

УДК 669.34

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ КИНЕТИКИ ВОССТАНОВЛЕНИЯ ОКСИДА МЕДИ (I) ПРОДУКТАМИ НЕПОЛНОГО СГОРАНИЯ ПРИРОДНОГО ГАЗА Сообщение 2¹

© 2013 г. В.П. Жуков, С.А. Новокрещенов, Н.Г. Агеев

Уральский федеральный университет (УрФУ)
им. первого Президента России Б.Н. Ельцина, г. Екатеринбург

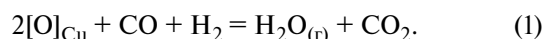
Применительно к восстановительной стадии огневого рафинирования меди в печи-ковше разработана математическая модель раскисления металла продуктами неполного сгорания природного газа, диспергируемого через единичную пору. Проведена оценка степени использования восстановителя и адекватности модели известным экспериментальным данным.

Ключевые слова: пора, ковш, восстановитель, капилляр, пузырь.

A mathematical model of metal deoxidizing by products of incomplete combustion of natural gas dispersed through an individual pore has been developed as applied to the reducing stage of copper fire refining in a ladle furnace. An estimate of reducer efficiency and correspondence of the model to the known experimental data is given.

Key words: pore, ladle, reducer, capillary, bubble.

Наиболее распространенным восстановителем в практике огневого рафинирования черновой меди, осуществляемого в стационарных отражательных печах, является дорогостоящий мазут. Технико-экономическая эффективность применения более дешевого природного газа или продуктов неполного его сгорания зависит от степени использования восстановителя, величина которой определяется гидродинамическими и кинетическими особенностями взаимодействия



Степень использования газообразных восстановителей, вводимых в расплав с помощью обычных газовых трубок через рабочие окна стационарных анодных печей, сравнительно низка, составляя 16–18 % [1]. Это объясняется сложностью погружения трубок в жидкую медь вследствие их выталкивания

из расплава под воздействием аэрогидродинамических сил струи. Поэтому продувка меди газами преимущественно осуществляется на глубине 5–10 см от поверхности, что приводит к недостаточному времени контакта восстановителя с жидкой ванной и не позволяет в полной мере реализовать кинетические возможности реакции.

В этой связи представляет интерес опыт черной металлургии по организации процесса рафинирования стали и сплавов с использованием донных пористых огнеупорных вставок [2]. Подача газа в расплав через пористый блок, установленный, например, в днище футерованного ковша, обеспечивает достаточный «пробег» газовых пузырей в жидкости и, соответственно, более продолжительный контакт восстановителя с кислородом меди. Кроме того, создаются благоприятные условия для более равномерного распределения реагента в объеме металла. Возможная схема циркуляции расплава в этом

¹ Сообщение 1 см. в [3].

Жуков В.П. – докт. техн. наук, профессор кафедры металлургии тяжелых цветных металлов УрФУ (620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19). Тел.: (343) 375-47-95. E-mail: zhukov.v.p@mail.ru.

Новокрещенов С.А. – канд. техн. наук, профессор кафедры экономики и управления на металлургических предприятиях УрФУ. Тел.: (343) 375-95-66. E-mail: novokreschenov@e1.ru.

Агеев Н.Г. – канд. техн. наук, профессор кафедры металлургии тяжелых цветных металлов УрФУ. Тел.: (343) 376-44-96. E-mail: ageevng@k96.ru.

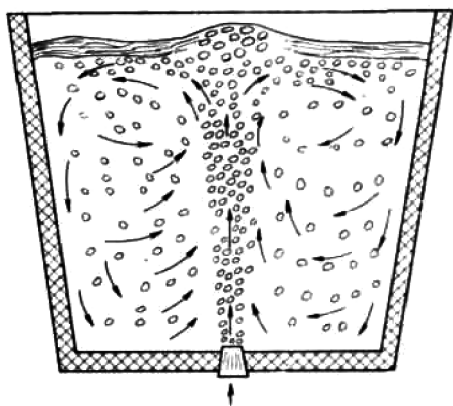


Рис. 1. Схема циркуляции расплава и пузырей при продувке жидкой меди газами

случае показана на рис. 1. Общее движение жидкости под воздействием диспергируемых пузырьков способствует интенсификации конвективного теплообмена. Известно также, что применение в анодных печах донных втулок, состоящих из пористых огнеупорных материалов, позволяет повысить степень использования восстановителя до 90 % [1].

Ранее [3] было выполнено математическое моделирование гидродинамики пузырькового режима продувки жидкой ванны для процесса огневого рафинирования черновой меди в печи-ковше.

