

УДК 669.162.267.6:669.721

А.С.Булахтин, В.И.Елисеев, А.Ф.Шевченко, Л.П.Курилова, А.Л.Руденко.

## К ВОПРОСУ МАССООБМЕНА МАГНИЙСОДЕРЖАЩИХ ПУЗЫРЕЙ С РАСПЛАВОМ ЧУГУНА

Представлена математическая модель, позволяющая описать поведение пузырей с парами магния с примесью (или без примеси) инжестирующего нейтрального либо растворяющегося газа по мере всплывания и растворения пузыря в расплаве чугуна. Показано, что пары магния из пузыря радиусом 2,5 – 6,5см усваиваются чугуном до выхода его из расплава.

### **Анализ состояния проблемы.**

При десульфурации чугуна инжестируемые гранулы магния практически мгновенно (через 0,06–1,06 с [1]) испаряются, образуя множество пузырей с развитой реакционной поверхностью. Взаимодействие магния с серой чугуна может протекать между газовой фазой (пузырями) магния и растворенной в металле серой, а также между растворенными в металле серой и магнием, поступающим в объем расплава из пузырей. Интенсивное перемешивание ванны газовыми пузырями создает благоприятные кинетические условия протекания реакций. Можно считать установленным фактом, что перемешивание металла играет определяющую роль для эффективного протекания процесса десульфурации [2,3,4]. Поэтому роль пузырей, а также их массообмена с жидким металлом в процессах десульфурации чугуна инжестированием гранулированного магния чрезвычайно велика.

### **Постановка задачи.**

В настоящее время достаточно точно математически могут быть описаны маленькие пузыри, которые сохраняют свою сферическую форму или приближенно их можно считать сферическими [5]. На практике при обработке чугуна в ковшах магнием образуются пузыри больших размеров. Для таких пузырей теория движения и массообмена сферических пузырей становится неприемлемой, т.к. изменение формы существенно влияет на скорость движения и соответственно на массообмен. Для изучения закономерностей взаимодействия магнийсодержащего пузыря с жидким низкосернистым металлом была составлена приближенная математическая модель. Модель состоит из уравнений движения пузыря и уравнений массообмена, раскрывающих процессы растворения компонентов пузыря – магниевых пар и инжестирующего газа. При составлении модели приняты следующие допущения. Поскольку не известны ни форма пузыря, ни величина силы сопротивления, действующая на пузырь, ни воздействие от присоединенной массы, считаем, что пузырь всплывает, не изменяя своей формы (равновесно) по прямолинейной траектории во всем объеме

жидкости. Тогда связь между величиной радиуса пузыря и скоростью его всплывания может быть описана уравнением И.Г. Маленкова [6] (1) для больших грибовидных пузырей.

Другим допущением является условие однородности концентраций газов внутри пузыря. Это условие, очевидно, хорошо выполняется ввиду того, что коэффициент молекулярной диффузии в газе на 3–4 порядка больше, чем в жидкости, а значительные колебания поверхности пузыря способствуют интенсивному перемешиванию газа в его объеме.

Кроме того, в модели не учитывали процесс химического взаимодействия магния и серы на газожидкостной поверхности раздела (т.е. в пузыре), принимая его практически мгновенным и несущественным. Исследованиями, опубликованными в последнее время [7], показано, что при исходном содержании серы в чугуне менее 0,028% лишь 10% серы удаляется из расплава в результате взаимодействия с паробразным магнием в пузыре, остальное количество серы удаляется при взаимодействии серы с растворенным магнием в объеме металла. В этих условиях критерием эффективности процесса десульфурации можно считать степень усвоения магния, поступающего из объема пузыря в расплав чугуна. Поскольку настоящее исследование находится в стадии разработки, представляется целесообразным привести лишь несколько примеров, иллюстрирующих возможности применения модели.

