

## 7. 转炉提钒动力学研究

### 7.1 反应区域的动力学计算

复吹转炉吹氧提钒，顶吹氧枪吹氧的同时，底吹氮气搅拌熔池，提高传质速度，使钢液成分和温度均匀化。吹氧时转炉内反应区域如图7.1所示。本模型假设化学反应在以下三个区域发生：

(1) M-G Zone，即顶吹氧气射流所产生的冲击坑气-液界面；

(2) M-S Zone，即转炉内的渣-金界面；

(3) M-E Zone，即乳化液滴内。

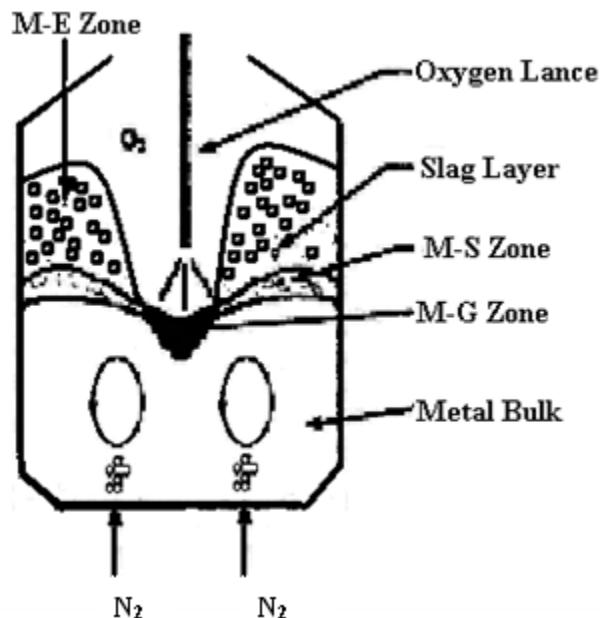


图7.1 吹氧时气-液和渣-金反应区域及乳化示意图

#### 7.1.1 冲击坑气-液界面反应

顶吹氧枪的氧气射流冲击在熔池表面形成一个冲击坑。氧气吸附在冲击坑表面向钢液内传递氧，溶解的[O]与钢液中的[Si]、[V]、[Cr]、[C]、[Mn]、[Ti]和[Fe]反应，冲击坑气-液界面的反应如下：





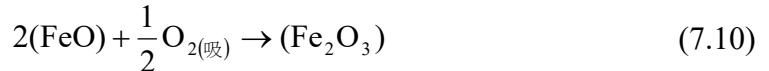
反应(7.1)表示在冲击坑表面附近的钢液中，溶解的氧达到饱和。冲击坑界面发生的碳氧化反应是转炉中最重要的化学反应，因此，弄清脱碳反应的机理是十分必要的。转炉吹氧脱碳过程步骤如下：

(1) 从氧枪喷出的氧迁移到气-渣界面，这是物质在气相的传质过程；

(2) 迁移到气-渣界面的气态氧吸附于气-渣界面，成为吸附态氧：



(3) 气-渣界面的吸附态氧同渣中的FeO反应，将FeO氧化成Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>：



(4) 气-渣界面的Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>迁移到渣-金界面，这是物质在渣层内的传质过程；

(5) 迁移到渣-金界面的Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>同金属Fe发生反应，生成FeO，这是界面化学反应：



(6) 生成的FeO按分配定律部分进入金属相，部分留在渣相，留在渣相的FeO将再通过渣层迁移到气-渣界面去进行步骤(2)和(3)，进入金属相的FeO则以铁原子和氧原子形式存在：

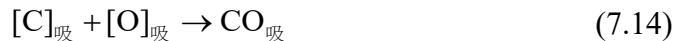


(7) 渣-金界面的氧迁移到金属相深部；

(8) 金属相中的[C]和[O]迁移到CO气泡-金属界面；

(9) 迁移到CO气泡-金属界面的[C]和[O]吸附于CO气泡-金属界面；

(10) CO气泡-金属界面上的吸附态[C]和[O]反应生成吸附态CO：



(11) CO气泡-金属界面吸附态CO解吸，成为气态CO：



(12) 解吸的CO气体由CO气泡-金属界面迁移到CO气泡深部，这是物质在气相的扩散；

(13) CO气泡长大，上浮，先后通过金属相、渣相，进入炉气。

在上述所列的反应过程步骤中，步骤(15)是气泡的排出，步骤(2)、(3)、(4)、(5)、(6)、(7)、(11)、(12)、(13)则是化学反应的过程，在炼钢条件下，反应温度很高，反应速度很大，这些步骤都不能成为全过程的控制环节。步骤(1)和(14)是有关物质在气相的迁移过程，物质在气相的迁移很快，通常比物质在液相的迁移要快几个数量级，因此，也不是全过程的控制环节。步骤(8)是Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>在渣层内的迁移过程，在转炉吹氧炼钢条件下，渣中Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>浓度很高，物质的迁移速度大，因此，这一步也不能成为全过程的控制环节。因

此，由上述分析可知，冲击坑界面脱碳反应的控制环节存在于步骤(9)和(10)中，即[O]在金属中的迁移或者是[C]在金属中的迁移为全过程的限制环节。

吹炼过程中氧的传质速度为：

$$R_O = A_{CAV} k_O \rho_m (C_{[O]}^b - C_{[O]}^*) \quad (7.16)$$

钢液中碳的传质速度为：

$$R_C = A_{CAV} k_C \rho_m (C_{[C]}^b - C_{[C]}^*) \quad (7.17)$$

式中：  $R_i$  ( $i=C, O$ ): 分别为  $i$  元素的传质速度， mol/min；

$A_{CAV}$ : 冲击坑界面积，  $m^2$ ；

$k_i$  ( $i=C, O$ ): 分别为  $i$  元素在铁液中的传质系数，  $m/min$ ；

$\rho_m$ : 钢液的密度，  $kg/m^3$ ；

$C^b, C^*$ : 分别为本体浓度和界面浓度，  $mol/kg$ ；

在吹炼初期，由于碳的浓度较高，使  $R_O < R_C$ ，这时脱碳反应的限制性环节为氧的传质速度；随着吹炼的进行，碳的浓度逐渐降低，使  $R_C$  逐渐减小，当碳的浓度降低到使  $R_O > R_C$  时，这时脱碳反应的限制性环节转为金属中碳的传质速度。由此可见，脱碳反应的速度与氧、碳的传质速度有关，其值决定于氧、碳的传质速度小的一方。

将脱碳机理应用到冲击坑界面其它元素的氧化反应中，得到铁、硅、钒、铬、锰、钛的氧化机理。钢液中 Fe 的浓度很大，所以可忽略 Fe 的传质阻力，又因为反应在高温下进行，反应速度很快，因此，Fe 的氧化速度只决定于氧在金属中的传质速度，即：

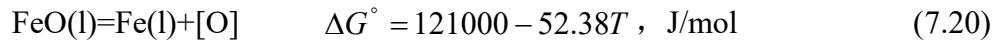
$$\frac{d(W_m C_{[Fe]}^b)}{dt} = -R_O \quad (7.18)$$

钢液中 [Si]、[V]、[Cr]、[Mn]、[Ti] 的传质速率为：

$$R_i = A_{CAV} k_i \rho_m (C_{[i]}^b - C_{[i]}^*) \quad (i=[Si], [Ti], [V], [Cr], [Mn]) \quad (7.19)$$

通过计算得知  $R_i > R_O$  ( $i=[Si], [Ti], [V], [Cr], [Mn]$ )，因此，可以认为 Si、Ti、V、Cr、Mn 的氧化速度取决于氧在金属中的传质速度。

气-液界面氧的界面饱和浓度  $C_{[O]}^*$  可由 [O] 和 Fe 的反应近似地确定：



$$C_{[O]}^* = \exp[-14544/(T_w + 273) + 6.30]/1600 \quad (7.21)$$

式中，  $T_w$  是冲击坑表面温度，它的求法见 7.3.1 节。

气-液界面碳的界面饱和浓度  $C_{[C]}^*$  可由 [C] 和 [O] 的反应近似地确定：



$$K = \frac{(P_{CO}/P^g)}{f_C C_C^* M_C \cdot f_O C_O^* M_O} \quad (7.23)$$

式中：K为反应式(7.22)的平衡常数； $P_{CO}$ 是一氧化碳气体的分压，它的求法见第4章。

$f_C$ 、 $f_O$ 为[C]、[O]的活度系数， $M_C$ 、 $M_O$ 为碳、氧的摩尔质量，kg/mol。在 $C_O^*$ 已知的情况下，可求得 $C_C^*$ 。

气-液界面氧的本体浓度可由分配定律求得，分配定律的文字描述为：在一定温度下，如果一种物质溶解在两个互不相溶的液相里成为稀溶液，则平衡时该物质在此两相中的浓度之比为一常数。钢液和渣中都有氧化亚铁且钢液和熔渣互不相溶，因此钢液中的氧化亚铁的浓度与渣中氧化亚铁的浓度比值为一常数，而钢液中氧化亚铁的浓度即为钢液中氧的本体浓度(mol/kg)，所以有 $C_{[O]}^b = kC_{(FeO)}^b$ ，其中k为常数，本文取 $k=1.0 \times 10^{-3}$ 。

由于C、Si、Ti、Fe、V、Cr、Mn的氧化速度均与氧的传质速度有关，因此，这就涉及到进入熔池的氧在各元素之间的分配问题，这是一个热力学的问题。本文假定氧在各元素间的分配与各元素氧化反应的吉布斯自由能变成正比，当氧的传质速度为氧化反应的限制性环节时，有：

$$\frac{d(W_m C_{[C]}^b)}{dt} = -R_O \frac{\Delta G_C}{\Delta G_C + 1/2 \Delta G_{Si} + \Delta G_{Fe} + 2/3 \Delta G_V + 2/3 \Delta G_{Cr} + \Delta G_{Mn} + 1/2 \Delta G_{Ti}} \quad (7.24)$$

$$\frac{d(W_m C_{[Si]}^b)}{dt} = -R_O \frac{1/2 \Delta G_{Si}}{\Delta G_C + 1/2 \Delta G_{Si} + \Delta G_{Fe} + 2/3 \Delta G_V + 2/3 \Delta G_{Cr} + \Delta G_{Mn} + 1/2 \Delta G_{Ti}} \quad (7.25)$$

$$\frac{d(W_m C_{[Ti]}^b)}{dt} = -R_O \frac{1/2 \Delta G_{Ti}}{\Delta G_C + 1/2 \Delta G_{Si} + \Delta G_{Fe} + 2/3 \Delta G_V + 2/3 \Delta G_{Cr} + \Delta G_{Mn} + 1/2 \Delta G_{Ti}} \quad (7.26)$$

$$\frac{d(W_m C_{[Fe]}^b)}{dt} = -R_O \frac{\Delta G_{Fe}}{\Delta G_C + 1/2 \Delta G_{Si} + \Delta G_{Fe} + 2/3 \Delta G_V + 2/3 \Delta G_{Cr} + \Delta G_{Mn} + 1/2 \Delta G_{Ti}} \quad (7.27)$$

$$\frac{d(W_m C_{[V]}^b)}{dt} = -R_O \frac{2/3 \Delta G_V}{\Delta G_C + 1/2 \Delta G_{Si} + \Delta G_{Fe} + 2/3 \Delta G_V + 2/3 \Delta G_{Cr} + \Delta G_{Mn} + 1/2 \Delta G_{Ti}} \quad (7.28)$$

$$\frac{d(W_m C_{[Cr]}^b)}{dt} = -R_O \frac{2/3 \Delta G_{Cr}}{\Delta G_C + 1/2 \Delta G_{Si} + \Delta G_{Fe} + 2/3 \Delta G_V + 2/3 \Delta G_{Cr} + \Delta G_{Mn} + 1/2 \Delta G_{Ti}} \quad (7.29)$$

$$\frac{d(W_m C_{[Mn]}^b)}{dt} = -R_O \frac{\Delta G_{Mn}}{\Delta G_C + 1/2 \Delta G_{Si} + \Delta G_{Fe} + 2/3 \Delta G_V + 2/3 \Delta G_{Cr} + \Delta G_{Mn} + 1/2 \Delta G_{Ti}} \quad (7.30)$$

由上述分析，可以求出冲击凹坑气液界面氧化反应造成钢液中各元素的物质的量以及渣中相应氧化产物的物质的量随时间的变化如下：

$$\frac{d(W_m C_{[C]}^b)}{dt} = -\min(R_O \frac{\Delta G_C}{\Delta G_C + 1/2 \Delta G_{Si} + \Delta G_{Fe} + 2/3 \Delta G_V + 2/3 \Delta G_{Cr} + \Delta G_{Mn} + 1/2 \Delta G_{Ti}}, R_C) \quad (7.31)$$

$$\frac{d(W_m C_{[Si]}^b)}{dt} = -\frac{1}{2} A_{CAV} k_O \rho_m (C_{[O]}^b - C_{[O]}^*) \frac{1/2 \Delta G_{Si}}{\Delta G_C + 1/2 \Delta G_{Si} + \Delta G_{Fe} + 2/3 \Delta G_V + 2/3 \Delta G_{Cr} + \Delta G_{Mn} + 1/2 \Delta G_{Ti}}$$

(7.32)

$$\frac{d(W_m C_{[Ti]}^b)}{dt} = -\frac{1}{2} A_{CAV} k_O \rho_m (C_{[O]}^b - C_{[O]}^*) \frac{1/2 \Delta G_{Ti}}{\Delta G_C + 1/2 \Delta G_{Si} + \Delta G_{Fe} + 2/3 \Delta G_V + 2/3 \Delta G_{Cr} + \Delta G_{Mn} + 1/2 \Delta G_{Ti}} \quad (7.33)$$

$$\frac{d(W_m C_{[Fe]}^b)}{dt} = -A_{CAV} k_O \rho_m (C_{[O]}^b - C_{[O]}^*) \frac{\Delta G_{Fe}}{\Delta G_C + 1/2 \Delta G_{Si} + \Delta G_{Fe} + 2/3 \Delta G_V + 2/3 \Delta G_{Cr} + \Delta G_{Mn} + 1/2 \Delta G_{Ti}} \quad (7.34)$$

$$\frac{d(W_m C_{[V]}^b)}{dt} = -\frac{2}{3} A_{CAV} k_O \rho_m (C_{[O]}^b - C_{[O]}^*) \frac{2/3 \Delta G_V}{\Delta G_C + 1/2 \Delta G_{Si} + \Delta G_{Fe} + 2/3 \Delta G_V + 2/3 \Delta G_{Cr} + \Delta G_{Mn} + 1/2 \Delta G_{Ti}} \quad (7.35)$$

$$\frac{d(W_m C_{[Cr]}^b)}{dt} = -\frac{2}{3} A_{CAV} k_O \rho_m (C_{[O]}^b - C_{[O]}^*) \frac{2/3 \Delta G_{Cr}}{\Delta G_C + 1/2 \Delta G_{Si} + \Delta G_{Fe} + 2/3 \Delta G_V + 2/3 \Delta G_{Cr} + \Delta G_{Mn} + 1/2 \Delta G_{Ti}} \quad (7.36)$$

$$\frac{dW_m C_{[Mn]}^b}{dt} = A_{CAV} k_O \rho_m (C_{[O]}^b - C_{[O]}^*) \frac{\Delta G_{Mn}}{\Delta G_C + 1/2 \Delta G_{Si} + \Delta G_{Fe} + 2/3 \Delta G_V + 2/3 \Delta G_{Cr} + \Delta G_{Mn} + 1/2 \Delta G_{Ti}} \quad (7.37)$$

$$\frac{dW_{(SiO_2)}}{dt} = \frac{1}{2} A_{CAV} k_O \rho_m (C_{[O]}^b - C_{[O]}^*) \frac{1/2 \Delta G_{Si}}{\Delta G_C + 1/2 \Delta G_{Si} + \Delta G_{Fe} + 2/3 \Delta G_V + 2/3 \Delta G_{Cr} + \Delta G_{Mn} + 1/2 \Delta G_{Ti}} M_{SiO_2} \quad (7.38)$$

$$\frac{d(W_m C_{[Ti]}^b)}{dt} = -\frac{1}{2} A_{CAV} k_O \rho_m (C_{[O]}^b - C_{[O]}^*) \frac{1/2 \Delta G_{Ti}}{\Delta G_C + 1/2 \Delta G_{Si} + \Delta G_{Fe} + 2/3 \Delta G_V + 2/3 \Delta G_{Cr} + \Delta G_{Mn} + 1/2 \Delta G_{Ti}} M_{TiO_2} \quad (7.39)$$

$$\frac{dW_{(FeO)}}{dt} = A_{CAV} k_O \rho_m (C_{[O]}^b - C_{[O]}^*) \frac{\Delta G_{Fe}}{\Delta G_C + 1/2 \Delta G_{Si} + \Delta G_{Fe} + 2/3 \Delta G_V + 2/3 \Delta G_{Cr} + \Delta G_{Mn} + 1/2 \Delta G_{Ti}} M_{FeO} \quad (7.40)$$

$$\frac{d(W_m C_{[V]}^b)}{dt} = -\frac{1}{3} A_{CAV} k_O \rho_m (C_{[O]}^b - C_{[O]}^*) \frac{2/3 \Delta G_V}{\Delta G_C + 1/2 \Delta G_{Si} + \Delta G_{Fe} + 2/3 \Delta G_V + 2/3 \Delta G_{Cr} + \Delta G_{Mn} + 1/2 \Delta G_{Ti}} M_{V_2O_3} \quad (7.41)$$

$$\frac{d(W_m C_{[Cr]}^b)}{dt} = -\frac{1}{3} A_{CAV} k_O \rho_m (C_{[O]}^b - C_{[O]}^*) \frac{2/3 \Delta G_{Cr}}{\Delta G_C + 1/2 \Delta G_{Si} + \Delta G_{Fe} + 2/3 \Delta G_V + 2/3 \Delta G_{Cr} + \Delta G_{Mn} + 1/2 \Delta G_{Ti}} M_{Cr_2O_3} \quad (7.42)$$

$$\frac{dW_{(MnO)}}{dt} = A_{CAV} k_O \rho_m (C_{[O]}^b - C_{[O]}^*) \frac{\Delta G_{Mn}}{\Delta G_C + 1/2 \Delta G_{Si} + \Delta G_{Fe} + 2/3 \Delta G_V + 2/3 \Delta G_{Cr} + \Delta G_{Mn} + 1/2 \Delta G_{Ti}} M_{MnO} \quad (7.43)$$

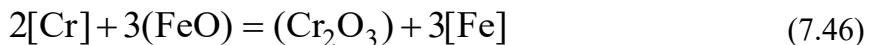
式中,  $W_m$ : 钢液的质量, kg;

$W_j$ : ( $j=SiO_2, FeO, V_2O_3, Cr_2O_3, MnO, TiO_2$ )渣中各氧化物的质量, kg;

$M_j$ : ( $j=SiO_2, FeO, V_2O_3, Cr_2O_3, MnO, TiO_2$ )渣中各氧化物的分子量, kg/mol。

### 7.1.2 渣-金界面反应

在顶底复吹转炉炼钢过程中，冲击坑处温度较高，主要是以碳的氧化为主，而在渣-金界面处，主要以钒、锰和铬的氧化为主。模型认为渣-金界面处各反应间存在相互影响，即在渣-金界面处的反应是耦合反应，反应式如下：



因为这些氧化反应是在高温下进行的，所以反应在很短的时间内完成，故假设：

(1) 在渣-金界面渣侧和金属侧传质速度为渣-金界面反应的限制性环节；

(2) 渣-金界面各化学反应处于平衡；

则在钢液侧各组元的传质速度和在熔渣侧反应产物的传质速度为：

$$R_i = A_{sm} k_i \rho_m (C_{[i]}^b - C_{[i]}^*) \quad (i=[V],[Mn],[Cr],[Fe]) \quad (7.48)$$

$$R_j = A_{sm} k_s \rho_s (C_{(j)}^* - C_{(j)}^b) \quad (j=(FeO), (V_2O_3) (MnO), (Cr_2O_3)) \quad (7.49)$$

式中， $A_{sm}$ ：渣-金界面积，求解见5.2节；

$k_i, k_s$ ：分别为金属侧和熔渣侧各物质的传质系数，m/min；

$\rho_m, \rho_s$ ：分别为钢液和熔渣的密度，kg/m<sup>3</sup>；

$C^b, C^*$ ：分别为本体浓度和界面浓度，mol/kg；

上面三个反应的化学平衡常数分别为：

$$K_V = \frac{C_{(V_2O_3)}^*}{C_{(V)}^{*2} C_{(FeO)}^{*3}} \quad (7.50)$$

$$K_{Mn} = \frac{C_{(MnO)}^*}{C_{[Mn]}^* C_{(FeO)}^*} \quad (7.51)$$

$$K_{Cr} = \frac{C_{(Cr_2O_3)}^*}{C_{(Cr)}^{*2} C_{(FeO)}^{*3}} \quad (7.52)$$

$$K_{Fe} = \frac{C_{[O]}^*}{C_{(FeO)}^*} \quad (7.53)$$

由于在渣-金界面上，各反应处于热力学平衡，所以各反应物与生成物间的传质速度存在以下的化学计量关系：

$$R_V = 2R_{V_2O_3} \quad (7.54)$$

$$R_{Mn} = R_{MnO} \quad (7.55)$$

$$R_{Cr} = 2R_{Cr_2O_3} \quad (7.56)$$

$$-R_{\text{FeO}} = 3/2 R_V + R_{\text{Mn}} + 3/2 R_{\text{Cr}} - R_O \quad (7.57)$$

联立式(7.50)~(7.57), 用迭代法求解由这八个方程组成的非线性方程组, 可以求得

$C_i^*$ , 其中,  $i=[V], [\text{Mn}], [\text{Cr}][\text{O}], (\text{FeO}), (\text{V}_2\text{O}_3), (\text{MnO}), (\text{Cr}_2\text{O}_3)$ 。

渣-金界面反应引起的钢、渣两相各组分质量的变化为:

$$\frac{d(W_m C_{[V]}^b)}{dt} = -A_{sm} k_V \rho_m (C_{[V]}^b - C_{[V]}^*) \quad (7.58)$$

$$\frac{d(W_m C_{[\text{Mn}]}^b)}{dt} = -A_{sm} k_{\text{Mn}} \rho_m (C_{[\text{Mn}]}^b - C_{[\text{Mn}]}^*) \quad (7.59)$$

$$\frac{d(W_m C_{[\text{Cr}]}^b)}{dt} = -A_{sm} k_{\text{Cr}} \rho_m (C_{[\text{Cr}]}^b - C_{[\text{Cr}]}^*) \quad (7.60)$$

$$\frac{d(W_m C_{[\text{Fe}]}^b)}{dt} = -\frac{3}{2} \frac{d(W_m C_{[V]}^b)}{dt} - \frac{d(W_m C_{[\text{Mn}]}^b)}{dt} - \frac{3}{2} \frac{d(W_m C_{[\text{Cr}]}^b)}{dt} + A_{sm} k_O \rho_m [(C_{(\text{FeO})}^b - C_{(\text{FeO})}^*)] \quad (7.61)$$

$$\frac{d(W_{(\text{V}_2\text{O}_3)})}{dt} = \frac{1}{2} A_{sm} k_V \rho_m M_{\text{V}_2\text{O}_3} (C_{[V]}^b - C_{[V]}^*) \quad (7.62)$$

$$\frac{d(W_{(\text{MnO})})}{dt} = A_{sm} k_{\text{Mn}} \rho_m M_{\text{MnO}} (C_{[\text{Mn}]}^b - C_{[\text{Mn}]}^*) \quad (7.63)$$

$$\frac{d(W_{(\text{Cr}_2\text{O}_3)})}{dt} = \frac{1}{2} A_{sm} k_{\text{Cr}} \rho_m M_{\text{Cr}_2\text{O}_3} (C_{[\text{Cr}]}^b - C_{[\text{Cr}]}^*) \quad (7.64)$$

$$\frac{d(W_{(\text{FeO})})}{dt} = \left( \frac{3}{2} \frac{d(W_m C_{[V]}^b)}{dt} + \frac{d(W_m C_{[\text{Mn}]}^b)}{dt} + \frac{3}{2} \frac{d(W_m C_{[\text{Cr}]}^b)}{dt} - A_{sm} k_O \rho_m [(C_{(\text{FeO})}^b - C_{(\text{FeO})}^*)] \right) M_{\text{FeO}} \quad (7.65)$$

### 7.1.3 乳化钢滴内的反应

氧气射流将凹坑表面上部分钢液撕裂成金属液滴, 这些金属液滴进入渣中停留一段时间后又回到钢水中形成乳化钢滴。由于乳化钢滴是来自凹坑处的钢液, 又在渣中停留了一段时间, 所以认为乳化钢滴先后参与了冲击坑界面的氧化反应和渣-金界面的反应。但乳化钢滴比金属熔池的脱碳、脱硅、脱钒、脱锰、脱铬、脱钛更有效, 原因在于乳化钢滴的比表面积大大高于转炉镜面的比表面积, 在乳化状态时, 金属液滴的巨大界面积极大的增加了氧化反应的接触表面积, 这也是氧气转炉反应速度快的重要原因。

乳化钢滴中的C、Si、Ti仍遵循冲击坑区域C、Si、Ti的氧化规律, 只是由于乳化液滴的反应面积大大高于冲击坑反应界面积使反应速度大大提高。乳化钢滴中的V、Mn、Cr、Fe则先后参与了冲击坑区域和渣-金区域的氧化反应, 所以, V、Mn、Cr、Fe的氧化速度为这两区域氧化速度之和。乳化钢滴中各元素的物质的量及渣中相应氧化产物的质量随时间的变化如下:

$$\frac{d(EW_m C_{[C]}^b)}{dt} = -\min(R_O \frac{\Delta G_C}{\Delta G_C + 1/2 \Delta G_{\text{Si}} + \Delta G_{\text{Fe}} + 2/3 \Delta G_V + 2/3 \Delta G_{\text{Cr}} + \Delta G_{\text{Mn}} + 1/2 \Delta G_{\text{Ti}}}, R_C) \frac{A_{\text{Em}}}{A_{\text{CAV}}}$$

