

Моделирование процессов барботажного перемешивания и массообмена при обработке железоуглеродистых расплавов щелочноземельными элементами

ЧИЧКАРЕВ Е.А., ТРОЦАН А.И., АЛЕКСЕЕВА В.А.

Приазовский государственный технический университет, г. Мариуполь

Проанализированы влияние интенсивности перемешивания пузырями паров Ca, Mg, газа-носителя на десульфурацию железоуглеродистых расплавов. Показано, что результаты расчета удовлетворительно согласуются с экспериментальными данными. Для условий обработки стали кальцием установлено, что в расчете на единицу массы вводимого элемента показатели эффективности обработки в 1,5...2 раза больше для его ввода порошковой проволокой.

Проаналізовано вплив інтенсивності перемішування бульбами пар Ca, Mg, газу-носія на десульфуріацію залізозуглецевих розплавів. Показано, що результати розрахунку задовільно погодяться з експериментальними даними. Для умов обробки стали кальцієм установлено, що в розрахунку на одиницю маси елемента, що вводиться, показники ефективності обробки в 1,5...2 рази більше для його введення порошковим дротом.

The influence of intensity of carbon-iron melts stirring by bubbles of the Ca(Mg) – vapour or the gas - carrier on desulphurization are analysed. It is shown, that results of calculation will well be coordinated to experimental data. For conditions of processing became calcium it is established, that counting upon a mass unit of an entered element parameters of efficiency of processing in 1,5 ... 2 times are more for its input by a powder wire.

Введение. В настоящее время широко применяется обработка железоуглеродистых расплавов щелочноземельными металлами: внедоменная десульфурация чугуна магнием и внепечная обработка стали кальцием или содержащими его сплавами.

Представления о механизме реакций при десульфурации железоуглеродистых расплавов кальцием или магнием во многом противоречивы.

По различным оценкам, механизм реакций, протекающих при обработке расплава магнием, существенно изменяется в зависимости от концентрации серы: при ее концентрации более 0,01 % реакция протекает преимущественно у поверхности пузырей магния, менее 0,01 % - между растворенным магнием и серой расплава [1]. Для описания реакций в ковше, продуваемом силико-кальцием, часто используется модель Кнопа, в соответствии с которой происходит диффузия серы к поверхности пузырей кальция, которые и выносят образующийся сульфид на поверхность, т.е. в слой шлака [2]. Однако эта хорошо известная схема не описывает процессы растворения кальция в металле и условия модифицирования оксидных неметаллических включений.

Основными факторами, определяющими кинетику процесса, считаются равновесная растворимость щелочноземельных элементов в расплаве, почти на порядок превышающая их общую концентрацию даже при очень низком остаточном содержании серы, а также турбулентное перемешивание расплава пузырями паров Ca и Mg.

В то же время работы, посвященные расчетному анализу процессов десульфурации, фактически не учитывают процессы перемешивания в ковше при обработке расплава магнием или кальцием.

В классической работе Е.Т. Туркдогана [3] установлено, что коэффициент использования кальция зависит от скорости его ввода:

$$E_u = \left(\frac{\omega_{os} + \omega_{sol}}{W} + \frac{\omega'_{sol}}{W} \right) = 7,08 \cdot 10^{-3} \cdot \frac{M}{\dot{W}^{1/2}}, \quad (1)$$

где W - общее количество введенного кальция; M - масса жидкой стали; \dot{W} - скорость ввода кальция; ω_{sol} -

количество кальция, растворенного в стали; ω'_{os} - количество кальция в виде удаленных включений; ω_{os} - количество кальция в виде оставшихся в стали включений. Коэффициент усвоения кальция жидкой сталью всегда меньше E_u . В промышленных опытах [3, 4] установлено, что коэффициент усвоения уменьшается с увеличением удельного расхода кальция. При расходе Ca 0,16 кг/т коэффициент усвоения составлял 27% ; при расходе Ca 0,6 кг/т - около 16%. Разница объясняется автором [3] тем, что в последнем случае происходит удаление большего количества общего кислорода и серы в течение более продолжительного периода ввода силикокальция.

