

УДК 669.15'74-198:536.755

Л.В. Камкина, Я.В. Стомба, Ю.С. Пройдак

ОПЫТ РАЗРАБОТКИ МАТЕМАТИЧЕСКИХ МОДЕЛЕЙ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ С УЧЕТОМ НЕРАВНОВЕСНОСТИ ОСНОВНЫХ РЕАКЦИЙ

Аннотация. Основные металлургические процессы осуществляются в неравновесных условиях. Применение равновесной термодинамики Гиббса для их описания не вполне корректно. Более точные результаты расчетов получают, используя основные положения неравновесной термодинамики. На примере окислительных процессов при обезуглероживании стали показаны основные подходы к построению математической модели.

Ключевые слова: металлургические процессы, термодинамическая система, моделирование, неравновесность, обезуглероживание.

Введение

Большое число задач связано с исследованием сложных систем, таких, которые включают множество элементов, каждый из которых представляет собой достаточно сложную систему, и эти системы тесно взаимосвязаны с внешней средой. Изучение таких систем ограничено их сложностью. В этих условиях порой единственным возможным методом исследования является моделирование (физическое, логическое, математическое). Значительный вклад в решение тех или иных вопросов этой проблемы за длительный период ее осуществления внесли как отечественные, так и зарубежные ученые: В.Е. Грум-Гржимайло, М.М. Карнаухов, К.Денбиг, И.Пригожин, П.В. Гельд, О. Есин, А.И. Вейник, С.И. Попель, А.Г. Пономаренко, В.П. Цимбал, Ю.Н.Яковлев и другие.

Место металлургических процессов в неравновесной термодинамике

В настоящее время одним из основных способов физико-химического исследования металлургических процессов является использование принципов термодинамики равновесных процессов. Математические и физические модели металлургических процессов, построенные на основе таких методов, учитывают только начальные и конечные состояния системы, что существенно искажает описание

реальных процессов. По мнению ряда ученых, возможности равновесной термодинамики в значительной степени исчерпаны [1-7].

Как установлено исследованиями последних лет, неравновесные системы способны к самоорганизации (саморегулированию) [8, 9]. Определение основных закономерностей саморегулирования металлургических процессов позволяет определять лимитирующее звено процесса металлургического передела на любом отрезке времени и рационально управлять процессом [10-15].

Состояние термодинамических систем в металлургических процессах

Множество всех возможных состояний системы распадается прежде всего на класс стационарных и класс нестационарных состояний [5, 6]. В работе [16] “стационарным” также называют такое состояние, которое установится через достаточный промежуток времени в открытой системе, в которой задан постоянный перепад какого-либо одного или нескольких параметров.

Другое важное разделение включает в себя класс равновесных и неравновесных состояний. Первый из этих классов охватывает состояния, в которых система лишена способности к самопроизвольному (т.е. без воздействий извне) изменению своих свойств, а второй - остальные состояния, в которых она, напротив, обладает такой способностью.

Из большого количества возможных типов процессов для классификации металлургических процессов важными являются неравновесный процесс, представляющий собой последовательность состояний, среди которых не все являются равновесными состояниями, и необратимый процесс, после которого система и взаимодействующие с ней системы (окружающая среда) не могут возвратиться в начальное состояние без возникновения остаточных изменений в системе или окружающей среде. Используемые в классической термодинамике представления о равновесном и обратимом процессах являются случаями идеальных процессов, которые в металлургии недостижимы. Однако открытая система и отдельные части изолированной системы могут совершать в действительности квазиравновесный процесс [5-7].

Физико-химические процессы в промышленности могут протекать в стационарных условиях, когда скорость процесса независима от времени, или в нестационарных условиях, когда

параметры процессов изменяются во времени. В том и другом случае эти процессы могут быть описаны аналитически на основе уравнений неразрывности потока массы веществ, теплообмена и гидродинамики, основанных на законе сохранения энергии [17].