Целью настоящей работы является оценка степени использования газообразного восстановителя, состоящего из смеси водорода и монооксида углерода, с учетом химического взаимодействия компонентов газовой фазы с металлическим расплавом.

Решение поставленной задачи возможно в результате математического описания кинетики реакции (1) во взаимосвязи с гидродинамической обстановкой в реакционной зоне. Для этого применяли метод математического моделирования диффузионных этапов общей кинетики удаления кислорода из расплава системы Cu—O (1 % [O]) при барботаже жидкой меди пузырьками газа ($\text{H}_2 + \text{CO}$) переменного состава. Такой подход позволяет аналитически определить возможную лимитирующую стадию процесса, оценить общую скорость раскисления меди, остаточную концентрацию восстановителя в пузырях по мере его расходования на протекание реакции (1) в процессе всплывания пузырей, а следовательно, и степень использования газообразных реагентов. Адекватность модели устанавливали на основе экспериментальных данных [4], полученных при продувке расплава меди массой 4,0 кг, содержащего 1 % кислорода, через одиночное сопло диамет-

ром 0,001 м на глубине расплава 0,08 м и расходе дутья 220 дм^3 . Были приняты следующие допущения:

- 1) газовый пузырек имеет сферическую форму, и его деформацией пренебрегаем;
- 2) при всплытии пузыря жидкость перемещается по его поверхности сверху вниз, и обновление поверхности происходит при подъеме пузыря;
- 3) взаимодействие заключенных в пузырьке газов с расплавом на стадии роста пузыря не учитываем;
- 4) температура газов в пузыре после отрыва от поры равна температуре расплава;
- 5) масса и объем расплава в процессе раскисления не изменяются.

Критерий Рейнольдса для этого случая может быть определен как

$$\text{Re} = \omega r / \nu,$$

где ω — скорость всплывания пузырька [м/с] радиусом r [м], рассчитываемая [5] по уравнению

$$\omega = \sqrt{9,8r + \sigma / (r\rho_{\text{ж}})}. \quad (2)$$

Здесь показатели физико-химических свойств жидкой меди соответствуют температуре 1423 К: $\sigma = 1,35 \text{ кгс/м}$ — величина поверхностного натяжения [6]; $\rho_{\text{ж}} = 7780 \text{ кг/м}^3$ — плотность меди [6]; $\nu = 4,6 \cdot 10^{-5} \text{ м}^2/\text{с}$ — коэффициент кинематической вязкости [7].

Применительно к процессам, например, внепечного рафинирования стали аргоном в ковшах для расчета величины радиуса пузырька в зависимости от размера выходного канала (поры) рекомендовано [2] уравнение, которое использовали в настоящих расчетах:

$$\frac{r}{R} = 1,82 - 200 \left(\frac{\rho_{\text{г}}}{\rho_{\text{Ме}} - \rho_{\text{г}}} \right)^{0,96} \text{We}^{0,36}, \quad (3)$$

где r — радиус образующегося пузырька, м; R — радиус поры, м; $\rho_{\text{г}}$, $\rho_{\text{Ме}}$ — плотности газа и металла соответственно, кг/м^3 ; $\text{We} = \sigma / (9,8D^2\rho_{\text{Ме}})$ — критерий Вебера.

При восстановлении меди продуктами неполного сгорания природного газа с коэффициентом расхода окислителя, например, $\alpha = 0,6$ ($\rho_{\text{г}} = 1,12 \text{ кг/м}^3$) имеем $\text{We} = 17,68$ и $r = 0,00085 \text{ м}$, а объем пузыря с учетом нагрева до 1423 К составляет

$$V_{\text{п}} = (1423/293)(4\pi/3)r^3 = 1,26 \cdot 10^{-8} \text{ м}^3. \quad (4)$$

Поскольку в процессе восстановления по реакции (1) участвует равное количество молей исходных и образующихся газов, то объем пузыря при его

всплытии остается постоянным. В результате температурного расширения пузыря его радиус возрастает до величины $r_T = (3V_{\text{п}}/4\pi)^{1/3} = 0,0015$ м, а скорость всплытия, согласно (2), составляет $\omega_T = 0,3654$ м/с. В этом случае критерий $Re = 2550$ и следует ожидать [2] пузырькового режима истечения газа.