Важным фактором, оказывающим заметное влияние на степень усвоения вводимых добавок, является интенсивность циркуляционных потоков металла в ковше, связанная со скоростью подачи щелочноземельного металла (ЩЗМ). Поэтому анализ влияния взаимосвязи интенсивности его ввода, условий барботажного перемешивания пузырями его паров и степени усвоения представляет несомненный интерес для оценки оптимальной скорости ввода и диаметра порошковой проволоки или оптимального массовой скорости вдувания.

Теория массообмена в системах «газ-жидкость» и «жидкость-жидкость» обычно исходит из представлений об ускорении его за счет быстро протекающей химической реакции вблизи границы раздела фаз [5]. Подобный расчет проделан в [6] применительно к кинетике окисления алюминия на границе раздела «металл-шлак». Однако в условия десульфурации жидкой стали парами ЩЗМ продукты реакции (включения CaS, MgS) нерастворимы в жидком металле и не могут перемещаться путем молекулярной диффузии в пределах ламинарного пограничного слоя, что делает неприменимой схему с ускорением массообмена за счет химической реакции.

Постановка задачи. В данной работе рассмотрена более сложная схема расчета кинетики массообмена: ЩЗМ и сера переносятся через пограничный слой у поверхности пузыря паров металла путем встречной молекулярной диффузии; на поверхности раздела кон-

центрация кальция определяется его растворимостью в стали заданного состава, а концентрация серы – по условиям образования CaS или MgS; за пределами пограничного слоя теми же условиями определяется концентрация растворенного ШЦЗМ (для условий ввода кальция в сталь - рис. 1).

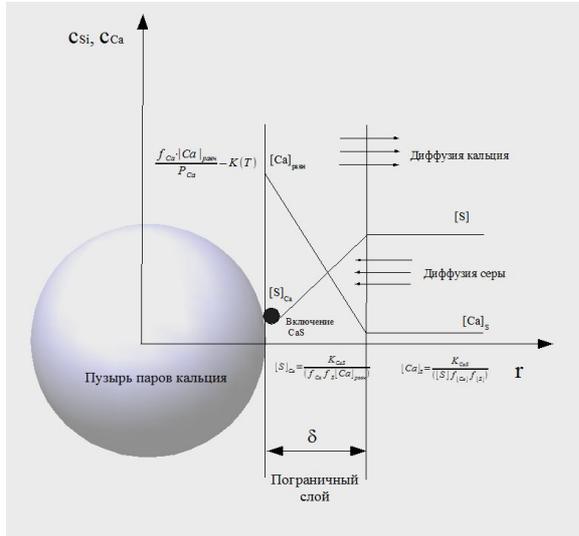


Рис. 1. Схема массообмена в окрестности пузыря паров ШЦЗМ

Структура потоков в агрегате с достаточно высокой интенсивностью перемешивания удовлетворительно описывается моделью идеального смешения. В квазистационарном приближении объемная доля пузырей паров вводимого ШЦЗМ φ_X ($X - Ca, Mg$; с учетом удаления с поверхности зеркала металла и расхода на десульфурацию) рассчитывалась по уравнению:

$$\varphi_X = \frac{G/V}{(j_X + j_S) \cdot \frac{6}{d} + \frac{(\bar{w} + u)}{H} \cdot \frac{\bar{p}A_X}{RT}}, \quad (2)$$

где G – массовая скорость подачи реагента; V – объем расплава в ковше; $j_X = \frac{\beta_X \cdot \Delta[X] \cdot \rho}{100}$ – плотность потока массы ШЦЗМ в глубину расплава;

$j_S = \frac{A_X \beta_S \cdot \Delta[S] \cdot \rho}{A_S 100}$ – плотность потока массы ШЦЗМ,

расходуемого на формирование сульфидов в пределах пограничного слоя; $\Delta[X] = [X]_{нов} - [X]$; $[X]_{нов}$, $[X]$ – концентрация вводимого элемента в растворе у границы раздела с пузырем паров и в глубине расплава; $\Delta[S] = [S] - [S]_{нов}$; $[S]_{нов}$, $[S]$ – концентрация серы в равновесии с сульфидом ШЦЗМ, на границе с пузырем паров и в глубине расплава; ρ – плотность расплава в ковше; H – средняя глубина слоя расплава в ковше; β_S, β_X – коэффициент массоотдачи; A_X – атомная масса; \bar{p} – среднее давление паров вводимого ШЦЗМ в пузырях; T – температура расплава; R – универсальная газовая постоянная; u – средняя скорость смещения пузырей относительно металла, равная :

$$u = \sqrt{0,5 \cdot g \cdot \bar{d}}; \quad (3)$$

\bar{d} – средний диаметр пузырей; \bar{w} – средняя скорость восходящего циркуляционного потока в барботажной зоне. Скорость \bar{w} и средний диаметр \bar{d} оценивались по данным [7].

