

Р. В. Сняков

Донецкий национальный технический университет Украины, Красноармейск

Кинетические особенности окисления углерода в конвертерах с донным дутьём

Математическим моделированием продувки железоуглеродистого расплава газообразным кислородом показано, что основным фактором, влияющим на различия в окисленности металла в конце продувки в конвертерах с верхним и нижним дутьём, является интенсивность перемешивания металла и шлака. Последняя, в свою очередь, определяет параметры пограничного диффузионного слоя: чем тоньше пограничный слой и чем больше поверхность взаимодействия, тем сильнее влияние микрокинетического эффекта на конечную концентрацию кислорода в металле. Установлено, что отклонение произведения $[C][O]$ от равновесного зависит от содержания углерода в металле и от способа взаимодействия рассматриваемых компонентов металла (кислород окисляет углерод – обезуглероживание или углерод удаляет кислород – раскисление). При растворении компонента с меньшим коэффициентом диффузии, чем удаляемый, отклонение от равновесия будет большим в отличие от случая, когда растворяется компонент с большим коэффициентом диффузии.

Ключевые слова: конвертер, кислород, продувка, обезуглероживание, отклонение от равновесия, модель

Введение. Выплавка в конвертерах занимает исключительное место в мировой индустрии производства металла. Существуют различные способы конвертирования металла: верхняя кислородная продувка, нижняя кислородная продувка, комбинированная продувка и т. д. Каждый из перечисленных методов выплавки стали имеет свои достоинства и недостатки. Независимо от технологии основной задачей процесса является получение полупродукта заданной температуры с необходимым содержанием углерода и, соответственно, окисленностью металла. При этом последний параметр не всегда соответствует содержанию углерода в металле, определённого в литературе соотношением $[C][O] = m$.

Состояние вопроса. Сравнивая соотношение кислород-углерод на завершающей стадии продувки в кислородных конвертерах с верхней и донной продувкой обнаружили существенное расхождение в результатах анализа металла: значения концентраций растворённого кислорода для процесса с донной продувкой металла кислородом значительно ниже чем для процесса с верхней продувкой [1-4] (рис. 1). При этом для низких концентраций углерода в металле (менее 0,1 %) произведение $[C][O]$ существенно меньше равновесного значения.

Очевидно, что технология конвертирования металла заметно влияет на концентрацию кислорода в металле на завершающей стадии продувки. В качестве факторов, влияющих на рассматриваемый процесс, выделяют [1] окисленность шлака, содержание углерода в металле, температуру ванны и мощность перемешивания металла и шлака.

Влияние каждого из перечисленных параметров в большей или меньшей степени не раз рассматривалось различными исследователями, однако однозначного ответа на поставленный вопрос нет. Также остаётся неясным механизм получения содержаний кислорода ниже равновесного с углеродом в металле.

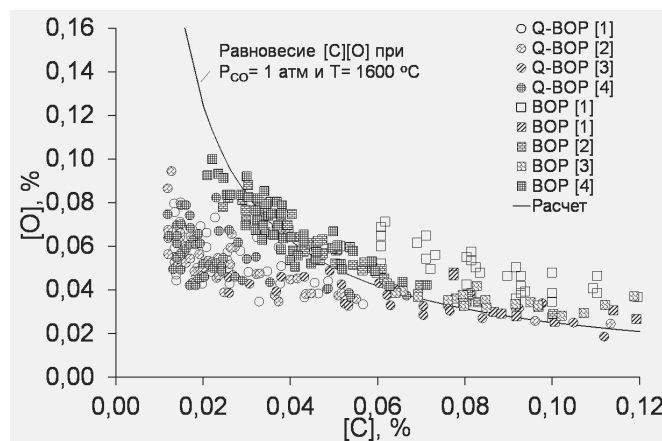


Рис. 1. Содержание кислорода в металле в зависимости от концентрации углерода для конвертеров с донной (Q-BOP) и верхней (BOP) кислородной продувкой

Постановка задачи. В данной работе поставлена задача рассмотреть вопрос удаления углерода из металла в условиях кислородно-конвертерного процесса и оценить условия, определяющие различия в окисленности металла в конце продувки в конвертерах с верхним и нижним дутьём. Для этого необходимо описать механизм процесса и на основе разработанной математической модели количественно предсказать содержание кислорода в металле на заключительной стадии продувки в конвертере с донным дутьём.

Материалы исследования. Наибольшее распространение в научной литературе получила версия о том, что содержание кислорода на заключительной стадии продувки при низком углероде определяется окисленностью шлака [1, 2].

Используя известное выражение для константы реакции, описывающей равновесие в системе Fe-FeO

$$K_O = \frac{a_{(FeO)}}{a_{[O]}}, \quad (1)$$

где $a_{(FeO)}$ и $a_{[O]}$ – активность оксида железа в шлаке и кислорода в металле, можно определить содержание кислорода в металле под шлаком в предположении, что активность кислорода в металле контролируется окисленностью шлака (содержанием FeO):

$$[O] = \frac{a_{(FeO)}}{K_O f_{[O]}}, \quad (2)$$

где $f_{[O]}$ – коэффициент активности кислорода в металле.

Как отмечается в работе [1], в течение 90 % времени продувки содержание оксида железа в шлаке кислородного конвертера, оборудованного донной кислородной продувкой, находится на уровне 7-10 %, и только при низких концентрациях углерода (менее 0,1 %) возрастает до 15-20 % (рис. 2). Для представленных значений окисленности выполнили оценку активности оксида железа в шлаке по методу А. В. Кожеурова [5] и А. Г. Пономаренко [6]. Расчёты показали, что активность FeO в шлаке составляет 0,12-0,20 по ходу плавки, и 0,37-0,60 к концу продувки.

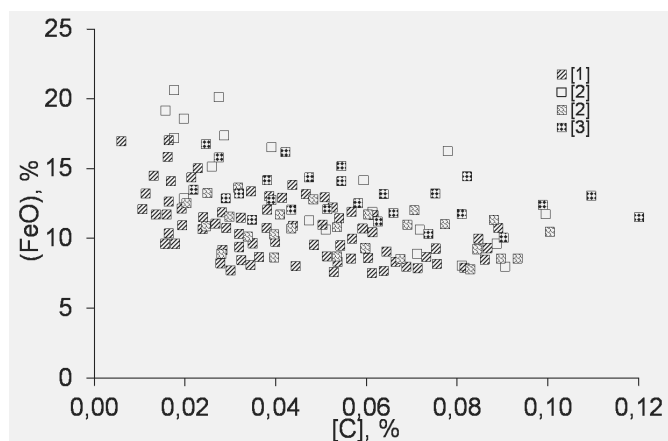


Рис. 2. Концентрация оксида железа в шлаке в зависимости от концентрации углерода для конвертеров с донной продувкой (Q-BOP)

Используя формулу расчёта растворимости кислорода [7]

$$\lg K_O = \frac{6320}{T} - 2,734, \quad (3)$$

нашли содержание кислорода в металле, соответствующее рассчитанной активности FeO в шлаке, которое составило от 0,057 до 0,090. Как видно из рис. 3, это в 2-3 раза больше наблюдаемых значений, то есть окисленность шлака не контролирует содержание кислорода в металле на заключительной стадии продувки.