Соответственно все металлургические процессы, связанные с переносом и превращением веществ, переносом энергии в виде теплоты, количества движения, протекают термодинамически необратимо. Процессы в открытой системе могут быть неравновесными (необратимыми) в стационарном состоянии и неравновесными (необратимыми) в нестационарном состоянии [5, 7]. По типу организации технологического процесса первая группа процессов является непрерывными процессами, к которым можно отнести доменный процесс, непрерывные сталеплавильные процессы и ферросплавные процессы в агрегатах, работающих в слоевом режиме. Ко второй группе процессов относятся периодические сталеплавильные, периодические ферросплавные и некоторые другие процессы.

Универсальный подход к описанию перечисленных типов взаимодействий могут дать принципы термодинамики необратимых процессов (ТНП). В первые десятилетия двадцатого века В. Е. Грум-Гржимайло сформулировал принципы движения во времени фазовой траектории переменных координат мартеновского процесса, используя при этом принцип Ле-Шателье [18]. В самом начале тридцатых годов М. М. Карнаухов подчеркивал, что для систем с непрерывным поступлением окислителя для сталеплавильной ванны практическое достижение равновесия невозможно, а о соотношении скоростей окислительно-восстановительных реакций следует судить "по величинам упругости диссоциации образующихся окислов в данных условиях" [19].

Понятия и представления неравновесной термодинамики

Первой работой, определившей в значительной мере если не содержание, то форму последующих работ по изучению процессов, протекавших с конечными скоростями, была работа Фурье по теплопроводности, появившаяся в 1822 г. В 1855 г. Фик обобщил метод Фурье применительно к диффузии. Навье (1822 г.) и Пуассон (1825 г.) вывели уравнения движения вязких жидкостей.

Теплопроводность, диффузия и движение вязкой жидкости являются необратимыми процессами, поэтому уравнения, выведенные Фурье, Фиком, Навье и Пуассоном, являлись частными случаями общих уравнений термодинамики необратимых процессов.

В термодинамически равновесных системах, как известно, температура T и химический потенциал μ постоянны вдоль всей системы, то есть $\text{grad } T=0$, $\text{grad } \mu = 0$. Если эти условия не выполняются, то в системе возникают необратимые процессы переноса массы, энергии, электрического заряда и т. п.

При обобщении классической термодинамики на неравновесные процессы исходят из представления о локальном равновесии. Известно, что время релаксации растет с увеличением размеров системы, поэтому отдельные макроскопически малые части системы приходят сами по себе в равновесное состояние значительно раньше, чем устанавливается равновесие между этими частями. Поэтому в неравновесной термодинамике принимают, что, хотя в целом состояние системы неравновесно, отдельные ее малые части равновесны (точнее, квазиравновесны), но имеют термодинамические параметры, медленно изменяющиеся во времени и от точки к точке [20].

При малых отклонениях системы от равновесия проявляется линейная связь между причиной и следствием того или иного необратимого процесса. Начало построения термодинамической теории линейных неравновесных процессов принадлежит Онзагеру [21].

И. Пригожин [9] различает линейную и нелинейную неравновесную термодинамику. Линейная термодинамика охватывает все случаи, когда потоки (или скорости необратимых процессов) являются линейными функциями “термодинамических сил” (градиентов температуры или концентраций). Для линейного закона необходимо соблюдение условия $|A/RT| \ll 1$, где A - химическое сродство.

Нелинейная термодинамика описывает процессы в нелинейной области, когда $|A/RT| > 1$. По определению И. Пригожина [2, 9] “нелинейная термодинамика является по существу термодинамикой химических реакций”. Им же сформулирован основной принцип самоорганизации, согласно которому при наличии более двух

одновременно устойчивых стационарных состояний становится возможной определенная функциональная упорядоченность, как следствие переходов между этими состояниями. При этом возникает саморегуляция концентраций различных химических веществ.

Характеристика и структура математических моделей, используемых для описания различных металлургических процессов

На основе анализа металлургических процессов, как объектов математического моделирования, и системного подхода [22] предложено несколько признаков для их классификации. Математические модели, описывающие металлургические процессы, могут быть как статические, так и динамические. Статические модели обычно представляют систему алгебраических уравнений, которые определяют влияние внешних воздействий (входы системы) на конечные результаты процесса (выходы системы) [23]. Такие модели дают только зависимость конечного результата от начальных условий и с помощью таких моделей не могут быть исследованы ход процесса и особенности его кинетики.