Масса ШЦЗМ, поступающая в металл с поверхности пузырей в единицу времени, рассчитывалась по уравнению:

$$J_X = j_X F = (\beta_X \cdot \Delta[X] \cdot \rho \cdot F) / 100, \quad (4)$$

где F – межфазная поверхность «пузыри паров ШЦЗМ – металл», равная $F = 6V\varphi_X / \bar{d}$.

Коэффициенты массоотдачи β_X и β_S определялись по уравнению Хигби [5]:

$$Sh = 1,13 \cdot (Pe)^{0,5}, \quad (5)$$

где $Sh = \beta \cdot \bar{d} / D_X$; $Pe = u \cdot \bar{d} / D_{элемент}$; $D_{элемент}$ – коэффициент диффузии соответствующего элемента (Ca, Mg, S). Для условий обработки железоуглеродистых расплавов ШЦЗМ ($X - Ca, Mg$) $[X]_{нов} \gg [X]$, а $[S]_{нов} \ll [S]$, что позволяет приближенно считать $\Delta[X] \approx [X]_{наг}$, $\Delta[S] \approx [S]$. Концентрация ШЦЗМ на границе раздела с пузырем паров определяется равновесием $X_{(г)} = [X]$.

Кинетика десульфурации металла и усвоения ШЦЗМ была представлена дифференциальными уравнениями, составленными в предположении применимости модели идеального смешения к объему ковша (ρ – плотность жидкого металла в ковше; $[X]_{общ}$ – общее содержание ШЦЗМ в расплаве, учитывающее и их содержание в составе неметаллических включений):

$$\frac{d[S]}{d\tau} = -\beta_S \cdot ([S] - [S]_{нов}) \cdot F / V \approx -\beta_S \cdot [S] \cdot F / V \quad (6)$$

$$\frac{d[X]_{общ}}{d\tau} = \beta_X \cdot ([X]_{нов} - [X]) \cdot F / V \approx \beta_X \cdot [X]_{нов} \cdot F / V \quad (7)$$

откуда (содержанием ШЦЗМ в железоуглеродистом расплаве до обработки пренебрегаем)

$$[X]_{общ} = \beta_X \cdot [X]_{нов} \cdot \tau \cdot F / V, \quad (8)$$

$$\ln([S]_{нач} / [S]) = \beta_S \cdot \tau \cdot F / V, \quad (9)$$

Равновесная растворимость ШЦЗМ в металле на границе раздела с пузырем паров и коэффициенты массоотдачи β_X и β_S зависят от температуры, поэтому зависимость достигаемого в результате обработки общее содержание ШЦЗМ и показатель десульфурации связаны соотношением:

$$\begin{aligned} [X]_{общ} / (\ln([S]_{нач} / [S])) &= \\ &= (\beta_X / \beta_S) \cdot [X]_{нов} = f(T) \end{aligned} \quad (10)$$

Результаты обработки экспериментальных данных (свыше 300 плавов стали различных марок, данные разбиты по группам по температуре) по вдуванию порошка силикокальция в жидкую сталь (350-т ковш) представлены на рис. 2. Для обработки была выбрана простейшая форма зависимости $f(T)$ – линейная. Как видно из рис. 2, соотношение $\frac{\beta_{Ca}}{\beta_S} \cdot [Ca]_{нов}$ меняется в зависимости от температуры в пределах 0,006...0,011, что хорошо сочетается с известной из эксперимента

величиной равновесной растворимости кальция в жидком железе ($[Ca]_{пов}$ около 0,017% и давления 1 атм; $[Ca]_{общ}$ не превышает 0,005% непосредственно по окончании ввода) и оценкой соотношения коэффициентов диффузии кальция и серы (расчетный D_{Ca} в 2...3 раза меньше, чем D_S , расчет проводился по формуле Эйнштейна по данным [8]).

