

УДК 004.942

МОДЕЛИРОВАНИЕ ЗАТВЕРДЕВАНИЯ РАСПЛАВА В ПЕЧИ ВАНЮКОВА В СЛУЧАЕ АВАРИЙНОГО ОСТАНОВА

© 2013 г. В.Г. Лисиенко, Г.К. Маликов, М.В. Морозов, В.В. Беляев, В.А. Кирсанов

Уральский федеральный университет (УрФУ)

им. первого Президента России Б.Н. Ельцина, г. Екатеринбург

ОАО «Среднеуральский медеплавильный завод» (СУМЗ), г. Ревда

ООО «Уральская горно-металлургическая компания» (УГМК), г. Верхняя Пышма

Разработана математическая модель печи Ванюкова, позволяющая прогнозировать поведение объекта в аварийном режиме работы (при отключении кислорода) и создать эффективную систему дополнительного отопления, которая демпфирует последствия аварийного режима и снижает затраты на возобновление работы печи. Показано, как при помощи метода энтальпии и пористости моделируется затвердевание при остывании расплава в печи со временем. Проведена адаптация математической модели для существующих технологических условий, которые отличаются слабой определенностью. Получены энергетические характеристики режима для застывающей ванны печи, обеспечивающего ее поддержание длительное время в состоянии готовности к быстрому пуску. Таким образом, в сопряженной постановке с расчетом системы отопления надванного пространства решена задача чрезмерно затратного процесса пуска печи после длительного технологического останова.

Ключевые слова: математическое моделирование, математическая модель, сеточная модель, метод энтальпии и пористости, печь Ванюкова, отключение кислорода, аварийный режим, остывание расплава.

The mathematical 3D-model of Vanjukov melting furnace is presented. It allows us to predict the behavior of the furnace in emergency operation mode (when oxygen flow is disabled) and to construct the effective additional heating system, which dampens the consequences of emergency mode and reduces the costs of the furnace reactivation. It is shown how the enthalpy and porosity method is used to model the molten media solidification in Vanjukov furnace in course of time. The model was adjusted to be adequate with the real operating conditions, which are fuzzy. For the solidifying bath the heating control parameters were found to keep it ready for a fast start. The solidification was solved in a conjugated set with an upper-bath heating system. So the problem of expensive start of furnace after the long emergency stop has been solved.

Key words: mathematic simulation, mathematical model, grid model, enthalpy and porosity method, Vanjukov melting furnace, oxygen flow stop, emergency operation mode, melt solidification.

ВВЕДЕНИЕ

Прогрессивным вариантом автогенных процессов является разработанный под руководством А.В. Ванюкова (ПВ — печь Ванюкова) процесс плавки, осуществляемой в энергично барботируемой штейно-шлаковой ванне [1, 2]. В настоящей работе рассмотрены процессы в ПВ применительно к условиям Среднеуральского медеплавильного завода.

Наиболее опасным режимом работы для ПВ является длительный многосуточный останов, который может произойти, например, при аварии на

кислородной станции. В этом случае есть вероятность полного замораживания ванны и последующего многозатратного запуска агрегата. Во избежание подобных негативных последствий необходимо, чтобы температура ванны поддерживалась на уровне температуры плавления (1200 °С), а гарнисаж на стенках не нарастал более чем на 150—300 мм.

Тепловой режим ванны может быть обеспечен с помощью подачи определенного количества газозвоздушной смеси в печное пространство над

Лисиенко В.Г. – докт. техн. наук, профессор кафедры автоматики УрФУ (620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19).
Тел.: (343) 374-76-85. E-mail: lisenko@mail.ru.

Маликов Г.К. – докт. техн. наук, профессор той же кафедры. E-mail: german@2-u.ru.

Морозов М.В. – аспирант той же кафедры. E-mail: liam@mail.utk.ru; mikkael@e1.ru.

Беляев В.В. – гл. металлург ОАО «СУМЗ» (623280, Свердловская обл., г. Ревда, ул. Комсомольская, 53).
Тел.: (34397) 24-861. E-mail: vvbelyaev@ugmk.com.

Кирсанов В.А. – нач. отдела энергоснабжения ООО «УГМК» (624091, Свердловская обл., г. Верхняя Пышма, ул. Ленина, 1). Тел.: (34343) 27-510. E-mail: mvakirsanov@ugmk.ru.

