

УДК 669.186.517

Камкина Л.В., Яковлев Ю.Н., Величко А.Г.,
Стовпченко А.П., Стоба Я.В.

**МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ВСПЕНИВАНИЯ
МЕТАЛЛА ПРИ ВАКУУМИРОВАНИИ НА ОСНОВЕ ФИЗИКО-
ХИМИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ ДЕГАЗАЦИИ**

Аннотация. Представлена физико-химическая модель процесса окисления углерода в жидкой стали, которая осуществляется в двухфазной системе (металл-газ). Рассмотрены особенности образования и роста пузырей CO и произведена оценка влияния количества центров зарождения пузырей на содержание растворенного кислорода в металле. В процессе окисления углерода образующиеся пузыри CO увеличивают объем металла, в результате чего металл вспенивается. Подъем уровня металла может служить показателем для контроля за ходом процесса.

Ключевые слова: вакуумирование, физико-химическая модель, обезуглероживание, пузыри CO, вспенивание металла.

Введение

При ковшевой обработке стали используют совмещенные процессы продувки металла инертными газами и вакуумирование с целью удаления растворенных в металле газов – кислорода и водорода. Удаление растворенного кислорода осуществляется за счет протекания реакции обезуглероживания, а водорода – за счет выделения его в виде молекул, образующих пузырьки газа.

Модель физико-химических процессов при обезуглероживании стали

Процесс окисления углерода в жидкой стали протекает в двухфазной системе (металл-газ). При математическом описании и анализе таких процессов необходимо учитывать двух масштабных уровней их реализации: мелкомасштабного (уровня отдельных включений дисперсной фазы) и крупномасштабного (уровня областей, содержащих достаточно большое количество частиц дисперсной фазы) [1]. Сложность такого описания дополняется вероятностными условиями зарождения дисперсной фазы.

© Л.В. Камкина, Ю.Н. Яковлев, А.Г. Величко, А.П. Стовпченко,
Я.В. Стоба, 2010

В общем виде модель, описывающая крупномасштабный массообмен, состоит из дифференциальных уравнений в частных производных переноса кислорода в шлаке и металле с соответствующими источниками членами, уравнения переноса углерода в металле также с источниками членами и на границах фаз [2]. Уравнения для одномерного переноса имеют следующий вид:

кислорода в шлак

$$\frac{\partial(O)(x, \tau)}{\partial \tau} = \frac{D_S}{H_S^2} \frac{\partial^2(O)(x, \tau)}{\partial x^2} + \frac{q_{Sl}}{H_S}, \quad (1)$$

кислорода в металле

$$\frac{\partial[O](x, \tau)}{\partial \tau} = \frac{D_M}{H_M^2} \frac{\partial^2[O](x, \tau)}{\partial x^2} - bV_C + \frac{q_M}{H_M} - \frac{bq_C}{H_M}, \quad (2)$$

углерода в металле

$$\frac{\partial[C](x, \tau)}{\partial \tau} = \frac{D_M}{H_M^2} \frac{\partial^2[C](x, \tau)}{\partial x^2} - V_C - \frac{q_C}{H_M}, \quad (3)$$

где (O) , $[O]$, $[C]$ - концентрации кислорода в шлаке и металле, углерода в металле, $\text{кг}/\text{м}^3$; D_S и D_M - эффективные коэффициенты диффузии в шлаке и металле $\text{м}^2/\text{с}$; H_S и H_M - толщины слоев шлака и металла, м, q_{Sl} , q_M - источниковые члены, характеризующие поступление дутьевого кислорода в шлак и металл, $\text{кг}/(\text{м}^2 \cdot \text{с})$; q_C - источниковый член, определяющий окисление углерода в реакционной зоне при продувке ванны кислородом, $\text{кг}/(\text{м}^2 \cdot \text{с})$, b - пересчетный коэффициент; V_C - источниковый член, описывающий расход кислорода и углерода на реакцию (скорость окисления углерода), $\text{кг}/(\text{м}^3 \cdot \text{с})$; x - безразмерная координата; τ - время. Концентрация кислорода в шлаке - (O) рассчитывалась по концентрации (FeO) в шлаке.

Для крупномасштабного уровня [3, 4] реакцию окисления углерода следует рассматривать как квазимогенную и источниковый член, определяющий скорость окисления углерода имеет вид

$$V_C = K_V x^n [C](x, \tau) ([O](x, \tau) - [O]_r(x, \tau)), \quad (4)$$

где K_V - константа скорости реакции окисления углерода для крупномасштабного уровня, определяемая статистической обработкой экспериментальных и производственных данных; $[C]$ и $[O]$ - текущие локальные концентрации углерода и кислорода, $[O]_r$ - концентрация кислорода, равновесная с углеродом.