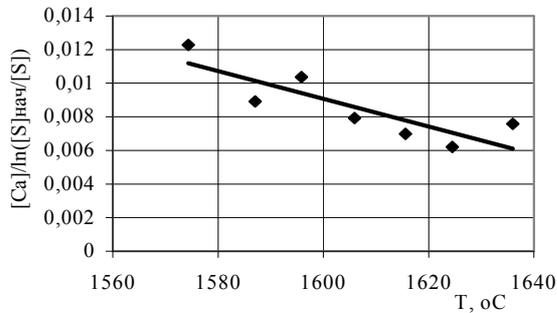


Рис. 2. Влияние температуры на показатели усвоения кальция и десульфурации

Более сложная оценка учитывает и изменение межфазной поверхности «пузыри паров кальция-жидкий металл» в зависимости от массовой скорости подачи реагента и скорости циркуляционного течения. Согласно уравнениям (2)...(4), поверхность массообмена пропорциональна массовой скорости подачи реагента:

$$F = 6V\varphi_X / \bar{d} = G / \left((j_X + j_S) + \frac{u}{H} \cdot \frac{\bar{p}A_X}{RT} \cdot \frac{6}{\bar{d}} \right). \quad (11)$$

При этом достигаемая в результате обработки кальцием его общее содержание и показатель десульфурации $\ln([S]_{нач}/[S])$ зависят от удельного расхода реагента на обработку (объединены уравнения (8), (9), (11)):

$$[X]_{общ} = \beta_X [X]_{нов} \frac{G \cdot \tau / V}{(j_X + j_S) + \frac{u}{H} \cdot \frac{\bar{p}A_X}{RT} \cdot \frac{6}{\bar{d}}} = \beta_X \rho [X]_{нов} \cdot \frac{R_{удельн}}{(j_X + j_S) + \frac{u}{H} \cdot \frac{\bar{p}A_X}{RT} \cdot \frac{6}{\bar{d}}} = k_X(T) \cdot R_{удельн} \quad (12)$$

$$\ln([S]_{нач}/[S]) = \frac{\beta_S \rho \cdot R_{удельн}}{(j_X + j_S) + \frac{u}{H} \cdot \frac{\bar{p}A_X}{RT} \cdot \frac{6}{\bar{d}}} = k_{DS}(T) \cdot R_{удельн} \quad (13)$$

где $R_{удельн}$ — удельный расход соответствующего элемента (для ввода конкретного элемента — R_{Ca} , R_{Mg}). Коэффициенты пропорциональности $k_X(T)$ ($k_{Ca}(T)$, $k_{Mg}(T)$) и $k_{DS}(T)$ зависят не только от температуры, но и от интенсивности циркуляционного перемешивания металла (см. уравнение (2)).

Влияние на результаты обработки интенсивности перемешивания металла инертным газом и парами кальция оценивалось по результатам обработки экспериментальных данных, полученных при обработке стали кальцием, вводимым в 350-т ковш в струе аргона (силикокальций СК20) или порошковой проволокой диаметром 13 мм (силикокальций СК30), проведенной с учетом соотношений (12) и (13). Результаты расчетов представлены на рис. 3. Как видно из приведенных графиков, эффективность ввода кальция порошковой проволокой заметно выше, чем вдувания. Отношение средних коэффициентов $k_{Ca}(T)$ и $k_{DS}(T)$, найденное по массиву экспериментальных плавок, представлено в таблице.

Таблица. Сопоставление осредненных показателей по обработке жидкой стали силикокальцием

Эффект обработки	Оценка	Технология обработки		Соотношение ПП/вдувание
		Вдувание	Ввод ПП	
Десульфурация	$\ln([S]_{нач}/[S]) = k_{DS} \cdot R_{Ca}$	$k_{DS}=0,94$	$k_{DS}=1,80$	1,91
Модифицирование НВ	$[Ca]_{общ} = k_{Ca} \cdot R_{Ca}$	$k_{Ca}=0,00627$	$k_{Ca}=0,010$	1,59