ванной с использованием так называемых верхних отопительных горелок. При этом может применяться скачивание шлака ниже плоскости фурм с загрузкой на его поверхность угля для увеличения теплопроводности поверхностной корки. Для определения расхода природного газа на эти верхние горелки были рассчитаны [3] гидродинамические и температурные поля для различного расположения горелок.

Для оценки скорости нарастания гарнисажа на кессонированных стенках необходимо решать задачу затвердевания расплава в толщине ванны. Практика эксплуатации печей показывает, что толщина гарнисажа не должна превышать 300 мм в районе газокислородных фурм, — в противном случае его не удастся пробить и оперативный запуск печи становится невозможным. Для выполнения этого условия необходимо рассчитать минимальные тепловые потоки, которые требуются для поддержания толщины гарнисажа на уровне 150—200 мм. Особенность уточненного таким образом моделирования ПВ и цель настоящей работы заключаются в том, чтобы в сопряженной постановке решать как задачи тепломассообмена, горения и излучения, так и задачу затвердевания шлака в спокойной ванне.

ПОСТРОЕНИЕ МАТЕМАТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ ДЛЯ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧИ ЗАТВЕРДЕВАНИЯ

Затвердевание и плавление среды могут иметь место как для одной температуры (например, у чистых металлов), так и для диапазона температур (например, в шлаковых средах). Вместо того чтобы отслеживать четкую границу твердой и жидкой фаз, предлагается использовать метод энтальпии и пористости [4], который позволяет рассматривать помимо твердой и жидкой зон еще и переходный жидкотвердый слой.

Доля жидкой фракции

В вышеуказанном методе критерий разделения среды на жидкую и твердую фракции задается в зависимости от температуры и определяется предельными уровнями, между которыми принято линейное соотношение.

Численная характеристика доли жидкой фракции (β) показывает, какая часть отдельно взятого контрольного объема находится в жидкой фазе. В зависимости от температуры среды расчет такой:

$$\beta = \begin{cases} 0, & \text{если } T < T_{\text{sol}}, \\ 1, & \text{если } T > T_{\text{liq}}, \\ \frac{T - T_{\text{sol}}}{T_{\text{liq}} - T_{\text{sol}}}, & \text{если } T_{\text{sol}} < T < T_{\text{liq}}. \end{cases} \quad (1)$$

Величина β рассчитывается на каждой итерации и для каждого шага времени. Она определяется для каждого контрольного объема в модели, т.е. можно говорить о соответствующем поле данного параметра и отображать его в виде спектральной цветной картины подобно тому, как это делается для полей температур, скоростей, концентраций и проч. Переходная жидкотвердая зона рассматривается как пористая с коэффициентом пористости, равным доле жидкой фракции.

Уравнения (1) предложены авторами [5]. Для чистых металлов, у которых температуры плавления и затвердевания равны, следует применять не (1), а другой подход, представленный в работе [4].

Чтобы учесть падение давления, обусловленное присутствием твердой фракции, предусмотрен соответствующий поправочный член в уравнении импульса. Поправки также вводятся в уравнения турбулентности и энтальпии.

Ниже приводятся некоторые основные формулы из теоретических сведений, позволяющие получить базовое представление о численном моделировании процесса затвердевания. Более подробная информация о методе энтальпии и пористости дается, например, в работе [4].

Поправка к уравнению энергии

Энтальпия материала рассчитывается как сумма видимой энтальпии (h) и «скрытой» теплоты плавления (ΔH):

$$H = h + \Delta H, \quad (2)$$

где

$$h = h_{\text{ref}} + \int_{T_{\text{ref}}}^T c_p dT, \quad (3)$$

$$\Delta H = \beta L. \quad (4)$$

Здесь h_{ref} — справочная энтальпия, T_{ref} — справочная температура, c_p — теплоемкость при постоянном давлении, β — доля жидкой фракции, L — номинальная теплота плавления материала.

Таким образом, составляющая теплоты плавления может варьироваться от 0 (для твердой фазы) до номинального значения L (для жидкой). Уравнение энергии для задач плавления и затвердевания запи-

сывается в операторном виде так же, как и для других задач, но энтальпия H вычисляется согласно (2):

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho H) + \nabla(\rho \vec{v} H) = \nabla(k \nabla T) + S, \quad (5)$$

где ρ — плотность среды, \vec{v} — скорость среды, S — добавочный источник энергии из модели реакций.