Анализ литературных данных [1, 4] свидетельствует о наличии первого порядка по кислороду при восстановлении закиси меди газообразными восстановителями. В этих условиях скорость доставки кислорода к границе раздела фаз «газовый пузырек—расплав» может описываться уравнением нестационарной диффузии вида

$$v = \frac{dM_{[O]}}{dt} = \sqrt{\frac{D}{\pi\tau_k}} (C_{[O]}^V - C_{[O]}^F) = \sqrt{\frac{D}{\pi\tau_k}} C_{[O]}^V, \quad (5)$$

где v — удельная скорость доставки кислорода к единице поверхности газового пузыря, г/(с·см²); D — коэффициент диффузии кислорода в меди, определяемый в зависимости от температуры как $D = 9,46 \cdot 10^{-4} \exp[-58900/(RT)]$ [8] и равный $6,51 \cdot 10^{-6}$ см²/с (1423 К); $C_{[O]}^V$ — начальная концентрация кислорода в объеме меди (0,0778 г/см³), соответствующая содержанию 1 % [O] в расплаве; $C_{[O]}^F$ — исчезающе малая, соответствующая равновесной, концентрация кислорода на поверхности пузыря, которой пренебрегаем, т.е. $C_{[O]}^F \approx 0$; τ_k — время контакта, с.

Разделив переменные и интегрируя выражение (5) от $m_{[O]_0}$ (начальной массы кислорода в расплаве) до $m_{[O]_i}$ и от $\tau_k = 0$ до $\tau_{\text{вспл}}$, получим следующее интегральное уравнение для расчета количества подводимого к поверхности пузырька кислорода:

$$\Delta m_{[O]_i} = m_{[O]_0} - m_{[O]_i} = 1,13 \sqrt{D\tau_{\text{вспл}}} F_{\text{вспл}} C_{[O]}^V. \quad (6)$$

При всплытии одиночного пузыря с глубины h_i время его подъема составляет

$$\tau_{\text{вспл}} = h_i / \omega_T, \quad (7)$$

где h_i — высота подъема пузырька.

Контактная поверхность $F_{\text{вспл}}$ [см²] равна площади сегмента пузыря:

$$F_{\text{вспл}} = F_c = 2\pi r_T h_i. \quad (8)$$

Мгновенное число пузырей, одновременно находящихся в объеме расплава в период всплытия одиночного пузыря, рассчитываем по формуле

$$N = \frac{3q_T h}{4\pi\omega_T r_T^3}, \quad (9)$$

где q_T — расход газа с учетом теплового расширения, см³/с.

При значениях $q_T = 220 \cdot 10^3 \cdot 1423 / (3600 \cdot 293) = 296,8$ см³/с, $r_T = 0,15$ см, $\omega_T = 36,54$ см/с, $h = 8$ см величина N составляет ~ 4600 шт. При объеме одного пузыря $0,0126$ см³ объем, занимаемый массивом пузырьков, равен $4600 \cdot 0,0126 = 57,9$ см³, что составляет от объема расплава $100 \cdot 57,9 / (4000 : 7,78) = 11,3$ % и не находится в противоречии с реальной обстановкой эксперимента.

Исходное количество восстановителя, сосредоточенного в одном пузырьке, составляет

$$m_B = \frac{4\pi r_T^3 C_B M_B}{3 \cdot 22400}, \quad (10)$$

где C_B — суммарная концентрация СО и Н₂ в пузырьке по условиям эксперимента, об.%; M_B — молярная масса газов, равная 25 г (18,8 %) и 20 г (49,0 %) соответственно; 22400 — объем смеси газов при н.у., см³.

Согласно стехиометрии реакции, 1 г-моль смеси газов соответствует 1 г-моль удаляемого кислорода, для чего требуется следующее количество восстановителя:

$$m_{B_i} = \Delta m_{[O]_i} M_B / 32. \quad (11)$$

По мере всплывания одиночного пузырька величина C_B уменьшается в соответствии со скоростью массоотдачи кислорода расплавом, и при степени использования восстановителя ~ 100 % справедливо равенство

$$\Delta m_{[O]_i} = 1,13 \sqrt{D\tau_{\text{вспл}}} F_{\text{вспл}} C_{[O]}^V = 32 m_{B_i} / M_B. \quad (12)$$

Решая относительно h_i с учетом зависимостей (7), (8) методом итераций уравнение (12), получаем величины h_i и $\tau_{\text{вспл}}$, соответствующие практически полному расходу восстановителей. Расчетные значения h_i и $\tau_{\text{вспл}}$ в зависимости от C_B составляют 0,074 см и 0,00203 с ($C_B = 18,8$ %); 0,14 см и 0,00383 с ($C_B = 49,0$ %). В дальнейшем, разбивая высоту подъема пузырька h_i на n шагов с размером шага Δh_i , определяли величину $\Delta\tau_i$ при условии $h_i = \sum_{i=1}^n \Delta h_i$ и $\tau_i = \sum_{i=1}^n \Delta\tau_i$.