Существует предположение, что использование топлива в конвертерах донной продувки (природного газа, пропана) существенно изменяет состав газовой фазы конвертера за счёт водорода, образующегося в результате диссоциации топлива. Это снижает парциальное давление оксида углерода в пузырьках и соответственно равновесную с углеродом концентрацию кислорода в металле [1]. Расчёты, представленные в работе [1], показали, что при существую-

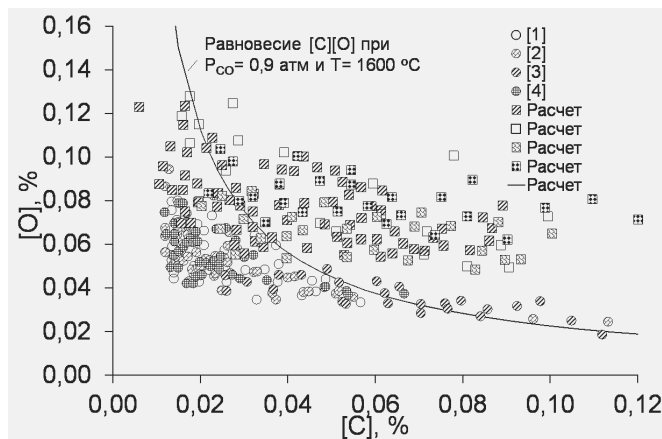


Рис. 3. Соотношение фактического и расчётного (по данным рис. 2) содержаний кислорода в металле в зависимости от концентрации углерода для конвертеров с донной продувкой (Q-BOP)

щих расходах газообразного топлива содержание водорода в газовой фазе составляет приблизительно 8 %. Таким образом, можно предположить, что парциальное давление CO равно 0,09 МПа. Оценка равновесного содержания кислорода в металле при таком давлении (рис. 3, кривая соотношения [C][O] при $P_{CO} = 0,9$ атм.) также показала несостоятельность данного объяснения наблюдаемых отрицательных отклонений от равновесности.

Анализ работы кислородных конвертеров позволил авторам [2] выдвинуть гипотезу, что при низком содержании углерода концентрация растворённого кислорода в металле контролируется равновесным состоянием окисления металлов и, в частности, окислением растворённого марганца. Проверку этой гипотезы выполняли аналогично методике, проведённой ранее, для оценки влияния оксида железа в шлаке на концентрацию кислорода в металле.

Запишем константу равновесия реакции раскисления металла марганцем в виде

$$K_{Mn} = \frac{a_{[Mn]} a_{[O]}}{a_{(MnO)}}. \quad (4)$$

В предположении, что активность кислорода в металле определяется содержанием оксида марганца в шлаке, концентрация кислорода из выражения будет выглядеть следующим образом:

$$[O] = \frac{K_{Mn} a_{(MnO)}}{a_{[Mn]} f_{[O]}}. \quad (5)$$

Активность оксида марганца в шлаке определили расчётом и сравнили с диаграммами активностей для MnO по данным [8, 9]. Согласно диаграммам активностей в шлаках, соответствующих донной кислородной продувке в кислородном конвертере, активность MnO для представленных концентраций оксида марганца в шлаке (рис. 5) находится в диапазоне 0,21-0,27. Расчёты, выполненные с использованием теории регулярных ионных растворов [5], дают

значения в диапазоне 0,19-0,24, с использованием модели коллективизированных электронов [6] – 0,21-0,28.

Принимая, что содержание закиси марганца в шлаке определяется концентрацией марганца в металле, в работе [10] предложена температурная зависимость константы равновесия

$$\lg K_{Mn} = -\frac{12760}{T} + 5,68. \quad (6)$$

Используя представленные выше выражения и полученные ранее количественные значения параметров, а также данные о концентрации марганца в металле для конвертеров с донной продувкой (рис. 4, 5), оценили содержание кислорода в металле (рис. 6), соответствующее активности марганца в шлаке. Коэффициент активности марганца в металле определяли с помощью параметров Вагнера [11].

Расчётное значение концентрации кислорода в металле (рис. 6), определяемое активностью оксида марганца в шлаке, в 1,5-2,0 раза больше фактически наблюдаемых значений, то есть марганец не контролирует содержание кислорода в металле на заключительной стадии продувки.

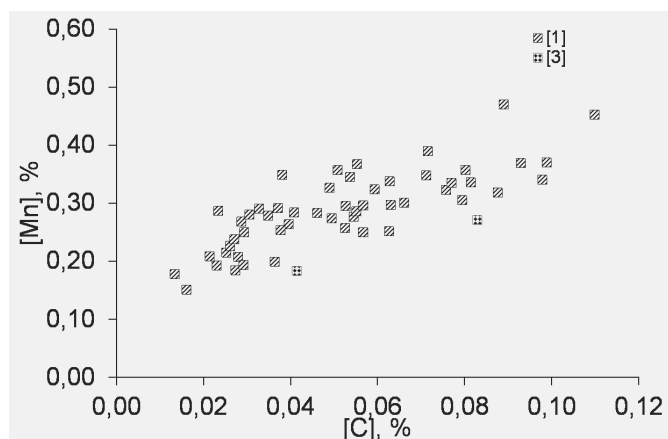


Рис. 4. Концентрация марганца в металле в зависимости от концентрации углерода для конвертеров с донной продувкой (Q-BOP)

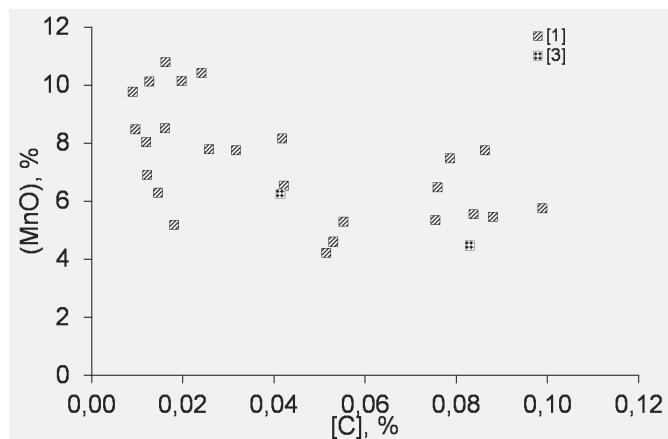


Рис. 5. Концентрация оксида марганца в шлаке в зависимости от концентрации углерода для конвертеров с донной продувкой (Q-BOP)