Поле температур важно обновить на итерации между решением уравнения энергии (5) и решением уравнения доли жидкой фракции (1). Непосредственное решение (1) вслед за (5) приводит к неудовлетворительной сходимости задачи.

Поправки к уравнениям импульса и турбулентности

Метод энтальпии и пористости оперирует с переходной зоной (частично затвердевшей), как с пористой. Пористость каждого контрольного объема принимается равной значению доли жидкой фракции. Когда в некотором контрольном объеме материал полностью затвердевает, пористость обращается в нуль и, следовательно, скорости также обращаются в нуль. Поправка к импульсу в связи с малой пористостью в переходной зоне принимает следующий вид:

$$S = \frac{(1-\beta)^2}{(\beta^3 + \epsilon)} A(\vec{v} - \vec{v}_p), \quad (6)$$

где ϵ — малое число (0,001) для предотвращения возможности деления на 0 в случае, когда $\beta = 0$; A — постоянная переходной зоны; \vec{v}_p — скорость твердой фазы вследствие выталкивания затвердевшего материала из пространства модели. Для нашей задачи значение \vec{v}_p принимается равным нулю.

Кроме того, для всех уравнений турбулентности в твердой и переходной зонах также вводится аддитивная поправка. Ее определение выглядит аналогично поправке для уравнения импульса (6):

$$S = \frac{(1-\beta)^2}{(\beta^3 + \epsilon)} A\phi, \quad (7)$$

где ϕ представляет собой «количество турбулентности», получаемое из основного уравнения турбулентности согласно принятой модели, а постоянная переходной зоны A — та же константа, что и в уравнении (6).

Величина A в (6), (7) определяет быстроту ослабления скорости среды с ее затвердеванием: чем выше значение A , тем быстрее скорости потоков снижаются до нуля при остывании материала. Для большинства задач рекомендуются значения A между 10^4 и 10^7 . Слишком большие значения могут привести к

колебаниям решения (нарушению сходимости), так как контрольные объемы будут попеременно то затвердевать, то плавиться с каждым малым изменением скорости в зоне жидкой фракции. Для частной задачи остывания материала в ПВ было принято стандартное значение $A = 10^5$.

Для моделирования нарастания гарнисажа на стенках ПВ была построена нестационарная математическая модель, позволяющая исследовать динамику образования настыва во времени. Для каждого шага по времени решалась стационарная задача (в течение нескольких итераций определялись поля температур, скоростей и доли жидкой фракции).

Расчетная схема данной модели (рис. 1, а) была построена с использованием двумерной структурированной сетки. Наиболее мелкая сетка задана вблизи стенок-кессонов и футеровки для детальной проработки образования слоя настыва в первые часы после останова. В расчетной схеме выделены поверхностные зоны кессонов, футеровки и поверхности ванны, а также объемные зоны шлака и штейна (рис. 1, б).

Свойства шлака и штейна, принятые для решения задачи моделирования, приведены в табл. 1.

При выборе плотностей ориентировались на данные [2, 6], представленные в достаточно широких пределах: 2800—3700 и 4700—5700 кг/м³ для шлака и штейна соответственно. Были приняты средние значения из указанных диапазонов. Отметим, что в других источниках приводятся более узкие интервалы плотности: соответственно 3500—3700 и 4700—4900 кг/м³.

Для расчетов также требовалось знание коэффициента теплопроводности. Для вычисления этого показателя использовалась его линейная зависимость от температуры:

- для шлака $\lambda = 0,003043t + 0,695652$;
- для штейна $\lambda = 0,007619t + 1,238095$.

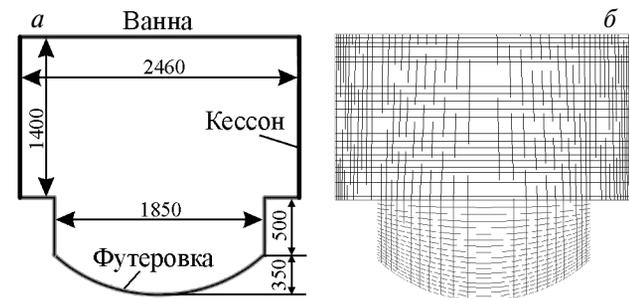


Рис. 1. Расчетная схема для моделирования нарастания гарнисажа на стенках ПВ (а) и объемные зоны (б)

Таблица 1
Теплофизические свойства шлака и штейна

Материал	Теплоемкость, Дж/кг	Латентная (скрытая) теплота плавления, МДж/кг	Плотность, кг/м ³	Температура затвердевания (плавления), °С
Шлак	980	1,2	3000	1200 (1220)
Штейн	629	0,8	5200	1100 (1120)