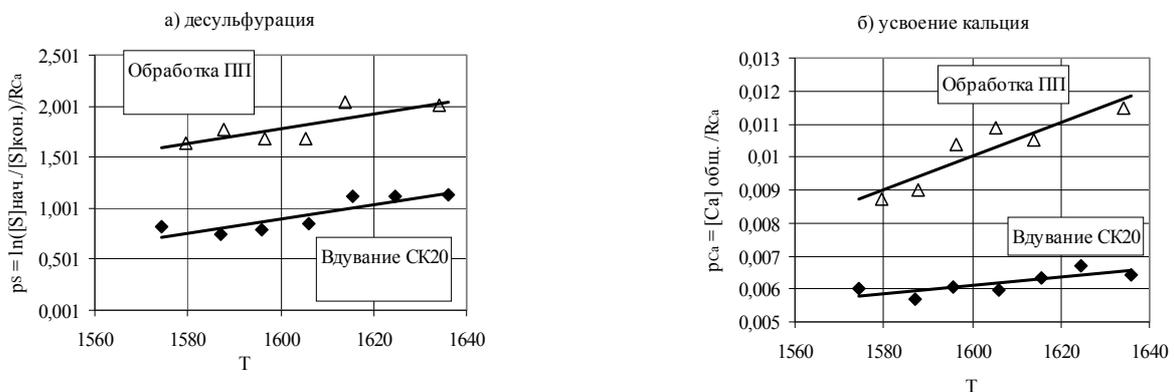


Рис. 3. Сопоставление технологий обработки стали порошковой проволокой и вдувания дробленого силикокальция

По уравнениям (12) и (13)

$$\frac{k_{Ca}}{k_{DS}} = \frac{\beta_{Ca}}{\beta_S} \cdot [Ca]_{нов}, \quad (14)$$

а полученная величина этого соотношения согласуется с оценкой, полученной выше.

Для условий обработки стали кальцием наиболее вероятным объяснением полученных результатов является существенное изменение средней скорости восходящего циркуляционного потока в барботажной зоне в зависимости от способа ввода кальция. При вдувании кальцийсодержащих сплавов в струе инертного газа на возникновение циркуляционного течения влияют как работа расширения пузырей инертного газа, так и работа расширения пузырей кальция, при вводе силикокальция порошковой проволокой – только пузырей кальция. Так как глубина погружения фурмы обычно незначительно отличается от глубины слоя металла в ковше, а глубина испарения кальция даже при температуре металла в ковше выше 1600 °С не превышает 2 м, влияние перемешивания инертным газом оказывается весьма существенным.

Аналогичный расчет был проведен для обработки чугуна магнийсодержащей порошковой проволокой. По результатам обработки экспериментальных данных (свыше 1200 чугуновозных ковшей, порошковая проволока с магний-ставролитовым наполнителем, 30 г Mg/м, 65...127 т чугуна в ковше) установлено, что соотношение $(\beta_{Mg}/\beta_S) \cdot [Mg]_{i\ddot{a}}$ меняется в пределах 0,015...0,078, в среднем 0,035. Оценка десульфурации $\ln[S]_{i\ddot{a}} / [S]$, как и общее содержание магния в расплаве по завершении обработки линейно меняются с ростом расхода магния (рис. 4). Отклонение от пропорциональности (уравнения (12), (13)) можно отнести за счет значительного содержания в чугуне растворенных сульфидов магния, что выражается в заметном «последствии» магния при выдержке чугуна в ковше [8].

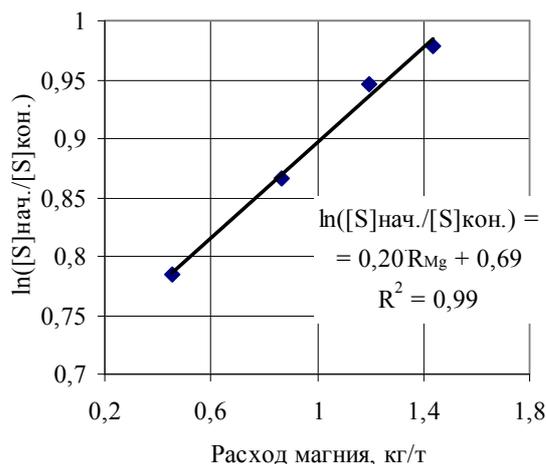


Рис. 4. Зависимость показателя десульфурации от удельного расхода магния на десульфурацию (средненные данные)

Результаты расчетов, проведенных для условий вдувания диспергированного магния, показали, что влияние газа-носителя при вдувании магния проявляется значительно меньше, чем при вдувании кальция, за счет куда более интенсивного перемешивания расплава собст-

венно парами магния. Расчетная оценка влияния глубины погружения фурмы (уравнения (12), (13)) в условиях вдувания магния по предлагаемой методике хорошо согласуется с экспериментальными данными [9].