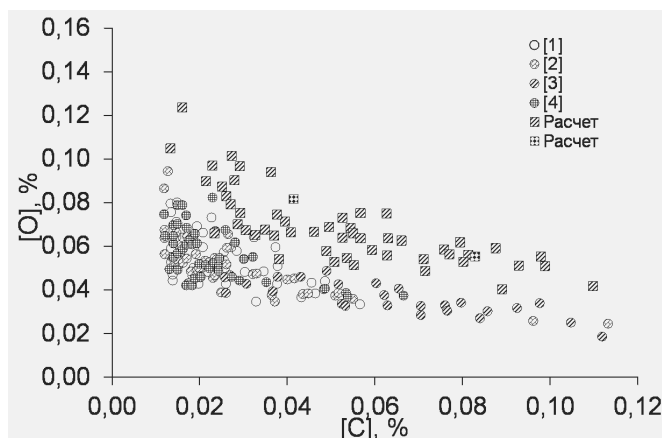


Рис. 6. Соотношение фактического и расчётного (по данным рис. 4 и 5) содержания кислорода в металле в зависимости от концентрации углерода для конвертеров с донной продувкой (Q-BOP)

Как видно, отсутствует приемлемое объяснение различия в окисленности металла в конце продувки в конвертерах с верхним и нижним дутьём. В этой связи можно предположить, что наиболее влиятельным параметром выступает кинетика процесса конвертирования железоуглеродистого расплава.

Вопрос механизма окисления примесей в конвертерной ванне изучается довольно давно, однако единого мнения придерживаются не все исследователи. Существует как минимум три точки зрения [13]. Согласно мнению М. М. Карнаухова окисление примесей происходит в одну стадию на поверхности контакта окислительного дутья с металлом. В монографии [4] Е. Т. Туркдоган предположил возможность испарения элементов металла и их взаимодействия с кислородом в газовой фазе, что является следствием высоких температур в зоне взаимодействия. В. Е. Грум-Гржимайло [14] считал, что процесс окисления примесей металла происходит в две стадии: на первой – весь подводимый в систему кислород расходуется на окисление железа и уже на второй – образовавшиеся оксиды железа взаимодействуют с металлом и окисляют содержащиеся в нём примеси.

Очевидно, что на разных стадиях конвертерного процесса и характера дутьевого режима разные теории механизма окисления примесей могут описывать процесс. Но современные представления о механизме окисления углерода исходят из двухстадийной схемы, получившей наибольшее распространение и развившейся в работах В. И. Баптизманского [15], В. И. Явойского [16] и многих других учёных. Согласно этим представлениям, при взаимодействии кислорода с жидким металлом вначале происходит «тотальное» его окисление с образованием железистого шлака, а затем окисление углерода и примесей этим шлаком. Вторая ступень, связанная с взаимодействием конденсированных фаз, и является звеном, приводящим к накоплению сверхравновесного кислорода в шлаке. Возникает так называемое «кинетическое запаздывание» [17, 18], вызывающее накопление оксидов железа в шлаке и зависящее от интенсивности перемешивания ванны.

На основе представленных гипотез авторами [17, 18] была предложена математическая модель процесса выплавки стали, в которой одним из параметров является коэффициент кинетического запаздывания. Схема вычисления коэффициентов кинетического запаздывания представлена на рис. 7 (блоки 1 и 3). Поступившая порция кислорода V_o полностью расходуется на окисление элементов металла в соотношении, пропорциональном содержанию последних в металле. Образовавшийся газ V_g удаляется в атмосферу и в дальнейших расчётах он не участвует ($V_g = 0$), а образовавшуюся оксидную фазу V_s объединяют и усредняют по составу со шлаком ($v_s^s \geq 0$). Затем выделяют долю (объём v_s) этого усреднённого шлака и долю (объём v_m) металла. Величина выделяемых объёмов фаз зависит от интенсивности перемешивания ванны, её геометрии, способов ввода кислорода, конструкции фурм, наличия донной продувки, количества выделившегося газа, температуры и многих других факторов, которые зависят от конкретных условий технологического процесса. Полученные таким образом объёмы приводят в равновесие. Образовавшиеся металл $v'_{m,1}$, шлак $v'_{s,1}$ и газ $v'_{g,1}$ усредняют с остальными объёмами фаз V'_m , V'_s и V'_g . В результате получают текущий химический состав металла, шлака и газа. Эти доли

металла и шлака и есть эмпирически определяемые кинетические коэффициенты запаздывания.

Одним из допущений представленной схемы является то, что выделенные объёмы металла и шлака приходят в равновесие за цикл расчёта, то есть предполагается мгновенное усреднение выделенной системы ($v_s + v_m$). В данном случае учитывается только макроперенос элементов в металле и шлаке.

В действительности в реальных сталеплавильных агрегатах «практически каждый атом, каждая молекула проходят путь из исходных веществ к конечным путём макро- и микропереноса» [19]. То есть даже при сильно развитой турбулентности внутри фазы наблюдаются малые объёмы – межфазные поверхности, в которых имеет место перенос только диффузией.

В литературе при описании процессов, протекающих на межфазной поверхности, выделяют так называемые тонкие пограничные зоны, в которых практически отсутствует турбулентность, присущая ядру фазы [20]. Взаимодействие фаз в этих пограничных зонах будет происходить в режиме диффузионного проникновения элементов из одной фазы в другую или будет происходить растворение элементов в фазах.

В жидком металле конвективные потоки постоянно поддерживают гидродинамическое движение металла, непрерывно обновляя поверхность раздела

фаз. На самой границе будет происходить формирование пограничного диффузионного слоя [20], концентрация диффундирующих элементов в котором изменится от максимальной (соответствующей концентрации их в растворяющемся образце или пределу растворимости элемента в металле) до минимальной (равной средней концентрации элемента в металле [22]), а движение элементов будет описываться молекулярной диффузией.

Одномерный поток вещества q через диффузионный слой можно описать первым законом Фика [21]:

$$q_i = -D_i \frac{\partial C_i}{\partial x}, \quad (7)$$

где D_i – коэффициент молекулярной диффузии i -го компонента, m^2/c , $\partial C/\partial x$ – градиент концентрации i -го компонента, %/м. Как видно, скорость прохождения диффузионного слоя компонентом в первом приближении определяется его коэффициентом диффузии.