(7.66)

$$\frac{d(EW_m C_{[Si]}^b)}{dt} = -\frac{1}{2}(A_{CAV} + A_{Em})k_O \rho_m(C_{[O]}^b - C_{[O]}^*) \frac{1/2 \Delta G_{Si}}{\Delta G_C + 1/2 \Delta G_{Si} + \Delta G_{Fe} + 2/3 \Delta G_V + 2/3 \Delta G_{Cr} + \Delta G_{Mn} + 1/2 \Delta G_{Ti}} \quad (7.67)$$

$$\frac{d(EW_m C_{[Ti]}^b)}{dt} = -\frac{1}{2}(A_{CAV} + A_{Em})k_O \rho_m(C_{[O]}^b - C_{[O]}^*) \frac{1/2 \Delta G_{Ti}}{\Delta G_C + 1/2 \Delta G_{Si} + \Delta G_{Fe} + 2/3 \Delta G_V + 2/3 \Delta G_{Cr} + \Delta G_{Mn} + 1/2 \Delta G_{Ti}} \quad (7.68)$$

$$\frac{d(EW_m C_{[V]}^b)}{dt} = -A_{sm} k_V \rho_m(C_{[V]}^b - C_{[V]}^*) - \frac{2}{3}(A_{CAV} + A_{Em})k_O \rho_m(C_{[O]}^b - C_{[O]}^*) \frac{2/3 \Delta G_V}{\Delta G_C + 1/2 \Delta G_{Si} + \Delta G_{Fe} + 2/3 \Delta G_V + 2/3 \Delta G_{Cr} + \Delta G_{Mn} + 1/2 \Delta G_{Ti}} \quad (7.69)$$

$$\frac{d(EW_m C_{[Mn]}^b)}{dt} = -A_{sm} k_{Mn} \rho_m(C_{[Mn]}^b - C_{[Mn]}^*) - (A_{CAV} + A_{Em})k_O \rho_m(C_{[O]}^b - C_{[O]}^*) \frac{\Delta G_{Mn}}{\Delta G_C + 1/2 \Delta G_{Si} + \Delta G_{Fe} + 2/3 \Delta G_V + 2/3 \Delta G_{Cr} + \Delta G_{Mn} + 1/2 \Delta G_{Ti}} \quad (7.70)$$

$$\frac{d(EW_m C_{[Cr]}^b)}{dt} = -A_{sm} k_{Cr} \rho_m(C_{[Cr]}^b - C_{[Cr]}^*) - \frac{2}{3}(A_{CAV} + A_{Em})k_O \rho_m(C_{[O]}^b - C_{[O]}^*) \frac{2/3 \Delta G_{Cr}}{\Delta G_C + 1/2 \Delta G_{Si} + \Delta G_{Fe} + 2/3 \Delta G_V + 2/3 \Delta G_{Cr} + \Delta G_{Mn} + 1/2 \Delta G_{Ti}} \quad (7.71)$$

$$\begin{aligned} \frac{d(EW_m C_{[Fe]}^b)}{dt} &= -(A_{CAV} + A_{Em})k_O \rho_m(C_{[O]}^b - C_{[O]}^*) \frac{\Delta G_{Fe}}{\Delta G_C + 1/2 \Delta G_{Si} + \Delta G_{Fe} + 2/3 \Delta G_V + 2/3 \Delta G_{Cr} + \Delta G_{Mn} + 1/2 \Delta G_{Ti}} \\ &\quad - \frac{3}{2} \frac{d(EW_m C_{[V]}^b)}{dt} - \frac{d(EW_m C_{[Mn]}^b)}{dt} - \frac{3}{2} \frac{d(EW_m C_{[Cr]}^b)}{dt} + A_{sm} k_O \rho_m [(C_{(FeO)}^b - C_{(FeO)}^*)] \end{aligned} \quad (7.72)$$

$$\frac{dEW_{(SiO_2)}}{dt} = \frac{1}{2}(A_{CAV} + A_{Em})k_O \rho_m(C_{[O]}^b - C_{[O]}^*) \frac{1/2 \Delta G_{Si}}{\Delta G_C + 1/2 \Delta G_{Si} + \Delta G_{Fe} + 2/3 \Delta G_V + 2/3 \Delta G_{Cr} + \Delta G_{Mn} + 1/2 \Delta G_{Ti}} M_{SiO_2} \quad (7.73)$$

$$\frac{dEW_{(TiO_2)}}{dt} = \frac{1}{2}(A_{CAV} + A_{Em})k_O \rho_m(C_{[O]}^b - C_{[O]}^*) \frac{1/2 \Delta G_{Ti}}{\Delta G_C + 1/2 \Delta G_{Si} + \Delta G_{Fe} + 2/3 \Delta G_V + 2/3 \Delta G_{Cr} + \Delta G_{Mn} + 1/2 \Delta G_{Ti}} M_{TiO_2} \quad (7.74)$$

$$\begin{aligned} \frac{dEW_{(V_2O_3)}}{dt} &= \frac{1}{2}A_{sm} k_V \rho_m(C_{[V]}^b - C_{[V]}^*) M_{V_2O_3} \\ &\quad + \frac{1}{2}(A_{CAV} + A_{Em})k_O \rho_m(C_{[O]}^b - C_{[O]}^*) \frac{2/3 \Delta G_V}{\Delta G_C + 1/2 \Delta G_{Si} + \Delta G_{Fe} + 2/3 \Delta G_V + 2/3 \Delta G_{Cr} + \Delta G_{Mn} + 1/2 \Delta G_{Ti}} M_{V_2O_3} \end{aligned} \quad (7.75)$$

$$\begin{aligned} \frac{dEW_{(MnO)}}{dt} &= A_{sm} k_{Mn} \rho_m(C_{[Mn]}^b - C_{[Mn]}^*) M_{MnO} \\ &\quad + (A_{CAV} + A_{Em})k_O \rho_m(C_{[O]}^b - C_{[O]}^*) \frac{\Delta G_{Mn}}{\Delta G_C + 1/2 \Delta G_{Si} + \Delta G_{Fe} + 2/3 \Delta G_V + 2/3 \Delta G_{Cr} + \Delta G_{Mn} + 1/2 \Delta G_{Ti}} M_{MnO} \end{aligned} \quad (7.76)$$

$$\begin{aligned} \frac{dEW_{(Cr_2O_3)}}{dt} = & \frac{1}{2} A_{sm} k_{Cr} \rho_m (C_{[Cr]}^b - C_{[Cr]}^*) M_{Cr_2O_3} \\ & + \frac{1}{2} (A_{CAV} + A_{Em}) k_O \rho_m (C_{[O]}^b - C_{[O]}^*) \frac{2/3 \Delta G_{Cr}}{\Delta G_C + 1/2 \Delta G_{Si} + \Delta G_{Fe} + 2/3 \Delta G_V + 2/3 \Delta G_{Cr} + \Delta G_{Mn} + 1/2 \Delta G_{Ti}} M_{Cr_2O_3} \end{aligned} \quad (7.77)$$

$$\frac{d(EW_{(FeO)})}{dt} = \left\{ \begin{array}{l} -(A_{CAV} + A_{Em}) k_O \rho_m (C_{[O]}^b - C_{[O]}^*) \frac{\Delta G_{Fe}}{\Delta G_C + 1/2 \Delta G_{Si} + \Delta G_{Fe} + 2/3 \Delta G_V + 2/3 \Delta G_{Cr} + \Delta G_{Mn} + 1/2 \Delta G_{Ti}} \\ + \frac{3}{2} \frac{d(W_m C_{[V]}^b)}{dt} + \frac{d(W_m C_{[Mn]}^b)}{dt} + \frac{3}{2} \frac{d(W_m C_{[Cr]}^b)}{dt} - A_{sm} k_O \rho_m [(C_{(FeO)}^b - C_{(FeO)}^*)] \end{array} \right\} M_{FeO} \quad (7.78)$$

式中， $A_{Em}$ ：乳化钢滴的表面积，求解见5.2节；

$EWm$ ：乳化钢液滴的总质量，kg；

$EW_j$ ：( $j=SiO_2, TiO_2, FeO, V_2O_3, MnO, Cr_2O_3$ )：渣中各氧化物的质量，kg；

$M_j$ ：( $j=SiO_2, TiO_2, FeO, V_2O_3, MnO, Cr_2O_3$ )渣中各氧化物的分子量，kg/mol。

#### 7.1.4 冷料量溶解速度

##### 7.1.4.1 生铁块、钒渣铁的溶解速度

生铁块和钒渣铁的主要分成为单质铁，其溶解主要为铁的溶解，所以其溶解模型与生铁溶于液态铁的相近，都应该属于固液相变传热中的直接接触固液相变传热问题。由于固液相变问题的复杂性，一般均采用数值模拟方法和实验研究的方法。由于提钒转炉顶底复吹，铁液在转炉中处于运动状态，铁块与铁水的温度差相对于生铁块静态融化过程温差较大，而且换热系数也较静态的大。

为了简化问题，将铁块形状近似认为是球体。由于铁块与铁液直接接触，换热十分激烈，换热量的大小与接触面积成直线关系，故可将不规则的铁块等效看作与其等表面积的铁球，并认为在融化过程中铁球初温均匀一致，铁水在铁块周围均匀通过，基本处于垂直流动，因此可以认为铁水温度沿着流程方向上不存在温度梯度，而只在垂直于流程的方向上温度变化。由于铁块在不断地融化，粒径不断变小，并且假定在整个融化过程铁块与铁水的对流换热系数为一常数。

由以上分析提出以下几点假设，从而使问题得到简化：

- (1) 熔体凝结在生铁块表面使生铁块变大；
- (2) 凝固层熔化后使生铁块大小回复原来大小；
- (3) 将生铁块表面加热到液相线温度
- (4) 生铁块表面加热到熔化的温度并稳定的进行熔化。

上列前三个阶段为热工期（加热期），后一个阶段为熔化期。

因生铁块是Fe-C合金，它的熔点和含碳量有关。由Fe-C平衡图（7.2）可以看

出，在固液相的界面层应存在温度梯度和碳的浓度梯度。

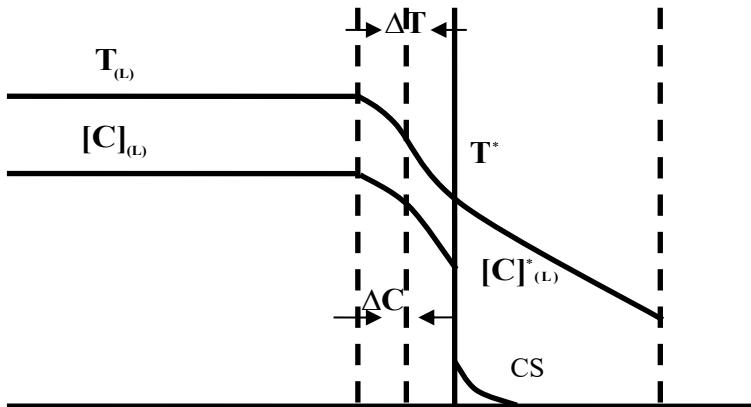


图 7.2 生铁-铁水界面温度和碳含量的分布

对上述铁块熔化的机理可按不同的角度进行解析，即对同一个物理化学问题可用不同的方法求解。因铁块的熔化与传输现象有密切联系，所以多从传输现象进行分析。

根据铁水与生铁块界面上基元液相层内热平衡和碳平衡，导出生铁块熔化的线速度如下：

$$\text{热平衡: } \alpha(T_{(L)} - T)dt = -\rho_{(s)}[q + (T_{(L)} - T^*)\bar{c}_{p(L)}]dr \quad (7.79)$$

$$\text{碳平衡: } \beta_C\{[\%C]_{(L)} - [\%C]^*\}(\frac{\rho_{(L)}}{100})dt = -\{[\%C]_{(L)} - [\%C]_s\}(\frac{\rho_{(s)}}{100})dr \quad (7.80)$$

上式中  $[\%C]_{(L)}$ ,  $[\%C]^*$ ,  $[\%C]_s$  为熔体内, 表面液相层及废钢内碳的浓度, %;  $T_{(L)}$ ,  $T$  为温度, K;  $\alpha$  为传热系数,  $\text{kW}/(\text{m}^2 \cdot \text{K})$ ;  $\beta$  为传质系数,  $\text{m}/\text{s}$ ;  $q$  为废钢的熔化潜热,  $\text{kJ}/\text{kg}$ ;  $\rho_{(s)}$  和  $\rho_{(L)}$  为固体和液体金属的密度,  $\text{kg}/\text{m}^3$ ;  $\bar{c}_{p(L)}$  为液态金属的平均热熔  $\text{kJ}/(\text{kg} \cdot \text{K})$ 。

假定  $dr$  层内碳量从  $[\%C]_{(s)} \rightarrow [\%C]_{(L)}$ , 而温度从  $T^* \rightarrow T_{(L)}$ ; 废钢熔化部分的温度和组成与整个熔体的相同; 具有  $T^*$  及  $[\%C]^*$  的边界层不断地向废钢块中心推进并对热平衡和质量平衡不发生影响。

由式(7.79)和式(7.80)得出

$$v = \frac{-dr}{dt} = \frac{\alpha(t_{(L)} - t^*)}{\rho_{(s)}[q + (t_{(L)} - t^*)\bar{c}_{p(L)}]} \quad (7.81)$$

$$v_x = -\frac{dr}{dt} = \frac{\beta_C\{[\%C]_{(L)} - [\%C]^*\}\rho_{(L)}}{\{[\%C]_{(L)} - [\%C]_s\}\rho_{(s)}} \quad (7.82)$$

在根据假设其为球体可得其质量随时间的关系式:

$$v = \frac{-dw}{dt} = \frac{4\pi r^2 \cdot \alpha(t_{(L)} - t^*)}{[q + (t_{(L)} - t^*)\bar{c}_{p(L)}]} \quad (7.83)$$

$$v_x = -\frac{dw}{dt} = \frac{4\pi r^2 \cdot \beta_C \{[\%C]_{(L)} - [\%C]^*\} \rho_{(L)}}{\{[\%C]_{(L)} - [\%C]_s\}} \quad (7.84)$$

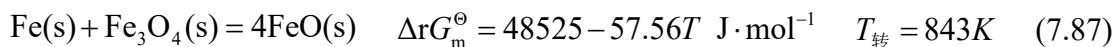
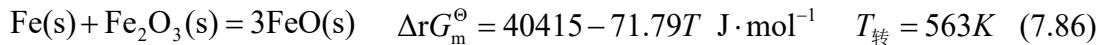
如用 Fe-C 系液相线方程

$$t^* = 1536 - 54[\%C]^* - 81.3[\%C]^{*2} \quad (7.85)$$

将式 (7.85) 代入上式 (7.84)，并使式 (7.84) 和式 (7.83) 相等。则得到一个  $[\%C]^*$  的三次方程，然后利用逼近法，图解法，或电子计算机等解出  $[\%C]$ ，继而求出  $v_x$  的值。

#### 7.1.4.2 氧化铁皮和竖炉球的溶解速度

氧化铁皮和竖炉球中的主要成分为  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ，但是  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  是强氧化性物质并且其熔点高达  $1576^\circ\text{C}$ ，并且在  $1300^\circ\text{C}$  有铁液存在的条件下  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  是不可能存在，反应生成了  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  或者  $\text{FeO}$  有反应 (7.86) 和 (7.87) 可知，高温下此反应进行的很快，其化学反应不可能是其限制环节，在转炉中  $[\text{Fe}]$  的扩散也不可能使其限制环节，所以只有渣中  $(\text{Fe}_2\text{O}_3)$  的扩散是其限制环节， $(\text{Fe}_2\text{O}_3)$  的扩散受其融化的限制，所以最终的限制环节是其氧化铁和竖炉球的融化起限制环节。有图 7.3 和图 7.4 可以得出在  $1100^\circ\text{C}$  下没有液相存在，到  $1300^\circ\text{C}$  时有液相的存在，但是  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  在渣中的饱和量很少，下面讨论  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  的溶解模型。



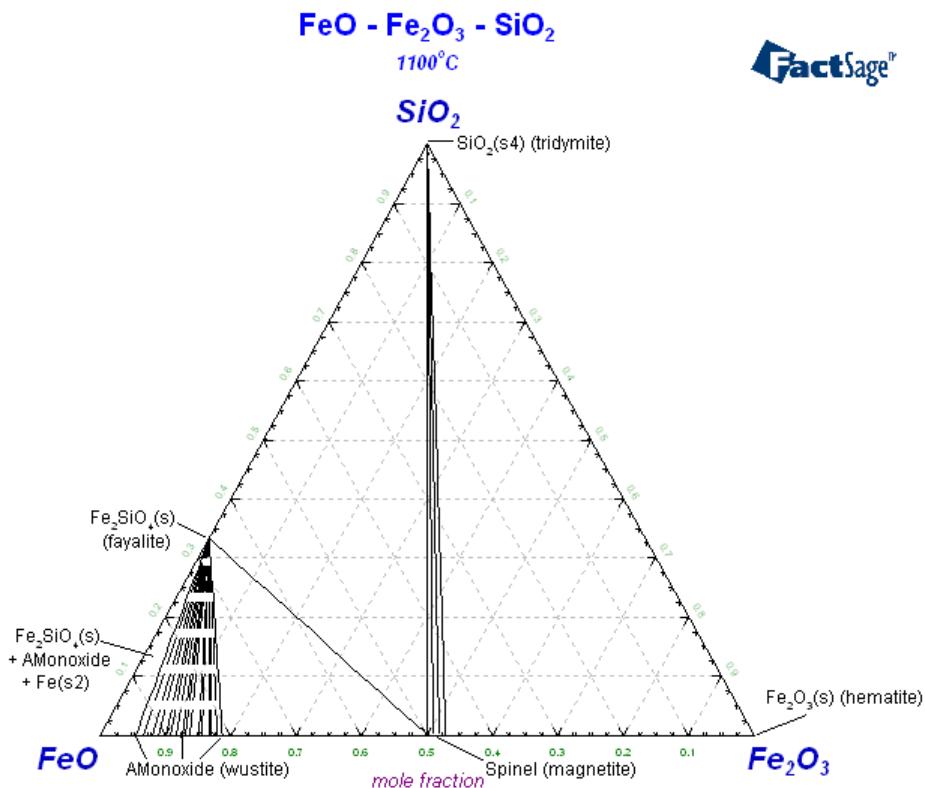


图 7.3 1100°C FeO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> 三元相图

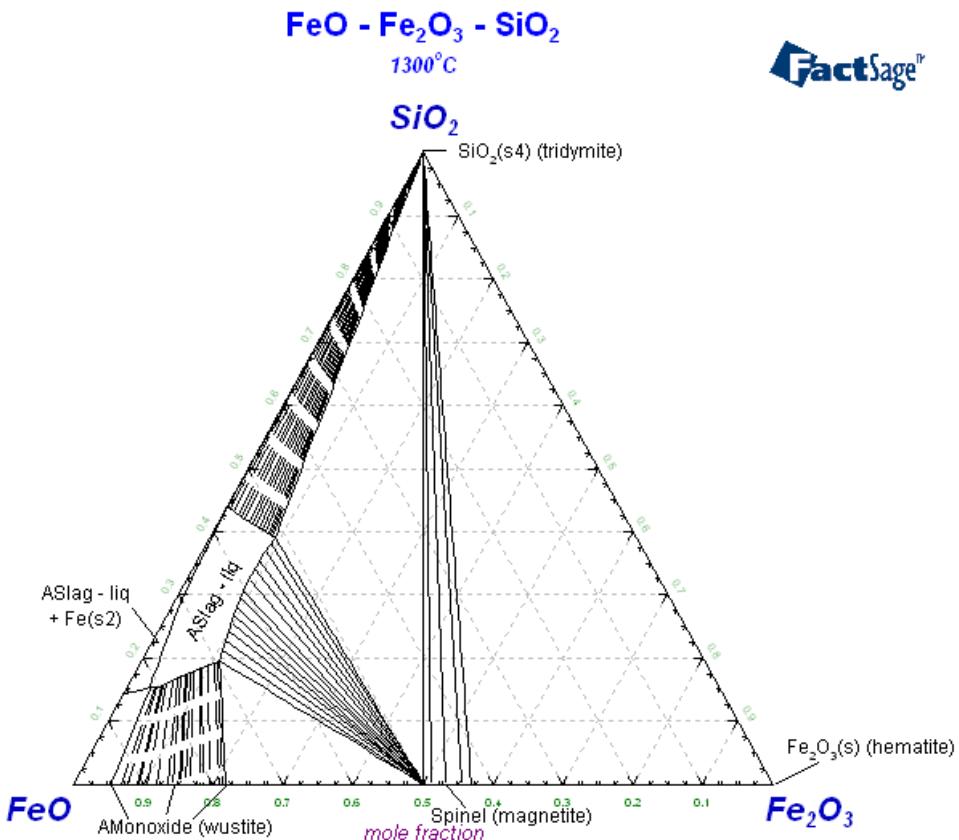


图 7.4 1300°C FeO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> 三元相图

用相图计算出渣中氧化铁的饱和浓度，建立简单的氧化铁模型。该模型假设：①加

入的氧化铁颗粒都是直径相同的球粒，在熔池内氧化铁粒间不凝聚；②氧化铁颗粒溶解时从外表面向内表面进行；③氧化铁颗粒表面在液膜中的传质为氧化铁溶解的限制性环节；④颗粒外表面的渣中氧化铁处于饱和状态。设加入氧化铁量为 $W_{\text{Fe}_2\text{O}_3}$ ，由假设①得到氧化铁颗粒的个数：

$$N_{\text{Fe}_2\text{O}_3} = \frac{3W_{\text{Fe}_2\text{O}_3}}{4\pi r_0^3 \rho_{\text{Fe}_2\text{O}_3}} \quad (7.88)$$

式中 $r_0$ 为氧化铁颗粒的初始半径(m)。由假设③和④得到渣中氧化铁质量的变化率和单个氧化铁颗粒半径 $r$ 的变化率，分别为：

$$-\frac{dW_{(\text{Fe}_2\text{O}_3)}}{dt} = 4\pi r^2 K_{\text{Fe}_2\text{O}_3} N_{\text{Fe}_2\text{O}_3} \frac{\rho_s}{100} [w(\text{Fe}_2\text{O}_3)_{\text{sat}} - w(\text{Fe}_2\text{O}_3)] \quad (7.89)$$

$$-\frac{(dr)}{dt} = K_{\text{Fe}_2\text{O}_3} \frac{\rho_s}{100 \rho_{\text{Fe}_2\text{O}_3}} [w(\text{Fe}_2\text{O}_3)_{\text{sat}} - w(\text{Fe}_2\text{O}_3)] \quad (7.90)$$

式中， $\rho_s$ 为熔渣的密度， $w(\text{Fe}_2\text{O}_3)$ 为渣中 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 的质量分数，%。

从方程(7.89)和(7.90)可知，要计算吹炼过程中氧化铁质量以及氧化铁粒径的变化，首先需要知道氧化铁在 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ - $\text{FeO}$ - $\text{SiO}_2$ 三元相图中饱和浓度 $w(\text{Fe}_2\text{O}_3)_{\text{sat}}$ ，这需要利用该三元系的平衡相图来计算。由于是提钒转炉渣 $\text{SiO}_2/\text{FeO}$ 的比值约为0.4688，而从相图7.4可知温度在1300℃时， $\text{SiO}_2/\text{FeO}$ 在0.163~0.677，其渣中 $\text{FeO}$ 的饱和度为8%~10%左右，所以本位饱和度取为9%。

## 7.2 冶炼过程成分变化

随着吹炼的进行，三个反应区域不断进行化学反应，加入的废钢和冷料不断熔解，钢液中的元素不断被氧化，C的氧化产物进入炉气，Si、Ti、Fe、V、Mn、Cr的氧化产物进入渣中。

### 7.2.1 钢液组元浓度随吹炼时间的变化

从前面的讨论可知，钢液中的碳、钛、硅参与了冲击坑气-液反应区和乳化钢滴中的氧化反应；钒、锰、铬、铁则全部参与了冲击坑气-液反应区、渣-金界面反应区和乳化钢滴中的氧化反应；各组元在不同反应区域的氧化速度各不相同，因此，钢液中各组元的氧化速度为其在不同反应区域的氧化速度之和，根据7.1.1、7.1.2和7.1.3节所述钢液中组元的浓度随吹炼时间的变化率为：

$$\frac{d(W_m C_{[\text{C}]}^b)}{dt} = -\min(R_O \frac{\Delta G_{\text{C}}}{\Delta G_{\text{C}} + 1/2 \Delta G_{\text{Si}} + \Delta G_{\text{Fe}} + 2/3 \Delta G_{\text{V}} + 2/3 \Delta G_{\text{Cr}} + \Delta G_{\text{Mn}} + 1/2 \Delta G_{\text{Ti}}}, R_{\text{C}}) \frac{A_{\text{Em}} + A_{\text{CAV}}}{A_{\text{CAV}}} \quad (7.91)$$

$$\frac{d(W_m C_{[Si]}^b)}{dt} = -\frac{1}{2}(A_{CAV} + A_{Em})k_O \rho_m (C_{[O]}^b - C_{[O]}^*) \frac{1/2 \Delta G_{Si}}{\Delta G_C + 1/2 \Delta G_{Si} + \Delta G_{Fe} + 2/3 \Delta G_V + 2/3 \Delta G_{Cr} + \Delta G_{Mn} + 1/2 \Delta G_{Ti}} \quad (7.92)$$

$$\frac{d(W_m C_{[Ti]}^b)}{dt} = -\frac{1}{2}(A_{CAV} + A_{Em})k_O \rho_m (C_{[O]}^b - C_{[O]}^*) \frac{1/2 \Delta G_{Ti}}{\Delta G_C + 1/2 \Delta G_{Si} + \Delta G_{Fe} + 2/3 \Delta G_V + 2/3 \Delta G_{Cr} + \Delta G_{Mn} + 1/2 \Delta G_{Ti}} \quad (7.93)$$

$$\begin{aligned} \frac{d(W_m C_{[V]}^b)}{dt} = & -A_{sm} k_V \rho_m (C_{[V]}^b - C_{[V]}^*) \\ & -(A_{CAV} + A_{Em})k_O \rho_m (C_{[O]}^b - C_{[O]}^*) \frac{2/3 \Delta G_V}{\Delta G_C + 1/2 \Delta G_{Si} + \Delta G_{Fe} + 2/3 \Delta G_V + 2/3 \Delta G_{Cr} + \Delta G_{Mn} + 1/2 \Delta G_{Ti}} \end{aligned} \quad (7.94)$$

$$\begin{aligned} \frac{d(W_m C_{[Mn]}^b)}{dt} = & -A_{sm} k_{Mn} \rho_m (C_{[Mn]}^b - C_{[Mn]}^*) \\ & -(A_{CAV} + A_{Em})k_O \rho_m (C_{[O]}^b - C_{[O]}^*) \frac{\Delta G_{Mn}}{\Delta G_C + 1/2 \Delta G_{Si} + \Delta G_{Fe} + 2/3 \Delta G_V + 2/3 \Delta G_{Cr} + \Delta G_{Mn} + 1/2 \Delta G_{Ti}} \end{aligned} \quad (7.95)$$

$$\begin{aligned} \frac{d(W_m C_{[Cr]}^b)}{dt} = & -A_{sm} k_{Cr} \rho_m (C_{[Cr]}^b - C_{[Cr]}^*) \\ & -(A_{CAV} + A_{Em})k_O \rho_m (C_{[O]}^b - C_{[O]}^*) \frac{2/3 \Delta G_{Cr}}{\Delta G_C + 1/2 \Delta G_{Si} + \Delta G_{Fe} + 2/3 \Delta G_V + 2/3 \Delta G_{Cr} + \Delta G_{Mn} + 1/2 \Delta G_{Ti}} \end{aligned} \quad (7.96)$$

$$\begin{aligned} \frac{d(W_m C_{[Fe]}^b)}{dt} = & -(A_{CAV} + A_{Em})k_O \rho_m (C_{[O]}^b - C_{[O]}^*) \frac{\Delta G_{Fe}}{\Delta G_C + 1/2 \Delta G_{Si} + \Delta G_{Fe} + 2/3 \Delta G_V + 2/3 \Delta G_{Cr} + \Delta G_{Mn} + 1/2 \Delta G_{Ti}} \\ & - \frac{d(EW_m C_{[Mn]}^b)}{dt} - \frac{3}{2} \frac{d(EW_m C_{[V]}^b)}{dt} - \frac{3}{2} \frac{d(EW_m C_{[Cr]}^b)}{dt} + A_{sm} k_O \rho_m [(C_{(FeO)}^b - C_{(FeO)}^*)] \end{aligned} \quad (7.97)$$