Расчетное изменение концентрации восстановителей в пузыре $C_{B_i} = m_{B_i} / V_{\text{п}}$ при $n = 10$, в зависимости от исходного содержания смеси газов, по ходу его всплывания показано на рис 2.

Из данных рис. 2 следует, что по мере подъема пузырька концентрация восстановителей снижается от начального уровня $9,05 \cdot 10^{-5}$ (кр. 1) и $4,33 \cdot 10^{-5}$ (кр. 2) г/см³ до близкого к нулю равновесного зна-

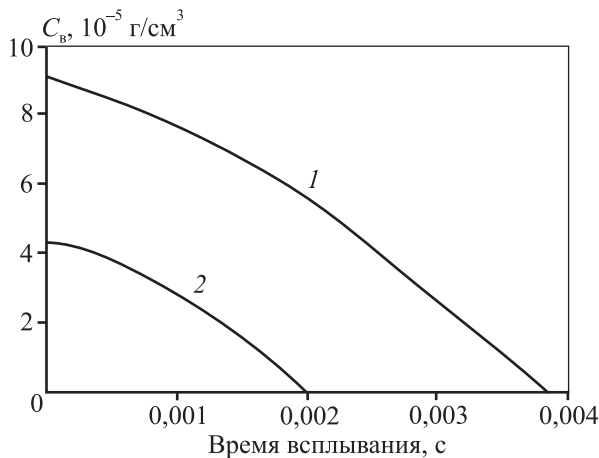


Рис. 2. Изменение суммарной концентрации CO и H₂ в газовой пузырьке в ходе его всплывания ($T = 1423$ K) при исходном содержании смеси газов 49,0 об.% (1) и 18,8 об.% (2)

чения, что свидетельствует о практически полном (~100 %) использовании смеси CO и H₂. Соответственно при более высоком исходном содержании газообразных реагентов время достижения равновесных концентраций восстановителя в пузырьке возрастает с 0,00203 до 0,00383 с (см. на рис. 2 кр. 1, 2). Полученные данные показывают, что при наличии диффузионных затруднений массоотдачи кислорода в жидкой фазе высота погружения капилляра в расплав не является определяющей. Расчетная величина $h_i = \omega \tau_{\text{вспл}}$ в зависимости от начальной концентрации восстановителя принимает значения $< 0,15$ см. Поэтому основную часть пути при заглублении сопла в расплав на 8 см пузырек, содержащий газы равновесного состава, проходит «вхолостую» и реагенты CO, H₂ не принимают участия в процессе восстановления. Однако в этом случае роль пузырьков приобретает важное значение для организации конвективных потоков расплава и снижения диффузионных затруднений в массопереносе кислорода к реакционной поверхности. Для повышения эффективности раскисления меди в данных условиях целесообразна обработка расплава газами с высокой концентрацией газообразных реагентов.

С учетом полученных закономерностей восстановления кислорода одиночным пузырьком разработана математическая модель общего раскисления меди при участии массива газообразных сфер.

Масса кислорода, переносимого к поверхности пузырьков за 1 с, составляет

$$\Delta M_{[\text{O}]} = N \Delta m_{[\text{O}]} / \tau_{\text{вспл}} \quad (13)$$

Общее количество пузырей, одновременно находящихся в расплаве за время $\tau_{\text{вспл}}$, соответствующее ~ 100 %-ному использованию восстановителей, рассчитываем по уравнению

$$N = q_T \tau_{\text{вспл}} / 0,0126, \quad (14)$$

где 0,0126 см³ — объем одного пузырька с учетом его нагрева до 1423 K.

Разбивая время раскисления τ_j на n шагов с продолжительностью каждого j -го шага $\Delta \tau_j = 60$ с, рассчитывали общую массу переносимого кислорода к поверхности всех пузырей по уравнениям

$$\Delta M_{[\text{O}]}_j = N \Delta m_{[\text{O}]}_j / \tau_{\text{вспл}}, \quad (15)$$

$$\Delta m_{[\text{O}]}_j = 1,13 \sqrt{D \tau_{\text{вспл}}} F_{\text{вспл}} C_{[\text{O}]}^V_{j-1}, \quad (16)$$

$$M_{[\text{O}]}^{\text{общ}} = \sum_{j=2}^n N \cdot 1,13 \sqrt{D \tau_{\text{вспл}}} F_{\text{вспл}} C_{[\text{O}]}^V_{j-1}, \quad (17)$$

где $M_{[\text{O}]}^{\text{общ}}$ — общая масса переносимого кислорода, г; $C_{[\text{O}]}^V_{j-1}$ — остаточная концентрация кислорода в расплаве в предыдущем шаге $j - 1$, г/см³; n — число шагов, соответствующее продолжительности восстановления при условии $\tau_j = \sum_j \Delta \tau_j$.