Равновесная с углеродом концентрация кислорода в металле определялась по известному выражению

$$[\text{O}]_r(x, \tau) = \frac{P_{AT} + \rho \cdot g \cdot H_M \cdot (1-x) \cdot 10^{-5}}{K_C \cdot [C] \cdot (x, \tau)}, \quad (5)$$

где P_{AT} – давление над расплавом, ρ - плотность металла, $\text{кг}/\text{м}^3$; g - ускорение свободного падения, $\text{м}/\text{с}^2$; K_C - константа равновесия реакции обезуглероживания, которая была пересчитана для концентраций, выраженных в $\text{кг}/\text{м}^3$. В алгоритме решения модели заложено условие зарождения пузырей СО на подине и роста их со скоростью, пропорциональной площади их поверхности. Для расчетов эффективных коэффициентов диффузии с учетом мощности перемешивания и глубины слоев металла и шлака использованы выражения полученные по данным гидравлического моделирования [4]. Расчетами И.Г. Казанцева [5] показано, что собственно химическая реакция между кислородом и углеродом достигает равновесия за 10^{-6} с и не может лимитировать процесса окисления углерода.

Использование модели к конкретным агрегатам осуществлялось постановкой граничных условий и выбором источниковых членов. Для марганцовских и электрических печей без продувки ванны кислородом на границе газ-шлак принято граничное условие второго рода

$$\frac{D_s}{H_s} \cdot \frac{\partial [\text{O}](1, \tau)}{\partial x} = q_g, \quad (6)$$

где q_g - поток кислорода на поверхность ванны (окислительная способность печи), $\text{кг}/(\text{м}^2 \cdot \text{с})$. На границе шлак-металл приняты граничные условия третьего рода.

$$\frac{D_s}{H_s} \frac{\partial [\text{O}](0, \tau)}{\partial x} = \frac{D_m}{H_m} \frac{\partial [\text{O}](1, \tau)}{\partial x} = \beta_s [a_{FeO} \cdot L_0 - [\text{O}](1, \tau)], \quad (7)$$

где β_s - коэффициент массопередачи между шлаком и металлом, $\text{м}/\text{с}$; a_{FeO} - активность (FeO) в шлаке; L_0 - коэффициент распределения кислорода между металлом и шлаком, пересчитанный на концентрации, выраженные в $\text{кг}/\text{м}^3$. Для уравнений на подине и на границе металл-шлак устанавливаются условия непроницаемости:

$$\frac{\partial [C](1, \tau)}{\partial x} = \frac{\partial [\text{O}](0, \tau)}{\partial x} = \frac{\partial [C](0, \tau)}{\partial x} = 0 \quad (8)$$

Источниковые члены - q_s , q_r , q_m , q_c задавались, исходя из конкретных условий процесса, то же относится и к начальным условиям:

$$(O)(x,0) = (O)_n; [C](x, 0) = [C]_n; [O](x, 0) = [O]_n \quad . (9)$$

Численная реализация модели крупномасштабного уровня производилась по явной конечно-разностной схеме.

Система уравнений переноса мелкомасштабного уровня составлена на основе теории диффузионного переноса, который и лимитирует процесс обезуглероживания. В основу расчетов положено дифференциальное уравнение приращения массы пузыря СО через диффузионный поток кислорода из объема металла к поверхности пузыря:

$$dm = \beta_0 S ([O] - [O]_r) d\tau, \quad (10)$$

где S - поверхность пузыря, τ - время, β_0 - коэффициент массоотдачи кислорода из объема металла к поверхности пузыря, величина которого для примесей, растворенных в металле, определяется по формуле Ричардсона:

$$\beta \approx 0,8 \cdot \left(\frac{D \cdot g^{\frac{1}{2}}}{r^{\frac{1}{2}}} \right)^{\frac{1}{2}}, \quad (11)$$

где D - коэффициент диффузии примеси в металле; r - радиус пузыря. За основу расчетов положено грибовидная форма пузыря.

Оценка вероятности зарождения и роста пузырей

Математическое описание процесса обезуглероживания только на уровне мелкомасштабного массообмена требует определения количества центров образования пузырей, частоты их образования и скорости роста.