### 7.2.2 钢液组元浓度随吹炼时间的变化

渣中组元的质量随吹炼时间的变化率为：

$$\frac{dW_{(SiO_2)}}{dt} = \frac{1}{2}(A_{CAV} + A_{Em})k_O \rho_m (C_{[O]}^b - C_{[O]}^*) \frac{1/2 \Delta G_{Si}}{\Delta G_C + 1/2 \Delta G_{Si} + \Delta G_{Fe} + 2/3 \Delta G_V + 2/3 \Delta G_{Cr} + \Delta G_{Mn} + 1/2 \Delta G_{Ti}} M_{SiO_2} \quad (7.98)$$

$$\frac{dW_{(TiO_2)}}{dt} = \frac{1}{2}(A_{CAV} + A_{Em})k_O \rho_m (C_{[O]}^b - C_{[O]}^*) \frac{1/2 \Delta G_{Ti}}{\Delta G_C + 1/2 \Delta G_{Si} + \Delta G_{Fe} + 2/3 \Delta G_V + 2/3 \Delta G_{Cr} + \Delta G_{Mn} + 1/2 \Delta G_{Ti}} M_{TiO_2} \quad (7.99)$$

$$\begin{aligned} \frac{dW_{(V_2O_3)}}{dt} &= \frac{1}{2} A_{sm} k_V \rho_m (C_{[V]}^b - C_{[V]}^*) M_{V_2O_3} \\ &+ \frac{1}{2} (A_{CAV} + A_{Em}) k_O \rho_m (C_{[O]}^b - C_{[O]}^*) \frac{2/3 \Delta G_V}{\Delta G_C + 1/2 \Delta G_{Si} + \Delta G_{Fe} + 2/3 \Delta G_V + 2/3 \Delta G_{Cr} + \Delta G_{Mn} + 1/2 \Delta G_{Ti}} M_{V_2O_3} \end{aligned} \quad (7.100)$$

$$\begin{aligned} \frac{dW_{(MnO)}}{dt} &= A_{sm} k_{Mn} \rho_m (C_{[Mn]}^b - C_{[Mn]}^*) M_{MnO} \\ &+ (A_{CAV} + A_{Em}) k_O \rho_m (C_{[O]}^b - C_{[O]}^*) \frac{\Delta G_{Mn}}{\Delta G_C + 1/2 \Delta G_{Si} + \Delta G_{Fe} + 2/3 \Delta G_V + 2/3 \Delta G_{Cr} + \Delta G_{Mn} + 1/2 \Delta G_{Ti}} M_{MnO} \end{aligned} \quad (7.101)$$

$$\begin{aligned} \frac{dW_{(Cr_2O_3)}}{dt} &= \frac{1}{2} A_{sm} k_{Cr} \rho_m (C_{[Cr]}^b - C_{[Cr]}^*) M_{Cr_2O_3} \\ &+ \frac{1}{2} (A_{CAV} + A_{Em}) k_O \rho_m (C_{[O]}^b - C_{[O]}^*) \frac{2/3 \Delta G_{Cr}}{\Delta G_C + 1/2 \Delta G_{Si} + \Delta G_{Fe} + 2/3 \Delta G_V + 2/3 \Delta G_{Cr} + \Delta G_{Mn} + 1/2 \Delta G_{Ti}} M_{Cr_2O_3} \end{aligned} \quad (7.102)$$

$$\begin{aligned} \frac{d(W_{(FeO)})}{dt} &= \left\{ \begin{aligned} &(A_{CAV} + A_{Em}) k_O \rho_m (C_{[O]}^b - C_{[O]}^*) \frac{\Delta G_{Fe}}{\Delta G_C + 1/2 \Delta G_{Si} + \Delta G_{Fe} + 2/3 \Delta G_V + 2/3 \Delta G_{Cr} + \Delta G_{Mn} + 1/2 \Delta G_{Ti}} \\ &+ \frac{3}{2} \frac{d(W_m C_{[V]}^b)}{dt} + \frac{d(W_m C_{[Mn]}^b)}{dt} + \frac{3}{2} \frac{d(W_m C_{[Cr]}^b)}{dt} - A_{sm} k_O \rho_m [(C_{(FeO)}^b - C_{(FeO)}^*)] \end{aligned} \right\} M_{FeO} \end{aligned} \quad (7.103)$$

最后，可得钢液中各元素氧化造成钢液质量的变化和熔渣质量的增加的计算式：

$$\begin{aligned} \frac{dW_m}{dt} &= -M_C \left( \frac{d(W_m C_{[C]}^b)}{dt} \right) - M_{Si} \left( \frac{d(W_m C_{[Si]}^b)}{dt} \right) - M_{Ti} \left( \frac{d(W_m C_{[Ti]}^b)}{dt} \right) - M_V \left( \frac{d(W_m C_{[V]}^b)}{dt} \right) - M_{Mn} \left( \frac{d(W_m C_{[Mn]}^b)}{dt} \right) - M_{Cr} \left( \frac{d(W_m C_{[Cr]}^b)}{dt} \right) \\ &- M_{Fe} \left( \frac{d(W_m C_{[Fe]}^b)}{dt} \right) + \frac{d(W_{ST})}{dt} + \frac{d(W_{FZ1})}{dt} \end{aligned} \quad (7.104)$$

$$\frac{dW_s}{dt} = \frac{dW_{(SiO_2)}}{dt} + \frac{dW_{(TiO_2)}}{dt} + \frac{dW_{(V_2O_3)}}{dt} + \frac{dW_{(MnO)}}{dt} + \frac{dW_{(Cr_2O_3)}}{dt} + \frac{dW_{(FeO)}}{dt} + \frac{d(W_{FZ})}{dt} + \frac{d(W_{SL})}{dt} + \frac{d(W_{YH})}{dt} \quad (7.105)$$

其中  $\frac{dW_{(ST1)}}{dt}$ 、 $\frac{dW_{(FZ1)}}{dt}$  分别为冷料量生铁块、钒渣铁进入钢液的溶解速率； $\frac{dW_{(FZ2)}}{dt}$ 、

$\frac{dW_{(SL)}}{dt}$ 、 $\frac{dW_{(YH)}}{dt}$  分别为钒渣铁、竖炉球、氧化铁皮冷料量进入渣量的溶解速率。

## 7.3 冶炼过程温度变化

### 7.3.1 冲击坑表面温度

在冲击坑的气-液界面、渣-金界面和乳化液滴界面处，存在碳、硅、钛、铁、钒、锰、铬的氧化反应。产生的反应热一部分传给钢液和炉渣(这里认为钢液和炉渣在获得热量上是一个整体)，一部分传给上升的炉气。单位时间内这些反应热的总和为：

$$q = \left( d(W_m C_{[C]}^b) \Delta H_C + d(W_m C_{[Si]}^b) \Delta H_{Si} + d(W_m C_{[Ti]}^b) \Delta H_{Ti} + d(W_m C_{[Fe]}^b) \Delta H_{Fe} + d(W_m C_{[V]}^b) \Delta H_V + d(W_m C_{[Mn]}^b) \Delta H_{Mn} + d(W_m C_{[Cr]}^b) \Delta H_{Cr} \right) \quad (7.107)$$

式中， $\Delta H_i$ ：反应热效应，J/mol(i)。

向钢液内传递的热量和上升气流带走的热量分别为：

$$q_L = h_L (T_w - T_b) A_{cav} \quad (7.108)$$

$$q_g = h_g (T_w - T_g) A_{cav} \quad (7.109)$$

式中， $h_L$ 、 $h_g$ ：分别为液气两侧的传热系数，J/(°C·m²·min)；

$T_w$ ：凹坑处的温度，℃；

$T_g$ ：炉气温度，℃；

$T_b$ ：钢液温度，℃。

这两项热量之和就等于冲击坑界面反应在单位时间内产生的反应热，即  $q = q_L + q_g$ 。由此，可以计算冲击坑表面温度

$$T_w = \frac{q + (h_L T_b + h_g T_g) A_{cav}}{(h_L + h_g) A_{cav}} \quad (7.110)$$

### 7.3.2 开吹时金属液的温度

处于不同温度的铁水、冷却料(生铁块、钒渣铁、竖炉球、氧化铁皮)装入炉内后，相互之间传递热量。开始吹炼时，金属液的温度不再是铁水的温度。根据热量平衡求出开始吹炼时金属液的温度。装料时，物料带入的热量

$$Q_{begin} = W_{hm} C_{Phm} T_{hm} + (W_{ST} C_{Pst} + W_{FZ} C_{Pfz} + W_{SL} C_{Psl} + W_{YH} C_{Pyh}) t_R \quad (7.111)$$

式中， $W_{hm}$ ：铁水的质量，kg；

$C_{Phm}$ ：铁水的热容，J/(kg·K)；

$T_{hm}$ ：铁水温度，℃；

$W_{ST}$ ：生铁块的质量，kg；

$W_{FZ}$ ：钒渣铁的质量，kg；

$W_{SL}$ ：竖炉球的质量，kg；

$W_{YH}$ ：氧化铁皮的质量，kg；

$C_{Pst}$ ：生铁块的热容，J/(kg·K)；

- $C_{Pfz}$ : 钒渣铁的热容,  $\text{J}/(\text{kg}\cdot\text{K})$ ;  
 $C_{Psl}$ : 竖炉球的热容,  $\text{J}/(\text{kg}\cdot\text{K})$ ;  
 $C_{Pyh}$ : 氧化铁皮的热容,  $\text{J}/(\text{kg}\cdot\text{K})$ ;  
 $t_R$ : 室温,  $25^\circ\text{C}$

设开吹时熔池温度为  $T_{bi}$ , 开吹时炉内总热量为:

$$Q_{all} = [W_{hm} C_{Phm} T_{hm} + W_{ST} C_{Pst} + W_{FZ} C_{Pfz} + W_{SL} C_{Psl} + W_{YH} C_{Pyh}] T_{bi} \quad (7.112)$$

联立方程(7.111)和(7.112), 推导出  $T_{bi}$  的表达式:

$$T_{bi} = \frac{W_{hm} C_{Phm} T_{hm} + (W_{ST} C_{Pst} + W_{FZ} C_{Pfz} + W_{SL} C_{Psl} + W_{YH} C_{Pyh})_R}{W_{hm} C_{Phm} + W_{ST} C_{Pst} + W_{FZ} C_{Pfz} + W_{SL} C_{Psl} + W_{YH} C_{Pyh}} \quad (7.113)$$

### 7.3.3 冶炼过程钢液温度的变化

炉内钢水温度的变化由冶炼过程中钢水热平衡计算求出。单位时间内钢水的热量收入主要有冲击坑处各元素氧化反应的化学热  $q_L$ 、渣-金界面处各元素氧化反应热  $q_{sm}$  和乳化液滴中各元素氧化反应热(计入  $q_L$  中)以及由于以下反应

$\text{FeO} \rightarrow (\text{FeO})$ ,  $\text{SiO}_2 \rightarrow (\text{SiO}_2)$ ,  $\text{TiO}_2 \rightarrow (\text{TiO}_2)$ ,  $\text{V}_2\text{O}_3 \rightarrow (\text{V}_2\text{O}_3)$ ,  $\text{MnO} \rightarrow (\text{MnO})$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3 \rightarrow (\text{Cr}_2\text{O}_3)$  的成渣热  $q_{mix}$ 。单位时间热支出有生铁块、钒渣铁、竖炉球、氧化铁皮的溶解热  $q_{st}$ 、 $q_{fz}$ 、 $q_{sl}$ 、 $q_{yh}$ , 熔池液面向炉内的热辐射和通过炉壳向大气散热的总热量

损失  $q_{Loss}$ , 以及底吹气体(如氮气)吸热  $q_{N_2}$ 。对以上单位时间的热量收入和热量支出进行收支平衡计算, 可得熔池温度随时间的变化率:

$$\frac{dT_b}{dt} = \frac{(q_L + q_{sm} + q_{mix}) - (q_{st} + q_{fz} + q_{sl} + q_{yh} + q_{Loss} + q_{N_2})}{W_m C_{pm} + W_s C_{ps} + Q_s} \quad (7.114)$$

式中  $W_s$  为炉内熔渣的质量如铁液中元素的氧化和钒渣铁、竖炉球、氧化铁皮的熔化量, 表示为:

$$W_s = W_{\text{FeO}} + W_{\text{SiO}_2} + W_{\text{TiO}_2} + W_{\text{V}_2\text{O}_3} + W_{\text{MnO}} + W_{\text{Cr}_2\text{O}_3} + W_{st} F_{st}(t) + W_{fz} F_{fz}(t) + W_{sl} F_{sl}(t) + W_{yh} F_{yh}(t) \quad (7.115)$$

式中  $Q_s$  为炉内未熔化固体如生铁块、钒渣铁、竖炉球、氧化铁皮等所含有的总热量, 表示为:

$$Q_s = W_{st} [1 - F_{st}(t)] C_{Pst} + W_{fz} C_{Pfz} [1 - F_{fz}(t)] + W_{sl} C_{Psl} [1 - F_{sl}(t)] + W_{yh} C_{Pyh} [1 - F_{yh}(t)] \quad (7.116)$$

式中,  $F_i(t)$  为  $i$  物质的熔化量与加入量的比值( $i$ =生铁块、钒渣铁、竖炉球、氧化铁皮)。

其它的热流量可表示为:

$$q_L + q_{sm} = \Delta H'_C \frac{d(W_m C_{[C]}^b)}{dt} + \Delta H'_{Si} \frac{d(W_m C_{[Si]}^b)}{dt} + \Delta H'_{Ti} \frac{d(W_m C_{[Ti]}^b)}{dt} + \Delta H'_{Cr} \frac{d(W_m C_{[Fe]}^b)}{dt} \\ + \Delta H'_{V} \frac{d(W_m C_{[V]}^b)}{dt} + \Delta H'_{Mn} \frac{d(W_m C_{[Mn]}^b)}{dt} + \Delta H'_{Cr} \frac{d(W_m C_{[Cr]}^b)}{dt}$$

(7.117)

$$q_{mix} = (-\Delta H_{(SiO_2)}) \frac{dW_{(SiO_2)}}{dt} + (-\Delta H_{(TiO_2)}) \frac{dW_{(TiO_2)}}{dt} + (-\Delta H_{(FeO)}) \frac{dW_{(FeO)}}{dt} + (-\Delta H_{(V_2O_3)}) \frac{dW_{(V_2O_3)}}{dt} \\ + (-\Delta H_{(MnO)}) \frac{dW_{(MnO)}}{dt} + (-\Delta H_{(Cr_2O_3)}) \frac{dW_{(Cr_2O_3)}}{dt}$$

(7.118)

$$q_{st} = (-\Delta H_{(st)}) \frac{dF_{st}}{dt} W_{st}$$

(7.119)

$$q_{sl} = (-\Delta H_{fz}) \frac{dF_{fz}}{dt} W_{fz}$$

(7.120)

$$q_{sl} = (-\Delta H_{sl}) \frac{dF_{sl}}{dt} W_{sl}$$

(7.121)

$$q_{yh} = (-\Delta H_{yh}) \frac{dF_{yh}}{dt} W_{yh}$$

(7.122)

$$q_{N_2} = \int_{T_{N_2}}^{T_b+273} \frac{Q_{N_2} \times 1000}{22.4} C_{pN_2} dt$$

(7.123)

式中,  $Q_{N_2}$ : 氮气流量,  $Nm^3/min$ ;

$C_{pN_2}$ : 氮气的比热,  $J/(mol \cdot K)$ ;

$T_{N_2}$ : 氮气出口温度,  $K$ 。

$q_{Loss}$ 本质上是辐射面积的函数, 因而也是炉子尺寸的函数。当炉子容量较大(一般>50吨)时, 单位炉容的热损速率近似为一恒定<sup>1</sup>, 文献中报道的平均热损速率为208.44  $kJ/(t \cdot min)$ 。所以单位时间内的热损为:

$$q_{Loss} = 208440 W_m$$

(7.124)

## 7.4 炉气组成与温度的计算

氧枪喷头向熔池中吹入的氧气大多数被铁液吸收, 部分消耗于脱碳, 形成一氧化碳进入炉气。在炉内, CO和O<sub>2</sub>发生二次燃烧反应且假设达到瞬间平衡:



$$\Delta G^\circ = -280950 + 85.23T$$

(7.126)

假设炉内气体完全混合, 吹炼过程中不断产生的过剩气体从炉口排出, 进入烟罩。在整

个吹炼期间炉内气体体积一定，炉内气氛压力 $p_c$ 近似保持在1.0atm。设反应(1.113)在单位时间内消耗一氧化碳的物质量为 $R_{CO}$ (mol/min)。从炉口排出的炉气摩尔流量为 $F_{out}$ (mol/min)。炉内气体的总摩尔数为 $n_v$ (mol)，其中氧气、一氧化碳、二氧化碳和氮气的摩尔数分别为 $n_{O_2}$ 、 $n_{CO}$ 、 $n_{CO_2}$ 、 $n_{N_2}$ (mol)。吹入氧气的体积流量为 $Q_{O_2}$ (Nm<sup>3</sup>/min)，则氧气参与钢液内元素的氧化反应后，剩余的氧气摩尔流量(mol/min)为：

$$F_{O_2} = \frac{Q_{O_2} \times 1000}{22.4} - \left( \frac{d(W_m C_{[C]}^b)}{dt} \right) - 2 \left( \frac{d(W_m C_{[Si]}^b)}{dt} \right) - 2 \left( \frac{d(W_m C_{[Ti]}^b)}{dt} \right) - \left( \frac{d(W_m C_{[Fe]}^b)}{dt} \right) - \frac{3}{2} \left( \frac{d(W_m C_{[Mn]}^b)}{dt} \right) - \left( \frac{d(W_m C_{[Cr]}^b)}{dt} \right) - \frac{3}{2} \left( \frac{d(W_m C_{[M]}^b)}{dt} \right) \quad (7.127)$$

脱碳反应产生CO的摩尔流量(mol/min)为：

$$F_{CO} = \left( \frac{d(W_m C_{[C]}^b)}{dt} \right) \quad (7.128)$$

根据炉气内各组元的物质平衡，有以下四式：

$$\frac{dn_{O_2}}{dt} = F_{O_2} - F_{out} \cdot n_{O_2} / n_v - R_{CO} / 2 \quad (7.129)$$

$$\frac{dn_{CO}}{dt} = F_{CO} - F_{out} \cdot n_{CO} / n_v - R_{CO} \quad (7.130)$$

$$\frac{dn_{CO_2}}{dt} = -F_{out} \cdot n_{CO_2} / n_v + R_{CO} \quad (7.131)$$

$$\frac{dn_{N_2}}{dt} = -F_{out} \cdot n_{N_2} / n_v + Q_{N_2} \times 1000 / 22.4 \quad (7.132)$$

式中 $Q_{N_2}$ 为底吹氮气的体积流量(Nm<sup>3</sup>/min)。炉气的总摩尔数 $n_v$ 与各组元的摩尔数有下列关系：

$$n_v = n_{O_2} + n_{CO} + n_{CO_2} + n_{N_2} \quad (7.133)$$

把炉气视为理想气体，则

$$n_v = \frac{p_c V_t}{R_1 (T_g + 273)} \quad (7.134)$$

式中， $V_t$ ：炉内气体体积，m<sup>3</sup>；

$p_c$ ：炉内气体压力，假设近似为1.0atm；

$R_1$ ：气体常数，J/(mol·K)；

$T_g$ ：炉内气体温度，℃。

对炉内气体进行热平衡计算，可得：

$$\frac{dT_g}{dt} = \frac{q_t - \frac{F_{out}}{n_v} (n_{O_2} C'_{pO_2} + n_{CO} C'_{pCO} + n_{CO_2} C'_{pCO_2} + n_{N_2} C'_{pN_2}) (T_g + 273) + R_{CO} (-\Delta H_{CO})}{n_{O_2} C'_{pO_2} + n_{CO} C'_{pCO} + n_{CO_2} C'_{pCO_2} + n_{N_2} C'_{pN_2}} \quad (7.135)$$

式中,  $C'_{pi}$  为炉气中组元*i*(*i*=O<sub>2</sub>、CO、CO<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>)的平均比热 J/(mol·K);  $q_t$  为气体在单位时间内所获得的全部热量(J/min), 其可表示为:

$$q_t = q_G + q_{O_2} + q_{N_2} \quad (7.136)$$

上式中  $q_{O_2}$  为单位时间内吹入的氧气带进的物理热(J/min), 可表示为:

$$q_{O_2} = \int_0^{T_{bl}} \frac{Q_{O_2} \times 1000}{22.4} C_{pO_2} dt \quad (7.137)$$

式中,  $C_{pO_2}$ : 氧气比热, J/(mol·K);

$T_{bl}$ : 氧枪喷头出口处的温度, K。

$T_{bl}$  可由等熵流动的基本方程得

$$T_{bl} = T_0 - \frac{\gamma-1}{\gamma R_g} \cdot \frac{v_1^2}{2} \quad (7.138)$$

$q_{N_2}$  为底吹氮气单位时间内带入的物理热, 假定氮气进入熔池上浮, 离开熔池时的温度为钢液温度  $T_b$ , 则  $q_{N_2}$  (J/min) 可表示为:

$$q_{N_2} = \int_{T_{N_2}}^{T_b+273} \frac{Q_{N_2} \times 1000}{22.4} C_{pN_2} dt \quad (7.139)$$

由于假设反应(7.125)存在瞬间平衡, 气相中O<sub>2</sub>、CO和CO<sub>2</sub>的物质的量存在以下关系:

$$K_{CO} = \frac{n_{CO_2} \sqrt{n_v}}{n_{CO} \sqrt{n_{O_2}}} \quad (7.140)$$

$K_{CO}$  为反应(7.125)的平衡常数, 用该反应的标准吉布斯自由能在气体温度  $T_g$  下求出, 即:

$$K_{CO} = \exp \left\{ \frac{-\Delta H_{CO} - \Delta S_{CO}(T_g + 273)}{R(T_g + 273)} \right\} \quad (7.141)$$

在方程(7.129)~(7.132)和方程(7.135)中,  $R_{CO}$  和  $F_{out}$  是未知数, 其可表示为炉气温度  $T_g$  与炉气内各组元摩尔数的函数, 现推导如下:

由式(7.140)得,  $n_{CO_2} \sqrt{n_v} = K_{CO} n_{CO} \sqrt{n_{O_2}}$ , 将方程两边取对数并对时间求微分得:

$$\frac{1}{n_{CO_2}} \frac{dn_{CO_2}}{dt} + \frac{1}{2n_v} \frac{dn_v}{dt} = \frac{1}{n_{CO}} \frac{dn_{CO}}{dt} + \frac{1}{2n_{O_2}} \frac{dn_{O_2}}{dt} + \frac{\Delta H_{CO}}{R(T_g + 273)^2} \frac{dT_g}{dt} \quad (7.142)$$

由(7.133)和(7.134)两式得:

$$n_{O_2} + n_{CO} + n_{CO_2} + n_{N_2} = \frac{p_c V_t}{R_1(T_g + 273)} \quad (7.143)$$

上式两边对时间求微分, 得:

$$\frac{dn_{O_2}}{dt} + \frac{dn_{CO}}{dt} + \frac{dn_{CO_2}}{dt} + \frac{dn_{N_2}}{dt} = -\frac{p_c V_t}{R_1(T_g + 273)^2} \frac{dT_g}{dt} \quad (7.144)$$

将(7.129)~(7.132)和(7.135)诸方程代入(7.142)和(7.144)两式中, 整理得:

$$R_{CO} = \frac{E - A \times D}{C + D \times B} \quad (7.145)$$

$$F_{\text{out}} = A + B \times R_{\text{CO}} \quad (7.146)$$

其中,  $A = \frac{1}{2} \left[ F_{\text{O}_2} + F_{\text{CO}} + \frac{Q_{\text{N}_2} \times 1000}{22.4} + \frac{q_t n_v}{F(T_g + 273)} \right]$

$$B = \frac{2(-\Delta H_{\text{CO}})n_v - F(T_g + 273)}{4F(T_g + 273)}$$

$$C = \left( \frac{1}{n_{\text{CO}_2}} + \frac{1}{n_{\text{CO}}} + \frac{1}{4n_{\text{O}_2}} \right) + \frac{\Delta H_{\text{CO}}}{2F(T_g + 273)}$$

$$D = \frac{1}{n_v}$$

$$E = \frac{F_{\text{CO}}}{n_{\text{CO}}} + \frac{F_{\text{O}_2}}{2n_{\text{O}_2}} + \frac{q_t}{2F(T_g + 273)}$$

$$F = n_{\text{O}_2} C'_{p\text{O}_2} + n_{\text{CO}} C'_{p\text{CO}} + n_{\text{CO}_2} C'_{p\text{CO}_2} + n_{\text{N}_2} C'_{p\text{N}_2}$$

方程(7.125)~(7.132), (7.135)和方程(7.145)与(7.146)构成了求解炉气组成与温度的一阶常微分方程组的初值问题。给定初始炉气成分和温度, 利用四阶龙格库塔法求解该微分方程组, 求出吹炼过程中炉气内各组元浓度随时间的变化, 同时可以探明吹炼过程中每一时刻炉气内一氧化碳的分压 $p_{\text{CO}}$ , 由下式表示

$$p_{\text{CO}} = n_{\text{CO}} p_c / n_v \quad (7.147)$$

## 7.5 模型一些重要参数的计算

### 7.5.1 冲击坑表面积的计算

氧枪喷头喷出的超音速射流作用在熔池表面上, 形成冲击坑, 如图7.5所示。冲击坑的形状、大小与供氧量和氧枪枪位有关。而供氧量又直接决定于氧气流的滞止压力 $P_0$ 和氧枪喷头孔径的大小。氧气在氧枪喷头内的流动可视为稳定等熵流动, 下面依据能量守恒理论, 计算冲击坑的面积。

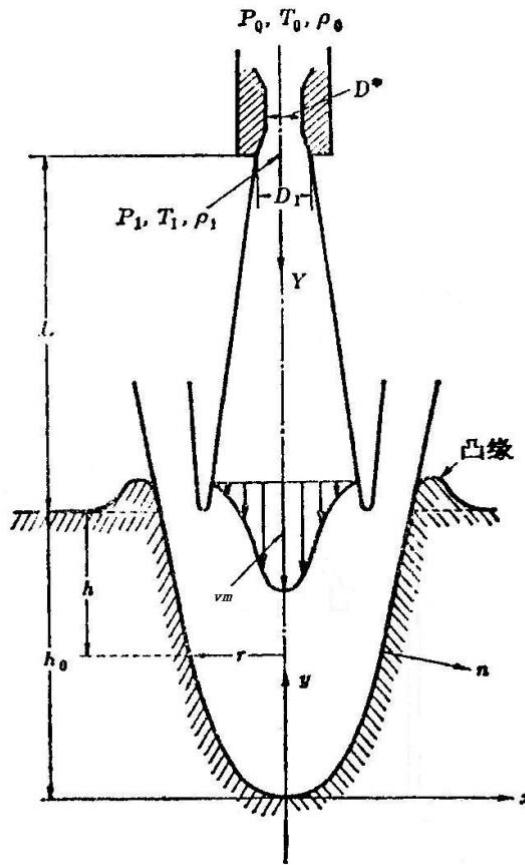


图7.5 氧气射流冲击坑模型

### 7.5.1.1 拉瓦尔喷嘴的出口流速

可压缩流体流动的总能量方程为：

$$\Delta\left(\frac{u^2}{2}\right) + g\Delta z + \int_{p_0}^{p_1} V dp + W' + W_r = 0 \quad (7.148)$$

式中，各项依次为动能、位能和压力能变化及有用功和摩擦功。在拉瓦尔喷嘴射流条件下，可以忽略位能变化、有用功和摩擦功三项，并可以按绝热等熵过程处理，则有：

$$\Delta\left(\frac{u^2}{2}\right) + \int_{p_0}^{p_1} V dp = 0 \quad (7.149)$$

$$p_0 V_0^\gamma = p_1 V_1^\gamma = p V^\gamma, V = \left(\frac{p_0}{p}\right)^{1/\gamma} V_0 = \left(\frac{p_0}{p}\right)^{1/\gamma} \frac{1}{\rho}, \gamma \equiv \frac{C_p}{C_v} = 1.4 \quad (7.150)$$

式中  $V$  和  $\rho$  分别代表气体的摩尔体积和摩尔密度；  $C_p$  和  $C_v$  分别为等压热容和等容热容。将式(7.150)代入式(7.149)，积分得到：

$$\frac{u_1^2}{2} - \frac{u_0^2}{2} + \frac{1}{\rho_0} \int_{p_0}^{p_1} \left(\frac{p_0}{p}\right)^{1/\gamma} dp = 0 \quad (7.151)$$

因为  $u_1^2 \gg u_0^2$ ，所以

$$u_1^2 = -\frac{2}{\rho_0} \int_{p_0}^{p_1} \left( \frac{p_0}{p} \right)^{1/\gamma} dp = \frac{2\gamma}{\gamma-1} \frac{p_0}{\rho_0} \left[ 1 - \left( \frac{p_1}{p_0} \right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} \right] \quad (7.152)$$