В первом шаге $n = 1$ текущую концентрацию кислорода в расплаве принимали равной начальной, т.е. $C_{[\text{O}]}^V = C_{[\text{O}]} = 0,078$ г/см³, и массу кислорода определяли по формуле

$$M_{[\text{O}]}^{\text{общ}} = \Delta M_{[\text{O}]} \Delta \tau_j. \quad (18)$$

При $n \geq 2$ концентрация кислорода в объеме уменьшается и ее остаточная величина (мас.%) в объеме жидкой меди составляет

$$C_{[\text{O}]}^V = 100(M_0 - \Delta M_{[\text{O}]}^{\text{общ}}) / (4000 / \rho_{[\text{Cu}]}), \quad (19)$$

где M_0 — начальная масса кислорода, равная 40 г; $\rho_{[\text{Cu}]}$ — плотность жидкой меди (1423 K), г/см³; 4000 — навеска меди по условиям эксперимента, г.

Уравнения (7), (8), (13)—(19) представляют математическую модель процесса раскисления меди при лимитирующей стадии диффузии кислорода к поверхности всплывающих пузырей. Адекватность модели (см. таблицу) устанавливали при $n = 5$, что соответствует продолжительности восстановления 300 с и максимальной скорости процесса.

Анализ данных таблицы свидетельствует о достаточно высокой сходимости опытных и расчетных данных, которая, в зависимости от продол-

Расчетные ($C_{[O]p}^V$) и экспериментальные ($C_{[O]3}^V$) величины остаточной концентрации кислорода в зависимости от общего содержания газов ($H_2 + CO$) в пузыре и продолжительности восстановления ($T = 1423\text{ K}$)

Время, с	Расчетные значения	Экспериментальные значения [3]
	$C_{[O]p}^V$, мас.%	$C_{[O]3}^V$, мас.%
Суммарное содержание газов ($H_2 + CO$) = 18,8 об.%		
0	1,00	1,00
60	0,98	0,96
120	0,95	0,92
180	0,93	0,89
240	0,90	0,85
300	0,88	0,82
Суммарное содержание газов ($H_2 + CO$) = 49,0 об.%		
0	1,00	1,00
60	0,94	0,91
120	0,92	0,82
180	0,81	0,74
240	0,74	0,67
300	0,68	0,61

жительности восстановления и состава газовой фазы, составляет 1,5—10,0 %, что по величине согласуется с погрешностью металлографического метода определения кислорода в образцах меди [4]. Полученные закономерности дополнительно подтверждают мнение авторов [4] о протекании процесса в диффузионной области, причем наиболее вероятной лимитирующей стадией в начальный период восстановления, по-видимому, является массоотдача кислорода в объеме расплава.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, на основе моделирования кинетики восстановления жидкой меди, содержащей 1 % кислорода, продуктами неполного сгорания природного газа сформировано математическое описание диффузионного процесса и подтверждена его адекватность экспериментальным данным. Это позволило обосновать возможность достижения высокой степени использования продуктов неполного сгорания природного газа для раскисления черновой меди при организации барботажа расплава с применением пористых дутьевых устройств, установленных в днище печи-ковша.

В дальнейшем представляется целесообразным учет процесса нестационарного теплообмена, тепловых эффектов реакций, оценки влияния теплопереноса на размеры пузырьков, скорость их всплытия и общую кинетику процесса.

ЛИТЕРАТУРА

1. Вольхин А.И., Елисеев Е.И., Жуков В.П., Смирнов Б.Н. Анодная и катодная медь. Челябинск: Книга, 2001.
2. Баканов К.П., Бармотин И.П., Власов Н.Н. и др. Рафинирование стали инертным газом. М.: Металлургия, 1975.
3. Новокрещенов С.А., Швыдкий В.С., Жуков В.П. и др. // Изв. вузов. Цв. металлургия. 2011. № 4. С. 61.
4. Широков А.В., Пискунов И.Н., Миллер О.Г. // Цв. металлургия (Бюл.). 1966. № 11. С. 34.
5. Явойский В.И., Дорофеев Г.А., Повх И.Л. Теория продувки сталеплавильной ванны. М.: Металлургия, 1974.
6. Ванюков А.В., Зайцев В.Я. Теория пирометаллургических процессов. М.: Металлургия, 1993.
7. Чурсин В.М. Плавка медных сплавов. М.: Металлургия, 1982.