Согласно известным данным [6], пузырь радиусом 0,0005 - 0,001 см существовать не может из-за высокого давления сил поверхностного натяжения. В работе принято, что сечение поры на границе с металлом - круг, а зародыш пузыря имеет сферическую форму с радиусом равным радиусу поры. Рост пузыря продолжается до достижения им отрывного радиуса, равного

$$r_{OT} = \left(\frac{3 \cdot r_p \cdot \sigma}{2 \cdot g \cdot (\rho_m - \rho_\delta)} \right)^{\frac{1}{3}}, \quad (12)$$

где r_p - радиус поры, σ - поверхностное натяжение, ρ_m и ρ_g - плотности металла и СО в пузыре. Приращение массы пузыря в процессе роста

$$dm = \beta_O \cdot S \cdot ([O] - [O]_r) d\tau, \quad (13)$$

где S - поверхность пузыря, τ - текущее время.

Подстановка величин поверхности и объема пузыря в уравнение приращения массы пузыря (13) дает выражение

$$dr = \frac{\beta_O \cdot ([O] - [O]_r)}{\rho_\sigma} d\tau. \quad (14)$$

Для постоянной глубины зарождения пузыря СО

$$\rho_\sigma = \frac{28 \cdot P_{MAX}}{1000 \cdot R \cdot T}, \quad (15)$$

где $P_{MAX} = P_{AT} + \rho_M g H_M + \rho_S g H_S + 2\sigma / r$ - максимальное давление на глубине зарождения пузыря, в котором, ρ_S и H_S плотность и толщина слоя шлака. Величина β_O может быть вычислена по формуле (11), в которую скорость всплыивания введена как функция радиуса

$$\beta_O = \left(\frac{D_O g^{1/2}}{r^{1/2}} \right)^{1/2}, \quad (16)$$

где D_O - коэффициент диффузии кислорода в металле.

После подстановки (16) в (14) имеем

$$r^{1/4} dr = D_O^{1/2} \cdot g^{1/2} \cdot \frac{([O] - [O]_r)}{\rho_\sigma} d\tau, \quad (17)$$

где $[O]_r = P_{MAX} / K_C$ / $[C]$, K_C - константа равновесия реакции окисления углерода, пересчитанная на концентрацию в $\text{кг}/\text{м}^3$ и давление в Па. После интегрирования по радиусу от r_p до r_{OT} и времени от 0 до t_{OT} получим время от начала роста пузыря на поре до его отрыва, с

$$\tau_{OT} = \frac{(r_{OT}^{1.25} - r_p^{1.25}) \cdot \rho_\sigma}{1.25 \cdot D_O^{0.5} \cdot g^{0.25} \cdot ([O] - [O]_r)}. \quad (18)$$

Если после отрыва пузыря от поры сохраняется его зародыш исходного размера, из которого растет новый пузырь, то частота образования пузырей из одного центра будет, 1/с

$$\nu = 1/\tau_{OT} \quad (19)$$

Скорость окисления углерода из расчета на 1 м^2 поверхности расплава, выраженная через массу пузырей при этом будет

$$V_C = \frac{12}{28} \cdot \frac{60 \cdot m_p \cdot n \cdot N_p}{\tau_{OT} \cdot H_M}, \text{ кг/(м}^3\cdot\text{мин}), \quad (20)$$

где m_p - масса одного пузыря на выходе, кг; n - количество центров зарождения пузырей, $1/\text{м}^2$; N_p - количество пузырей, образующихся после деления одного пузыря, достигшего критического радиуса.

С использованием построенной модели было определено влияние количества центров зарождения пузырей, радиуса пор и потока кислорода на содержание растворенного кислорода в металле. С уменьшением числа центров зарождения растет содержание кислорода в металле, а следовательно, согласно (18), и меньшее время роста для отрыва их от поры.

Влияние радиуса поры (начального радиуса пузыря CO) на окисленность металла при радиусах пор 0,1; 0,05; 0,01; 0,005; 0,001 см, глубине ванны 1 м и количестве центров зарождения 10000 $1/\text{м}^2$ представлено на рис. 1. С уменьшением радиуса зародыша окисленность металла несколько возрастает, однако в основном находится в пределах обычных значений, и только при радиусе 0,001 см, что близко к критическому значению [6], окисленность существенно выходит за эти пределы.