Динамические модели описывают изменение системы во времени и строятся либо на основе фундаментальных уравнений переноса [24], либо базируются на уравнениях термодинамики необратимых процессов [10]. Они составлены из дифференциальных и интегральных уравнений, представляющих скорости отдельных процессов.

По методу построения математические модели подразделяются на статистические, детерминированные и смешанные. Наиболее часто статистические модели используют для прогнозирования каких-то промежуточных или конечных результатов (выходы системы) на основании определенных условий начала или хода ведения процесса (входы системы). Для этого устанавливают статистические зависимости между входами и выходами системы, которые обычно представляют в виде уравнений парной или множественной регрессии. Недостатком таких моделей является их узкая применимость и малое время использования в связи с тем, что они построены на базах данных конкретных процессов.

Детерминированные модели строятся из уравнений, представляющих основные законы взаимодействия элементов

системы и самих систем между собой (фундаментальные законы), применительно к условиям данного процесса с коэффициентами, отражающими количественные связи между отдельными элементами или внутри них. Соответствующие коэффициенты для конкретных свойств или определенного вида взаимодействий находятся по известным табличным данным, формулам или устанавливаются опытным путем. Так как фундаментальные уравнения, описывающие конкретное взаимодействие, справедливы для любой системы, то детерминированные модели универсальны и практически не стареют; в ряде случаев требуют лишь уточнения некоторых опытных коэффициентов, легко адаптируются к конкретным агрегатам. Настройка этих моделей к условиям соответствующих технологических процессов производится на базе данных, собранных при конкретных технологических режимах работы агрегатов.

Смешанные модели представляют систему как фундаментальных, так и регрессионных уравнений. Такие модели используются, когда не хватает знаний для полного детерминированного описания отдельных связей или элементов процесса в силу их сложности или недостаточной изученности. В этих случаях находят статистические зависимости в виде регрессионных уравнений, описывающих связи в данном звене процесса.

Металлургические процессы характеризуются большим количеством участвующих в них элементов, и их описание часто основывается на системах, составленных либо из наиболее распространенных элементов, либо из тех элементов, которые оказывают наиболее существенное влияние на ход процесса. Одной из наиболее распространенных систем, как при восстановительных, так и окислительных процессах является система Fe-Mn-Si-O-C.

Физико-химия металлургических процессов характеризуется двумя масштабными уровнями переноса. Макроперенос (конвективный) осуществляется главным образом в объеме фаз (металл, шлак) за счет естественной или вынужденной конвекции. Микроперенос (диффузионный) происходит главным образом за счет молекулярной диффузии на границах фаз (жидкость – жидкость, жидкость – газ, жидкость – твердое тело) В зависимости от решаемой задачи в работе учитываются оба вида переноса.

Можно считать, что физико-химическую основу окислительных процессов после расплавления всей шихты в период обезуглероживания составляют четыре открытые системы: кислород газовой фазы, металл, шлак и отходящие газы. Основными потоками веществ, которыми обмениваются эти системы, будут потоки кислорода из газовой фазы (атмосфера рабочего пространства, дутьевой кислород), поступающие в металл и шлак. Образующиеся при окислении углерода газы (в основном CO) при их прохождении через слои металла и шлака и взаимодействующие с ними могут представлять отдельную систему. В таком представлении процесс описывается четырьмя открытыми системами, взаимодействующими между собой через следующие потоки. Кислород газовой фазы взаимодействует со шлаком и металлом; шлак, взаимодействует с кислородом газовой фазы, металлом и отходящими газами; металл взаимодействует с кислородом газовой фазы и шлаком; отходящие газы, которые могут взаимодействовать со шлаком. В некоторых случаях может учитываться еще одна открытая система – неметаллические включения, которые взаимодействуют с растворенными в металле примесями. Взаимодействия в объемах жидких фаз между их компонентами (растворенными в металле примесями) определяется законами химической кинетики либо как процесс гомогенный, либо гетерогенный при образовании конденсированных продуктов реакции.

