氧化钙的浓度在溶解的石灰颗粒表面是最高的，硅酸二钙在这里形成。这种化合物不仅是高度耐火的，而且形成了一个粘附层，阻碍了进一步的溶解。

在高温下长期不溶解的石灰颗粒也会变薄，变得不那么活跃。打破粘附层的方法之一是在矿渣中加入高含量的FeO。这就是为什么在吹炼的前几分钟，当FeO积累到25％到35％或更高时，采用提高喷枪吹炼的做法的原因。虽然对CaO的溶解度影响不大（图6），但这有利于打破粘附的硅酸二钙层，使其进一步溶解。

像氟石（CaF2）这样的添加剂可以更有效地实现这一效果，尽管由于各种原因，这在近期不是一个可接受的设备做法。图6显示了相图，图6a显示了CaO-SiO2-FeO系统的液相等温线，图6b显示了MgO的添加对液相的影响。

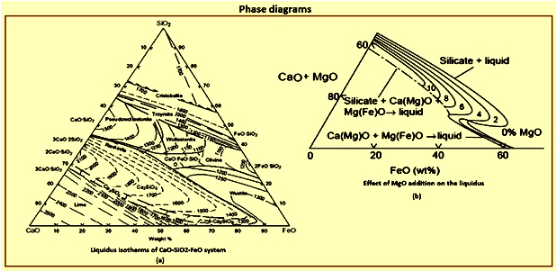


图6 相位图

工艺流程和反应动力学

转炉的内容可以分为几个重要的区域，如(i)金属槽，它本身可以分为底部和顶部的部分，它们之间有金属的交换，(ii)O2喷射和冲击区域，以及(iii)炉渣区域，大部分是炉渣-金属-气体乳化液的形式。在打击过程中，有三个不同的状态。初始阶段的特点是裸露的金属浴，上面覆盖着固体石灰岛和前次加热后留下的一些熔渣。喷射的O2击中了金属浴并做了两件主要的事情。首先，它几乎氧化了整个金属层，产生CO、SiO2、MnO、P2O5和大量的FeO。并非所有的O2都在这个位置被消耗掉，因此上面的气体可能含有高比例的CO2/CO和一些O2，正如在废气分析中看到的那样。喷射器还将液滴抛入气相中，这些液滴在自由飞行后回落。由于气体具有氧化性，液滴在飞行过程中被提炼。在液滴的表面，反应的顺序是由热力学决定的。

对于每个溶质来说，反应涉及到质量转移步骤，如气相中的CO2/O2和液相中的溶质的质量转移。在这个温度下，界面的化学反应预计会非常快。反应的顺序可以通过解决传质方程和竞争O2的界面反应的自由能最小化来实现。由于飞行时间通常为一秒或更短，液滴回落可能只完成了Si反应的一部分。液滴越小，由于比表面积越大，精炼进行得越远。由于与液滴的表面积相比，金属浴表面的其他部分的反应很小。

气相中的质量传递可以很轻松地通过Ranz-Marshall类型的关联计算出来。在这个过程的初始阶段，液滴的溶质含量很高，预计气相传质会控制速率。小液滴可以被认为是刚性的，我们可以假设溶质在液滴内的纯扩散。当液滴回落时，液滴中的凝结阶段的氧化物产物留在浴槽的顶部，并与来自撞击点的氧化物和添加的助熔剂结合，开始形成液态炉渣。如前所述，在冲击部位形成了大量的FeO，因此液态炉渣很轻松形成。一段时间后，有一个液态炉渣层覆盖在金属浴上。越来越多的液滴被抛向熔渣。喷出到气相中的液滴在到达金属槽之前必须通过渣相。因此，进一步的精炼发生在熔渣中。

最初，当渣层很薄，液滴的Si和Mn含量足够高时，液滴在C反应开始前就会落下，也就是说，没有气体演化，特别是对于较大的液滴。然而，含C较高的小液滴可以在早期开始脱碳，释放出CO，并缓慢地将熔渣乳化。这个早期阶段的特点是口部火焰低，因为CO的形成相对较低。一旦金属浴中的Si下降到一定程度，脱硅就会有很大进展，在液滴下降之前。C反应开始，液滴保持在乳化液中，直到其C含量达到前面解释的临界C含量。在渣相中，只要液滴中的C含量足够高，速度就会被渣相中的FeO质量转移所控制。一旦液滴中达到临界C，冒泡就会减慢，然后停止，液滴就会下降。临界C在很大程度上是由浴液中的FeO含量决定的。乳液很快就建立起来了，乳液中的第二阶段反应开始了。转换器口的火焰变得很大。矛头被浸入乳剂中。