В настоящей работе для решения выражения (7) воспользовались математическим аппаратом модели диффузионного пограничного слоя (плёночная модель [20]). В данном приближении

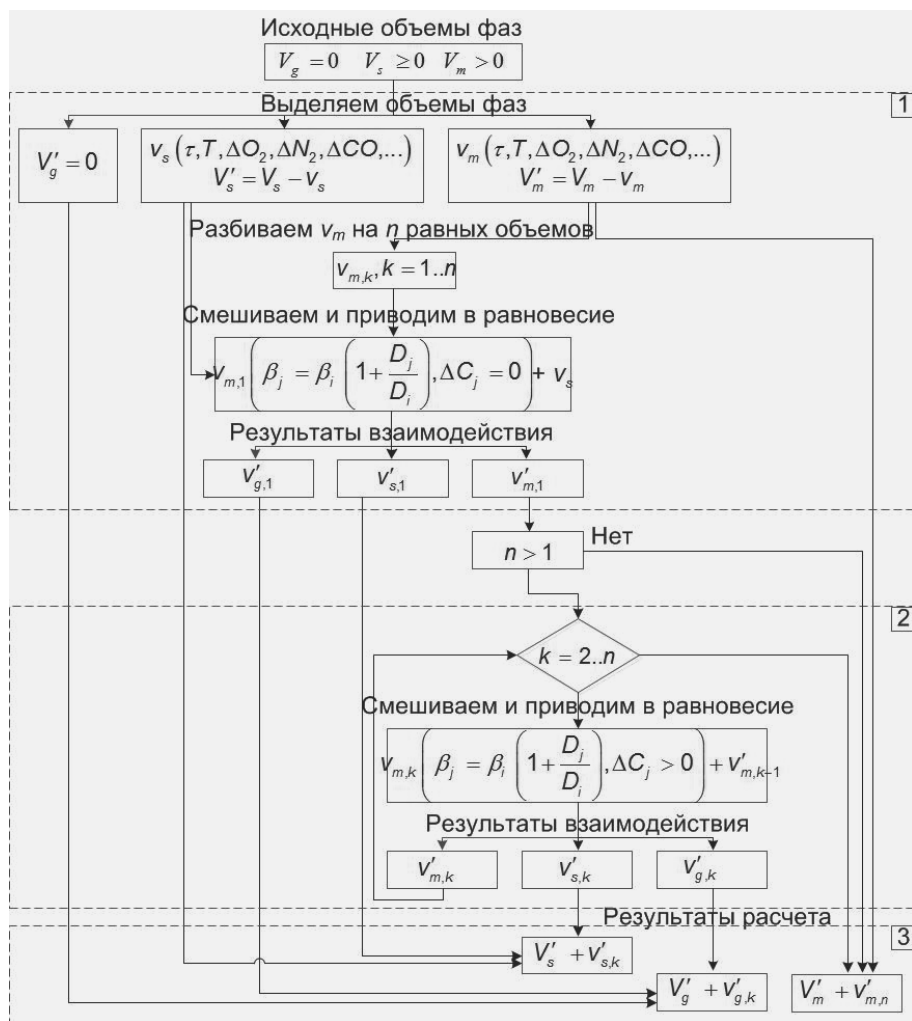


Рис. 7. Схема учёта кинетики процесса; фазы обозначены индексами: m – металл, s – шлак, g – газ (остальные обозначения – в тексте)

основным параметром выступает тонкий слой жидкости δ_D , прилегающий к межфазной поверхности, в котором наблюдается резкий перепад концентрации компонента между поверхностью и движущимся потоком. С учётом сказанного, решением уравнения (7) будет выступать выражение вида

$$q_i = \frac{D_i}{\delta_D} (C_i^0 - C_i^s), \quad (8)$$

где δ_D – эффективная толщина диффузионного пограничного слоя, м, C_i^0 и C_i^s – концентрации компонента соответственно у поверхности раздела фаз и в ядре воспринимающей фазы, в данном случае, в металле, %.

Согласно данным, приведённым в работе [20], толщину диффузионного слоя в металлических расплавах можно рассчитать, а в работе [22] даже приводится количественная характеристика параметра для определённых условий, составляющая $0,2 \div 0,5$ мм. В реальных условиях определение толщины пограничного слоя затруднено, поэтому чаще пользуются коэффициентом массоотдачи, который определяют эмпирически. В результате выражение (8) примет вид

$$q_i = \beta_i (C_i^0 - C_i^s), \quad (9)$$

где β_i – коэффициент массоотдачи i -го элемента, м/с.

Рассматривая совместно выражения (8) и (9), видно, что связь между коэффициентом массоотдачи и толщиной диффузионного слоя в рассматриваемом модельном представлении выглядит следующим образом:

$$\beta_i = \frac{D_i}{\delta_{D,i}}. \quad (10)$$

В отличие от модельных представлений в данном процессе происходит не только растворение элемента в металле, но и взаимодействие с другими компонентами. Таким образом, появляются объёмы металла, обеднённые (по сравнению с остальными объёмами металла) элементом, который вступает во взаимодействие с растворяющимся. В результате возникает градиент концентраций и соответственно поток растворённого компонента навстречу растворяющемуся, для которого коэффициент массоотдачи также будет определяться его коэффициентом диффузии и толщиной пограничного слоя:

$$\beta_j = \frac{D_j}{\delta_{D,j}}. \quad (11)$$

В отличие от плёночной модели, в которой толщина диффузионного пограничного слоя считалась не зависящей от D и равной толщине δ_D , модель, предложенная в работе [23], имеет многослойную структуру с диффузионным подслоем, определяющим основное диффузионное сопротивление. При этом толщина диффузионного подслоя тем меньше, чем меньше D . Таким образом, если для рассматриваемых

элементов металла $D_i \neq D_j$, то $\delta_{D,i} \neq \delta_{D,j}$. Однако с определённой долей допущения можно принять, что при взаимодействии элементов в пограничном слое толщина диффузионного слоя будет определяться большим значением δ_D .

Предполагая, что толщина диффузионного пограничного слоя для рассматриваемых элементов равна и подставляя δ_D из (10) в (11), получим

$$\beta_j = \beta_i \frac{D_j}{D_i}. \quad (12)$$

Данное выражение показывает модельную связь между коэффициентами массоотдачи взаимодействующих элементов металла. Причём эта связь не зависит от принятой модели пограничного слоя, так как определяющим фактором является отношение коэффициентов диффузии. Задав коэффициент массоотдачи для растворяющегося элемента, можно найти коэффициент массоотдачи для взаимодействующего с ним компонента расплава.

Рассматриваемые пограничные зоны представляют собой систему, в которой существуют диффузионные потоки, осложнённые химическим взаимодействием растворённых элементов с образованием новой фазы. Учитывая, что представленные процессы протекают в многокомпонентной системе, прямое использование выражений (9-12) затруднено.

Поэтому в данной работе разработали модель, отражающую качественно и количественно процессы, протекающие в модельном пограничном слое и в целом в металле.