Таблица 2
Исходные данные и результаты моделирования образования настыва для различных режимов

Вариант	Исходные данные			Результаты моделирования	
	Заданная температура поверхности ванны, °С	Начальная температура шлаковой и штейновой зон, °С	Тепловыделение от химических реакций, кВт/м ³	Толщина слоя настыва после останова печи, мм	
				через 22 ч	через 72 ч
1	1250	1280	0	280	600
2	1250	1280	0	290	540
3	1250	1280	30	175	150

Так, например, при $t = 100$ °С получили $\lambda = 1,0$ и $2,0$ Вт/(м·К) для шлака и штейна соответственно. При $t = 1250$ °С для шлака $\lambda = 4,5$ Вт/(м·К), а при $t = 1150$ °С для штейна $\lambda = 10$ Вт/(м·К).

Что касается температур затвердевания/плавления, то оценка разницы между ними весьма затруднительна, если учитывать очень большой разброс по составам как шлака, так и штейна. Принятая в расчетах разница между этими температурами носит ориентировочный характер и, как показал опыт, обеспечивает достаточно приемлемое время итерационных расчетов на компьютере, которое значительно возрастает при уменьшении этой разницы.

Для всех вариантов исследования приняты следующие граничные условия: температура стенки кессона 100 °С, температура окружающей среды для футерованных стенок 27 °С, коэффициент теплоотдачи для футерованных стенок $0,5$ Вт/(м²·К).

Рассмотрены случаи заданной (искусственно поддерживаемой подогревом) температуры поверхности ванны 1250 °С, а также вариант аварийного режима работы печи, когда нет отопления и задан тепловой поток излучением от ванны с температурой 1250 °С на боковые стенки и свод с температурой 100 °С (степень черноты 0,8) (см. вариант 1 в табл. 2).

При моделировании было изучено влияние тепловыделения в результате химических реакций в зоне шлака на динамику образования настыва (это возможно из-за свойств шлака). В одном случае был

рассмотрен вариант с отсутствием таких реакций, в другом — тепловыделение от реакций составляло 30 кВт/м³. Начальная температура шлаковой и штейновой зон составляла 1280 °С.

Режимные варианты экспериментов и основные результаты моделирования сведены в табл. 2 и представлены на рис. 2 и 3.

Найденная плотность тепловых потоков на стенке шлаковой зоны при толщине гарнисажа 150—200 мм находится в пределах 18 — 13 кВт/м² (рис. 3); это позволило определить количество тепла, необходимое для поддержания этой толщины (18 кВт/м²) в течение нескольких суток: 18 кВт/м²· 42 м² =

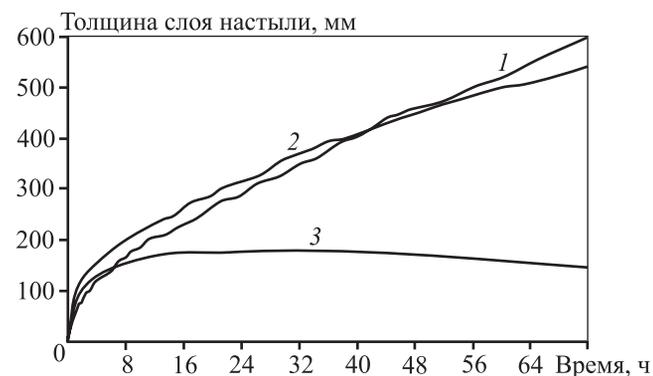


Рис. 2. Зависимость толщины настыва на кессонах в зоне шлака от времени

Цифры у кривых — вариант режима: 1 — без подогрева поверхности ванны; 2 — с ее подогревом без учета реакций; 3 — с подогревом и с учетом реакций

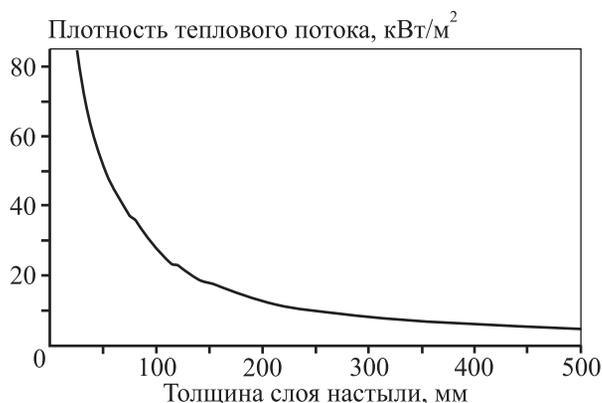


Рис. 3. Зависимость плотности теплового потока на кессоны от толщины настыли в процессе остывания