在第二阶段，几乎所有的液滴都被喷射到乳状液中，气相反应变得不重要了。需要注意的是，除非脱碳反应开始，否则静止的液滴在熔渣中的停留时间只有几秒钟的时间。因此，为了最大限度地提高精炼效果，操作者必须在液滴回落之前迅速达到脱碳反应开始的阶段。加速反应的一个方法是保持炉渣中FeO的高含量。尽早提高FeO含量的另一个原因是在脱碳率达到最高值时有一个流动的炉渣，因为大量的气体将迅速从炉渣中排出。否则，乳化液的高度会不受控制地增加，导致溢出和倾斜。

炉渣中的氧化铁含量是在撞击点产生的氧化铁和在乳化液中消耗的氧化铁之间的一种平衡。氧化铁的生成可能与喷枪的高度关系不大，而高的喷枪会导致较少的液滴生成，因为喷射器撞击金属槽的力较小，反之亦然。因此，提高喷枪的做法，即所谓的软打击，会导致炉渣中的氧化铁含量迅速增加。这有利于CaO的溶解和流体炉渣的形成。最初的软吹，通常是3分钟到4分钟，是设备的正常做法。

在一个最佳的时刻，喷枪被降低，以诱发高反应率。液滴生成率很高，熔池已经脱硅，因此液滴经历了剧烈的脱碳过程，直到C值下降到低值，然后再回落。在这个脱碳率的高峰期，因此大部分的金属浴都以液滴的形式留在乳化液中。这些液滴在乳化液中停留的时间不同，因此处于不同的细化阶段。精炼的程度也取决于液滴的大小。因此，液滴的特征有两个变量，即它形成的时间（因此它的年龄）和液滴的大小。当达到一个特征的C含量时，液滴开始回落，这取决于它的大小、矿渣的FeO和温度。在液滴的这个最后阶段，界面上的O2电位也很高，因此如果其他条件有利，P也会被移除。落下的液滴导致金属浴顶部的明显细化，混合后导致金属浴的其余部分的细化。由于一个液滴的细化时间可以达到0.5分钟到2分钟，我们可以看到大量金属样品中的C、Mn和P下降，即使样品中的Si仍有相当数量（图3a）。

在某种程度上，总的反应速率是自我修正的。如果乳化液中的液滴数量减少，速率降低，金属浴的水平就会增加，导致有效喷枪距离降低，这反过来又导致液滴生成增加。这就是在吹扫的中间部分，脱碳率接近恒定的原因之一。然而，需要注意的是，进入乳化液的液滴的C含量一直在下降，因此其停留时间也在下降。操作员需要通过逐步降低喷枪来相应地提高液滴生成率。图7a显示了在一次典型的吹气过程中喷枪高度的变化。

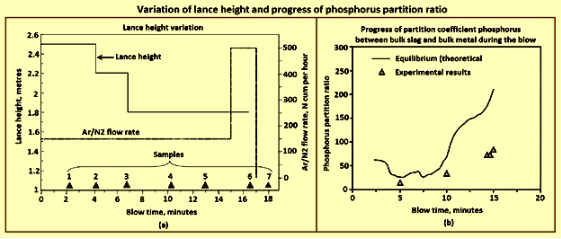


图 7 喷枪高度的变化和磷分配率的进展

由于在吹气的最后阶段，浴液中的C含量变得很低，现在的速率受到C在液滴内扩散的限制，甚至当它进入乳状液时也是如此。CO的生成量很低，无法保持液滴的浮动。停留时间下降到几秒钟，因此乳液中的液滴数量减少了，尽管喷枪的高度已经降到了喷枪健康所允许的最低水平。乳状液消失了。在这个时候，脱碳率下降，炉渣中的氧化铁快速堆积。由于脱碳率很低，FeO含量和溶解在钢中的O2的增加远远超过了C-O平衡的要求。因此，在这个时期，操作者提高了氩气的搅拌速度，从而增加了液滴的生成率，而没有增加额外的O2。这在一定程度上有帮助。