Оценки коэффициента массоотдачи, выполненные в работе [19], показали, что в зависимости от рассматриваемых расстояний (для одномерного случая это толщина поверхности взаимодействия) скорости микропереноса могут либо превышать на много порядков скорость макропереноса, либо составлять ничтожную долю. Поэтому в первом приближении при построении модели приняли, что время диффузии растворяющегося элемента соответствует времени цикла расчёта, то есть за выделенное время взаимодействия металла и шлака элемент успевает полностью раствориться (продиффундировать) в выделенном объёме металла V_m .

Для этого в схеме вычисления кинетического запаздывания, описанного ранее (рис. 7), внесли дополнительный блок расчётов (блок 2).

После выделения определённого объёма металла V_m , обусловленного кинетикой перемешивания всей ванны, этот объём разделяют на n меньших объёмов (ячеек, рис. 8).

Все ячейки равного объёма $V_{m,k}$, в которых в начальный момент времени t_0 наблюдается равномерное распределение рассматриваемых элементов, а состав металла и шлака в ячейках соответствует химическому составу остального объёма фазы V'_m :

$$\begin{aligned} \dots C_i^{k-1} &= C_i^k = C_i^{k+1} \dots \\ \dots C_j^{k-1} &= C_j^k = C_j^{k+1} \dots, \end{aligned} \quad (13)$$

где i и j – индексы растворяющихся и растворённых элементов.

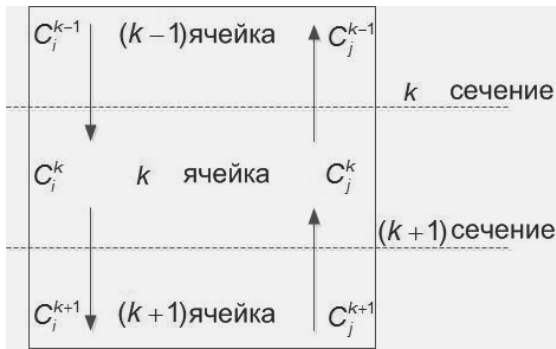


Рис. 8. Схема учёта микрокинетики процесса

Как указывалось выше, при обезуглероживании металла кислородом в диффузионном пограничном слое вблизи поверхности раздела фаз происходит взаимодействие углерода и кислорода, что ведёт к быстрому их расходованию. В результате возникают встречные потоки рассматриваемых компонентов металла. Имитацию растворения (диффузии) кислорода в металле выполнили путём последовательного добавления k ячеек металла $v_{m,k}$ к выделенному объёму шлака v_s . Для учёта встречной диффузии растворённого элемента использовали относительный безразмерный коэффициент, учитывающий подвижность растворённого элемента относительно растворяющегося. Коэффициент представляет собой отношение суммы соответствующих коэффициентов массоотдачи, участвующих во взаимодействии элементов, к одному из коэффициентов массоотдачи, принятого за базовый. Исходя из этого, сумма будет равна

$$\beta_{ji} = \beta_i + \beta_j. \quad (14)$$

Подставляя вместо β_j выражение (12) в (14), получим:

$$\beta_{ji} = (1 + k_{ji})\beta_i, \quad (15)$$

где $k_{ji} = D_j/D_i$ – диффузионная подвижность элемента j относительно элемента i .

Так как при моделировании имитируется диффузия растворяющегося элемента, за базовый необходимо принять его коэффициент массоотдачи. Деля обе части выражения (15) на коэффициент массоотдачи растворяющегося элемента, получим

$$z_j = \frac{\beta_{ji}}{\beta_i} = 1 + k_{ji}. \quad (16)$$

Соответственно, при моделировании с каждой последующей ячейкой металла (кроме первой) будет поступать в $(1 + k_{ji})$ раз больше растворённого элемента, чем его было в исходной ячейке металла.

Далее цикл расчёта состоит из следующих шагов (рис. 7, блок 2). Берём первый объём (ячейку) металла $v_{m,1}$ и весь выделенный объём шлака v_s (или растворяющегося элемента) идеально смешиваем и приводим систему в равновесие. Так как в нулевой момент времени отсутствует градиент концентраций для растворённого элемента $\Delta C_j = 0$, будет отсутствовать и диффузионный поток этого элемента,

поэтому для первой ячейки количество растворённого элемента будет равно исходному. Результатом взаимодействия будут новые объёмы металла $v'_{s,1}$ и шлака $v'_{s,1}$, а также возможно образование газообразной фазы $v'_{g,1}$. Газообразную фазу удаляем из системы. Затем к полученным объёмам металла и шлака добавляем следующую порцию металла $v_{m,2}$. Вновь идеально смешиваем систему и приводим в равновесие. В данном случае уже появляется градиент концентраций для растворённого элемента $\Delta C_j > 0$, поэтому для второй и всех последующих ячеек металла количество растворённого элемента будет в $(1 + k_{ji})$ раз больше, чем в исходной ячейке. Результатом взаимодействия будут новые объёмы металла $v'_{m,2}$ и шлака $v'_{s,2}$, а также возможно выделение газообразной фазы $v'_{g,2}$. Окончанием расчёта является взаимодействие всех n ячеек металла (рис. 7, блок 2).

Описанная схема – прототип ячеечной модели [24, 25]. Схематически ячеечная модель представляет собой реальный поток как некоторое число одинаковых последовательно соединённых ячеек идеального смешения без перемешивания между ними. Число ячеек n – единственный параметр ячеечной модели, характеризующий модель реального потока. В данной работе модель отличается наличием обратного перемешивания, реализованного за счёт смешения на каждом шаге предыдущей и последующей ячеек, а также наличием химического взаимодействия при смешении ячеек. По аналогии с ячеечной моделью представленная схема расчёта имеет предельные значения параметра n . При $n = 1$ разработанная модель переходит в модель, описанную в работах [17, 18] и представленную блоками 1 и 3 (рис. 7). При $n \rightarrow \infty$ модель более детально отражает диффузию, при этом непропорционально растёт время расчёта. Согласно представлениям о ячеечной модели параметр n определяют, исследуя кривые отклика на импульсное возмущение. В данном случае этот подход малопригоден, потому что контролировать изменение концентрации в тонком пограничном слое металла затруднительно. Поэтому в данной работе предложена схема, позволяющая определять оптимальное количество ячеек в зависимости от выделенного объёма шлака v_s и металла v_m . Имитационным моделированием была получена зависимость, связывающая объёмы выделенных металла, шлака и количество ячеек:

$$n \geq \frac{2v_m}{v_s}. \quad (17)$$

Тогда объём одной ячейки металла составит

$$v_{m,i} = \frac{v_m}{n}. \quad (18)$$

Для трёхкомпонентной Fe-C-O трёхфазной системы металл-шлак-газ на рис. 9 показан расчёт взаимодействия кислорода и углерода в выделенном модельном объёме металла (взаимодействие в пограничной зоне), где по оси абсцисс отложено содержание кислорода в металле. Это выполнено для

того, чтобы сделать акцент на процесс обезуглероживания, то есть кислород вводится в систему металл-шлак (в отличие от процессов раскисления).