若已知  $p_0, p_1, \rho_0$  就可计算拉瓦尔喷嘴的出口流速。

### 7.5.1.2 冲击坑的表面积

假设凹坑为旋转抛物面，则在  $h \sim h + dh$  区间，凹坑的增量为  $dr$ ，则曲面长度增量  $ds$  近似为：

$$ds = \sqrt{(dr)^2 + (dh)^2} = dh \sqrt{1 + (dr/dh)^2} \quad (7.153)$$

相应表面积增量为  $2\pi r ds$ ，则冲击坑表面积  $A$  为：

$$A = \int_0^s 2\pi r ds = \int_0^{h_0} 2\pi r \sqrt{1 + (dr/dh)^2} dh \quad (7.154)$$

Banks 等在研究了分析了 Porch 等<sup>[46]</sup>的实验结果基础上，提出了分别适用于硬吹和软吹两种条件下描述射流冲击液面时形成的凹坑形状的经验关系式：

$$\frac{h}{h_0} = 1 - \beta \left( \frac{r}{L + h_0} \right)^2 \quad (\text{硬吹深凹坑}) \quad (7.155)$$

$$\frac{h}{h_0} = \exp \left[ -\beta \left( \frac{r}{L + h_0} \right)^2 \right] \quad (\text{软吹浅凹坑}) \quad (7.156)$$

式中

$$\beta = K^2 = p_0^2 / 0.1632 \quad (7.157)$$

$$\beta' = 2K^2 = p_0^2 / 0.0816 \quad (7.158)$$

### 7.5.1.3 硬吹时冲击坑的表面积

由式(7.155)可求出

$$r^2 = \left( 1 - \frac{h}{h_0} \right) \frac{(L + h_0)^2}{\beta}, \frac{dr}{dh} = -\frac{(L + h_0)^2}{2\beta h_0} \frac{1}{r} \quad (7.159)$$

将式(7.159)代入式(7.154)并积分

$$A = 2\pi \int_0^{h_0} r \sqrt{1 + \left[ \frac{(h_0 + L)^2}{2\beta h_0} \frac{1}{r} \right]^2} dh = 2\pi \int_0^{h_0} \sqrt{\left( 1 - \frac{h}{h_0} \right) \frac{(h_0 + L)^2}{\beta} + \left[ \frac{(h_0 + L)^2}{2\beta h_0} \right]^2} dh \quad (7.160)$$

可求得：

$$A = \frac{\pi(h_0 + L)}{6\beta^2 h_0^2} \left\{ 4h_0^2 \beta + (h_0 + L)^2 \right\}^{3/2} - (h_0 + L)^3 \quad (7.161)$$

可见冲击凹坑的表面积是枪位  $L$ 、 $\beta$ (由操作条件决定)和凹坑深度  $h_0$  的函数,  $h_0$  可根据动量守恒按下述方法求出。由式(7.159)可计算硬吹条件下射流排开的液体体积为:

$$V_L = \int_0^{h_0} \pi r^2 dh = \pi \int_0^{h_0} \left(1 - \frac{h}{h_0}\right) \frac{(h_0 + L)^2}{\beta} dh = \frac{\pi h_0 (h_0 + L)^2}{2\beta} \quad (7.162)$$

根据动量守恒原理, 喷嘴出口动量和射流排开的液体体积的关系为:

$$V_L = M / \rho_L g, \quad M = \frac{\pi d_1^2}{4} \rho_1 u_1^2 \quad (7.163)$$

由式(7.162)和式(7.163)消去  $V_L$  得到关于  $h_0$  的一元三次方程

$$h_0^3 + 2Lh_0^2 + L^2h_0 - \frac{2\beta M}{\pi\rho_L g} = 0 \quad (7.164)$$

根据操作和设备条件, 先由式(7.152)、(7.157)和(7.163)分别求出  $u_1$ 、 $\beta$  和  $M$ , 再利用迭代法由式(7.164)解出  $h_0$ , 最后由式(7.13)解出硬吹时冲击坑的表面积  $A$ 。

#### 7.5.1.4 软吹时冲击坑的表面积

由式(7.158)求得:

$$r^2 = -\frac{(h_0 + L)^2}{\beta} \ln\left(\frac{h}{h_0}\right), \quad \frac{dr}{dh} = -\frac{(L + h_0)^2}{2r\beta h_0} \exp\left[\beta\left(\frac{r}{h_0 + L}\right)^2\right] \quad (7.165)$$

将式(7.165)代入式(7.164)得:

$$A = 2\pi \int_0^{h_0} r \sqrt{1 + \left[-\frac{(L + h_0)^2}{2r\beta h_0} \exp\left[\beta\left(\frac{r}{h_0 + L}\right)^2\right]\right]^2} dh = 2\pi \int_0^{h_0} \sqrt{-\frac{(h_0 + L)^2}{\beta} \ln\left(\frac{h}{h_0}\right) + \left[\frac{(h_0 + L)^2}{2\beta} \frac{1}{h}\right]^2} dh \quad (7.166)$$

由式(7.158)可计算软吹条件下射流排开的液体体积为:

$$V_L = \int_0^{h_0} \pi r^2 dh = \pi \int_0^{h_0} -\frac{(h_0 + L)^2}{\beta} \ln\left(\frac{h}{h_0}\right) dh = \frac{\pi(h_0 + L)^2}{\beta} \quad (7.167)$$

根据动量守恒原理, 喷嘴出口动量和射流排开液体体积的关系为:

$$V_L = M / \rho_L g, \quad M = \frac{\pi d_1^2}{4} \rho_1 u_1^2 \quad (7.168)$$

由式(7.167)和式(7.168)消去  $V_L$  得到关于  $h_0$  的一元三次方程

$$h_0^3 + 2Lh_0^2 + L^2h_0 - \frac{\beta' M}{\pi\rho_L g} = 0 \quad (7.169)$$

于是, 根据操作和设备条件, 先由式(7.152)、(7.156)和(7.168)分别求出  $u_1$ 、 $\beta$  和  $M$ , 利用迭代法由式(7.169)解出  $h_0$ , 最后利用插值的方法由式(7.166)求出软吹时冲击坑的表面积  $A$ 。

## 7.5.2 渣-金界面积

渣-金界面积对渣-金界面磷、锰的氧化速度影响显著，在吹炼过程中，底吹气体的搅拌作用使渣-金界面不断发生变化，搅拌越强烈，界面变化越迅速，因此其界面积很难直接测定，通常的做法都是通过测定渣-金界面的容积传质系数得到传质系数与渣-金界面积的乘积。本文给出一种计算渣-金界面积的新方法，即通过计算乳化液滴和卷入熔渣的表面积间接得到渣-金界面积。

### 7.5.2.1 求解卷入熔渣的表面积

在钢液表面有熔渣的情况下，当底气流量较小时，钢液和熔渣分别在下层和上层流动；当底气流量较大时，钢液表面流速也较大，导致渣-钢界面不稳定，金属液将动量传递给毗邻的渣液并且加速它的流动。当渣液速度超过一个临界值时，渣液滴挣脱渣层下缘而生成，熔渣就会卷入钢液中，产生卷渣现象。

#### (a) 渣滴形成的条件

渣滴形成由下述的关系决定：

- (1) 相界面上渣滴的惯性力大于界面力和浮力的总和时，在渣层下缘形成渣滴；
- (2) 形成渣滴所需要的上浮力和表面功由流动的渣液的动能转化而来。

在渣滴脱离点(如图7.6所示)，力的关系式如下：

$$K_p \geq K_\sigma + K_g \cos \alpha \quad (7.170)$$

式中， $K_p$ 为渣的惯性力； $K_\sigma$ 为界面力； $K_g$ 为浮力； $\alpha$ 为液面方向与浮力方向的夹角。

这三种力分别等于：

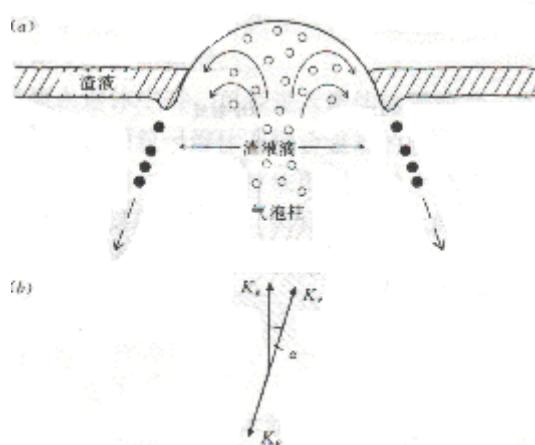


图7.6 卷渣现象示意图  
a-渣滴生成示意图； b-渣滴脱离点力的平衡示意图

$$K_p = \frac{1}{2} \rho_s u_i^2 \frac{\pi}{4} d_T^2 \quad (7.171)$$

$$K_{\sigma} = \sigma \pi d_T \quad (7.172)$$

$$K_g = g(\rho_M - \rho_S) \frac{1}{6} \pi d_T^3 \quad (7.173)$$

式中， $\rho_S$ 、 $\rho_M$ 为熔渣和金属的密度； $\sigma$ 为金属和熔渣间界面张力； $g$ 为重力加速度； $d_T$ 为渣滴直径； $u_i$ 为脱离点处渣滴的速度。将式(7.171)~(7.173)代入式(7.170)中，得出渣滴脱离的临界速度：

$$u_{i,crit} = \left( \frac{8\sigma}{\rho_S d_T} + \frac{4}{3} \frac{\rho_M - \rho_S}{\rho_S} g d_T \cos \alpha \right)^{1/2} \quad (7.174)$$

临界速度 $u_{i,crit}$ 与渣滴直径 $d_T$ 有关。在某一直径下该临界速度最小值的条件为：

$$\frac{\partial}{\partial d_T} \left[ \frac{4\sigma}{d_T} + \frac{2}{3} (\rho_M - \rho_S) g d_T \cos \alpha \right]^{1/2} = 0 \quad (7.175)$$

式(7.174)和式(7.175)共同组成了乳化作用的条件。由式(7.28)可得出临界直径 $d_{T,crit}$ ，将 $d_{T,crit}$ 代入式(7.174)可得 $u_{i,crit}$

$$d_{T,crit} = \left( \frac{6\sigma}{g(\rho_M - \rho_S) \cos \alpha} \right)^{1/2} \quad (7.176)$$

$$u_{i,crit} = \left( \frac{8}{\rho_S} \right)^{1/2} \left( \frac{2}{3} \sigma g (\rho_M - \rho_S) \cos \alpha \right)^{1/4} \quad (7.177)$$

若脱离点处渣滴的实际速度大于临界速度，应用式(7.174)求解 $d_T$ ，得到渣滴直径：

$$d_T = \frac{3}{8} \frac{\rho_S u_i^2}{g(\rho_M - \rho_S) \cos \alpha} \left\{ 1 - \left[ 1 - \frac{128\sigma g (\rho_M - \rho_S) \cos \alpha}{3\rho_S^2 u_i^4} \right]^{1/2} \right\} \quad (7.178)$$

### (b) 熔渣-金属界面速度

奥特斯根据金属和熔渣两相之间的动量传递推导出脱离点处渣液速度和金属液主体速度间的关系。本模型以此为基础，得到

$$U = 0.1367 \left( \frac{\rho_M}{\rho_S} \right)^{2/3} \left( \frac{u_M l}{v_s} \right)^{1/3} \left( \frac{u_M l}{v_M} \right)^{-2/15} [(1-U)(0.1108 - 0.0693U)]^{2/15} \quad (7.179)$$

$U$ 为无量纲速度 $U = u_i/u_M$ ， $u_i$ 为渣滴脱离点处的速度， $u_M$ 为金属液的速度

$$u_M = (2gh)^{1/2} + \frac{2}{3} [2g(1 - \frac{\rho_s}{\rho_M})l \cos \alpha]^{1/2} \quad (7.180)$$

式中， $\rho_M$ ：钢液的密度， $\text{kg/m}^3$ ；

$\rho_S$ ：熔渣的密度， $\text{kg/m}^3$ ；

$u_M$ ：金属液的速度， $\text{m/s}$ ；

$\nu_s$ ：熔渣的运动粘度， $m^2/s$ ；

$\nu_M$ ：钢液的运动粘度， $m^2/s$ ；

$l$ ：渣滴的流经长度， $m$ ；

$g$ ：重力加速度， $m/s^2$ ；

(c) 渣滴的数量、质量及表面积

渣滴的生成数量可从能量守衡计算得到。单个渣滴从渣液中分离必须获得的功为：

$$A = \pi d_T^2 \sigma + \frac{1}{6} \pi d_T^3 g (\rho_M - \rho_s) \cos \alpha \quad (7.181)$$

它来自向下流动的渣边界层的动能。单位时间的动能  $E_{kin}$ ：

$$E_{kin} = \int_0^{\delta_s} \frac{1}{2} u_s^2 \rho_s d_T u_s dx = \frac{1}{2} \rho_s d_T \int_0^{\delta_s} u_s^3 dx \quad (7.182)$$

式中  $u_s$  是在渣滴的脱离位置处渣侧的速度分布，此速度可用式(7.36)表示为：

$$\frac{u_s}{u_i} = 1 - 2\left(\frac{x}{\delta_s}\right) + 2\left(\frac{x}{\delta_s}\right)^2 - \left(\frac{x}{\delta_s}\right)^4 \quad (7.183)$$

将式(7.183)代入式(7.182)得：

$$E_{kin} = \rho_s \delta_s \frac{1}{2} d_T u_i^3 \int_0^l \left[ 1 - 2\left(\frac{x}{\delta_s}\right) + 2\left(\frac{x}{\delta_s}\right)^2 - \left(\frac{x}{\delta_s}\right)^4 \right]^3 d\left(\frac{x}{\delta_s}\right) \quad (7.184)$$

式中积分的值为 0.183，因此

$$E_{kin} = 0.091 \rho_s \delta_s \frac{1}{2} d_T u_i^3 \quad (7.185)$$

渣侧边界层厚度  $\delta_s$  可由下式表示

$$\delta_s = 4.5443 \left( \frac{\nu_s y}{u_i} \right)^{1/2} \quad (7.186)$$

令式(7.186)中  $y=l$ ，再代入式(7.185)中得：

$$E_{kin} = 0.4153 d_T \rho_s^{1/2} \eta_s^{1/2} l^{1/2} u_i^{5/2} \quad (7.187)$$

由图 7.6 可以看到渣液面高于钢液的其它部分，从空间观察，处于下方的金属液的区域被熔渣围绕如同套在渣环内。圆环的最内层是渣侧边界层。 $E_{kin}$  表示单位时间内经由圆周方向，宽度为  $d_T$  而径向厚度为  $\delta_s$  的钢液层下缘交换的动能。如果取熔渣环的内径为  $D$ ，单位时间内通过整个圆周交换的动能为：

$$E_{kin,tot} = E_{kin} \pi \frac{D}{d_T} \quad (7.188)$$

所以单位时间内生成的直径为  $d_T$  的渣滴数目为：

$$N = \frac{E_{\text{kin,tot}}}{A} \quad (7.189)$$

式中  $A$  由式(7.181)求得。将式(7.181)、式(7.182)和式(7.188)代入式(7.189)得到单位时间内生成的渣滴数目：

$$N = \frac{0.4153 D \rho_s^{1/2} \eta_s^{1/2} l_s^{1/2} u_i^{5/2}}{d_T^2 \sigma + 1/6 d_T^4 g (\rho_M - \rho_s) \cos \alpha} \quad (7.190)$$

由式(7.190)可求得单位时间内生成渣滴的总质量：

$$EW_m = \frac{1}{6} \pi d_T^3 N \rho \quad (7.191)$$

进而得到渣滴的总表面积：

$$A_{ES} = \pi d_T^2 N \quad (7.192)$$

### 7.5.2.2 求解乳化液滴的表面积

在氧气顶底复吹转炉冶炼过程中，乳化液滴是冲击坑的上沿流动的钢液被氧气射流撕裂成金属液滴而形成的，图7.7为乳化液滴生成示意图。在本模型中假设乳化液滴半径均匀。

#### (a) 液滴形成的条件

液滴形成由下述关系决定：

- (1) 相界面上液滴的惯性力大于界面力和重力的总和时，在金属液层上缘形成液滴；
- (2) 形成液滴所需要的力由流动的钢液的动能转化而来。在液滴脱离点(如图7.7所示)，力的关系式如下：

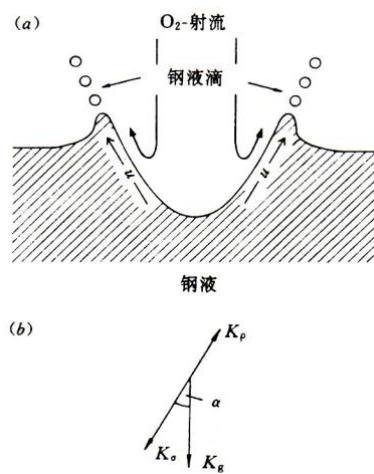


图7.7 凹坑处产生乳化示意图

a-液滴生成示意图; b-液滴脱离点力的平衡示意图

$$K_p \geq K_\sigma + K_g \cos \alpha \quad (7.193)$$

式中,  $K_p$  为钢液的惯性力;  $K_\sigma$  为界面力;  $K_g$  为重力;  $\alpha$  为液面方向与重力方向的夹角。

这三种力分别等于:

$$K_p = \frac{1}{2} \rho_M u_i^2 \frac{\pi}{4} d_T^2 \quad (7.194)$$

$$K_\sigma = \sigma \pi d_T \quad (7.195)$$

$$K_g = g(\rho_M + \rho_S) \frac{1}{6} \pi d_T^3 \quad (7.196)$$

式中,  $\rho_S$ 、 $\rho_M$  为炉渣和金属的密度;  $\sigma$  为金属和炉渣间界面张力;  $g$  为重力加速度;  $d_T$  为液滴直径;  $u_i$  为脱离点处金属液滴的速度。同计算渣滴表面积一样, 可以得到液滴脱离的临界速度和液滴直径:

$$u_{i,crit} = \left( \frac{8}{\rho_M} \right)^{1/2} \left( \frac{2}{3} \sigma g (\rho_M + \rho_S) \cos \alpha \right)^{1/4} \quad (7.197)$$

$$d_T = \frac{3}{8} \frac{\rho_M u_i^2}{g(\rho_M + \rho_S) \cos \alpha} \left\{ 1 - \left[ 1 - \frac{128 \sigma g (\rho_M + \rho_S) \cos \alpha}{3 \rho_M^2 u_i^4} \right]^{1/2} \right\} \quad (7.198)$$

### (b) 熔渣-金属界面速度

奥特斯根据金属和炉渣两相之间的动量传递推导出脱离点处液滴速度和金属液主体速度间的关系。本模型以此为基础, 得到

$$U = 0.1367 \left( \frac{\rho_M}{\rho_S} \right)^{2/3} \left( \frac{u_M l}{v_S} \right)^{1/3} \left( \frac{u_M l}{v_M} \right)^{-2/15} [(1-U)(0.1108 - 0.0693U)]^{2/15} \quad (7.199)$$

$U$  为无量纲速度  $U = u_i/u_M$ ,  $u_i$  为脱离点处液滴的速度,  $u_M$  为金属液的主体速度

$$u_M = (2gh)^{1/2} + \frac{2}{3} [2g(1 - \frac{\rho_s}{\rho_M})l \cos \alpha]^{1/2} \quad (7.200)$$

式中,  $\rho_M$ : 钢液的密度,  $\text{kg}/\text{m}^3$ ;

$\rho_S$ : 熔渣的密度,  $\text{kg}/\text{m}^3$ ;

$u_M$ : 金属液的速度,  $\text{m}/\text{s}$ ;

$v_S$ : 熔渣的运动粘度,  $\text{m}^2/\text{s}$ ;

$v_M$ : 钢液的运动粘度,  $\text{m}^2/\text{s}$ ;

$l$ : 液滴的流经长度,  $\text{m}$ ;

$g$ : 重力加速度,  $\text{m}/\text{s}^2$ ;

### (c) 乳化生成液滴的数量及表面积

乳化液滴的生成数量可从能量守衡计算得到。单个液滴从钢液中分离必须获得的功

为:

$$A = \pi d_T^2 \sigma + \frac{1}{6} \pi d_T^3 g (\rho_M + \rho_S) \cos \alpha \quad (7.201)$$

它来自向上流动的钢水边界层的动能。单位时间的动能  $E$ :

$$E = \int_0^{\delta_M} \frac{1}{2} u_M^2 \rho_M d_T u_M dx = \frac{1}{2} \rho_M d_T \int_0^{\delta_M} u_M^3 dx \quad (7.202)$$

式中  $u_M$  是在液滴的脱离位置处钢液侧的速度分布, 此速度可表示为:

$$\frac{u_M}{u_i} = 1 - 2 \left( \frac{x}{\delta_M} \right) + 2 \left( \frac{x}{\delta_M} \right)^2 - \left( \frac{x}{\delta_M} \right)^4 \quad (7.203)$$

将式(7.203)代入式(7.202)得:

$$E = \rho_M \delta_M \frac{1}{2} d_T u_i^3 \int_0^l \left[ 1 - 2 \left( \frac{x}{\delta_M} \right) + 2 \left( \frac{x}{\delta_M} \right)^2 - \left( \frac{x}{\delta_M} \right)^4 \right]^3 d \left( \frac{x}{\delta_M} \right) \quad (7.204)$$

式中积分的值为 0.183, 因此

$$E = 0.091 \rho_M \delta_M \frac{1}{2} d_T u_i^3 \quad (7.205)$$

钢液侧边界层厚度  $\delta_M$  用下式表示

$$\delta_M = 4.5443 \left( \frac{V_M y}{u_i} \right)^{1/2} \quad (7.206)$$

令式(7.176)中  $y=l$ , 再代入式(7.175)中得:

$$E = 0.4153 d_T \rho_M^{1/2} \eta_M^{1/2} l^{1/2} u_i^{5/2} \quad (7.207)$$

同计算卷渣界面一样, 由图 7.2 可以看到, 从空间观察, 凹坑区域如同一个圆环, 圆环的最内层是渣侧边界层。 $E$  表示单位时间内经由圆周方向, 宽度为  $d_T$  而径向厚度为  $\delta_M$  的渣层下缘交换的动能。如果取圆环的内径为  $D$ , 单位时间内通过整个圆周交换的动能为:

$$E_{\text{tot}} = E \pi \frac{D}{d_T} \quad (7.208)$$

所以单位时间内生成的直径为  $d_T$  的液滴数目为:

$$N = \frac{E_{\text{tot}}}{A} \quad (7.209)$$

式中  $A$  由式(7.201)求得。将式(7.201)、式(7.207)和式(7.208)代入式(7.209)得到单位时间内生成的液滴数目:

$$N = \frac{0.4153 D \rho_M^{1/2} \eta_M^{1/2} l_M^{1/2} u_i^{5/2}}{d_T^2 \sigma + \frac{1}{6} d_T^4 g (\rho_M + \rho_S) \cos \alpha} \quad (7.210)$$

由式(7.210)可求得单位时间内生成液滴的总质量:

$$EW_m = \frac{1}{6} \pi d_T^3 N \rho \quad (7.211)$$

进而得到乳化液滴的总表面积:

$$A_{Em} = \pi d_T^2 N \quad (7.212)$$

### 7.5.2.3 求解渣-金界面积

渣-金界面积即为乳化液滴的表面积和卷入渣滴的表面积之和, 即:

$$A_{Sm} = A_{Em} + A_{Es} \quad (7.213)$$

### 7.5.3 冲击坑界面向钢液、炉气的传热系数

#### 7.5.3.1 向钢液侧的传热系数

把冲击坑界面看成近似的平板, 流体沿平板湍流流动时对流换热的准数方程<sup>[48]</sup>为  $N_u = 0.037 R_e^{0.8} P_r^{1/3}$ , 其中  $N_u$  为努塞尔数, 它的大小反映了对流换热的强弱。 $N_u = \alpha L / \lambda$ ,  $\alpha$  为流体和平板之间的对流换热系数,  $L$  为平板的定型尺寸,  $\lambda$  为流体的导热系数;  $R_e$  为雷诺数, 它的大小表征了流体流动时惯性力和粘性力的相对大小, 可用来标志流动状态。 $R_e = ul/\nu$ ,  $u$  为流体流速,  $\nu$  为流体的运动粘性系数;  $P_r$  为普朗特数,  $P_r = \nu/a$ ,  $a = \lambda / \rho C_p$  是热扩散系数,  $P_r$  完全由流体的物性参数组成, 表征流体中分子动量扩散与热扩散能力的相对大小, 反映了流体的物性对换热的影响。本模型冲击坑界面向钢液的传热系数以此为基础, 得到冲击坑界面向钢液侧的传热系数:

$$H_L = 0.037 \frac{\lambda^{2/3} u^{0.8} \rho C_p^{1/3}}{L^{0.2} \mu^{2/3}} \quad (7.214)$$

#### 7.5.3.2 向炉气侧的传热系数

冲击坑界面向炉气的传热过程包括对流传热和辐射传热, 因为  $O_2$  和  $N_2$  为对称双原子气体, 所以可忽略二者和冲击坑界面的辐射换热<sup>[49]</sup>, 而只考虑对流换热。对于  $CO$ 、 $CO_2$  和冲击坑界面的辐射换热, 由经验公式<sup>[49]</sup>:

$$E_{CO} = 4.03 \left( P_{CO} \cdot S^{\frac{1}{3}} \right) \left( \frac{T_g}{100} \right)^{3.5} \quad (7.215)$$

$$E_{CO_2} = 4.03 \left( P_{CO_2} \cdot S^{\frac{1}{3}} \right) \left( \frac{T_g}{100} \right)^{3.5} \quad (7.216)$$

可求得冲击坑界面对CO、CO<sub>2</sub>的辐射力。

对于O<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>、CO、CO<sub>2</sub>和冲击坑界面的对流换热，由经验公式<sup>[48]</sup>:  $N_u = 0.023R_e^{0.8}P_r^{0.4}$  可得：

$$\alpha = \frac{0.023C_p^{0.4}\lambda^{0.6}\rho^{0.8}u^{0.8}}{\mu^{0.4}d^{0.2}} \quad (7.217)$$

所以，冲击坑界面向炉气的传热系数为：

$$H_g = \alpha_{O_2} + \alpha_{N_2} + \alpha_{CO} + \alpha_{CO_2} + \frac{E_{CO} + E_{CO_2}}{T_w} \quad (7.218)$$

## 7.6 模型一般参数的确定

### 7.6.1 冲击坑界面和渣-金界面处各元素的传质系数

在冲击坑表面，钢液中各元素与进入钢液中的氧发生氧化反应，本文中冲击坑界面氧的传质系数 $k_O=2.05\times10^{-3}$  m/min，碳的传质系数 $k_C=1.8\times10^{-2}$  m/min，磷的反应速度常数 $k=3.813\times10^{10}$  kg(Fe)/mol[P]•S，渣-金界面锰和磷的传质系数 $k_{Mn}=0.83\times10^{-2}$  m/min， $k_P=7.0\times10^{-3}$  m/min，渣-金界面反应渣侧组元的传质系数 $k_S=6.0\times10^{-3}$  m/min，与文献所列的传质系数在同一数量级上。冲击坑界面碳氧化反应的平衡常数为：

$$\lg K^9 = 1160/T + 2.003 \quad (7.219)$$

钢液中各元素的相互作用系数由表6.1给出：

表7.1 本文所用的相互作用系数 $e_i^j$

元素 i	第三元素 j				
	C	Mn	Si	O	P
C	0.14	-0.012	0.08	-0.34	0.051
Si	0.24	0.002	0.11	-0.23	0.005
Mn	-0.0538	-	0.39	-0.083	-0.0035
P	0.13	-	0.12	0.13	0.062
O	-0.45	-	-0.131	-0.20	0.07

由表7.1可求出各元素的活度系数，进而得到冲击坑界面各氧化反应的 $\Delta G$ 。

1.  $\Delta H_i$ ：反应热效应，J/mol(i)；

表7.2 渣金界面处反应及相应关系式

编号	界面处化学反应	A/J	B/J
1	2[FeO]+[O]=(Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	-121000	52.38