#### **Математическая модель процесса.**

Уравнения движения и состояния пузыря можно представить в виде

$$\frac{dX}{d\tau} = U_p = \left[ gr \frac{\rho_m - \rho_p}{\rho_m + \rho_p} + \frac{\sigma}{r_p (\rho_m + \rho_p)} \right]^{1/2}, \quad (1)$$

$$m_p = \frac{4}{3} \pi \rho_p r^3, \quad (2)$$

$$p_p = \rho_p R_p T_p, \quad (3)$$

$$p_p = p_m + 2 \frac{\sigma}{r_p}, \quad (4)$$

$$R_p = R \sum_j \frac{c_j}{M_j}, \quad (5)$$

$$c_j = \frac{m_j}{m_p}, \quad m_p = \sum_j m_j, \quad (6)$$

где  $X$  – путь пузыря, м;  $r$  – приведенный радиус пузыря, м;  $\rho_p, \rho_m$  – плотность металла и газа в пузыре, соответственно, кг/м<sup>3</sup>;  $p_p$  – давление газа в пузыре, н/м<sup>2</sup>;  $T_p$  – температура расплава, К;  $m_j$  – масса  $j$  – го компонента в пузыре, кг;  $m_p$  – масса пузыря, кг;  $c_j$  – массовая концентрация  $j$  – го компонента газа в пузыре;  $M_j$  – молярная масса компонента, г/моль;  $R$  – универсальная газовая постоянная, Дж/(моль·К);  $R_p$  – газовая постоянная смеси газов в пузыре, Дж/кг;  $\sigma$  – коэффициент поверхностного натяжения металла, н/м.

Массообмен многокомпонентного пузыря выражается уравнением:

$$\frac{dm_j}{d\tau} = -g_j \quad (7)$$

где  $g_j = 4\pi r^2 \rho_m \alpha_{c_j} (\gamma_j^a - \gamma_j^\infty)$  – массовый поток  $j$ –го компонента от пузыря, кг/м<sup>2</sup>·с;  $\gamma_j^a, \gamma_j^\infty$  – массовая концентрация  $j$ –го компонента в металле на поверхности пузыря и в расплаве, соответственно.

Коэффициент массоотдачи определяется из формулы Хигби [8]:

$$\alpha_{C_j} = D_j \left( 2 \frac{U_p}{D_j \pi r} \right)^{1/2} \quad (8)$$

Первый сомножитель уравнения (8) является коэффициентом диффузии в законе Фика, а безразмерное выражение в скобках является диффузионным числом Пекле. Коэффициент диффузии магния принимали в расчетах равным  $3 \cdot 10^{-8}$  [9].

Наконец, выписаны соотношения для определения концентраций компонентов на поверхности пузыря как с внутренней, так и с внешней его стороны при условии равновесия компонентов в пузыре и в расплаве непосредственно на поверхности пузыря. Т.к. газовая смесь, заполняющая пузырь, состоит из несущего газа (в частности, азота) и паров магния, используем данные, характеризующие растворимость этих компонентов в расплаве железа [2,10]

$$\lg K_{Mg} = \frac{7000}{T_p} - 5.1, \quad (9)$$

$$\lg K_{N_2} = -\frac{850}{T_p} - 0.905, \quad (10)$$

где  $K_j$  – константа равновесия. Учитывая, что  $K_j = \frac{[j]}{p_j}$  ( $J$  – процентное содержание компонента в расплаве;  $p_j$  – парциальное давление компонента в пузыре), будем иметь связь между температурой в пузыре, парциальным давлением компонента и концентрацией его на поверхности металла

$$\lg(100\gamma_{Mg}) = \frac{7000}{T_p} - 5.1 + \lg \frac{P_{Mg}}{10^5}, \quad (11)$$

$$\lg(100\gamma_{N_2}) = -\frac{850}{T_p} - 0.905 + \lg \frac{P_{N_2}}{10^5}. \quad (12)$$

Выражения (11, 12) могут служить для определения величины энтальпии растворения. Из закона Вант-Гоффа [11]

$$\frac{d \lg K}{dT} = \frac{H}{RT^2}, \quad (13)$$

следует, что

$$H_{Mg} = -2.303 \cdot 7000R = -134029.994 \text{ Дж/моль}, \quad (14)$$

$$H_{N_2} = 2.303 \cdot 850R = 16275.071 \text{ Дж/моль}. \quad (15)$$

Для азота теплота растворения его в расплаве железа известна и приведена в [10]. Она составляет величину  $H_{N_2} = 16760$  Дж/моль, т.е. полученное нами таким образом значение близко к справочному, что указывает на возможность использования найденной величины для  $H_{Mg}$ .