在BOS工艺中，磷的去除有时是一个问题，可能会导致重吹，特别是当热金属中输入的P很高时（约0.2 %）。尽管最终炉渣的条件通常是有利的，具有高铁氧和高碱度，但如果在整个吹炼过程中不仔细管理炉渣制度，转炉操作人员可能会陷入不好的局面。P的热力学是众所周知的。该反应可以用分子种类或离子形式来写。反应是2P + 5/2 O2(g) = P2O5(l)，P + 5/4 O2(g) + 3/2 (O)2- = (PO4)3。 在前一种情况下，人们写出一个平衡常数，并将劳尔森活性系数表示为矿渣成分的函数。如果采用离子形式的方程，则写出渣的磷酸盐容量方程，并根据经验将磷酸盐容量与渣的成分联系起来。这两种方法在概念上是相似的。通过已知的热力学数据，P和O2的分压可以很轻松地转换为溶解在金属中的百分比或炉渣中FeO的活性。在一些研究中，炉渣数据作为Raoultian活性系数或磷酸盐容量与成分的函数，已经根据经验确定。当吹炼过程中的炉渣分析是已知的，可以计算出P在散装炉渣和散装金属之间的分配系数的进展。

在喷吹的初始阶段，熔池中的C相当高，而且还含有Si。因此，在炉渣/金属界面，O2电位仍然很低。因此，预计在散装金属/熔渣界面的脱磷率不会很高。另一方面，金属液滴在1到2分钟内得到高度精炼，在返回金属浴之前，在其界面上有很高的O2电位。此外，此时的分配系数很高，因为FeO的含量很高，这是由于软吹，温度很低，尽管有一些CaO还没有溶解。乳液中的液滴数量也非常大。因此，从图3a中可以看出，脱磷率非常高。在吹扫结束时，炉渣中的条件又是有利的，有高的氧化铁和高的碱度，尽管现在温度已经大幅上升了。然而，在这一时期，磷的去除率并不高，因为液滴的数量并不高，表面积相当小，因此所有的反应都很缓慢。

剧烈的氩气搅拌在这个时间段是有帮助的，在停止氧气流后的一段时间内也是如此，尽管程度有限。在吹气的中间部分，操作者有最大的机会进行有效的整体脱磷。在软吹之后，当喷枪逐渐降低以实现高脱碳率时，炉渣中的氧化铁含量大幅下降，并保持较低水平，直到乳化液开始崩溃。炉渣变得相对 "干燥"。分离系数变得不利，人们很轻松得到金属的P反转。FeO水平越低，反转就越大。这种逆转增加了打击的最后部分的负荷，正如前面解释的那样，那里的反应率很低。

因此，如果操作者需要制造低P钢，就必须在打击的中间部分密切控制FeO含量。在每个阶段过早地降低喷枪会导致很低的氧化铁含量（低于12%到15%）。FeO含量是由液滴生成率（消耗率）和FeO生成率之间的平衡决定的。然而，需要注意的是，炉渣中非常低的FeO也会降低脱碳率。另一方面，非常高的FeO会导致马虎的情况。

更高的氧化铁含量可以通过修改喷枪的做法来实现。中间水平的喷枪高度可以保持比正常水平略高。操作员也可以稍微推迟喷枪的下降时间，注意不要导致不受控制的乳剂堆积。操作员也可以通过在此期间分布式添加矿石来实现这一目标。

这里总结了BOS转炉炼钢的化学成分。从O2炼钢过程的热力学可以看出，在开始时，吹到HM上的O2最好与溶解的Si反应，形成SiO2，漂浮在金属表面。从动力学上看，预计一部分吹出的O2会与溶解的C和Fe原子反应。在工艺点火时，CO气体的形成瞬间发生。煅烧石灰被加入以中和酸渣，酸渣最初包括FexOy和SiO2的液体混合物。在BOS转炉中发生了一些化学反应。 主要反应是O2从O2气体中溶解到金属中，通过溶解的O2进行脱碳，以及Fe、[Si]、[Mn]、[P]、[V]和[Ti]的氧化。固体或液体氧化物是在吹炼过程中形成的反应产物，它们与吹炼开始时加入的石灰结合在一起，在转炉中形成液态炉渣。由于密集的CO气体的形成，液态金属的液滴被引入到炉渣中，而炉渣往往会出现泡沫。因此，在吹氧过程中，转炉中的炉渣实际上是液态炉渣和金属液滴的乳液，由于受到气泡的影响而产生泡沫。乳状液也是一个有利的反应场所。例如，相当一部分C的氧化可以发生在乳化液中的金属液滴中，尽管大部分发生在O2喷射器的冲击区。其余的O2被用来将Fe烧成FexOy。在吹炼过程中，O2渗透到金属液滴中，并能与CO气体发生反应。总的炉渣-气体系统表现为泡沫，并迅速上升到转炉的锥部。因此，必须调整O2的流入量和反应速率，以便泡沫不会从转炉中溢出。尽管转炉的内部体积几乎比非活性金属和渣浴的体积大九倍，但仍经常发生滑动。