2	$[C] + [O] = CO$	-22186	-38.386
3	$[Si] + 2[O] = (SiO_2)$	-581040	221.6
4	$[Mn] + [O] = (MnO)$	-290920	127.6
5	$[V] + \frac{3}{2}[O] = \frac{1}{2}(V_2O_3)$	-376740	153.36
6	$[Ti] + 2[O] = (TiO_2)$	-661920	220.8
7	$\frac{2}{3}[Cr] + \frac{1}{2}[O] = \frac{1}{3}(CrO_3)$	-178400	53.42

表7.3 铁水中元素氧化放热

反 应	元素氧化放热		
	kJ/kmol	kJ/kg (元素)	元 素
$\frac{1}{2}C + O_2 = CO$	131365.0	10949.1	C
$C + O_2 = CO_2$	414481.7	34521.0	C
$Si + O_2 = SiO_2$	795023.6	28314.0	Si
$\frac{2}{5}P + O_2 = P_2O_5$	1172078.6	18922.6	P
$\frac{1}{2}Mn + O_2 = MnO$	384959.0	7020.3	Mn
$\frac{1}{2}Fe + O_2 = FeO$	266635.0	5021.2	Fe
$\frac{3}{2}Fe + O_2 = Fe_2O_3$	822156.0	7340.7	Fe
$2CaO + SiO_2 = 2CaO \cdot SiO_2$	124600.4	2071.1	SiO <sub>2</sub>
$4CaO + P_2O_5 = 4CaO \cdot P_2O_5$	690414.9	5020.8	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>

## 7.6.2 其它参数

冲击坑界面碳、硅、锰、磷和铁与O<sub>2</sub>反应的热焓

$$\Delta H_C = -139420 \text{J/mol[C]}; \quad \Delta H_{Si} = -817682 \text{J/mol[Si]};$$

$$\Delta H_{Fe} = -238229 \text{J/mol[Fe]}; \quad \Delta H_P = -1176563 \text{J/mol[P]};$$

$$\Delta H_{Mn} = -361740 \text{J/mol[Mn]};$$

$$\text{石灰熔化热}^{[51]} \Delta H_{(CaO)} = 79.50 \text{kJ / kg} ;$$

$$\text{废钢熔化热}^{[51]} \Delta H_{sc} = 251.0 \text{kJ / kg} ;$$

渣-金界面成渣反应的反应热焓：

$$\Delta H_{(\text{SiO}_2)} = -97133 \text{ J/mol}(\text{SiO}_2) ; \quad \Delta H_{(\text{P}_2\text{O}_5)} = -693054 \text{ J/mol}(\text{P}_2\text{O}_5)$$

渣-金界面锰和磷的氧化反应的反应热分别为：

$$\Delta H'_{\text{P}} = 14582 \text{ J/mol[P]} ; \quad \Delta H'_{\text{Mn}} = -123511 \text{ J/mol[Mn]}$$

石灰在渣化过程中的传质系数  $k_{\text{CaO}} = 1 \times 10^{-3} \text{ m/s}$ 。乳化钢滴在渣中的流经长度为0.3米，渣滴在钢液中的流经长度为0.3米。

计算中涉及到的各气体的平均等压比热取自文献，氧气和氮气的等压比热取自文献：

$$C'_{p\text{O}_2} = 29.39 \text{ J/(mol}\cdot\text{K}); \quad C'_{p\text{CO}} = 29.33 \text{ J/(mol}\cdot\text{K});$$

$$C'_{p\text{CO}_2} = 37.23 \text{ J/(mol}\cdot\text{K}); \quad C'_{p\text{N}_2} = 20.8 \text{ J/(mol}\cdot\text{K});$$

$$C'_{p\text{O}_2} = 29.957 + 4.184 \times 10^{-3} T, \text{ J/(mol}\cdot\text{K});$$

$$C'_{p\text{N}_2} = 220.8 - 3.211 \times 10^{-5} T, \text{ J/(mol}\cdot\text{K}).$$

钢液和熔渣的密度分别取： $\rho_m = 7.02 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$ ， $\rho_s = 3.5 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$ 。

在计算冲击坑界面向炉气的传热系数时用到的气体参数取自文献。

## 7.7 数学模型求解步骤

模型求解程序用Fortran语言编写，计算程序流程图如图7.8和7.9所示。

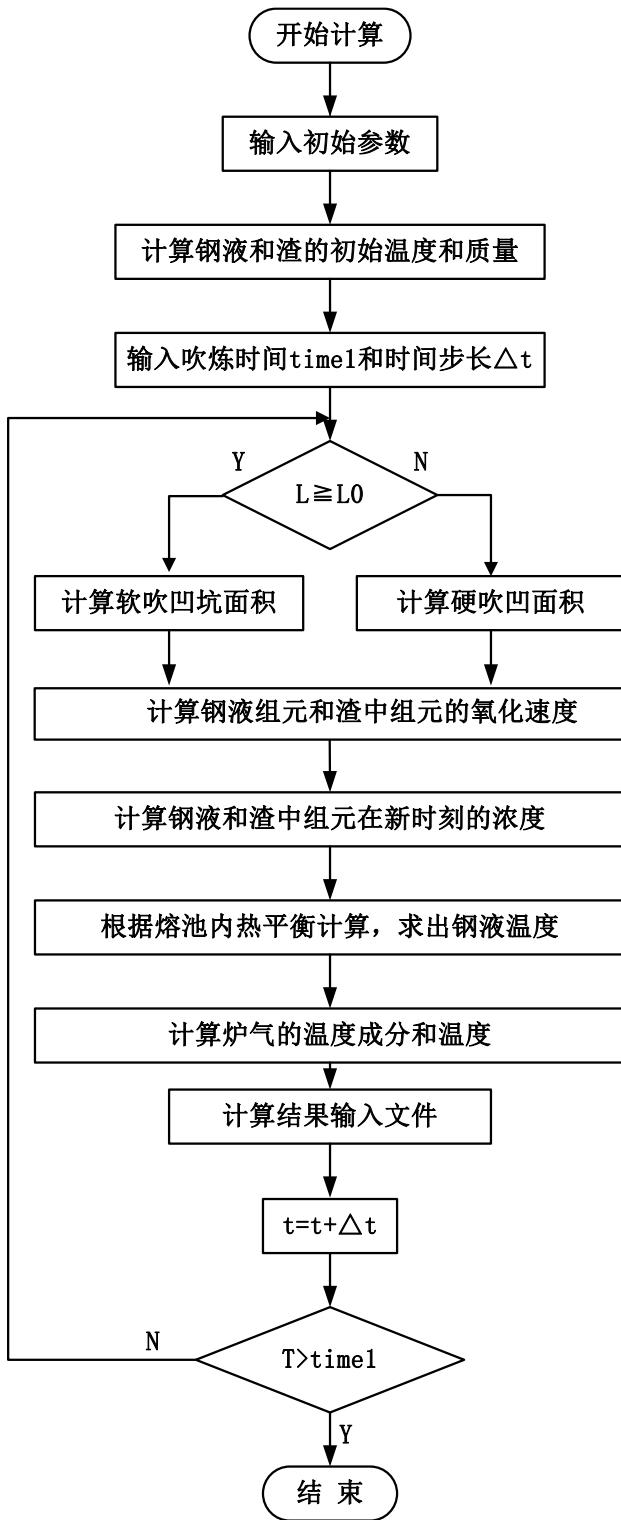


图7.8 计算程序主流程图

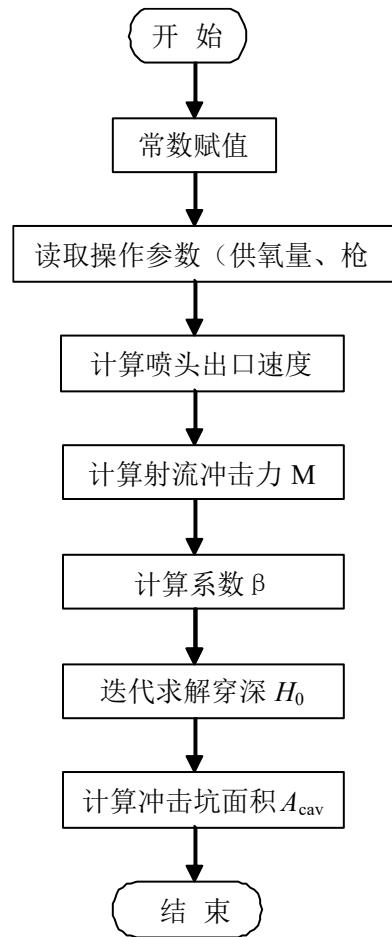


图7.9 冲击坑面积计算流程图

## 7.8 计算结果与讨论

### 7.8.1 模型计算结果

本文根据承德建龙钢铁公司所提供的现场操作条件，提钒转炉操作过程参数，对提钒转炉冶炼过程进行了数值模拟。冶炼初始条件和工艺参数如表1所示，氧枪操作参数如表2所示：

表 7.4 冶炼初始条件和工艺参数

冶炼初始条件	初始值	工艺参数	设定值
铁水质量, t	70	顶枪供氧流量, m <sup>3</sup> /h	9600
铁水中[C], %	4.306	底吹氮气流量(前), m <sup>3</sup> /h	160
铁水中[Si], %	0.294	底吹氮气流量(中), m <sup>3</sup> /h	140

铁水中[Mn], %	0.301	底吹氮气流量(后), m <sup>3</sup> /h	120
铁水中[V], %	0.301	氧枪喉口直径, m	0.028
铁水中[Ti], %	0.162	氧枪孔口直径, m	0.036
铁水中[Cr], %	0.295	氧枪喷孔数	3
铁水温度, °C	1250	滞止压力, Pa	$0.9 \times 10^6$
		吹氧时间, min	5

表 7.5 氧枪操作参数

枪位变化时间, min	枪位, m
0	0.9
2	1.0
3.5	0.9

利用上述冶炼条件，经本模型计算得到计算结果。吹炼终点钢水中组元成分的计算结果与现场数据的比较如表3所示，吹炼终点渣中组元成分的计算结果与现场数据的比较如表4所示：

表 7.6 计算半钢成分与现场数据比较

实际半钢水成分, %					
[C]	[V]	[Si]	[Mn]	[Ti]	[Cr]
3.718	0.039	0.010	0.049	0.004	0.066
计算半钢成分, %					
3.49	0.0036	0.00	0.059	0.000	0.073

表 7.7 计算终渣成分与现场数据比较

实际终渣成分, %					
SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	V <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	FeO
16.66	8.57	12.16	4.88	8.41	27.06
计算终渣成分, %					
17.89	7.80	12.64	5.3	8.19	25.27

根据承德建龙钢铁公司现场操作特点冷料氧化铁皮于吹炼初期一次性全部加入，并

根据动力学计算，可得如图1所示的吹炼过程中冷料随时间的溶解量的变化曲线。由图可知，在0到1.5分钟，冷料溶解速度几乎是一定值，到1.5分钟时，冷料溶解量已达90%左右，1.5分钟以后，冷料溶解速率降低，到2分钟时，冷料基本溶解完成。

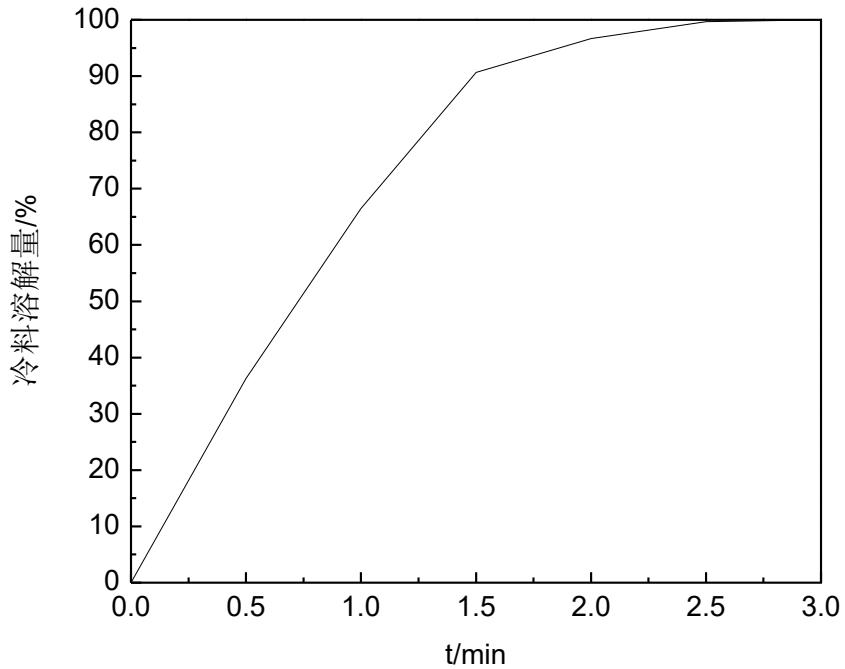


图 7.9 冷料随时间的溶解量

吹炼初期时，加入不同冷料对吹炼过程熔池温度、碳氧反应、钒的氧化反应的影响如下所述。

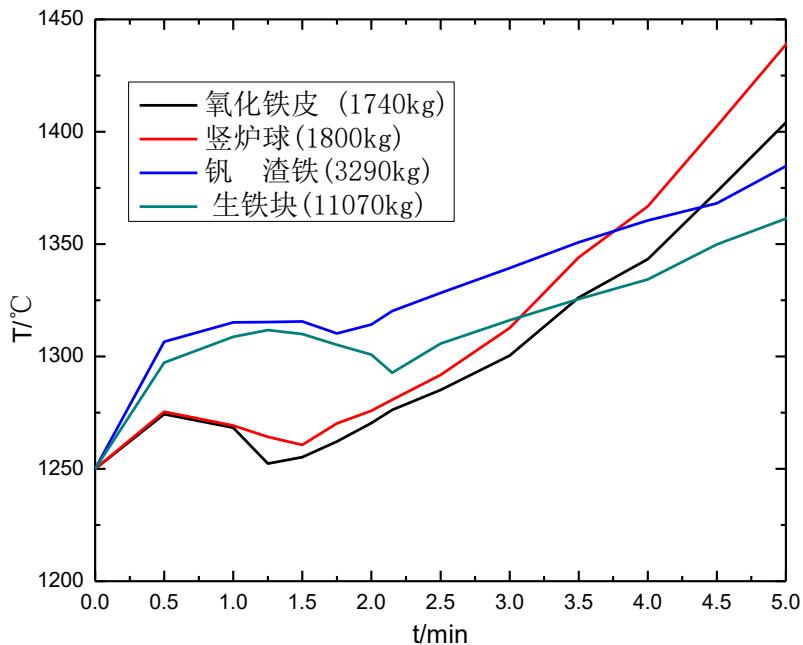


图 7.10 不同冷料的加入时，吹炼过程铁液的温度变化

吹炼初期时，加入不同冷料氧化铁皮、竖炉球、钒渣铁、生铁块时，吹炼过程中铁液钢液中温度变化如图7.10所示。由图可以看出，加入冷料为氧化铁皮或竖炉球时，熔池温度变化趋势基本相同，0到0.5分钟时，熔池温度有所上升，但上升幅度不是很大，这是由于吹炼初期钛、硅的大量氧化放热，虽然冷料有溶解，但冷料溶解吸收的热量小于钛、硅的大量氧化放出的热量，所以温度会有所升高；0.5到1.5分钟时，熔池温度有所下降，但下降幅度不是很大，这是由于冷料大量溶解，1.25和1.5分钟分别是以氧化铁皮和竖炉球为冷料，铁液温度的最低值是因为此时硅和钛的反应氧化基本完全，导致熔池中组元氧化放出的热量远小于冷料溶解吸收的热量，所以熔池温度到达最低点；1.25和1.5分钟以后，温度基本呈线性上升，直到吹炼结束，这是由于1.25和1.5分钟以后，冷料已基本溶解完成，熔池中的反应放出的热量全部用于熔池温度的上升，所以熔池温度上升迅速，两者温度的差异是由于粒度、成份和加入量的不同导致而成，但是氧化铁皮和竖炉球主要成份都是三氧化铁所以变化趋势基本一样。

加入冷料为钒渣铁或生铁块时，熔池温度变化趋势基本相同，且图形趋势与加入氧化铁皮或竖炉球为冷料时的图形趋势基本相同，不同点为冷料溶解时间不同，加入冷料为钒渣铁或生铁块时的溶解时间为2分钟，所以温度下降终点为2分钟；加入冷料为钒渣铁或生铁块时，单位冷料的溶解吸收热量要比前两种冷料要小很多，且吹炼初期钛、硅的大量氧化放出热量不变，导致0到1分钟时温度上升较多，1到2分钟时温度下降较少，但是氧化皮和竖炉球中铁的氧化物，可以给铁液提供大量的氧量，使其渣中氧化铁增加，导致渣金反应剧烈，使大量的元素放热，所以最后铁液温度升高，而钒渣铁和生铁块不能提供氧元素，渣金反应不是那么剧烈，所以钢液温度没有前两种冷料的高。因此由图可知，加入不同冷料氧化铁皮、竖炉球、钒渣铁、生铁块时，吹炼终点温度大小为： $T_{\text{生铁块}} < T_{\text{钒渣铁}} < T_{\text{氧化铁皮}} < T_{\text{竖炉球}}$ 。

吹炼初期冷料加入量对吹炼过程中铁液温度变化的影响如图7.11所示。如图所示，吹炼的起始温度均为1250℃，且各曲线趋势基本相同，但冷料的加入量不同，影响吹炼初期的最低温度以及吹炼终点的出钢温度，吹炼初期的最低温度大小为 $T_{1600\text{kg}} > T_{1800\text{kg}} > T_{2000\text{kg}}$ ，吹炼终点的出钢温度大小为 $T'_{1600\text{kg}} > T'_{1800\text{kg}} > T'_{2000\text{kg}}$ 。由此可知，冷料计人量越多，吹炼过程中的温度越低，越有利于钒的提取。

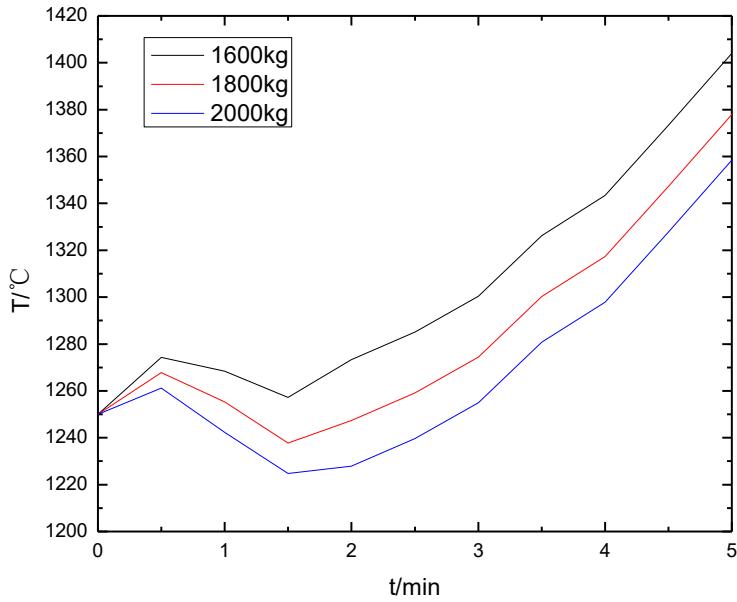


图 7.11 冷料加入量对吹炼过程中铁液温度的影响

吹炼初期时，加入不同冷料氧化铁皮、竖炉球、钒渣铁、生铁块时，吹炼过程中铁液中[V]的浓度变化如图7.12所示。由图中可以看出，当加入不同冷料时，吹炼过程中铁液中[V]的浓度变化趋势基本相同，均为吹炼初期含量迅速下降，随着吹炼的继续进行，铁液中[V]的浓度下降减缓，吹炼结束时铁液中[V]的浓度大小为： $[V]_{\text{氧化铁皮}} \approx [V]_{\text{竖炉球}} < [V]_{\text{钒渣铁}} < [V]_{\text{生铁块}}$ 。这是由于不同冷料中各物质含量不同，冷料溶解时，吸热不同，对熔池温度的影响不同，且使金属熔池内各物质含量发生变化，从而导致对吹炼过程中的钒的氧化反应的促进效果不同，从动力学角度分析得出，促进钒的氧化反应促进效果最好的冷料为氧化铁皮。

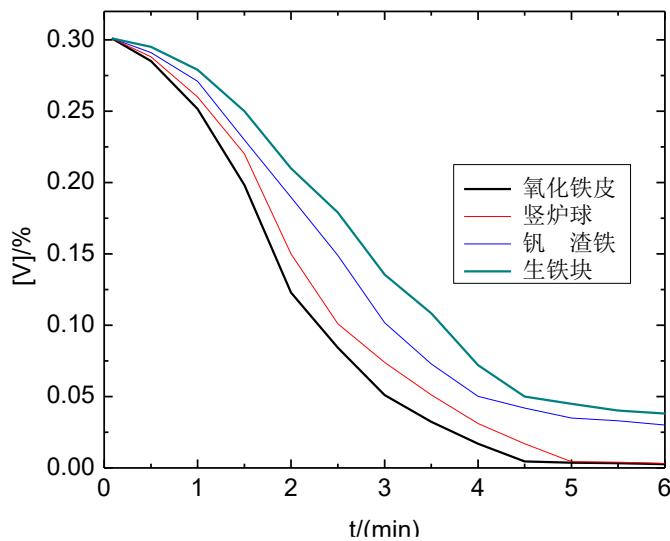


图 7.12 不同冷料的加入时，吹炼过程铁液中[V]的浓度变化

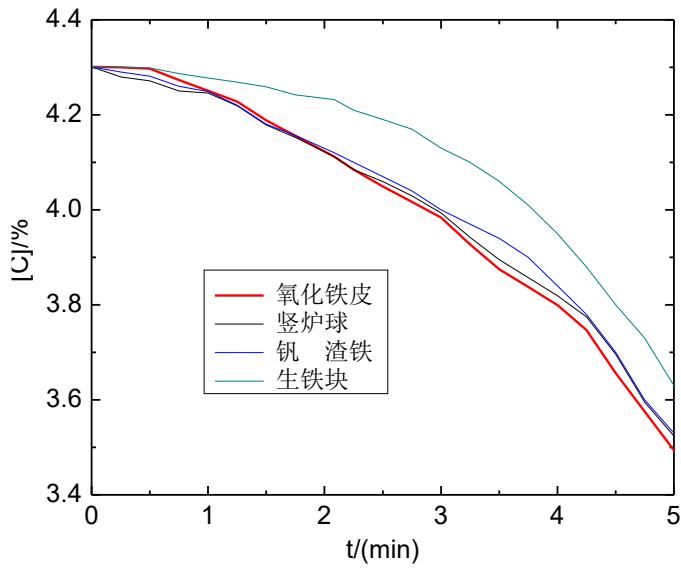


图 7.13 不同冷料的加入时，吹炼过程铁液中[C]的浓度变化

吹炼初期时，加入不同冷料氧化铁皮、竖炉球、钒渣铁、生铁块时，吹炼过程中铁液中[C]的浓度变化如图7.13所示。由图中可以看出，当加入冷料为氧化铁皮、竖炉球、钒渣铁时，吹炼过程中铁液中[C]的浓度变化趋势基本相同，到吹炼结束时，终点铁液中[C]的浓度略有不同，但[C]的浓度差别不是很大。而加入冷料为生铁块时，吹炼过程中铁液中[C]的浓度变化比其他三种冷料时的缓慢，终点铁液中[C]的浓度比其他三种冷料时高，吹炼终点时铁液中[C]的浓度大小关系为： $[C]_{\text{氧化铁皮}} < [C]_{\text{竖炉球}} \approx [C]_{\text{钒渣铁}} < [C]_{\text{生铁块}}$ 。这是由于不同冷料中各物质含量不同，冷料溶解时，吸热不同，对熔池温度的影响不同，从而导致对吹炼过程中的碳氧反应的抑制效果不同，从动力学角度分析得出，抑制碳氧反应效果最好的冷料为生铁块。

吹炼过程铁液中碳和钒浓度随吹炼时间的变化如图7.14所示。从图中可知，从0到0.5分钟，碳和钒的浓度曲线的斜率很小几乎为一直线，此时是由于硅、钛的氧化；钒从1~3分钟时，氧化速度很大，斜率很大并且其变化很小，3分钟后速率减小这是因为含量降低和温度升高所致；碳含量在1~3时氧化速度有所增加但变化较小，说明在吹炼初期钢水中碳的氧化速度不断升高，但是其反应速率较小；从4分钟到5分钟碳的浓度曲线的斜率基本保持不变，说明吹炼末期碳的氧化速度基本保持不变，而且速率较大，说明提钒转炉后期温度升高，对保碳不利。

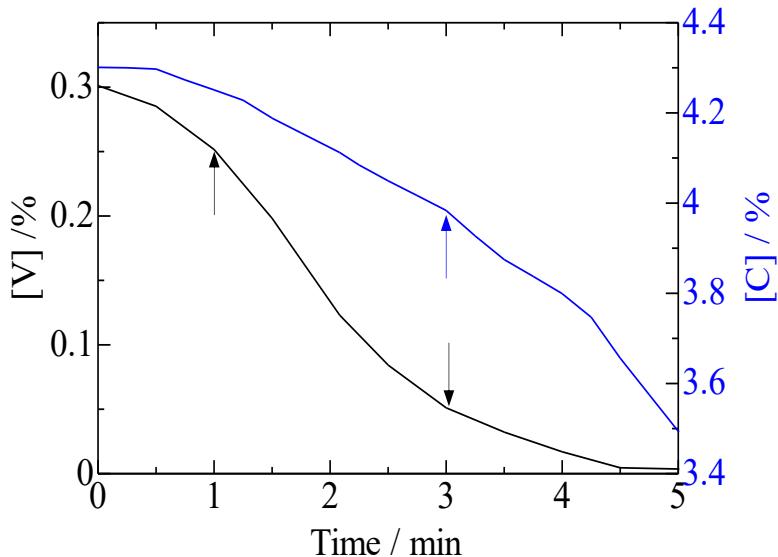


图 7.14 吹炼过程铁液中[C]和[V]的浓度变化(1740kg 氧化铁皮)

以加入冷料为氧化铁皮为例,进行动力学模型的计算,计算结果与讨论如下所示。

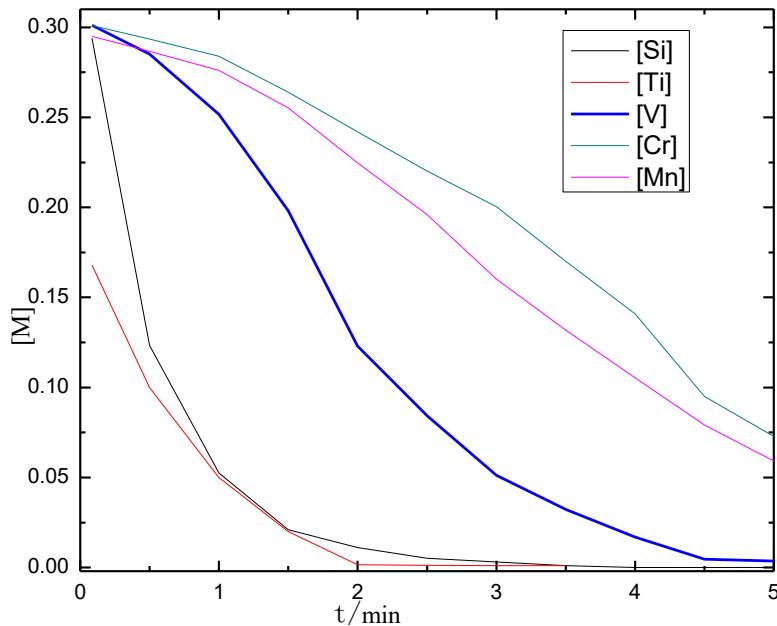


图 7.15 吹炼过程铁液中[Si]、[Ti]、[V]、[Cr]和[Mn]的浓度变化

铁水中硅、钛、钒、铬、锰含量随吹炼时间的变化如图7.15所示,为了方便下面把硅、钛、钒、铬、锰浓度随时间的变化曲线依次称为曲线1、2、3、4、5。图中曲线1表示硅的浓度随吹炼时间的变化曲线。从图中可以看到,硅的氧化速度很快,大约吹炼3分钟时曲线基本与横轴平行,硅的浓度已基本为零,说明硅的氧化已基本结束;曲线2表示钢水中的钛的浓度随吹炼时间的变化曲线。从图中可以看出,钛的氧化速度非常快,钛的氧化能力比硅大,大约吹炼2分钟时曲线与横轴平行,钛的浓度已基本不变,说明钛已氧化