Моделирование выполняли в такой последовательности. В определённый объём металла с разным исходным содержанием углерода добавляли кислород. Затем имитировали растворение кислорода и последующее взаимодействие с компонентами металла согласно схеме, представленной на рис. 7 (блок 2).

Полученные кривые, отражающие изменение содержания углерода в металле, показывают, что удаление углерода из металла может происходить при среднем соотношении кислород-углерод ниже равновесного значения. Это связано с локальностью процессов, протекающих в пограничной зоне. Представляя процесс не как мгновенный, а как конечный во времени, моделирование показало, что при растворении кислорода появляются объёмы металла, в которых соотношение углерод-кислород выше равновесного, что ведёт к появлению газообразной фазы. По мере дальнейшего взаимодействия и усреднения всех локальных объёмов конечное соотношение углерод-кислород становится ниже равновесного. Именно этот фактор в конечном итоге и определяет конечную концентрацию кислорода в металле.

На соотношение углерод-кислород в металле на заключительной стадии продувки кислородом влияет исходное содержание углерода в выделенном объёме металла, представляющего пограничную зону. Чем меньше концентрация углерода перед взаимодействием с кислородом, тем меньше конечное соотношение углерод-кислород в металле (рис. 10).

Расчёт содержания углерода в металле при донной продувке кислородом с использованием модели взаимодействия в пограничной зоне показал неплохое согласование между реально наблюдаемыми и расчётными данными (рис. 11). Моделирование выполнено для различной интенсивности перемешивания, выраженное в относительных долях от базовой (цифры у кривых). За базовую принята

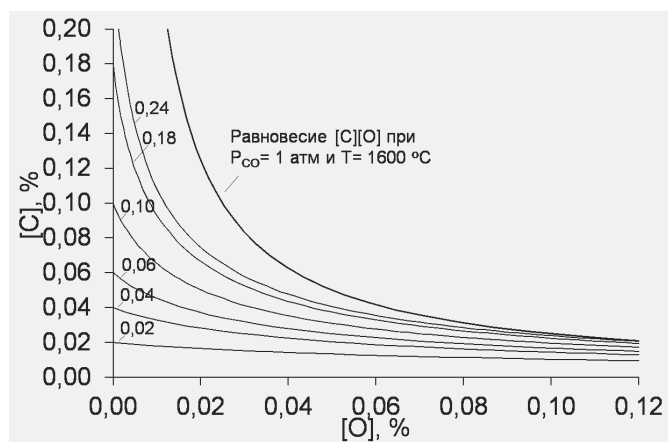


Рис. 9. Моделирование содержания углерода в металле в зависимости от конечного содержания кислорода (модель взаимодействия в пограничной зоне). Расчёт выполнен при температуре 1600 °С и давлении 1 атм. Цифры у кривых – исходное содержание углерода в металле, %

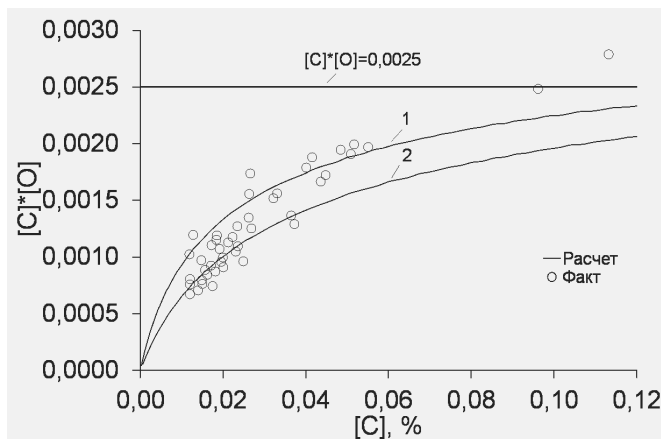


Рис. 10. Сравнение отклонения от равновесия в зависимости от исходного содержания углерода в металле, %: 1 – 0,18; 2 – 0,1. Расчёт выполнен при температуре 1600 °С. Фактические данные взяты из работы [2]

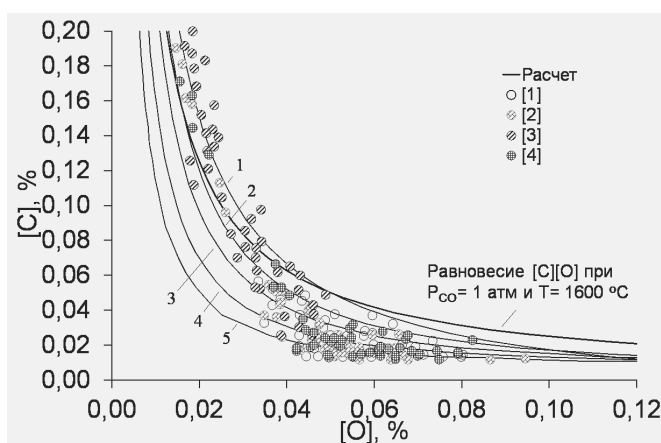


Рис. 11. Моделирование донной кислородной продувки железоуглеродистого расплава. Расчёт выполнен при температуре 1600 °С и давлении 1 атм. Цифры у кривых – относительная интенсивность перемешивания

интенсивность перемешивания, оценённая для продувки металла кислородом сверху. Количественно это представляет отношение доли металла, приходящего в единицу времени в равновесие при донной продувке кислородом к доле металла, приходящего в равновесие при продувке сверху.

На рис. 12 представлены аналогичные расчёты для донной кислородной продувки металла при температурах выпуска стали 1650 °С. Также можно отметить удовлетворительное совпадение результатов моделирования и данных промышленных плавков.

Детальный анализ результатов расчёта (рис. 11, 12) показал, что влияние микропереноса на конечное содержание кислорода в металле проявляется при концентрации углерода ниже 0,10-0,15 %. При высоких концентрациях углерода эффект отрицательного переокисления проявляется меньше, кривые содержания кислорода в металле смещаются к равновесной кривой либо в зону положительной переокисленности металла.

С увеличением интенсивности перемешивания, характеризующейся долей металла и шлака, приходящих в равновесие в единицу времени, конечное

соотношение углерод-кислород всё больше смещается в отрицательную зону (рис. 11, 12). Очевидно, макрокинетика влияет на пропускную способность диффузионного переноса элемента, которая представлена фрагментом выражения (8) с учётом площади поверхности взаимодействия

$$\Delta m = \frac{D_i}{\delta_D} S \Delta C_i. \quad (19)$$

Откуда следует, что интенсификация процесса будет происходить по двум причинам: за счёт, например, уменьшения толщины пограничного диффузионного слоя и многократного увеличения площади поверхности взаимодействия. Интегрально оба этих параметра учтены при определении интенсивности перемешивания, а именно, при оценке кинетических коэффициентов запаздывания.