Влияние интенсивности перемешивания условия массообмена при обработке чугуна порошковыми проволоками с магнийсодержащими наполнителями иллюстрируется рис. 5, на котором представлена зависимость степени использования магния от содержания магния в наполнителе (Mg+ставролит, обработка в чугуновозных ковшах). По мере роста содержания магния в наполнителе степень его использования (при постоянной скорости ввода проволоки) снижается, что вполне соответствует результатам расчета.

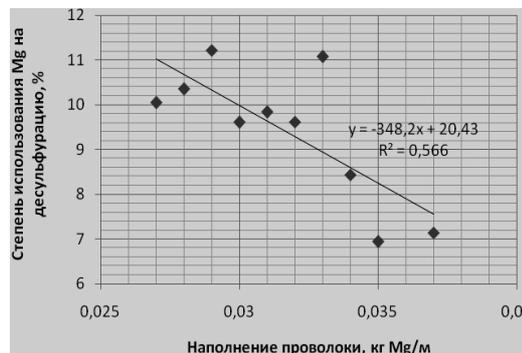


Рис. 5. Влияние плотности наполнения порошковой проволоки с магнийсодержащим наполнителем на степень использования магния (точки на рисунке – усредненные экспериментальные данные)

Выводы

1. Установлено, что схема взаимодействия с встречной диффузией щелочноземельных элементов и серы через ламинарный пограничный слой удовлетворительно сочетается с экспериментальными данными, полученными в промышленных условиях.
2. Проведено сопоставление результатов обработки стали кальцием для условий ввода в струе инертного газа и порошковой проволокой. Установлено, что в расчете на единицу массы вводимого элемента показатели эффективности обработки в 1,5...2 раза больше для ввода порошковой проволокой. Наиболее вероятным объяснением более высокой эффективности обработки стали порошковой проволокой с силикокальцием является влияние на перемешивание в ковше работы расширения пузырей газаносителя.
3. Результаты расчета интенсивности массопереноса для условий обработки жидкого чугуна магнием в соответствии с предлагаемой моделью согласуются с известными экспериментальными данными и результатами собственных исследований.

ЛИТЕРАТУРА

1. Зборщик А.М. Анализ термодинамики и кинетики десульфурации чугуна магнием. // Сталь. – 2001. - № 7. – С. 17-20.
2. Кудрин В.А. Внепечная обработка чугуна и стали. – М.: Металлургия, 1992. – 336 с.

3. Туркдоган Е.Т. Металлургические последствия усвоения кальция жидкой и затвердевшей сталью // Обработка стали кальцием. - Киев: ИЭС им. Е.С.Патона - 1989 - С. 19-44.
4. Банненберг Н., Харсте К., Боден О. Поведение проволоки с порошковым наполнителем в процессе расплавления // Черные металлы. - 1992 - №12. - С. 25-33.
5. Шервуд Е., Пигфорд Р., Уилки Ч. Массопередача. - М.: Химия, 1982 - 655с.
6. Плюшкель В., Реденс Б., Шюрманн Э. Кинетика окисления алюминия при продувке жидкой стали. // Инжекционная металлургия-80. Труды конференции ScanInject II. - М.: Металлургия, 1982. - С. 116...127
7. Казачков Е.А., Рудакова С.Г. Моделирование процессов выравнивания температуры металла и со-
держания легирующих добавок в металле при продувке инертным газом // Вісник Приазов. держ. техн. ун-ту. - Сб. науч. тр. - Мариуполь, 2001.- Вип. 11 - С. 55-60.
8. Физико-химические расчеты электросталеплавильных процессов / Григорян В.А., Стомахин А.Я., Пономаренко А.Г. и др. // М.: Металлургия, 1988. - 288 с.
9. Закономерности десульфурации чугуна гранулированным магнием // Носоченко О.В., Баптизмандский В.И., Иванов Е.А. и др. / Сталь. - № 8, 1993. - С. 25-29.

пост. 30.05.08