$= 756 \text{ кВт}$, где 42 м^2 — поверхность стенок шлаковой зоны. Для создания такого теплового потока можно подавать природный газ и сжатый воздух через кислородные фурмы. При сжигании 1 кг/с природного газа (принимая температуру уходящего дыма равной температуре ванны — $1200 \text{ }^\circ\text{C}$) можно передать ванне тепло, равное 22 МДж .

Чтобы передать ванне тепло 756 кВт , понадобится подача $0,0344 \text{ кг/с}$, или $170 \text{ м}^3/\text{ч}$, природного газа и, соответственно, $1700 \text{ м}^3/\text{ч}$ сжатого воздуха.

Поскольку поверхность ванны поддерживается за счет горения (его расчет дан в [3]) в жидком состоянии, пузыри уходящего дыма будут свободно выходить в печное пространство. В действительности потребное количество природного газа и сжатого воздуха над ванной будет значительно ниже, поскольку барботаж жидкой части шлаковой ванны увеличит ее эффективную теплопроводность в несколько раз, и тепло от процесса горения над ванной будет передаваться вниз в значительно больших количествах.

РЕЗУЛЬТАТЫ МОДЕЛИРОВАНИЯ ЗАТВЕРДЕВАНИЯ

1. Проведено численное моделирование «замерзания» ванны в зонах штейна и шлака после аварийного останова ПВ. Определены величины и скорости нарастания гарнисажа на кессонированных стенках (шлак) и на футерованных стенках (штейн).

2. Величина гарнисажа-настыли на кессонированных стенках через 22 ч после останова ПВ достигает $280\text{—}290 \text{ мм}$ при отсутствии химических реакций в зоне шлака и 175 мм в случае вялотекущих реакций (с тепловыделением, не превышающим 30 кВт/м^3 в зоне шлакового расплава).

Два заводских визуальных результата подтверждают эти выводы: толщина настыли $150\text{—}180 \text{ мм}$ образуется за 22 ч , а $300\text{—}330 \text{ мм}$ — за 26 ч после останова ПВ. В первом случае имеет место влияние продолжающихся вялых реакций в зоне шлака, во втором — реакции отсутствуют (это зависит от состава шихты).

3. Величина гарнисажа-настыли на стенках в зоне штейна пренебрежительно мала: даже при 96 ч простоя она не превышает 5 мм для варианта без реакций.

4. Поддержание толщины гарнисажа на приемлемом уровне ($150\text{—}180 \text{ мм}$) в течение $4\text{—}5$ сут может быть гарантировано подачей небольшого количества природного газа ($170 \text{ м}^3/\text{ч}$) и сжатого воздуха ($1700 \text{ м}^3/\text{ч}$) через кислородные фурмы в шлаковой зоне.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Значительные преимущества ПВ по ряду основных технико-экономических показателей не умаляют роль совершенствования систем управления процессом, особенно в плане предотвращения аварийных ситуаций и исключения их возможных последствий. Современные методы математического моделирования позволяют даже в применении к такому сложному агрегату, как ПВ, рассчитывать и анализировать процессы радиационного и сложного теплообмена, гидродинамики, горения, затвердевания и плавления. В данной работе продемонстрирована возможность детальной оценки величины и скорости нарастания гарнисажа на кессонированных и футерованных стенках в случае останова и остывания печи из-за отключения подачи кислорода. При этом оценен рекомендованный расход природного газа на верхние горелки для удержания толщины гарнисажа на уровне $150\text{—}180 \text{ мм}$ в течение $4\text{—}5$ сут. Визуальные заводские наблюдения и практика работы печи в целом подтверждают результаты модельных оценок.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ванюков А.В., Быстров В.П., Васкевич А.Д. и др. Плавка в жидкой ванне / Под ред. А.В. Ванюкова. М.: Металлургия, 1988.
2. Лисиенко В.Г., Щелоков Я.М., Ладыгичев М.Г. Плавильные агрегаты: теплотехника, управление и экология: Справ. изд. в 4 кн. Кн. 1 и 2 / Под ред. В.Г. Лисиенко. М.: Теплотехник, 2005.