Обработка стали в вакууме с продувкой аргоном

При обработке стали в вакууме с одновременной продувкой аргоном описание процесса обезуглероживания при крупномасштабном переносе описывается уравнениями (2) – (3). Так как при этом наводится нейтральный шлак, то уравнение (1) в модель не включается. Концентрация кислорода, равновесная с углеродом выражается уравнением

$$[O]_r(x, \tau) = \frac{P_{AT} + \rho_M g H_M (1-x) + \rho_{SH} g H_S + 2\sigma/r}{K_C[C](x, \tau)}, \quad (21)$$

где P_{AT} - остаточное давление в вакууматоре, Па.

Приращение массы пузыря m при этом будет

$$dm = \beta_O \cdot S \cdot ([O] - [O]_r) d\tau, \quad (22)$$

Площадь поверхности пузыря определяется его объемом и формой. Объем пузыря CO при всплытии возрастает вследствие увеличения массы и снижения гидростатического давления

$$V = \frac{1000 \cdot m}{28} \cdot \frac{R \cdot T}{P_{MAX} - \rho_M \cdot g \cdot H_M \cdot x}, \quad (23)$$

масса пузыря, выраженная через радиус - r , будет

$$m = \frac{0,34 \cdot \pi \cdot r^3 \cdot (P_{MAX} - \rho_M \cdot g \cdot H_M \cdot x)}{(1000/28) \cdot R \cdot T}. \quad (24)$$

Однако, несмотря на снижение скорости окисления углерода со временем, общий характер ее изменения по высоте остается одним и тем же (рис. 2). Такой характер окисления углерода по высоте приводит к тому, что в верхних горизонтах (примерно 20% от высоты слоя металла) окисляется 70 - 75 % всего углерода. При этом содержание углерода и кислорода вверху ниже, чем внизу, однако разница концентраций не превышает 1 - 5 % относительных, что связано с довольно высокой мощностью перемешивания.

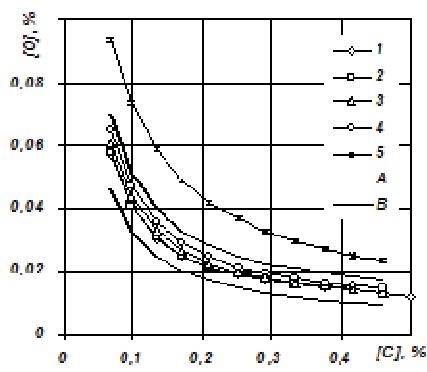


Рисунок 1 - Влияние радиуса пор на концентрацию растворенного кислорода в металле: 1 - 0,1; 2 - 0,05; 3 - 0,01; 4 - 0,005; 5 - 0,001 см; А-В - область данных

В.И. Явойского [6]

В реальных условиях вакуумной обработки стали в ковшах с продувкой инертными газами удаление водорода и кислорода в газовую фазу может осуществляться по трем статьям: в пузыри CO, в пузыри инертного газа и через поверхность металла, чистую от шлака. Во всех этих трех случаях к границе металл – газовая фаза из металла направлены три потока: водорода, углерода и кислорода. При этом можно считать, что поток углерода эквивалентен потоку кислорода для образования CO.

Образующиеся при окислении углерода при отсутствии других газов пузыри CO в момент зарождения и до отрыва от центров зарождения практически не содержат водорода. При наличии в металле нескольких растворенных газов их парциальные давления в

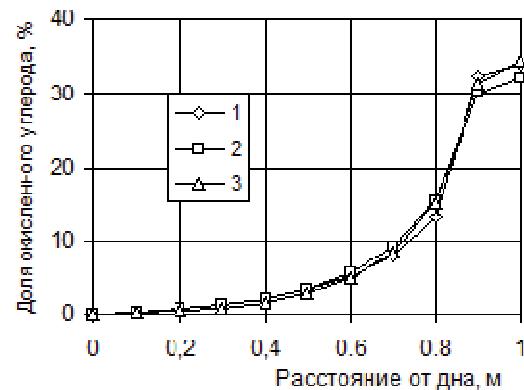


Рисунок 2 - Доля окислившегося углерода по высоте слоя металла через 1 - 1 мин., 2 - 2 мин., 3 - 3 мин

образующихся пузырях должны быть равновесными с содержанием газов в металле.

В процессе окисления углерода образующиеся пузыри СО при их расширении в металле, особенно в верхних горизонтах, увеличивают его объем, в результате чего металл вспенивается и уровень его в ковше повышается. Подъем уровня металла может служить показателем для контроля над ходом процесса. В связи с этим представляет интерес возможность прогнозирования величины вспенивания металла по ходу процесса в зависимости от условий его проведения.