При восстановительной плавке в системе Mn – Si – O – C основу процесса составляет поток углерода, который расходуется на восстановление оксидов марганца и кремния. Восстановленные элементы переходят в металл, а невосстановленная часть оксидов – в шлак. Некоторая часть оксидов может быть восстановлена косвенным путем с участием газовой фазы, содержащей CO.

Вопросы сохранения и переноса теплоты применительно к металлургическим процессам достаточно полно изучены и описаны ранее в многочисленной литературе [25, 26].

Построение математических моделей сталеплавильных процессов с учетом неравновесности системы

Для анализа металлургических систем и определения механизма взаимодействий в них на основе неравновесного состояния наиболее удобными являются модели, построенные с учетом макро- и

микрпереноса [27]. Макрперенос (турбулентный) в объемах газовых и жидких фаз может быть описан с помощью эффективного (турбулентного) коэффициента диффузии [28]. Микрперенос (диффузионный) описывается уравнениями молекулярной диффузии и достаточно хорошо изучен [29, 30].

По своему механизму реакции в металлургических системах могут быть гетерогенные и гомогенные. Гетерогенные реакции начинаются либо с зарождения новой фазы в виде дисперсных частиц и их дальнейшего роста, либо роста этой фазы на уже готовой поверхности. При зарождении и росте новой фазы (пузыри CO, шлаковые включения в металле, металлические капли в шлаке), в объеме жидкости (металл, шлак) реакции протекают на поверхности дисперсных частиц новой фазы. Однако, зарождение центров новой фазы является статистическим процессом и прямое определение количества центров зарождения новой фазы практически невозможно. Количество единиц частиц новой фазы может быть определено по условиям ее роста и конечному результату.

В целом ряде случаев гетерогенную реакцию можно представить в виде кваигомогенной, протекающей в объеме металла или шлака. Скорость роста массы или объема этой фазы может быть рассчитана статистическими методами на базе экспериментальных данных. Для этого расчет скорости реакции производится на принципах формальной кинетики через скорости прямой и обратной реакций.

Процессы обезуглероживания в сталеплавильной практике могут осуществляться окислительной плавкой и вакуумированием. Одномерная математическая модель обезуглероживания в подовых агрегатах, для крупномасштабного переноса, может быть описана тремя уравнениями в частных производных с соответствующими источниками членами [27] - уравнениями переноса кислорода в шлаке, металле и углерода в металле.

Для подовых агрегатов на границе газ - шлак может быть принято граничное условие 2-го рода. На границе шлак - металл граничные условия третьего рода. Для подины и на границе металл - шлак - условие непроницаемости. Для вакуумирования в ковшах [31] при слабо реакционном шлаке процесс обезуглероживания описывается уравнениями, в которых в качестве источниковых

членов имеется только скорость обезуглероживания. Решение системы производилось методом сеток по явно разностной схеме.