3. Лисиенко В.Г., Маликов Г.К., Морозов М.В. и др. // Изв. вузов. Цв. металлургия. 2012. № 3. С. 65.
4. Voller V.R., Prakash C. // Int. J. Heat and Mass Transfer. 1987. Vol. 30. P. 1709.
5. Voller V.R., Swaminathan C.R. // Numer. Heat Transfer B. 1991. Vol. 19(2). P. 175.
6. Кобахидзе В.В. Тепловая работа и конструкции печей цветной металлургии. М.: МИСиС, 1994.

УДК 661.183 : 669.213

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ЭФФЕКТОВ ГИДРАТАЦИИ ДИЦИАНОАУРАТОВ В ЩЕЛОЧНЫХ СРЕДАХ

© 2013 г. В.В. Ёлшин, В.А. Шагун, А.Е. Овсюков

Иркутский институт химии СО РАН

Иркутский государственный технический университет (ИрГТУ)

В рамках квантово-химического метода DFT(B3LYP/LANL2DZ) изучена динамика изменения равновесия в реакции обмена при взаимодействии дицианоаурата с гидроксидом калия, приводящей к бимолекулярному комплексу гидроксицианоаурата с цианидом калия. Исследование проведено для газофазного и полигидратированного состояний с варьируемым (n) количеством молекул воды в ближнесферном окружении. В газофазном и гидратированном ($n \leq 3$) состояниях равновесие полностью сдвинуто в сторону дицианоаурата. Дальнейшее увеличение молекул воды ($n > 3$) в сольватном окружении бимолекулярной системы приводит к сдвигу равновесия в сторону образования гидроксицианоаурата.

Ключевые слова: квантово-химический расчет, дицианоаурат, гидроксицианоаурат, гидратация.

Using the DFT (B3LYP/LANL2DZ) quantum-chemical method, the dynamics of equilibrium change in chemical exchange in interacting dicyanoaurate with potassium hydroxide resulting in bimolecular hydroxy cyanoaurate complex with potassium cyanide has been studied. The study has been carried out for gas-phase and polyhydrated states with varied number (n) of water molecules in near-sphere environment. The equilibrium is fully shifted towards dicyanoaurate in gas-phase and polyhydrated states ($n \leq 3$). The subsequent increase of water molecules ($n > 3$) within the solvate environment of the bimolecular system results in the equilibrium shift towards hydroxy cyanoaurate formation.

Key words: quantum-chemical calculation, dicyanoaurate, hydroxy cyanoaurate, hydration.

Высказанная в качестве рабочей гипотеза о возможности образования соединений типа гидроксицианоаурата, способных при повышенных температурах выступать в роли основных интермедиатов в лимитирующих стадиях процессов десорбции благородных металлов с функционально насыщенными гидроксильными группами поверхностей активных углей, основывалась на анализе ряда экспериментально установленных закономерностей [1]. В качестве основных посылок использовались следующие факты: ускорение десорбции с изменением температуры симбатно изменению концентрации гидроксил-ионов; повышение скорости десорбции с ростом

концентрации щелочи в элюенте и отсутствие такого эффекта при увеличении содержания цианидов; десорбция золота только в щелочной среде. Проведенное квантово-химическое исследование влияния гидроксил-ионов на механизм взаимодействия цианистых соединений золота с активной поверхностью углеродных сорбентов [2] подтверждает высокое вероятностное участие гидроксильных групп, по крайней мере, в качестве промежуточных «транспортных» средств в процессах сорбции и десорбции. В то же время модельное исследование в газофазном приближении механизма гипотетической реакции замещения, связанной с прямой атакой анионом

Ёлшин В.В. – докт. техн. наук, декан факультета, профессор кафедры автоматизации производственных процессов (АПП) ИрГТУ (664074, г. Иркутск, ул. Лермонтова, 85). Тел./факс: (3952) 40-51-80. E-mail: svf_dean@istu.edu.

Шагун В.А. – канд. хим. наук, ст. науч. сотр. Иркутского института химии СО РАН (664033, г. Иркутск, ул. Фаворского, 1). Тел./факс: (3952) 39-60-46. E-mail: shagun@iriioch.irk.ru.

Овсюков А.Е. – аспирант кафедры АПП ИрГТУ. Тел.: (3952) 40-55-19. E-mail: ovsukov@istu.edu; a-ovsukov@rambler.ru.