Приведенные зависимости относятся к расплаву чистого железа. Для рассмотрения растворения пузырей в чугуна необходимы такие же зависимости для чугуна. В чугуне поведение пузыря должно быть несколько иным. Из литературы известно [2], что содержание углерода в железе увеличивает скорость растворения магния, но уменьшает скорость растворения азота. В [10] приведена константа равновесия растворения азота с учетом концентрации углерода:

$$\lg K_{N_2} = -\frac{293}{T_p} - 1.16 - 10^2 \left\{ \left( \frac{274}{T_p} - 0.06 \right) \gamma_C - 10^2 \left( \frac{13}{T_p} - 0.017 \right) \gamma_C^2 \right\} \quad (16)$$

Из этого выражения следует

$$\lg(10^2 \gamma_{N_2}) = -\frac{293}{T_p} - 1.16 + 0.51 \lg\left(\frac{P_{N_2}}{10^5}\right) - 10^2 \left\{ \left( \frac{274}{T_p} - 0.06 \right) \gamma_c - 10^2 \left( \frac{13}{T_p} - 0.017 \right) \gamma_c^2 \right\} \quad (17)$$

$$H_{N_2} = 2.303 \cdot [293 + 10^2 \gamma_c (274 - 1300 \cdot \gamma_c)] R, \quad (18)$$

где  $\gamma_c$  – массовая концентрация углерода в чугуне.

Для паров магния была проведена аппроксимация тех данных, которые приведены в [2], в результате чего получено следующее выражение

$$\lg K = \frac{7000}{T_p} - 5.1 - 10^2 \left[ \left( 20.806 - \frac{31925.921}{T_p} \right) \cdot \gamma_c + 10^2 \left( 4.5 - \frac{6875.766}{T_p} \right) \cdot \gamma_c^2 \right] \quad (19)$$

и соответственно

$$\lg(10^2 \gamma_{Mg}) = \frac{7000}{T_p} - 5.1 + \lg\left(\frac{P_{Mg}}{10^5}\right) - 10^2 \left\{ \left( 20.806 - \frac{31925.921}{T_p} \right) \gamma_c + 10^2 \left( 4.5 - \frac{6875.766}{T_p} \right) \gamma_c^2 \right\} \quad (20)$$

$$H_{Mg} = -2.303 \cdot [7000 + 10^2 \gamma_c (31925.92 + 687576.6 \gamma_c)] R \quad (21)$$

Формула (22) связывает парциальное давление компонентов с их массовыми концентрациями:

$$\frac{P_j}{P_p} = x_j = \frac{c_j}{M_j \sum_k \frac{c_k}{M_k}}, \quad (22)$$

где  $x_j$  – мольная концентрация  $j$ -го компонента.

Размер пузыря, образующегося при испарении частицы магния радиусом  $r_c$ , определяли исходя из равенства массы частицы и массы образующегося парового пузыря, принимая во внимание гидростатическое давление металла на глубине  $X_{p0}$ :

$$r_p = \left( \frac{\rho_c \cdot R_{Mg} \cdot T_p}{P_a + \rho_m \cdot g \cdot X_{p0}} \right)^{1/3} \cdot r_c, \quad (23)$$

где  $r_c$  – радиус частицы, м;  $\rho_c$  – плотность твердого магния, кг/м<sup>3</sup>;  $X_{p0}$  – глубина погружения фурмы, м;  $P_a$  – атмосферное давление, Н/м<sup>2</sup>

### Результаты исследования.

Система уравнений (1) – (23) дает математическое описание процессов всплывания пузырей и изменения при этом их газопарового состава в условиях нестационарного массообмена. Принимая во внимание, что система уравнений содержит дифференциальные уравнения, она проинтегрирована методом Рунге – Кутты. По модели выполнены расчеты для случая, когда частица магния испаряется в

испарительной камере фурмы на поверхности находящегося в ней жидкого чугуна. Образовавшиеся пары магния поднимаются по внутренней стенке испарительной камеры, где смешиваются с несущим газом и вытекают из–под уширения фурмы в виде  $2^x$  – компонентных пузырей различного диаметра, состоящих из смеси паров магния и газо–носителя. Не исключено, что некоторые частицы магния, обладающие наибольшей кинетической энергией, внедряются в расплав, испаряются и образуют вне газовой прифурменной зоны единичные пузыри паров магния. Такая картина, очевидно, наиболее вероятно при использовании “прямоточных” фурм. Следует, однако, заметить, что количество таких пузырей незначительно как при использовании фурмы с уширителем, так и при подаче магния через прямоточную фурму.