Выводы

Реальные металлургические процессы осуществляются в нескольких открытых системах и точное описание взаимодействий возможно с чѐтом неравновесности отдельных реакций. Рассмотрены подходы к построению математических моделей гетерогенных взаимодействий в окислительных и восстановительных процессах.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Денбиг К. Термодинамика стационарных необратимых процессов. - М.: Издательство, 1954. - 120 с.
2. Пригожин И. Введение в термодинамику необратимых процессов. - М., Издательство, 1960. - 128 с.
3. Де Гроот С., Мазур П. Неравновесная термодинамика. - М.: Мир, 1964. - 456 с.
4. Хаазе Р. Термодинамика необратимых процессов. - М.: Мир, 1967. - 544 с.
5. А.И. Вейник. Термодинамика. – Минск: Вышэйш. школа, 1968. - 463 с.
6. Булатов Н.К., Лундин А.Б. Термодинамика необратимых физико-химических процессов. - М.: Химия, 1984. - 336 с.
7. Вейник А.И. Термодинамика реальных процессов. - Минск: Наука и техника, 1991. - 576 с.
8. Гленсдорф П., Пригожин И. Термодинамическая теория структуры, устойчивости и флуктуаций. - М.: Мир, 1973. - 280 с.
9. Николис Г., Пригожин И. Самоорганизация в неравновесных системах. - М.: Мир, 1979. - 512 с.
10. Окорочков Б.Н., Ронков Л.В. Математическая модель изменения переменных состояний конвертерной ванны в период наведения шлака и интенсивного окисления углерода // Изв. вузов. Черная металлургия. - № 5. - 1988. - С. 44-49.
11. Цымбал В.П. О механизме и циклах самоорганизации применительно к металлургическим процессам // Изв. вузов. Черная металлургия. - № 12. - 1991. - С. 1-7.
12. Цымбал В.П. Синергетика и вопросы управления металлургическими процессами // Изв. вузов. Черная металлургия. - № 10. - 1986. - С. 119-123.
13. Цымбал В.П. К вопросу использования идей неравновесной термодинамики для анализа процессов самоорганизации в металлургических агрегатах // Изв. вузов. Черная металлургия. - № 12. - 1986. - С. 110-115.
14. Цымбал В.П., Сакун А.Ф., Мочалов С.П. Явления самоорганизации в сталеплавильных процессах // Изв. вузов. Черная металлургия. - 1988. - № 4. - С. 102-108.

15. Камкина Л.В., Яковлев Ю.Н. Саморегулирование реакции обезуглероживания в мартеновских печах // Изв. вузов. Черная металлургия. - 1992. - № 4. - С. 89-91.
16. Физико-химические основы металлургических процессов. Жуховицкий А.А., Белашенко Д.К., Бокштейн Б.С. и др. - М.: Металлургия, 1973. - 392 с.
17. Колесников И.М., Бабин Е.П. Краткий курс химической термодинамики. - Киев: Вища школа, 1988. - 200 с.
18. Грум-Гржимайло В.Е. Производство стали. - М.-Л.: Гос. научно-техн. издат, 1931. - 408 с.
19. Карнаухов М.М. Металлургия стали. Ч.1. ОНТИ НКТП. - Л.-М.: Свердловск, 1934. - 252 с.
20. Базаров И.П. Термодинамика. - М.: Высшая школа, 1991. - 376 с.
21. Onsager L. Reciprocal Relations in irreversible Processes - 1 and 2. Physical Review, 37, 405 and 38, 2265, 1931.
22. Сургучев Г.Д. Математическое моделирование сталеплавильных процессов. - М.: Металлургия, 1978. - 224 с.
23. Цымбал В.П. Математическое моделирование металлургических процессов. - М.: Металлургия, 1968. - 240 с.
24. Яковлев Ю.Н., Рыдванская Т.В. Математическая модель процесса обезуглероживания в ваннах сталеплавильных агрегатов // Изв. вузов. Черная металлургия. -1989. - № 12. - С.132-136.
25. Лисиенко А. Г., Лобанов В. И., Китаев Б. И. Теплофизика металлургических процессов. - М.: Металлургия, 1982. - 240 с.
26. Мاستрюков Б. С. Теплофизика металлургических процессов. - М.: МИСИС, 1996. - 268 с.
27. Яковлев Ю. Н., Камкина Л. В. Математическая модель обезуглероживания жидкой стали с учетом микро- и макропереноса // Вестник ПГТУ. - Вып. № 7. - Мариуполь. - 1999. - С. 63 - 71.
28. Иванов А. В., Яковлев Ю. Н. Моделирования процесса перемешивания в ваннах металлургических агрегатов при барботаже // Теория и практика металлургии. - 1998. - № 2. - С. 12 - 15.
29. Шервуд Г., Пигфорд Р., Уилки Ч. Массопередача. - М.: Химия, 1982. - 606 с.
30. Есин О. А., Гельд П. В. Физическая химия пирометаллургических процессов. Ч. 2. - Свердловск, М.: Металлургиздат, 1954. - 606 с.
31. Яковлев Ю. Н. Величко А. Г., Камкина Л. В. Динамическая модель окисления углерода при вакуумной обработке стали в ковше // Вестник ПГТУ. - Вып. №10. - Мариуполь, 2000. - С. 45-52.