完成；曲线3表示钢水中钒的浓度随吹炼时间的变化曲线。从图中可以看出，钒的氧化速率要小于硅的氧化速率，曲线位于硅的氧化速率的上方，但曲线较平滑，钒的氧化速率随着吹炼的进行而不断减小，吹炼时间达到4分半时，曲线与横轴基本平行，钒的浓度已基本不变，说明在提钒转炉的吹炼条件下，钒的氧化已结束；曲线4和5表示钢水中铬和锰的浓度随吹炼时间的变化曲线。从图中可以看出，从2到5分钟曲线4和5的斜率较大，说明铬和锰的氧化速率较大，但是前2分钟时的氧化速率较小是由于铬和锰于氧的亲和力较其它元素的小，5分钟后氧化速率变小，是由于钢液温度升高达到了碳锰和碳铬之间的转化温度，因此高温对锰铬的氧化不利。

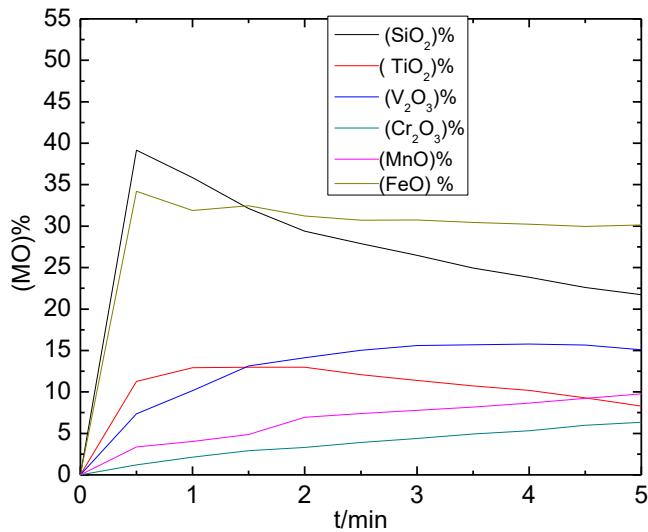


图 7.16 渣中  $(\text{SiO}_2)$ 、 $(\text{TiO}_2)$ 、 $(\text{V}_2\text{O}_3)$ 、 $(\text{Cr}_2\text{O}_3)$ 、 $(\text{MnO})$  和  $(\text{FeO})$   
的质量百分含量随吹炼时间的变化

渣中  $(\text{SiO}_2)$ 、 $(\text{TiO}_2)$ 、 $(\text{V}_2\text{O}_3)$ 、 $(\text{Cr}_2\text{O}_3)$ 、 $(\text{MnO})$  和  $(\text{FeO})$  的质量随吹炼时间的变化如图7.16所示。为了分析方便，令曲线1、2、3、4、5、6分别表示渣中二氧化硅、氧化钛、三氧化二钒、氧化铬、氧化锰和氧化亚铁的质量百分含量随吹炼时间的变化曲线。从图中可以看到，曲线1吹炼初期迅速达到曲线的最高点，而后随着吹炼时间的增加曲线平缓下降。这是因为：在吹炼初期，由于钢液中的硅元素与氧元素的亲和力很大，使其优先氧化，使渣中二氧化硅的浓度迅速升高，初期渣主要是高二氧化硅的酸性渣，随着吹炼的进行，铁液中的硅的含量降低，反应速率逐渐降低，且其他元素逐渐反应，生成物进入渣中，使其含量有所降低。从曲线2可以看出，吹炼初期迅速达到曲线的最高点，而后随着吹炼时间的增加曲线平缓下降。但反应速率小于二氧化硅，这受其含量和亲氧能力的限制，吹炼初期时渣中二氧化钛的含量达到最高。由曲线3可以看到，吹炼前期渣中氧化钒的含量呈线性增加，到吹炼终点5分钟时，达到最大值，之后含量有所下降，说明吹炼过程中钒的氧化达到最优状态。曲线4中可以看到，氧化铬含量随着吹炼的进行线性增加，由于提钒转炉的渣为酸性渣，有利于铬的氧化反应，且铬含量较高，随着吹炼的进行温度的升高，铬的氧化受到了限制，反应速率降低。从曲线5可以看到，曲线从0到5分

钟缓慢上升。这是因为：在吹炼过程中，由于锰与氧的亲和力较小，所以钢液中的锰的氧化和铬都受温度和其它元素的影响，使渣中氧化锰的质量分数达到7%左右，但由于钢液中锰的浓度较低，至冶炼结束后锰的氧化反应基本达到平衡，此后随着冶炼温度的增加平衡不断移动，渣中氧化锰的还原反应继续进行，但由于其在渣中的质量分数很小，故图中显示的逐渐平缓。从曲线6可以看到，从0到0.5分钟曲线迅速上升，0.5到5分钟时曲线保持非常平缓的降低，5分钟以后曲线略有上升。这是因为，初期加入了大量的氧化铁皮，氧化铁皮和铁反应生成大量的氧化亚铁使其含量迅速增加，中期时，钒，锰，铬开始氧化，与氧化亚铁发生渣金反应是其含量降低，因此在中期氧化亚铁的含量有所降低。后期铁液中其它元素氧化基本结束，吹入的氧基本用于碳和铁的氧化，导致渣中的氧化铁有所增加。

### 7.8.2 冶炼过程炉气特性曲线分析

在复吹提钒转炉冶炼过程中，通过分析炉气成分的变化确定脱碳速度与铁液中碳含量，已成为一种简易而有效的手段。准确确定炉气成分的变化，对有效控制供氧强度和底吹N<sub>2</sub>的强度及分析冶炼过程脱碳速度的变化至关重要。

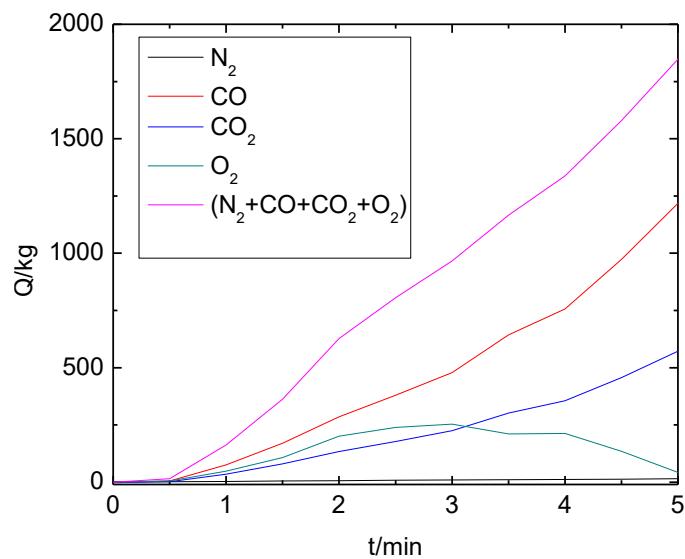


图 7.17 炉气中 N<sub>2</sub>、CO、CO<sub>2</sub>、O<sub>2</sub>气体质量及炉气总质量气体质量随吹炼时间的变化

冶炼过程中，炉气中N<sub>2</sub>、CO、CO<sub>2</sub>、O<sub>2</sub>气体质量及炉气总质量气体质量随吹炼时间的变化如图7.17所示。由于吹炼过程中，底吹氮气流量很小且基本不变，所以炉气中氮气质量基本不变。随着吹炼的进行，铁液中碳的氧化速度不断增加，炉气中一氧化碳的质量不断增加，同时炉气温度不断上升，促进了二次燃烧的进行，使炉气中二氧化碳的质量不断提高，氧气的质量不断下降，且炉气总质量不断增加。

炉气中氮气、一氧化碳、二氧化碳和氧气的成分随吹炼时间的变化如图7.18所示。图中曲线1、2和3分别表示炉气中氮气、一氧化碳、二氧化碳和氧气的百分含量随吹炼时间的变化曲线。从图中可以看出，曲线2从0到1分钟时上升迅速，从1分钟到8分

钟曲线平缓上升，这说明在冶炼前期由于硅、钛的优先氧化，脱碳速度由慢到快逐渐增加，则炉气内一氧化碳的成分逐渐升高，当脱硅完毕时脱碳速度达到很大值，并从1分钟到8分钟期间，其成分虽仍有升高但其基本保持在70%至80%之间。曲线3和曲线4，由于吹炼初期冷料的加入，冷料提供了很大一部分氧量，并且碳的氧化速度被抑制，炉气中一氧化碳的量相对较少，二次燃烧的比例很小，所以氧气的量偏高，二氧化碳的量较少，此时总的气体量较少，并且底吹带入的氮气，不发生反应，所以氮气所占的比例分数较大。随着吹炼的进行，铁液中碳的氧化速度不断增加，炉气中一氧化碳的比例不断增加，同时炉气温度不断上升，促进了二次燃烧的进行，使炉气中二氧化碳的浓度不断提高，氧气的浓度随之下降。在整个吹炼过程中，碳的氧化速度不断增加，相应的炉气中一氧化碳的浓度也增加，到吹炼终点时，炉内90%以上的剩余氧气都用于与一氧化碳二次燃烧生成二氧化碳，所以二氧化碳的浓度保持在20%左右，氧气的浓度保持在0~0.5%之间。当底吹流量一定时，炉气中氮气的量也相应的为一定值，当炉气重量增加时，氮气的比例下降，所以炉气中其它组元量的变化导致氮气的浓度变化曲线如图中曲线1所示。

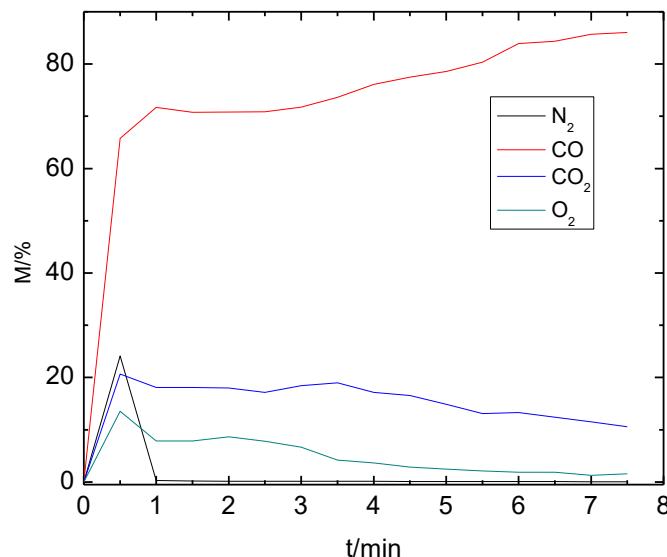


图 7.18 冶炼过程炉气成分随吹炼时间的变化

### 7.8.3 不同铁液成分条件下的计算结果

根据承德建龙现场条件，计算不同铁液成分条件下的模型，铁液成分条件和温度条件如表 7.8 所示。

表 7.8 不同铁液成分和温度表

元素	C	V	Si	Ti	Cr	P	Mn	T (°C)	氧化铁 皮(kg)	竖炉球 (kg)	生铁块 (kg)
原铁水/%	4.58	0.30	0.30	0.172	0.250	0.122	0.220	1310	2650	2850	20488
元素	C	V	Si	Ti	Cr	P	Mn	T (°C)	氧化铁 皮(kg)	竖炉球 (kg)	生铁块 (kg)
原铁水/%	4.58	0.30	0.23	0.172	0.250	0.122	0.220	1290	2200	2400	16749
元素	C	V	Si	Ti	Cr	P	Mn	T (°C)	氧化铁 皮(kg)	竖炉球 (kg)	生铁块 (kg)
原铁水/%	4.58	0.30	0.15	0.172	0.250	0.122	0.220	1270	1710	1900	12901

根据承德建龙现场操作条件及动力学模型设定条件，可以计算出在不同冷料下吹炼过程中铁液温度的变化如图 7.19 所示。从图 a 中可以看出，用竖炉球做冷料时从 0 到 0.5 分钟由于铁液中硅、钛的大量氧化使铁液的温度有所增加，但由于硅的含量不同，加入冷料质量不同，导致温度上升幅度有所不同，但 0.5 分钟时均达到极大值，0.5 分钟到 2 分钟铁液温度有所下降，这是由于在这段时间内冷料的溶解吸收了大部分的热量，导致铁液温度下降，2 分钟时温度下降值极小值点，2 分钟以后冷料溶解基本结束，同时铁液中的钒、锰、铬、铁大量氧化以及碳的氧化，使铁液温度升高迅速，直到吹炼结束时达到最大值 1380℃。

图 b 为氧化铁皮做冷料时铁液温度变化示意图，从图可以看到铁液温度从 0 到 0.5 分钟时铁液温度下降缓慢，这是由于铁液中硅、钛的大量氧化，放出热量，为冷料溶解提供一部分热量，但由于硅的含量不同，加入冷料质量不同，导致温度下降幅度有所不同，从 0.5 到 1.5 分钟铁液温度下降迅速，这是由于在这段时间内冷料的溶解吸收了大部分的热量，导致铁液温度下降，从 1.5 分钟到 2 分钟温度下降缓慢，这是由于冷料基本溶解，2 分钟以后温度开始上升，冷料溶解结束，同时铁液中的钒、锰、铬、铁大量氧化以及碳的氧化，使铁液温度升高迅速，直到吹炼结束时达到最大值 1380℃。

图 c 为生铁块做冷料时铁液温度变化示意图，根据现场的实际情况，生铁块加入量很大为 16t 以上，由图可以看出，生铁块做冷料时，虽然加入量很大，但其熔化吸热较小，小于熔池中元素的氧化放热，所以熔池温度一直处于上升状态，同时随着硅含量的增加，冷料生铁块的加入量也不断增加，由图可以看出，生铁块加入量较小时，在 5 分钟时，生铁块能全部熔化，熔池温度达到最大值 1380℃，而生铁块加入增大以后，5 分钟吹炼结束时，冷料熔化不完全，熔池温度低于 1380℃，吹炼结束后，冷料继续熔化，熔池中继续有氧化反应放热，硅含量为 0.23% 时，生铁块在 6 分钟左右时完全溶解，熔池温度达到最大值 1380℃，硅含量为 0.3% 时，生铁块在 7 分钟左右时完

全溶解，熔池温度达到最大值 1380℃。

图 a、b、c 的不同是因为竖炉球的和氧化铁皮的粒度和冷却效应不同，所以开始的变化趋势不一样，当冷料溶解完后，铁液温度变化趋势基本一样；图 a、b 与图 c 的不同是因为竖炉球和氧化铁皮的主要组成物均为氧化铁，而生铁块的主要组分只有单质铁，这两种物质的熔化吸热不同，同时加入量差距很大，生铁块加入量远远大于其他两种物质的加入量，导致熔池温度变化趋势很不相同。

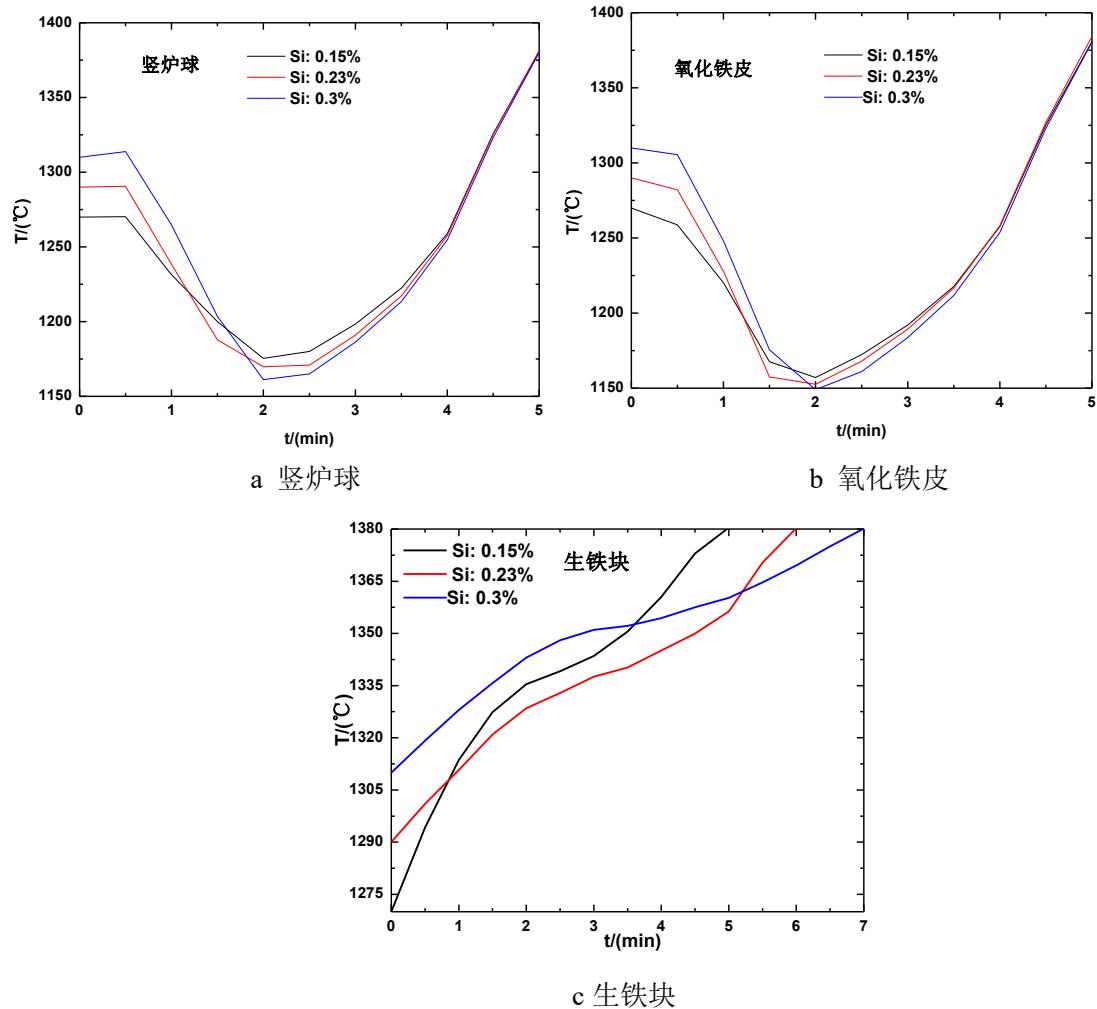


图 7.19 不同冷料铁液温度随时间的变化

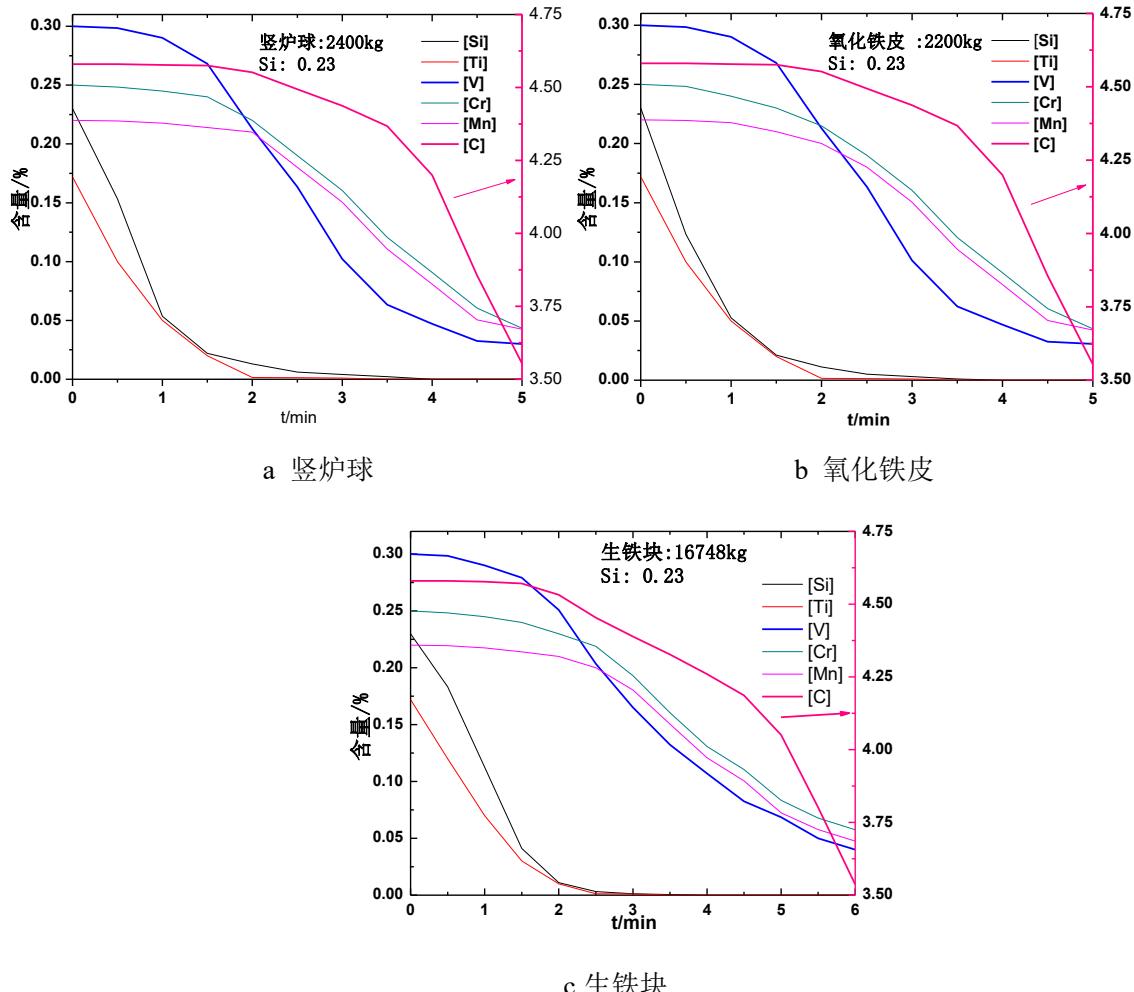
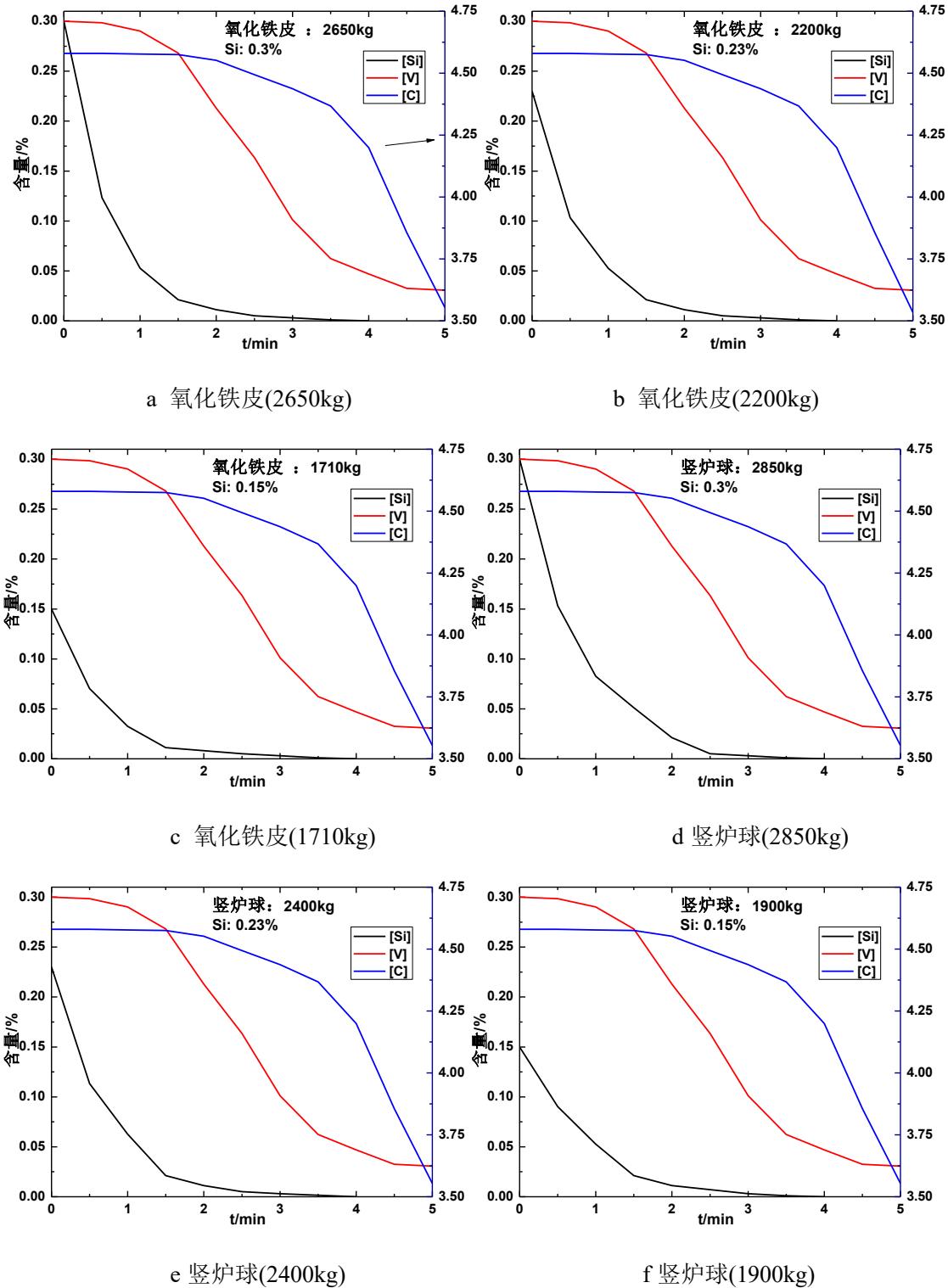


图 7.20 不同冷料下铁液中元素含量随时间的变化

铁水中硅、钛、钒、铬、锰、碳含量随吹炼时间的变化如图 7.20 所示，由图可以看出，当起始硅含量相同都为 0.23% 时，加入冷料为竖炉球 2400kg 和氧化铁皮 2200kg 时，铁水中各元素的变化趋势基本相同，主要是由于氧化铁皮和竖炉球的主要成分均为氧化铁，只是其含量不同，所以对铁液中元素含量变化的影响基本相同，主要不同在于硅、铬、锰的氧化速率略有差别，这是由于竖炉球中还含有氧化硅、氧化钛、氧化钒等氧化物，这些氧化物对熔池中的元素氧化有抑制作用。

当起始硅含量相同都为 0.23%时，加入冷料为生铁块 16748kg 时，铁水中硅、钛、钒、铬、锰、碳含量随吹炼时间的变化如图 7.20(c)所示，与图 2(a)和图 2(b)比较，可以看出，各元素氧化时间相同，如碳均于 2 跟重要后开始大量氧化；且各元素的含量变化趋势也基本相同，不同点在于当加入冷料为生铁块时，由于加入量是其他两种冷料的 7