Результаты моделирования приведены на рис. 3 ($[C] = 0,3 \%$, $[O] = 0,012 \%$), из которого следует, что относительная высота подъема металла слабо зависит от глубины ковша, несколько возрастаая с ее повышением. Соответственно, абсолютная высота подъема металла (рис. 4) возрастает практически пропорционально глубине металла в ковше, что связано главным образом с увеличением объема газов, находящихся одновременно в металле (возрастает время их всплытия).

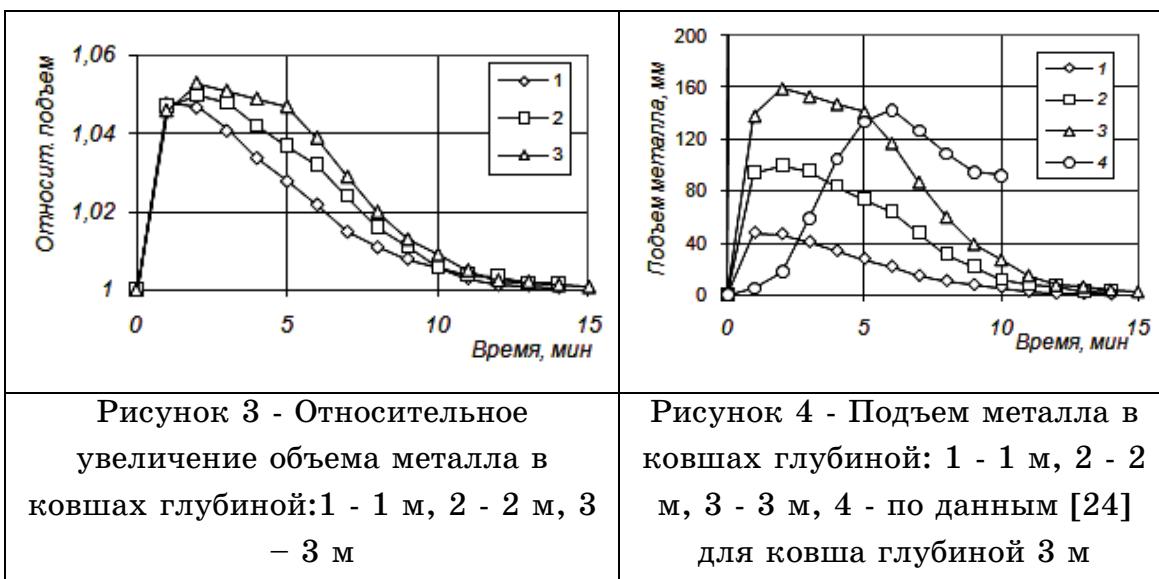


Рисунок 3 - Относительное
увеличение объема металла в
ковшах глубиной: 1 - 1 м, 2 - 2 м, 3
– 3 м

Рисунок 4 - Подъем металла в
ковшах глубиной: 1 - 1 м, 2 - 2
м, 3 - 3 м, 4 - по данным [24]
для ковша глубиной 3 м

Приведенные на рис. 4 практические данные для случая одновременного вакуумирования и продувки аргоном в ковшах глубиной около 3 м близки по величине, но максимум достигается позже, что связано с нарастанием интенсивности подачи аргона во времени.

ЛИТЕРАТУРА

1. Яковлев Ю. Н., Камкина Л. В. Математическая модель обезуглероживания жидкой стали с учетом микро- и макропереноса // Вестник приазовского государственного технического университета. - Вып. № 7. Мариуполь. - ПГТУ, 1999. - С. 63-71.
2. Слободов Е. Б., Кутепов А.М., Чепура И.В.Обобщенный анализ процессов переноса в двухфазных средах (обобщенные переменные). Журнал прикладной химии, том LIX, №2, 1986, с.325-333.
3. Явойский В. И. Газы в ваннах сталеплавильных печей.- М.: Металлургиздат. - 1952. - 246 с.
4. Иванов А. В., Яковлев Ю. Н. Моделирование процессов перемешивания в ваннах металлургических агрегатов при барботаже. Теория и практика металлургии. 1998, № 2. С. 12 - 15.
5. Казанцев И.Г. Скорость химического процесса взаимодействия углерода с кислородом, находящихся в жидкой стали // Вопросы теории и практики сталеплавильного производства; Сб. науч. тр.- М.: Металлургия, 1991.- С. 6-14.
6. Явойский В. И. Теория процессов производства стали. -М.: Металлургиздат, 1963. - 820 с.