Расчет характеристик движения и массообмена  $2^x$  – компонентных пузырей (пар магния и растворяющийся либо нерастворяющийся газ) и однокомпонентных магниевых пузырей с расплавом чугуна выполняли для единичного пузыря радиусом 2,5 и 6,5 см, всплывающего в расплаве из глубины 1,5 м (глубина погружения фурмы) при температуре 1300<sup>0</sup>С. Доля паров магния в газовой смеси пузыря принята равной 0,9, остальное – несущий газ. Такое соотношение соответствует соотношению объемов несущего газа и газообразного магния при промышленных обработках чугуна. Размеры пузыря выбраны, исходя из соображений его устойчивости. Максимальный размер пузыря радиусом 6,5 см принимали близким к критическому, сохраняющему объем без дробления на более мелкие пузыри [12]. Минимальный размер пузыря радиусом 2,5 см соответствует большому устойчиво всплывающему пузырю с подвижной поверхностью. Пузыри примерно таких же размеров рассматривались в работе [13]. Размер пузыря, состоящего только из паров магния, определяли по выражению (23). При испарении частицы магния диаметром 1,5 мм (в промышленности используется гранулированный магний крупностью 0,5–1,6 мм) при указанных выше условиях образуется пузырь радиусом 2,5 см.

На рис.1,а показана расчетная длина пути пузырей радиусом 2,5 см, всплывающих в расплаве чугуна (кривая 1 относится к смеси аргон – пары магния, кривая 2 – азот – пары магния, кривая 3 – пар магния). На рис.1,б приведены кривые изменения размеров этих пузырей по мере подъема в чугуне, на рис.1,в – изменение относительной концентрации паров магния в пузырях во время всплывания ( $C_{Mg}^o$  – начальная концентрация пара магния, принятая равной 1,  $C_{Mg}$  – концентрация магния в текущий момент времени). Из рисунков видно, что  $2^x$  – компонентные пузыри, состоящие из паров магния и несущего газа (ассимилируемого – азота либо неассимилируемого чугуном – аргона) за время всплывания не полностью растворяются в чугуне и достигают поверхности расплава (рис.1,а, кривая 1 и 2).

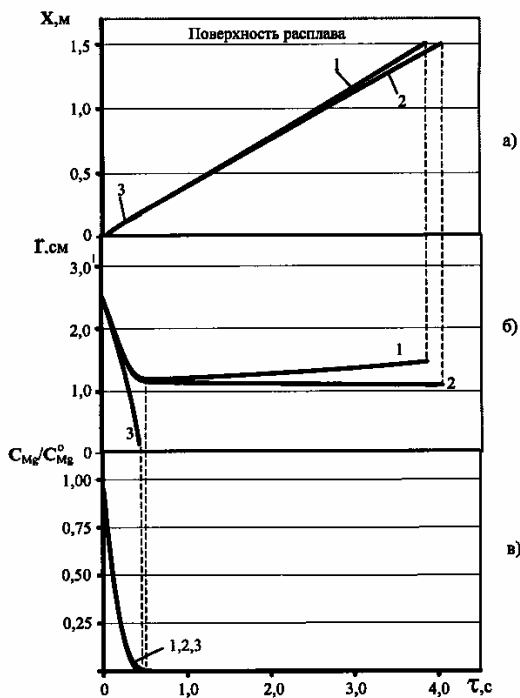


Рис.1. Изменение величины пройденного пути (а), радиуса пузыря (б) и относительной массы паров магния в пузыре (в) за время всплывания с глубины расплава чугуна 1,5м при различном исходном составе газов в пузыре: 1– смесь пар магния – аргон, 2– смесь пар магния – азот, 3– пар магния.

Наиболее быстро всплывает пузырь с нерастворяющимся газом (рис.1,а, кривая 1). При этом в первые доли секунды происходит растворение паров магния в расплаве чугуна (рис.1,б ниспадающий участок кривой), относительная концентрация магния в пузыре снижается с 1 до 0

(рис.1,в, кривая 1), т.е. магний полностью переходит в расплав, в связи с чем объем пузыря быстро уменьшается. После окончания растворения магния размер всплывающего пузыря несколько увеличивается вплоть до выхода его на поверхность расплава, что связано с уменьшением по мере всплывания гидростатического давления.

Аналогично происходит растворение магния из пузыря, состоящего из смеси паров магния и растворяющегося в чугуне газа азота (рис.1,б, в, кривая 2): в начале всплывания пузыря растворяются пары магния и азот, после полного растворения магния продолжается растворение только азота. Размер пузыря в связи с этим несколько уменьшается и, соответственно, снижается скорость его подъема. Пузыри только с парами магния, не содержащие примеси газа-носителя, полностью растворяются в объеме расплава (рис.1–3, кривая 3) в придонных сравнительно застойных [14] участках ванны, поэтому эффект перемешивания металла от всплывания таких пузырей гораздо ниже, чем  $2^x$  – компонентных.