倍左右，这使得冷料的熔解时间要比其他两种冷料时多很多，导致加入生铁块为冷料时的元素含量变化比其他两种缓慢，最终熔池中钒、铬、锰含量较其他两种冷料要高。



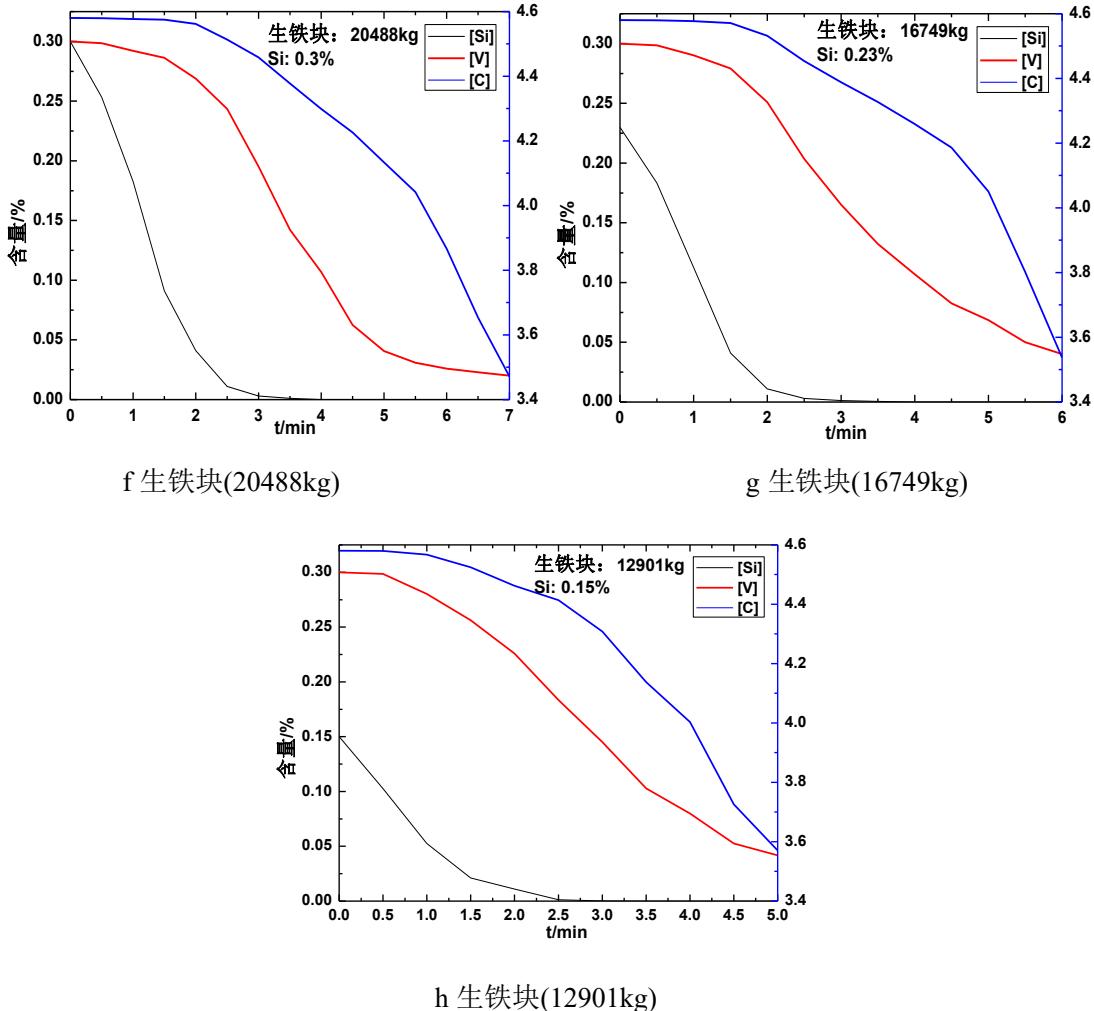


图 7.21 冷料加入量不同及不同种类冷料加入时铁液中碳、钒含量随时间的变化

图 7.21 表示冷料加入量不同及不同种类冷料加入时铁液中碳、钒、硅含量随时间的变化，其中图 3(a)、(b)、(c)表示冷料氧化铁皮加入量为 2650kg、2200kg、1710kg 时，铁液中碳、钒、硅含量的变化曲线，图 3(d)、(e)、(f)表示冷料竖炉球加入量为 2850kg、2400kg、1900kg 时，铁液中碳、钒、硅含量的变化曲线，图 3(f)、(g)、(h)表示冷料竖生铁块加入量为 20488kg、16749kg、12901kg 时，铁液中碳、钒、硅含量的变化曲线图。由图 3 可以看出当加入冷料为氧化铁皮和竖炉球时，铁液中碳、钒含量随时间的变化趋势基本相同，吹炼终点时铁液中[C]的浓度大小基本相同，为 3.5% 左右，吹炼终点时铁液中[V]的浓度大小基本相同，为 0.03% 左右，同时由于起始硅含量的不同，可以看出硅含量的下降速度有所不同，高硅时下降速度比低硅时下降速度快，但吹炼终点时硅含量相同为零。此外，可以得出虽然铁液成分有所不同，但是只要冷料加入量只要合理，最

终半钢成分可以达到理想的值。当加入冷料为生铁块时，熔池中碳、钒、硅含量随时间的变化趋势与加入冷料为氧化铁皮和竖炉球时基本一样，均在其氧化过程中下降，但由于生铁块的量较大，导致吹炼终点时熔化不完全，温度较低，熔池中元素氧化不完全，导致吹炼终点时熔池中碳、钒、硅含量较高。

综上，钒氧化率由高到低顺序为：竖炉球≈氧化铁皮>生铁块。

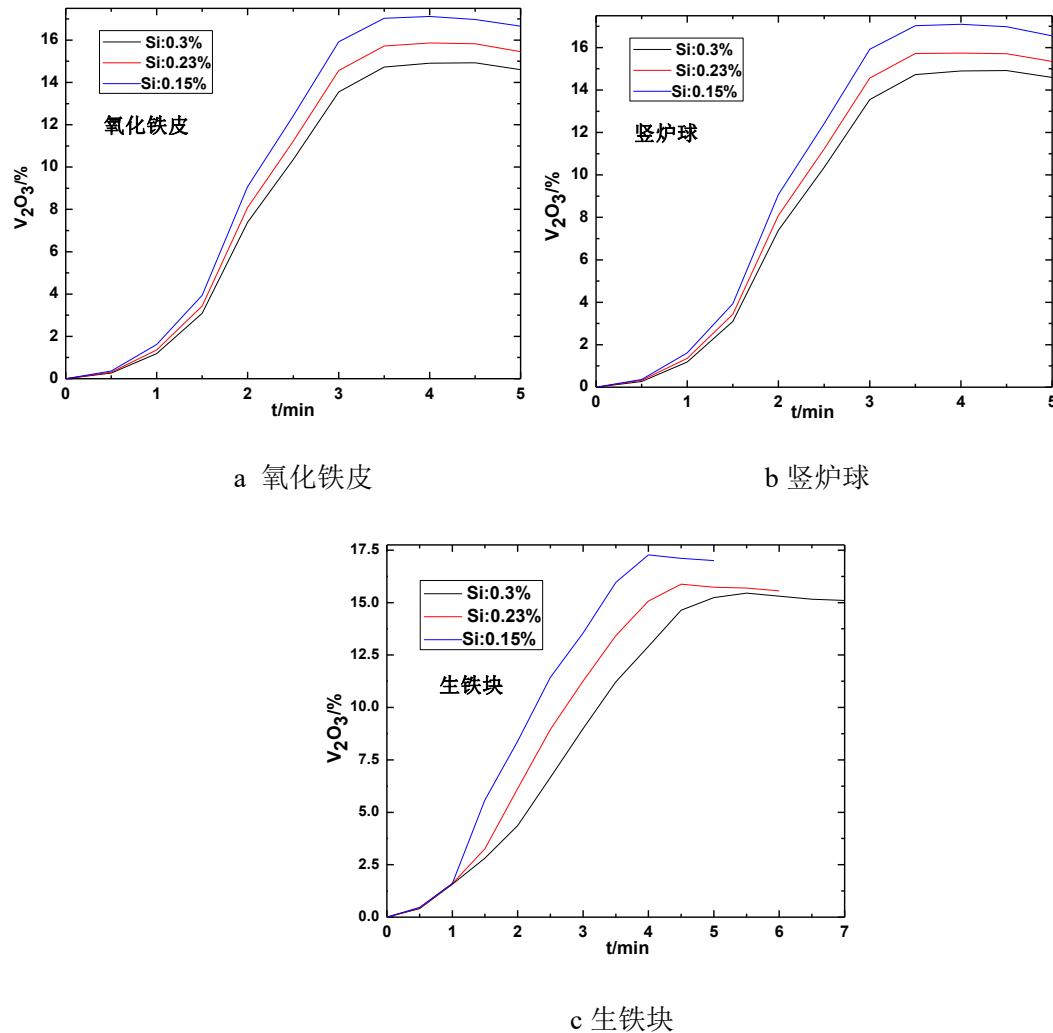


图 7.22 表示在不同冷料和硅含量时钢渣中  $V_2O_3$  的含量

图 7.22 表示不同冷料对不同硅含量下渣中  $V_2O_3$  含量随时间的变化，从图中可以得出随着铁液中硅含量的增加渣中  $V_2O_3$  含量在降低，因此降低铁液中硅含量对提高钒渣中钒含量较好，且由图中可以看出当硅含量相同时，加入不同种类的冷料，渣中  $V_2O_3$  的含量不同，其大小关系为：生铁块>氧化铁皮>竖炉球。

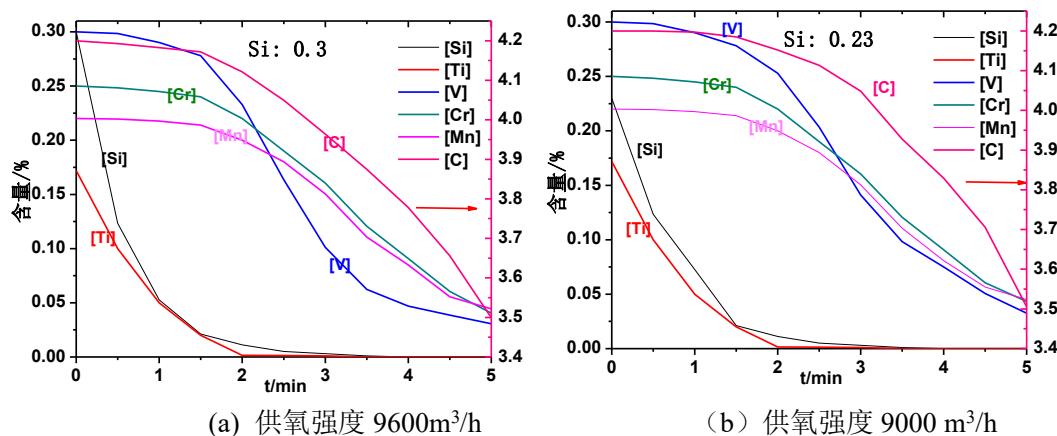
图 a 和图 b 分别为不同冷料时，钒渣中  $V_2O_3$  的含量，从图中可以看出在适宜加入量下，竖炉球和氧化铁皮对钒渣中钒的品位影响很小，所以这两种冷料只要加入量比较合适都是比较理想的冷料。图 c 为加入冷料为生铁块时钒渣中  $V_2O_3$  的含量，由于生铁块加入量较大，且其成分为铁，对熔池中的氧化反应影响最小所以，渣中  $V_2O_3$  的含量较其他两种高，且由图中可以看出当硅含量相同时，加入不同种类的冷料，渣中  $V_2O_3$  的含量不同，其大小关系为：生铁块>氧化铁皮>竖炉球。

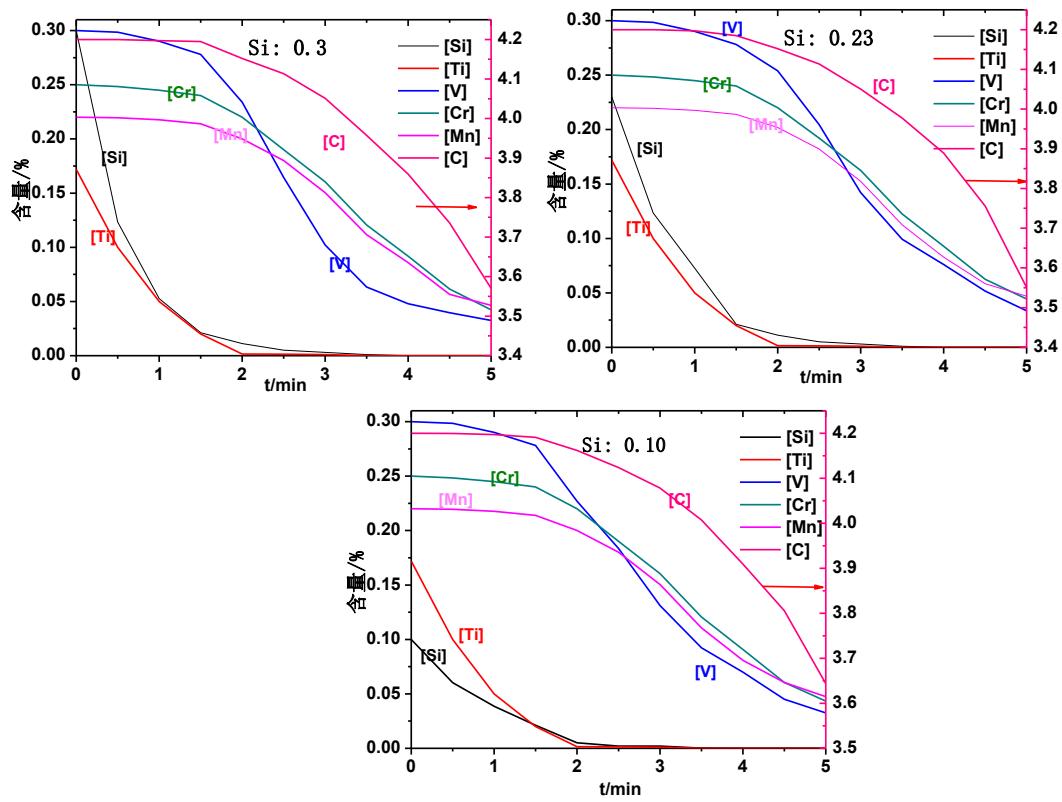
#### 7.8.4 不同铁碳含量铁水液成分计算结果

表 7.9 适宜碳含量冷料加入量

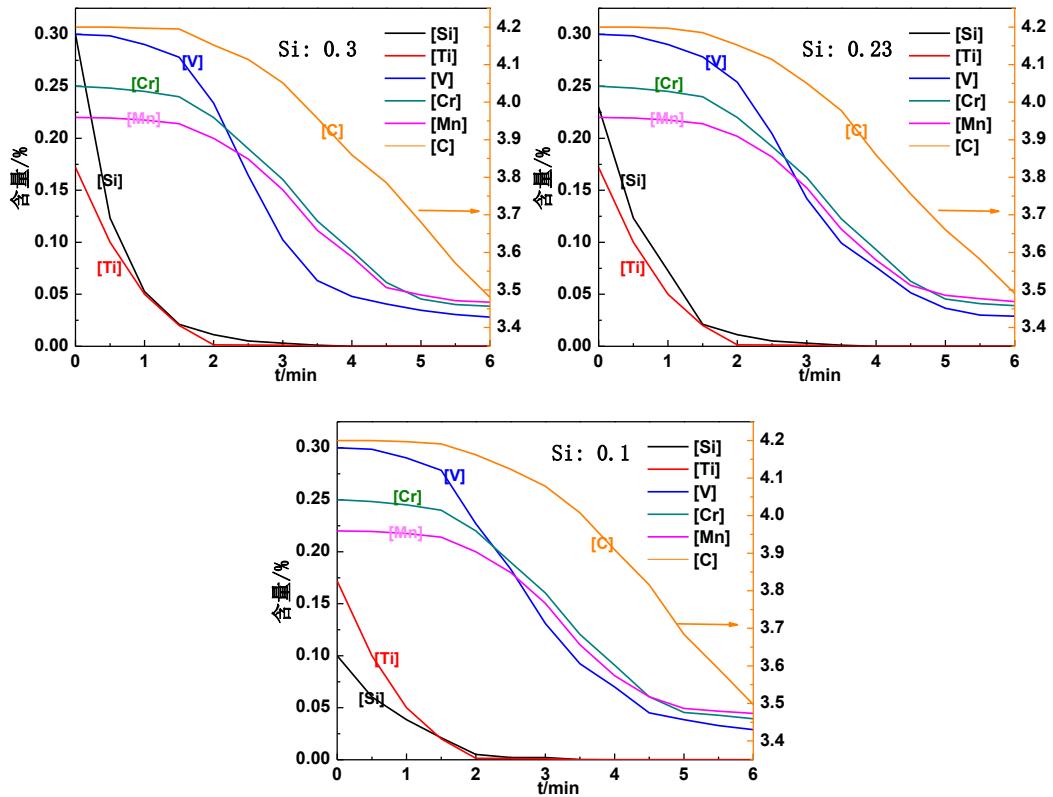
碳含量(%)	硅含量(%)	铁水温度(℃)	生铁块 (t)	钒渣铁 (t)	竖炉球 (t)	钒渣块 (t)
0.58	0.3	1310	4	1	1.1	1
0.58	0.23	1290	4	1	0.6	1
0.58	0.15	1270	4	1	0.1	1

表 7.9 是高碳冶炼时的铁水成分表及冷料加入表，下面计算是以表 7.9 为依据的到铁水成分，渣成分和铁水温度变化规律。





(c) 硅含量 8600m<sup>3</sup>/h (5min)

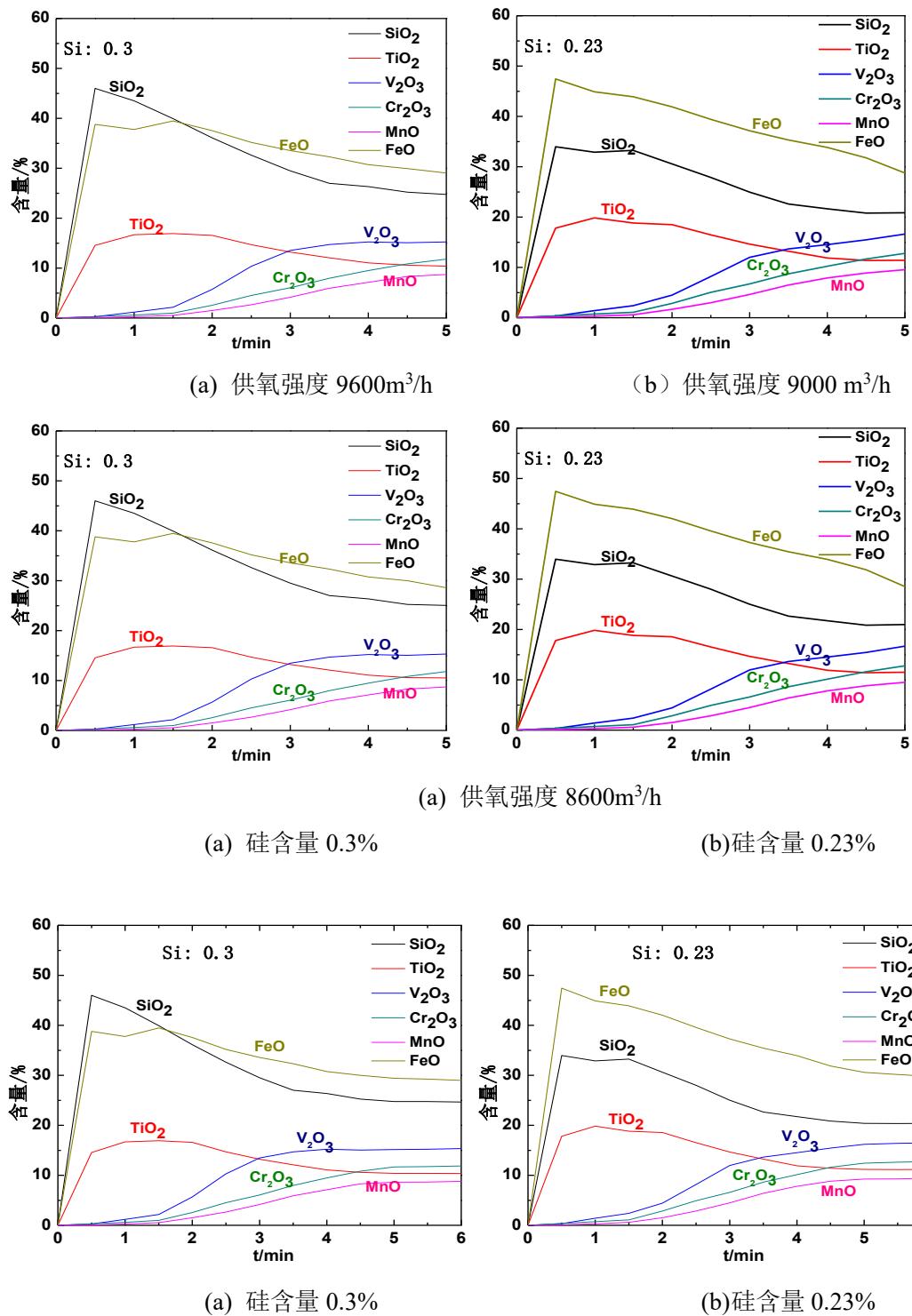


(d) 硅含量 8600m<sup>3</sup>/h (6min)

图 7.23 铁液中元素随时间的变化规律(C:3.2%)

从图 7.23 中可以看出硅钛元素的氧化规律基本不随供气量的变化而变化,这是由于前期冷料供

应的固定氧和供应气体氧的总氧量是过量的,硅和钛的氧化规律不受供入气体氧的限制,但是后期碳的氧化和半钢中元素的残余量受供气流量的影响,从图中可以看出在现有供气流量下残钒基本大于0.3,这是由于供气量不充分,残钒含量较高。当供气量为8600m<sup>3</sup>/h供气5分钟残余V较高,到6分钟时残钒含量小于0.3以下,而且碳含量也在0.35左右。并且铁液中其它元素的变化规律基本相同。因此,为了提高钒的收得率供气量定位8600m<sup>3</sup>/h供气时间定位6分钟叫适宜。



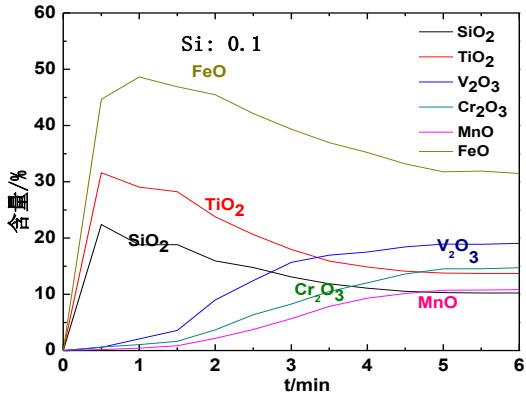


图 7.24 供氧强度  $8600\text{m}^3/\text{h}$  时间 6min(C:3.2%)

从图 7.24 可得不同硅含量的铁液渣中氧化硅、氧化钛、三氧化二钒、氧化铬、氧化锰、氧化亚铁的变化规律基本相似，同时随着渣中二氧化硅含量的减小三氧化二钒含量在增加，而且不同供气流量 5 分钟时渣中钒含量是原有工艺的残钒高于  $8600\text{m}^3/\text{h}$ ，但是在  $8600\text{m}^3/\text{h}$  供气 6 分钟渣中的钒含量高于原有工艺，因此从渣中钒含量的变化来看，氧气流量  $8600\text{m}^3/\text{h}$  供气 6 分较好。

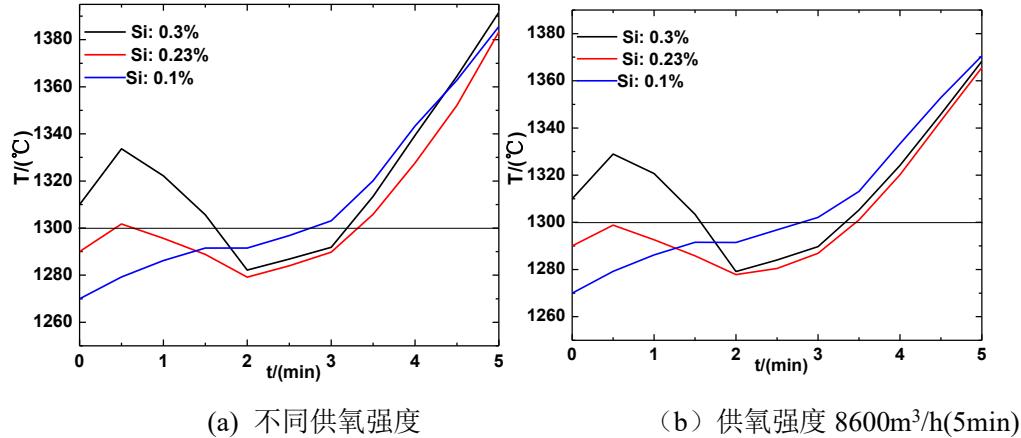


图 7.25 供氧强度  $8600\text{m}^3/\text{h}$  时间 6min(C:3.2%)

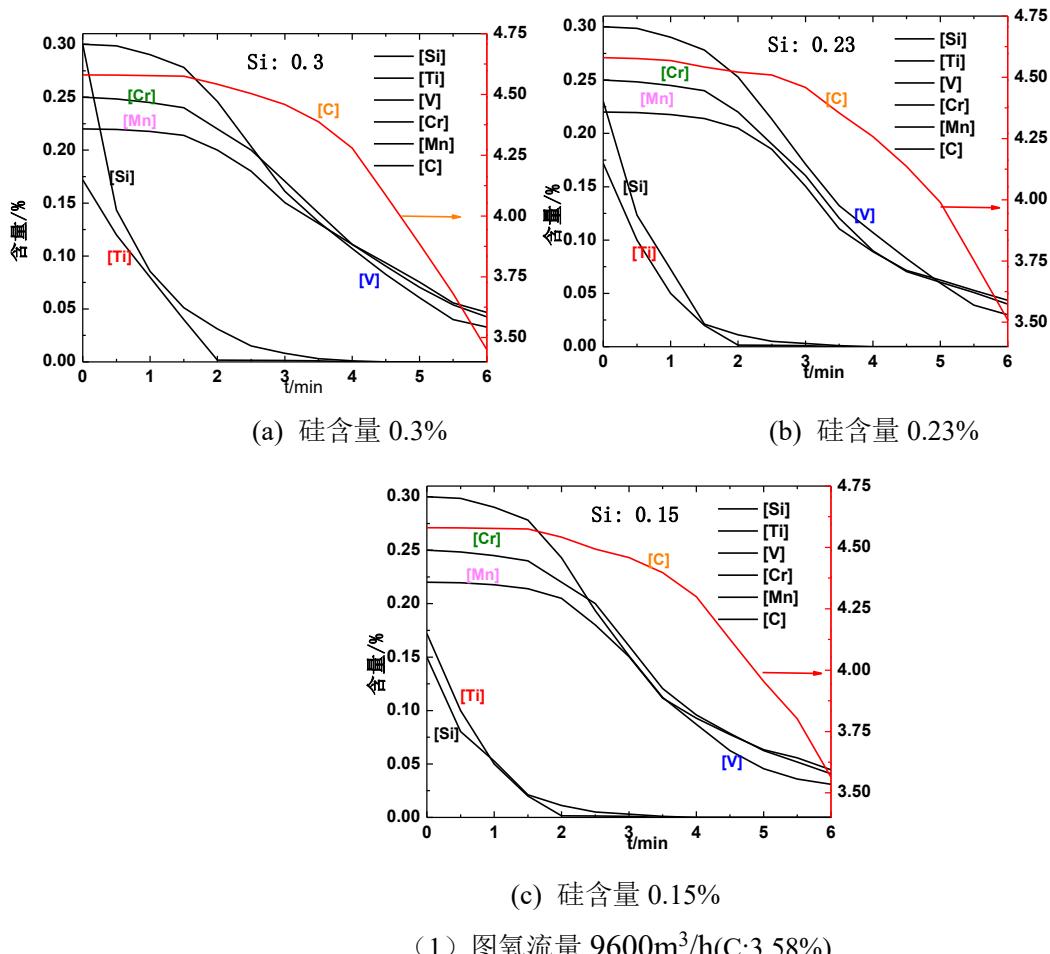
由图 7.25 可以看出，在 0~0.5min 时铁液中硅含量为 0.3% 和 0.23% 时铁液温度有小幅度的升高，随后在 0.5~0.2min 时铁液温度小幅度的下降，这是由于在前 0.5min 时铁液中的硅钛大量氧化放出的热量大于此时冷料溶化所需热量，而 0.5 后硅钛元素氧化量下降所以放出的热量小于冷料溶化所需热量所以温度又小幅下降，但当时间大于 0.2 后