В работе [27] авторы рассматривали растворение углерода в нераскислённом металле на примере трёхкомпонентной Fe-C-O трёхфазной системы

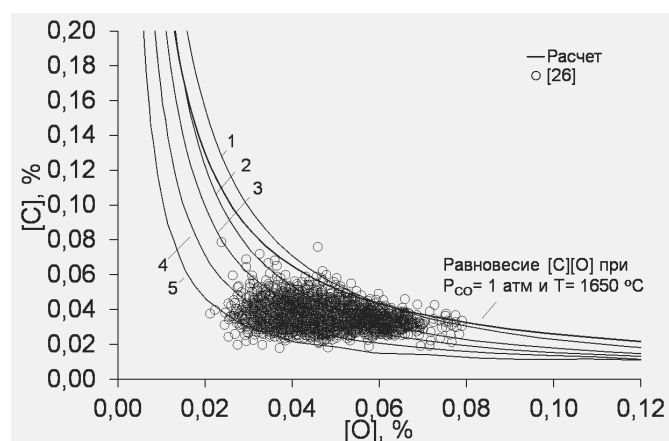


Рис. 12. Моделирование донной кислородной продувки железоуглеродистого расплава. Расчёт выполнен при температуре 1650 °С и давлении 1 атм. Цифры у кривых – относительная интенсивность перемешивания. Фактические данные получены в конвертерах Q-BOP на заводе Гэри, США [26]

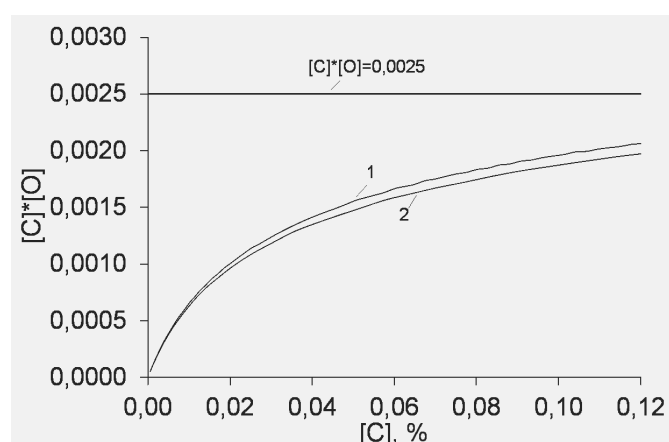


Рис. 13. Сравнение отклонения от равновесия в зависимости от типа взаимодействия элементов: 1 – продувка кислородом (обезуглероживание); 2 – раскисление углеродом. Расчёт выполнен при температуре 1600 °С

металл-шлак-газ. Как показали результаты моделирования, в процессе обработки металла монолитным углеродом возможно получение концентраций кислорода ниже равновесных с углеродом значений, что согласуется с ранее полученными результатами. Стоит отметить, что в работе [27] рассматривали процесс раскисления металла углеродом, в то время как в данной работе рассматривали процесс обезуглероживания за счёт кислородной продувки металла. На рис. 13 представлено сравнение отклонения от равновесного соотношения [C][O] в зависимости от типа взаимодействия элементов. В обоих случаях результат качественно одинаков, некоторое количественное несогласие объясняется различием в том, какой элемент растворяется. При растворении компонента с меньшим коэффициентом диффузии, чем удаляемый, отклонение от равновесия будет большим в отличие от случая, когда растворяется компонент с большим коэффициентом диффузии.

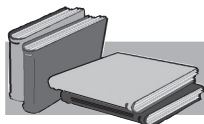
Выводы

Описан механизм процесса, определяющий конечное содержание кислорода в металле на заключительной стадии продувки, включающий микро- и макрокинетiku ванны.

Математическим моделированием продувки железоуглеродистого расплава газообразным кислородом показано, что основным фактором, влияющим на различия в окисленности металла в конце продувки в конвертерах с верхним и нижним дутьём, является интенсивность перемешивания металла и шлака. Последняя, в свою очередь, определяет толщину пограничного диффузионного слоя и площадь поверхности взаимодействия: чем тоньше пограничный слой и больше поверхность взаимодействия, тем сильнее влияние микрокинетического эффекта на конечную концентрацию кислорода в металле.

Особенно сильно это влияние при низких содержаниях углерода в металле, что определяет получение концентраций кислорода в расплаве ниже равновесных с углеродом на заключительной стадии продувки.

Установлено, что отклонение произведения [C][O] от равновесного зависит от содержания углерода и способа взаимодействия рассматриваемых компонентов металла (кислород окисляет углерод – обезуглероживание или углерод удаляет кислород – раскисление). Хотя конечный результат качественно одинаков, количественная разница связана с диффузионной подвижностью элементов. При растворении компонента с меньшим коэффициентом диффузии, чем удаляемый, отклонение от равновесия будет большим в отличие от случая, когда растворяется компонент с большим коэффициентом диффузии.