Скорость всплывания пузырей (например, со смесью паров магния и аргона в соотношении 9:1), рассчитанная для указанных условий зависит от их размера и возрастает с увеличением диаметра пузыря, длительность всплывания – уменьшается (рис.2). Причем, для всех принятых в расчет

размеров  $2^x$  – компонентных пузырей характерно резкое снижение скорости в момент растворения магния и незначительное ускорение на дальнейшем пути подъема пузыря – с нерастворяющимся компонентом (аргоном) либо практически постоянная скорость движения пузыря – с растворяющимся (азотом).

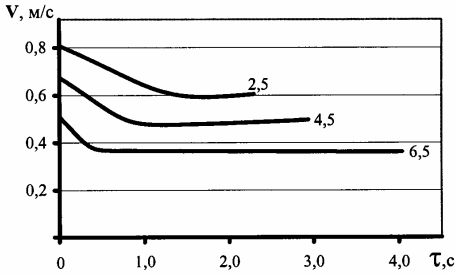


Рис.2. Изменение скорости всплывания пузырей разного размера из расплава чугуна ( $H_{\Phi}=1,5$  м, состав газа в пузыре – пар магния и аргон). Цифры у кривых – начальный радиус пузыря, см.

Если рассматривать только процесс усвоения паров магния, содержащихся в пузыре, можно отметить следующее. Скорость перехода магния из газовой фазы (пузыря) в жидкий чугун зависит от размера пузыря (рис.3, а, б).

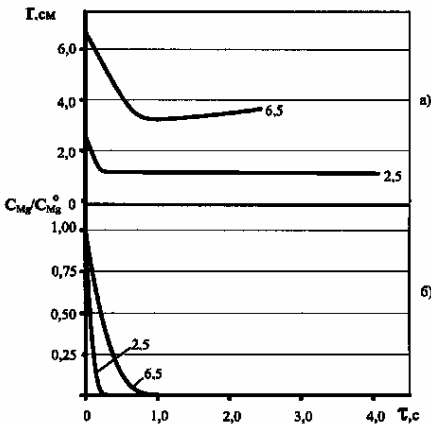


Рис.3. Изменение радиуса магнийсодержащего пузыря (а) и относительной массы паров магния в пузыре (б) за время всплывания из глубины расплава чугуна 1,5 м при различных значениях начального радиуса пузыря. Цифры у кривых – начальный радиус пузыря, см.

Чем больше первоначальный размер пузыря, тем меньше время его пребывания в расплаве, но более длительный процесс растворения магния. Так, при продолжительности всплывания пузыря радиусом 2,5 см, равной 4 с (рис.3,а), магний уходит в расплав за 0,3 с. Пузырь радиусом 6,5 см всплывает к поверхности ванны быстрее – за 2,4 с, но снижение концентрации паров магния в пузыре с 1 до 0 происходит медленнее – за 0,9 с. Растворение магния из меньшего пузыря ( $r_p = 2,5$  см), всплывающего из глубины расплава 1,5 м, завершается практически в начале пути на глубине 1,37 м от поверхности расплава (табл.). Из пузыря большего размера ( $r = 6,5$  см) – на глубине 0,8 м от поверхности расплава. Таким образом, магний не выносится в пузырях на поверхность металла, с одной стороны, с другой – всплывающие до



уровня поверхности расплава пузыри обеспечивают турбулентную диффузию и интенсивное конвективное перемешивание металла, вследствие чего происходит рассредоточенное распределение растворенного магния по всему объему ванны, гомогенизация расплава и ускорение процесса десульфурации. Пузыри, состоящие только из паров магния, из-за их мгновенного растворения создают менее благоприятные гидродинамические условия для удаления серы из расплава. Независимо от размера пузыря в конце процесса растворения магния убыль паров магния из пузыря замедляется.

Из представленных результатов видно, что при размерах пузырей в пределах 2,5 – 6,5 см продолжительность усвоения паров магния расплавом меньше, чем продолжительность всплывания пузыря. Чем больше эта разница, тем более благоприятные условия для усвоения реагента и эффективнее процесс. Расчеты по модели показали также, что в пределах промышленных условий проведения процесса десульфурации влияние глубины погружения фурмы на продолжительность растворения магния из пузыря  $r = 2,5 - 6,5$  см незначительно (таблица).