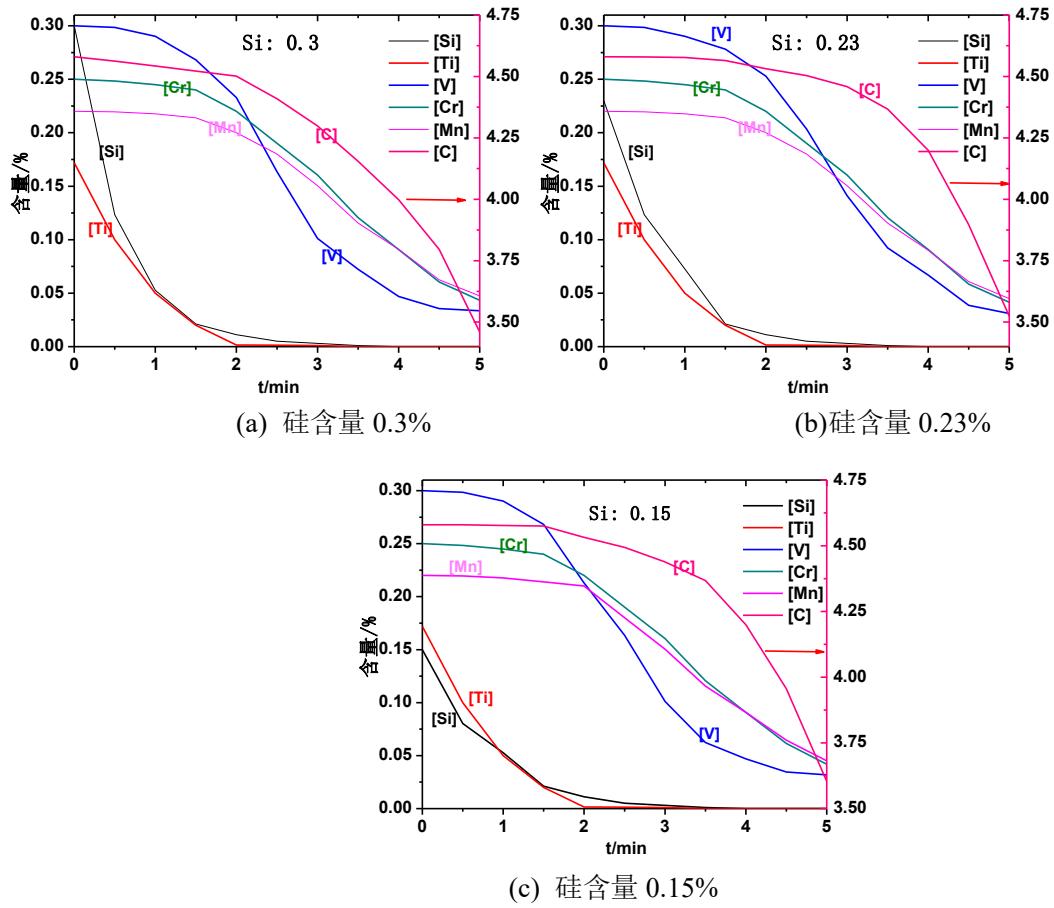
冷料基本溶解完全所以元素氧化放出的热量大部用于铁液的加热，所以铁液温度从此迅速升高。铁液硅含量为 0.1% 时，由于冷料加入量较少所以温度从开始冶炼到冶炼结束铁液温度一直升高，但是在 1~2min 时铁液温度变化较小，这是因为硅钛元素氧化完全，而加入的大块冷料在此时（生铁块）还在大量融化所以元素放出的热量被冷料大量吸收。同时由图可得 0.6min 氧流量 8600m<sup>3</sup>/h 时铁液在低温区的时间长于原来工艺的，因此从提钒保碳的角度来看，优化工艺好于原来工艺。

表 7.10 高碳含量冷料加入量

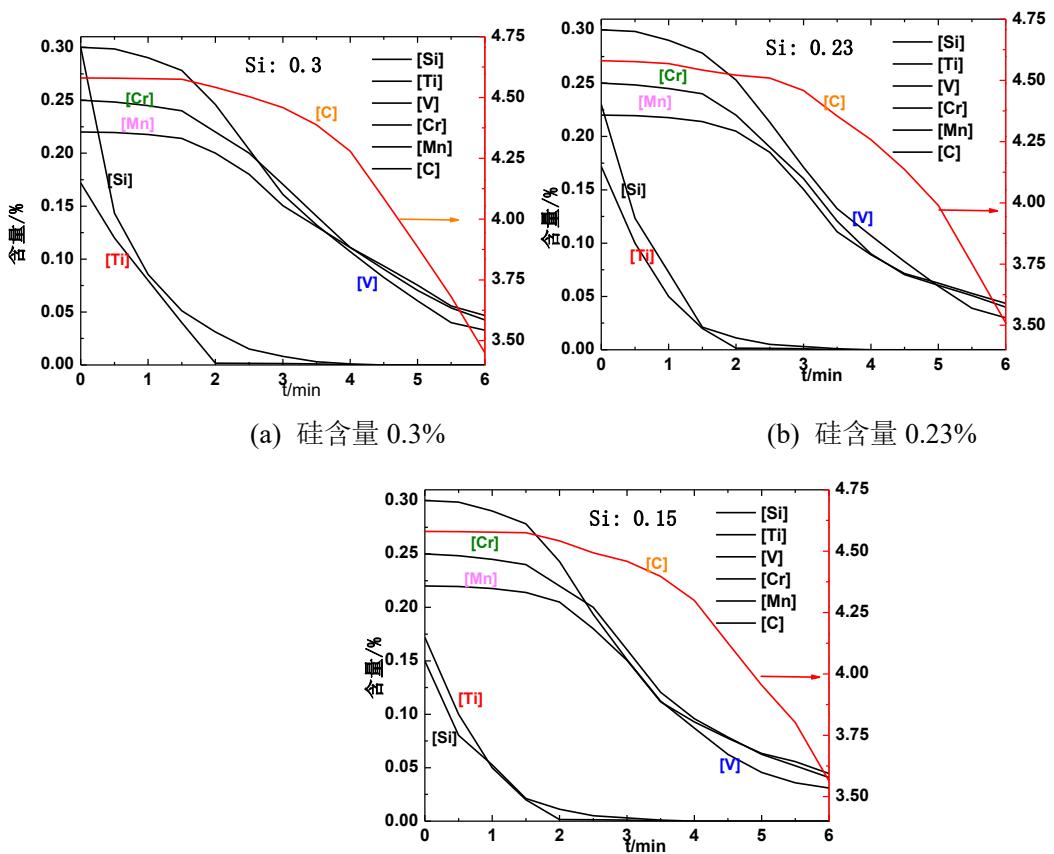
碳含量(%)	硅含量(%)	铁水温度(℃)	生铁块 (t)	钒渣铁 (t)	竖炉球 (t)	钒渣块 (t)
0.58	0.3	1310	4	1	1.4	1
0.58	0.23	1290	4	1	0.9	1
0.58	0.15	1270	4	1	0.3	1

表 7.10 是适宜碳冶炼时的铁水成分表及冷料加入表，下面计算是以表 7.10 为依据的到铁水成分，渣成分和铁水温度变化规律。





(2) 图氧流量  $11000 \text{ m}^3/\text{h}$  (C:3.58%)



(c) 硅含量 0.15%  
(3) 图氧流量  $9600\text{m}^3/\text{h}$

图 7.26 铁水中元素的质量百分含量随吹炼时间的变化

图 7.26 铁水中元素的质量百分含量随吹炼时间的变化规律，吹炼初期时，加入不同冷料竖炉球、钒渣铁、生铁块、钒渣，冷料加入量如表 7.10。图（1）与图(2)是在氧气流量为  $11000\text{m}^3/\text{h}$  和  $9600\text{m}^3/\text{h}$  不同硅含量下，铁水中元素质量百分数随吹炼时间的变化规律。从图中可以看到，在不同原始铁水成分下，铁液中元素的氧化规律基本一致，分析如下：钛和硅的氧化速度很快，大约分别在吹炼 2 和 3 分钟时曲线基本与横轴平行，浓度已基本为零；同时钒的氧化速率要小于硅和钛的氧化速率，曲线位于硅的氧化速率的上方，但曲线较平滑，钒的氧化速率随着吹炼的进行而不断减小，分别在  $11000\text{m}^3/\text{h}$  和  $9600\text{m}^3/\text{h}$  下吹炼时间分别达到 4 分半和 5 分半时，曲线与横轴基本平行，钒的浓度已基本不变，说明在此条件下，钒的氧化已结束；铬和锰的浓度曲线在  $11000\text{m}^3/\text{h}$  时 2 到 4 的斜率较大，在  $9600\text{m}^3/\text{h}$  时 2 到 5 钟的斜率较大，这说明铬和锰的氧化速率在此时较大，在前 2 分钟时的氧化速率较小是由于铬和锰于氧的亲和力较其它元素的小；碳的浓度分别在 3.5 分钟和 4 分钟后变化较大，说明此时碳的氧化速率较大。但是在不同铁水条件下半钢钒含量和碳含量有所不同其关系为下  
 $V_{0.3} > V_{0.15} > V_{0.23}$ ,  $C_{0.3} < C_{0.23} < C_{0.15}$  这由于冷却剂竖炉球和铁液中硅含量变化影响导致而成的。并且吹炼结束时，氧流量在  $9600\text{m}^3/\text{h}$  比  $11000\text{m}^3/\text{h}$  的残钒要低，碳含量要高。因此，从残钒和半钢碳含量角度来看硅含量在 0.23，氧流量在  $9600\text{m}^3/\text{h}$  吹炼 6 分钟时

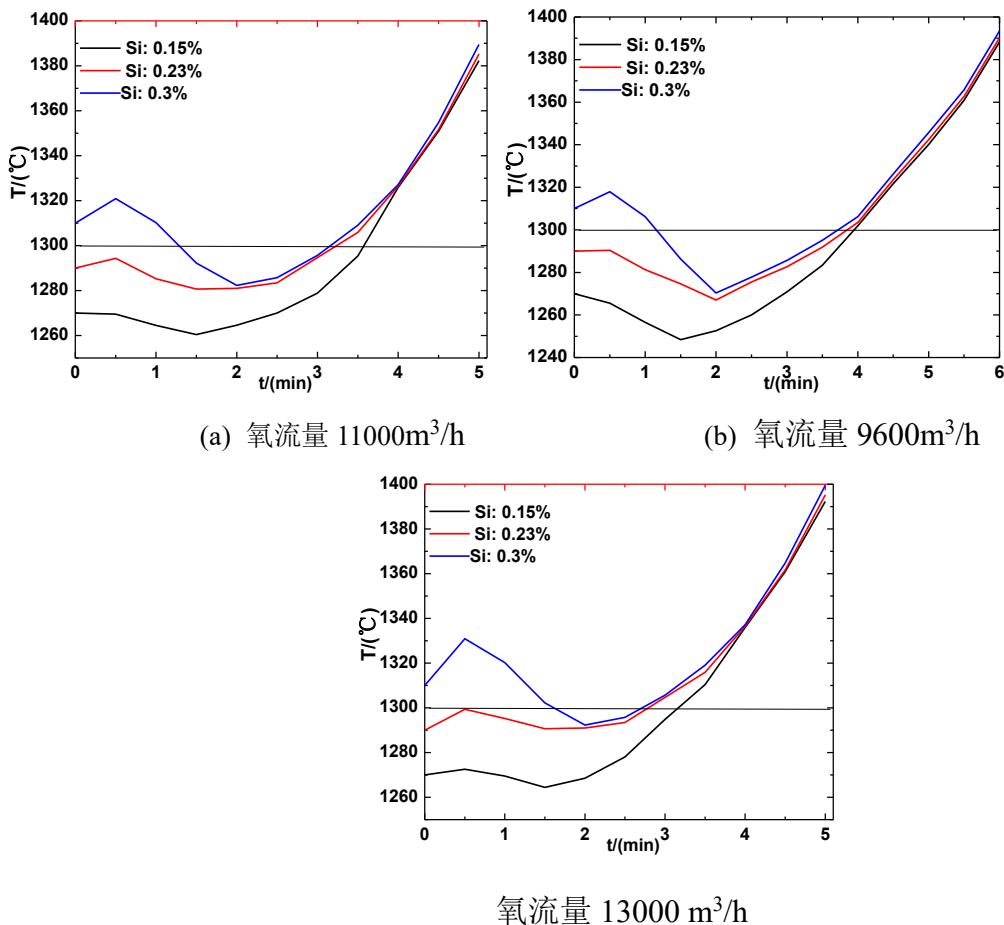
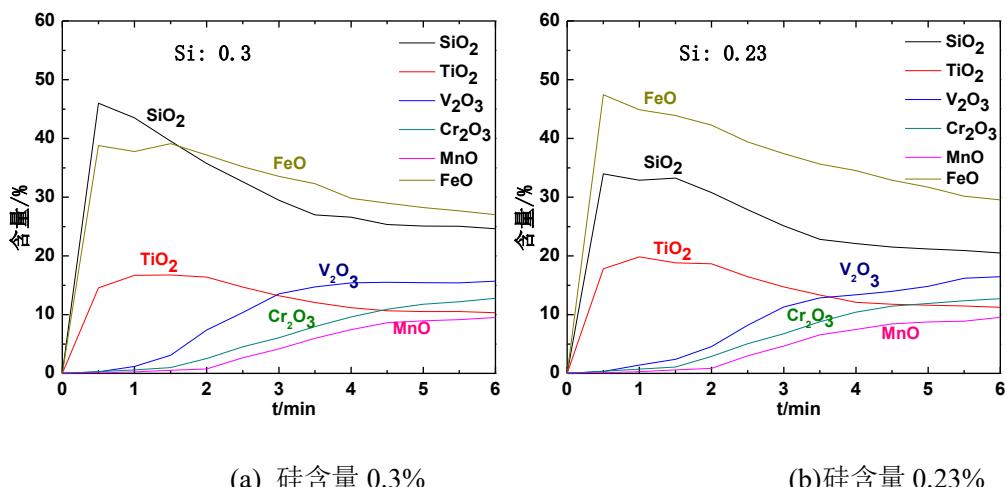
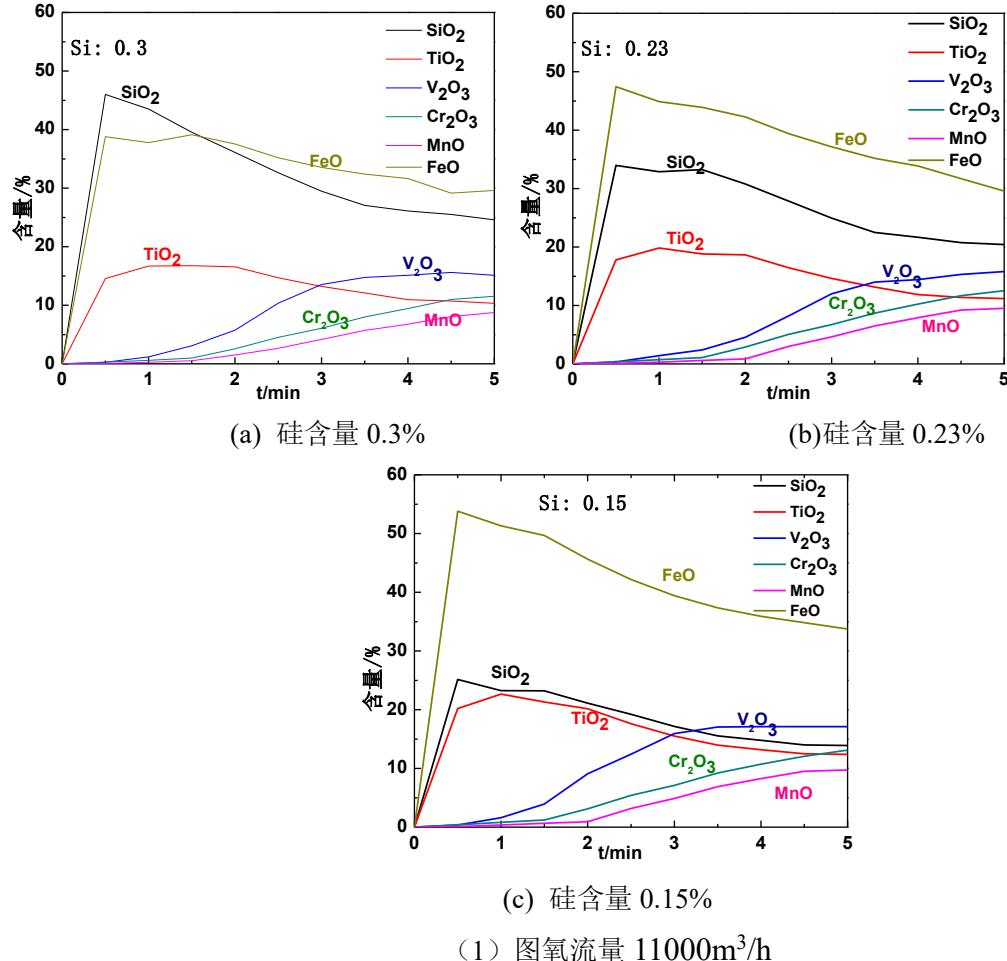
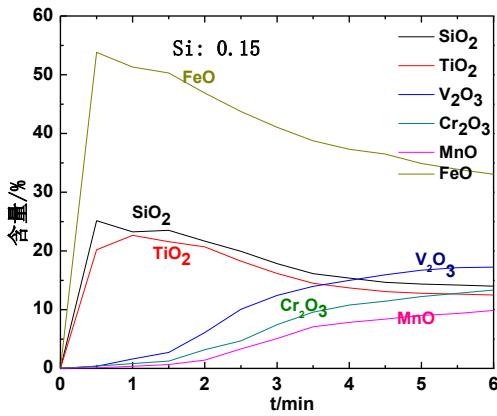


图 7.27 铁液温度随时间的变化

由图 7.27 可以看出，在不同的氧流量时，熔池温度变化趋势基本相同，0 到 0.5 分钟时，熔池温度有所上升，但上升幅度不是很大，这是由于吹炼初期钛、硅的大量氧化放热，虽然冷料有溶解，但冷料溶解吸收的热量小于钛、硅的大量氧化放出的热量，所以温度会有所升高；0.5 到 1.5 分钟时，熔池温度有所下降，但下降幅度不是很大，这是由于冷料大量溶解，1.5 和 2 分钟分别是以硅含量为 0.15 和硅含量为 0.23 与 0.3 时，铁液温度的最低值是因为此时硅和钛的反应氧化基本完全，导致熔池中组元氧化放出的热量远小于冷料溶解吸收的热量，所以熔池温度到达最低点；1.5 和 2 分钟以后，温度基本呈线性上升，直到吹炼结束，这是由于 1.5 和 2 分钟以后，冷料已基本溶解完成，熔池中的反应放出的热量大部分用于熔池温度的上升，所以熔池温度上升迅速，最低点温度的差异是由于铁液中硅含量和冷却剂竖炉球的加入量变化导致而成。另一方面，从图中可以看到温度在 1300°C 一下的时间随着氧流量的增加在缩短，而且在

不同硅含量时最低温度与低温持续时间是随着硅含量的升高最低温度在升高，时间段在缩短。因此从提钒保碳的角度来看氧流量在  $9600\text{m}^3/\text{h}$ ，硅含量相对低时较好。





(c) 硅含量 0.15%

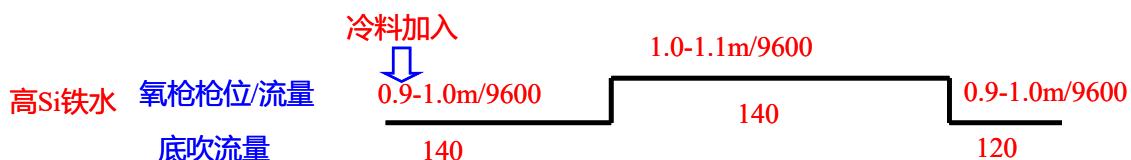
(2) 图氧流量  $9600\text{m}^3/\text{h}$

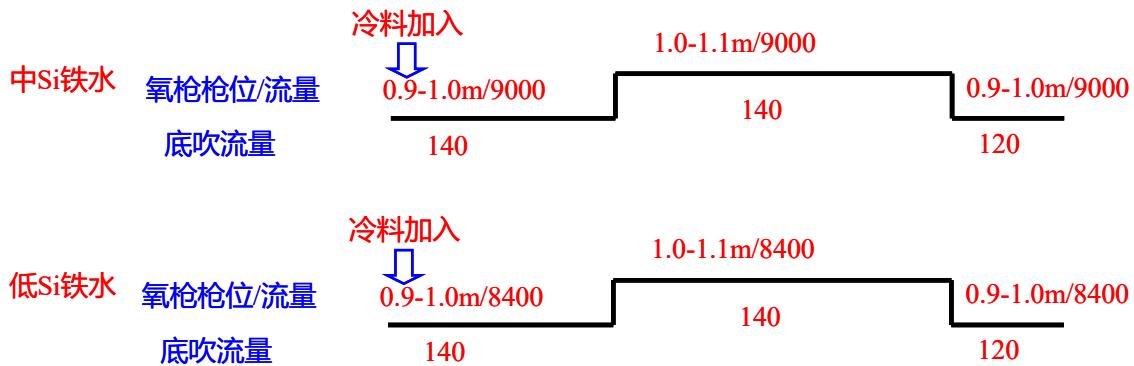
图 7.28 渣中  $(\text{SiO}_2)$ 、 $(\text{TiO}_2)$ 、 $(\text{V}_2\text{O}_3)$ 、 $(\text{Cr}_2\text{O}_3)$ 、 $(\text{MnO})$  和  $(\text{FeO})$

的质量百分含量随吹炼时间的变化

在不同氧流量下，渣中  $(\text{SiO}_2)$ 、 $(\text{TiO}_2)$ 、 $(\text{V}_2\text{O}_3)$ 、 $(\text{Cr}_2\text{O}_3)$ 、 $(\text{MnO})$  和  $(\text{FeO})$  的质量随吹炼时间的变化如图 3 所示。从图中可以看到，渣中二氧化硅、二氧化钛和氧化亚铁含量吹炼初期迅速达到曲线的最高点，而后随着吹炼时间的增加曲线平缓下降。这是因为在吹炼初期，由于钢液中的硅、钛元素与氧元素的亲和力很大，使其优先氧化，使渣中二氧化硅的浓度迅速升高，初期渣主要是高二氧化硅，高氧化亚铁的酸性、强氧化性渣，随着吹炼的进行，铁液中的硅的含量降低，反应速率逐渐降低，且其他元素逐渐反应，生成物进入渣中，使其含量有所降低。氧化钒、氧化铬和氧化锰在 2 分钟后开始增加，到 4 分钟后增加幅度减小，直到吹炼结束达到最大值。同时，由图可以看出渣中钒含量随着铁液中硅含量的减小在增加，并且终渣钒含量随着氧流量的增加略有下降。因此，低硅，小流量，延长吹炼时间有利于终渣钒含量的提高。

综合水模实验研究、动力学研究以及现场实际情况，确定如下吹炼工艺。





## 7.9 本章小结

通过对复吹转炉冶炼过程的数值模拟，得出铁水中组元浓度、炉渣中组元浓度、炉气成分和铁液温度随吹炼时间的变化。将所得吹炼终点铁水中组元浓度和渣中组元浓度的计算值与现场数据进行了比较，得到了较好的吻合。同时，通过调整模型参数模拟不同冶炼条件下的冶炼过程，得到了不同冷料和冷料的加入量对铁液温度、铁水中钒的氧化量、碳的氧化量及渣中组元浓度的影响规律。得到如下结论：

- (1) 不同冷料的冷却效应不同，需要加入量不同。当采用氧化铁皮时，2min 前可完全熔解，而由于生铁块加入量加多，需要 5min 以上的时间。各种冷料完全熔解所需时间长短顺序氧化铁皮<竖炉球<钒渣铁<生铁块。
- (2) 铁液温度变化。铁液温度在冶炼前期有小幅度升高，当随着冷料的大量溶解铁液温度下降到最低值，随后随着元素的大量氧化放热和冷料溶解量的减少，温度迅速升高。到冶炼末期温度达到最高值。其中，冷却效应大小的顺序为氧化铁皮>竖炉球>生铁块>钒渣铁。采用氧化铁皮作为冷却剂时，金属熔池持续在低温区的时间较长，但由于氧化铁皮的氧化性较强，如吹炼时间过长，容易造成碳的氧化，导致碳的损失和终点温度升高。
- (3) 钒的氧化曲线为“S 形”，其变化规律为：吹炼初期，由于受到硅、锰氧化的抑制，其速度缓慢并逐渐上升；吹炼中期钒的氧化速度非常快，几乎保持相同斜率，钒的

氧化速度只取决于供氧强度；吹炼末期钒的氧化速度逐渐下降，吹炼时间过长容易造成碳的损失。

(4) 吹炼时元素氧化顺序。吹炼前期(0-2min)铁液中钛和硅基本被氧化完全，但是其它元素几乎不被氧化，但到前期后段(1.5min)钒开始大量氧化，吹炼中期(2min)开始时铬和锰开始大量氧化，到中期后段(3min)碳开始氧化，到后期(4.5min)时铁液中钒、铬和锰基本氧化完全，到4.5min后基本是碳的氧化。

(5) 渣中氧化物含量的变化和金属中元素的变化相对应，只是氧化铁的含量变化不同，氧化铁在0.5min时其含量达到最高，从0.5~5min时氧化铁含量保持恒定。

(6) 铁液中硅含量不同时，需要加入冷料的量不同，硅含量越高需要的冷料量越大。当加入冷料为氧化铁皮和竖炉球时，铁液温度变化趋势基本一样；当加入冷料为生铁块时，由于其冷却效应较小，熔池温度变化趋势与其他两种冷料相比，温度持续升高。冷却效应大小顺序为：氧化铁皮>竖炉>>生铁块。如果用单一冷料时生铁块加入的量在5分钟内熔化不完全，同时生铁块的低温区持续时间短，不利于提钒保碳。

(7) 冷料的影响。当加入冷料相同时，硅含量越高吹炼结束后，对应半钢中钒的含量越高；当加入冷料不同时，对应相同的铁水中硅含量，钒氧化率由高到低顺序为：竖炉球≈氧化铁皮>生铁块。

(8) 渣中钒品位。当加入冷料相同时，硅含量越高钒渣的品位越低，当加入冷料不同时，铁水中硅含量相同时钒渣的品位也不同：生铁块>氧化铁皮>竖炉球。

(9) 硅含量的影响。同一种冷料不同硅含量时，当冷料为氧化铁皮和竖炉球加入量适时，硅含量对铁液中元素（除硅）氧化规律的影响很小；当用生铁块时，随着硅含量的增加，在同时刻铁液中的元素残余量在增加，同时冶炼时间随着硅含量的增加在增加，此外冶炼结束后半钢中元素(C, Si)的残余量在降低。

(10) 碳含量2.3%时，供氧量8600m<sup>3</sup>/h，供氧时间为6min时，高中低硅半钢中残钒含量小于0.03低于现有工艺下的残钒含量，并且铁液在低温区的时间长于现有工艺，半

钢终点温度在 1390°C 左右，温度略有升高。同时渣中钒的品位随着吹炼时间的延长有增加，在 6min 时品位高于 15%。因此，吹炼 5 分钟较为理想。

(12) 碳含量在 4.58% 时，供氧量 9600m<sup>3</sup>/h，供氧时间为 6min 时，高中低硅半钢中残钒含量小于 0.03 低于现有 11000 m<sup>3</sup>/h 工艺下的残钒含量，并且铁液在低温区的时间长于现有工艺，只是半钢终点温度在 1390°C 左右。因此，可以采用现有的 5 分钟吹炼时间。