ЛИТЕРАТУРА

1. *Арсентьев П. П.* Конвертерный процесс с донным дутьём / П. П. Арсентьев, М. П. Квитко – М.: Металлургия, 1983. – 128 с.
2. *Turkdogan E. T.* Fundamentals of Steelmaking / E. T. Turkdogan – The Institute of Materials, 1996. – 346 p.
3. *Nakanishi K.* Recent Progress of OB/M-Q-BOP Steelmaking at Kawasaki Steel Corporation / K. Nakanishi, T. Nozaki, R. Uchimura et all. // Kawasaki Steel Technical Report – 1980. – № 1. – P. 1-13.
4. *Turkdogan E. T.* Physicochemical aspects of reactions in ironmaking and steelmaking process / E. T. Turkdogan // Transactions ISIJ – 1984. – Vol. 24. – № 8. – P. 591-611.
5. *Кожеуров В. А.* Термодинамика металлургических шлаков / В. А. Кожеуров. – Свердловск: Металлургиздат, 1955. – 164 с.
6. *Пономаренко А. Г.* Вопросы термодинамики фаз переменного состава, имеющих коллективную электронную систему / А. Г. Пономаренко // ЖФХ. – 1974. – Т. 48. – № 7. – С. 1668-1674; № 8. – С. 1950-1958.
7. *Эллиот Д. Ф.* Термохимия сталеплавильных процессов. Пер. с англ. С.Н. Расиной, под ред. Ю.Л. Плинера, Н. С. Смирнова / Д. Ф. Эллиот, М. Глейзер, В. Рамакришна – М.: Металлургия. – 1969. – 252 с.
8. *Turkdogan E. T.* Activities of constituents of iron and steelmaking slags / E. T. Turkdogan, J. Pearson // J. Iron Steel Inst. – vol. 175. – 1953. – P. 217-223.
9. *Turkdogan E. T.* Activities of constituents of iron and steelmaking slags: Part II – Manganese oxide / E. T. Turkdogan, J. Pearson // J. Iron Steel Inst. – vol. 175. – 1953. – P. 393-398.
10. *Chipman J., Gero J. B., Winkler B.* The manganese equilibrium under simple oxide slags / J. Chipman Gero, J. B. Winkler, B. Trans. AIME. – vol. 188. – 1950. – P. 341-345.
11. *Вагнер К.* Термодинамика сплавов / К. Вагнер. – М.: Металлургиздат, 1957. – 179 с.
12. *Поволоцкий Д. Я.* Раскисление стали / Д. Я. Поволоцкий – М.: Металлургия, 1972. – 208 с.
13. *Бойченко Б. М.* Конвертерне виробництво сталі: теорія, технологія, якість сталі, конструкції агрегатів, рециркуляція матеріалів і екологія. Підручник / Б. М. Бойченко, В. Б. Охотський, П. С. Харлашин – Дніпропетровськ: РВА «Дніпро-ВАЛ», 2006. – 454 с.
14. *Грум-Гржимайло В. Е.* Производство стали / В. Е. Грум-Гржимайло. – М.: Гостехиздат. – 1933.
15. *Баптиманский В. И.* Конвертерные процессы производства стали. Теория, технология, конструкция агрегатов / В. И. Баптиманский, М. Я. Меджибожский, В. Б. Охотский. – Киев, Донецк: Вища школа, 1984. – 344 с.
16. *Явойский В. И.* Теория процессов производства стали / В. И. Явойский. – М.: Металлургиздат, 1967. – 792 с.
17. *Пономаренко, А. Г.* Термодинамика и кинетика в современных системах управления металлургической плавкой / А. Г. Пономаренко, Р. В. Синяков, С. В. Довгонюк, Е. Л. Корзун // Вестник ЮУрГУ. – Челябинск: Изд-во ЮУрГУ, 2002. – № 2. – С. 32-35.
18. Промышленное освоение компьютерного управления выплавкой стали на БМЗ и ММЗ на основе физико-химической модели «ОРАКУЛ» / А. Г. Пономаренко, М. П. Гуляев, И. В. Деревянченко и др. // Труды пятого конгресса сталеплавильщиков. – М.: ОАО Черметинформация. – 1999. – С. 174-177.
19. *Капустин Е. А.* Роль переноса вещества и энергии в ваннах сталеплавильных агрегатов / Е. А. Капустин // Вопросы теории и практики сталеплавильного производства: Науч. тр. ММИ – М.: Металлургия. – 1991. – С. 14-23.
20. *Дымнич А. Х.* Вопросы теплообмена в сталеплавильных процессах / А. Х. Дымнич, А. А. Троянский. – Донецк: ГВУЗ "ДонНТУ", 2009. – 582 с.
21. *Никольский Б. П.* Физическая химия. Теоретическое и практическое руководство. Учеб. пособие для вузов / Под ред. акад. Б. П. Никольского. – 2-е изд., перераб. и доп. – Л.: Химия, 1987. – 880 с.
22. *Лепинских Б. М.* Диффузия элементов в жидких металлах группы железа / Б. М. Лепинских, А. В. Кайбичев, Ю. А. Савельев. – Наука, 1974. – 192 с.
23. *Левич В. Г.* Физико-химическая гидродинамика / В. Г. Левич. – Физматгиз, 1959. – 700 с.
24. *Беккер В. Ф.* Моделирование химико-технологических объектов управления: Учебн. пособие. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: РИОР: ИНФРА-М, 2013. – 142 с.
25. Общий курс процессов и аппаратов химической технологии: Учебник: В 2 кн. / В. Г. Айнштейн, М. К. Захаров, Г. А. Носов и др.; Под ред. В.Г. Айнштейна – М.: Университетская книга; Логос; Физматкнига, 2006. – Кн. 1. – 912 с.
26. Quick direct tap at United States Steel Corporation's Gary works Q-BOP shop / Yun Li, Alexander Monson, Justin Novotny et al. // Iron and Steel Technology. – 2010. – № 11. – P. 37-46.
27. *Синяков, Р. В.* Моделирование раскисления стали твердым углеродом в монолитном виде / Р. В. Синяков, Е. Л. Корзун // Научные труды ДонНТУ. Металлургия. Выпуск 18. – Донецк, ДонНТУ. – 2011. – С. 33-39.

Анотація

Синяков Р. В.

Кінетичні особливості окислювання вуглецю в конвертерах з донним дуттям

Математичним моделюванням продувки залізовуглецевого розплаву газоподібним киснем показано, що основним фактором, що впливає на відмінності в окисленні металу в кінці продувки в конвертерах з верхнім та нижнім дуттям, є інтенсивність перемішування металу і шлаку. Остання, в свою чергу, визначає параметри пограничного дифузійного шару: чим тонше прикордонний шар і чим більше поверхня взаємодії, тим сильніше вплив мікрокінетичного ефекту на кінцеву концентрацію кисню в металі. Встановлено, що відхилення співвідношення $[C][O]$ від рівноважного залежить від вмісту вуглецю в металі і від способу взаємодії розглянутих компонентів металу (кисень окислює вуглець – зневуглецювання або вуглець видаляє кисень – розкислення). При розчиненні компонента з меншим коефіцієнтом дифузії, що видаляється, відхилення від рівноваги буде більшим у відмінності від випадку коли розчиняється компонент з більшим коефіцієнтом дифузії.

Ключові слова

конвертер, кисень, продування, зневуглецювання, рівновага, модель

Summary

Sinyakov R.

Kinetic characteristics of carbon oxidation in the q-bop converters

Mathematical modeling of iron-carbon melt blowing gaseous oxygen shows that the main factor influencing the differences in the oxidation of the metal at the end of the blowing in BOF with top and bottom blowing, is the intensity of mixing of metal and slag. The latter in turn defines the parameters of the boundary diffusion layer: the thinner the boundary layer and the larger the surface interaction, the stronger the effect microkinetics effect on the ultimate concentration of oxygen in the metal. It is established that the deviation of the work $[C][O]$ equilibrium depends on the carbon content of the metal and the method of interaction of the components of metal (the oxygen oxidizes the carbon - decarburization or carbon removes oxygen – deoxidation). By dissolving the component with smaller coefficients the diffusion case than removed, the deviation from equilibrium will be larger in the presence of from the case when soluble component with a large diffusion coefficient.

Keywords

converter, oxygen, expulsion, decarburization, equilibrium, model

Поступила 11.10.2015