Таблица. Глубина расплава, на которой заканчивается растворение магния из пузырей, м

Начальный радиус пузыря, см	Глубина погружения фурмы, м				
	1,5	2,0	2,5	3,5	3,5
2,5	1,37	1,87	2,37	2,86	3,36
6,5	0,81	1,30	1,78	2,26	2,74

Так, при увеличении глубины расплава с 1,5 до 3,5 м зона полного растворения магния из пузыря  $r = 2,5$  см располагается на глубине не более 1,37 и 3,36 см от поверхности расплава, соответственно. В первом случае ( $h=1,5$  м) пузырь проходит путь 0,137 м от начала всплывания до окончания растворения паров магния, во втором ( $h=3,5$  м) – 0,140 м. Как видно из таблицы, уменьшение размера пузыря смещает зону полного растворения магния в придонную область ванны.

#### **Выводы.**

1. Усвоение парообразного магния из пузыря радиусом 2,5–6,5 см расплавом чугуна происходит практически мгновенно – за 0,3–0,9 с.
2. Двухкомпонентные пузыри, состоящие из паров магния и растворяющегося либо нерастворяющегося газа, после усвоения магния продолжают всплывать к поверхности расплава, обеспечивая при этом интенсивное перемешивание ванны.
3. Пузыри, состоящие только из паров магния, полностью растворяются в объеме металла одновременно с окончанием растворения из них магния, т.е. практически мгновенно. Работа по перемешиванию

расплава такими пузыря значительно меньше работы, производимой  $2^x$  – компонентными пузырями, которые образуются при двухструйной подаче реагента с инжектирующим газом.

4. Увеличение глубины погружения фурмы и уменьшение объема пузыря заглубляет зону растворения магния, что создает более благоприятные условия взаимодействия магния с серой в расплаве чугуна.

1. *Ключник М.Н., Воронова Н.А.* Поведение частиц магния в расплаве при внедоменной десульфурации чугуна // Известия ВУЗов. Черная металлургия. – 1975. – № 10.– С.132–136.
2. *Воронова Н.А.* Десульфурация чугуна магнием. – М.: Металлургия, 1980. – 238с.
3. *Шевченко А.Ф.* Разработка и развитие теории и технологии процессов внепечной десульфурации чугуна в ковшах вдуванием диспергированных реагентов: Диссерт. докт. техн.наук. – Днепропетровск, 1997. – 426 с.
4. *Явойский В.И.* Теория процессов производства стали. – М.: Металлургия, 1967.–299 с.
5. *Нигматулин Р.И.* Динамика многофазных сред. – М.: Наука, 1987. – 464 с.
6. *Маленков И.Г.* О движении больших пузырей, всплывающих в жидкости // ЖПМТФ. – 1968. – № 6. – С. 130–134.
7. *Аналитическая оценка количества серы, прореагировавшей с паробразным и растворенным в чугуне магнием при его инжектировании в диспергированном состоянии в расплав / А.С.Вергун, А.Г.Чернятевич, А.Ф.Шевченко, В.Г.Кисляков // Известия ВУЗов. Черная металлургия. –2004. – № 12. –С.3–6.*
8. *Туркдоган Е.Т.* Физическая химия высокотемпературных процессов – М.:Металлургия, 1985.– 344с.
9. *Ершов Г.С., Черняков В.А.* Строение и свойства жидких и твердых металлов. – М.: Металлургия/ 1978. – 248 с.
10. *Линчевский Б.В.* Термодинамика и кинетика взаимодействия газов с жидкими металлами. – М.: Металлургия, 1986. – 222 с.
11. *Жуховицкий А.А., Шварцман Л.А.* Физическая химия. – М.: Металлургия, 1976.–541 с.
12. *Охотский В.Б.* Физико–химическая механика сталеплавильных процессов. – М.: Металлургия, 1993. – 151 с.
13. *Irons G.A., Guthrie R.I.L.* The kinetics of molten iron desulfurization using magnesium vapor // Metallurgical Transaction B. 1981, V.12B, p.755–767.
14. *Турбулентность и перемешивание в технологических процессах ковшовой металлургии. / Н.Эль–Кадах, Дж.Зекем // Инжекционная металлургия. Труды конференции. М.: Металлургия, 1986. С.90–105.*

*Статья рекомендована к печати д.т.н. А.С.Вергуном*