

DOI: 10.34185/1991-7848.itmm.2024.01.002

ДОСЛІДЖЕННЯ МОЖЛИВОСТІ ДОСЯГНЕННЯ ХІМІЧНОЇ ПОДОБИ ПРИ ВИСОКОТЕМПЕРАТУРНОМУ МОДЕЛЮВАННІ МЕТАЛУРГІЙНИХ ПРОЦЕСІВ

Голуб Т. С., Молчанов Л.С., Семикін С. І.

Інститут чорної металургії ім. З.І. Некрасова НАНУ

Анотація. *Дослідження хімічного обміну речовин між фазами є надзвичайно важливим питанням для металургійних систем. Водночас для якісного моделювання цього процесу необхідно забезпечити подібність моделей, тобто актуальним стає певний критерій хімічної подібності, який забезпечить адекватність моделювання.*

Для досягнення хімічної подібності можна використовувати різні критерії, вибір яких залежить від важливості того чи іншого аспекту, що впливає на реальну хімічну реакцію. Можливість використання подібності енергій Гіббса як індикатора можливості реакції при температурах металургійних процесів і подібності початкових концентрацій була запропонована і досліджена в роботі при високотемпературному моделюванні окиснення кремнію з чавуну. Також було обов'язковим використання модифікованого критерію Фруда. Завдяки запропонованому методу подібного моделювання в якості модельного середовища обрано латунь з масовою часткою цинку 1%, яка має нижчу температуру плавлення, ніж чавун, тобто потребує менших витрат на моделювання. Порівняння отриманих результатів з результатами продувки в аналогічних умовах чавуну показало близькість отриманих даних, що свідчить про доцільність запропонованого способу.

Ключові слова: *високотемпературне моделювання, кисневе конвертування, верхня продувка, процеси окиснення, хімічна подоба*

Перенесення хімічних речовин між фазами вкрай важливий показник для металургійних систем. На практиці він визначається, за звичай, як час досягнення однорідності в системі або, як час перенесення речовини з однієї фази в іншу. При цьому змоделювати протікання хімічної реакції можливо двома шляхами: або високотемпературним моделюванням з використанням як модельних рідин реальних розплавів металів і шлаків (в цьому випадку моделювання зводиться до повноцінного повторення питомої реакції проте в менших об'ємах), або замінити питому реакцію на модельну, тобто іншу, яка може бути схожою. У всіх випадках необхідно забезпечення подібності моделей. У першому випадку така подібність пов'язана з подібністю

геометричною та гідродинамічною. А у другому випадку ще й важливим стає певний критерій хімічної подоби, який забезпечить адекватність моделювання.

Дослідження по досягненню однорідної системи проводиться з метою визначення можливості перемішування розчинних не реагуючих між собою речовин, перенесення яких не впливає на потоки рідини розчинника [1]. Це можливо у випадку, коли на процес, що моделюється, значний вплив здійснює макроперемішування, а не молекулярна дифузія [2]. У зазначеному випадку можливо використовувати будь-який розчинний трасер. Нерозчинні трасери можуть змінювати реальну картину за рахунок дії сил виштовхування чи гравітації.

Моделювання фізико-хімічних гетерогенних процесів – значно складніша задача. У такому випадку приймають відповідність коефіцієнту масопереносу – критерію Шервуда, який є функцією критерію Рейнольдса та Шмідта

$$Sh = f(Re, Sc) \quad (1)$$

Проте, при виконанні експериментальних досліджень, важко підібрати такі модельні речовини, щоб вони повністю відповідали обраним критеріям, й вказана функція є невідомою для системи, тому для фізичного моделювання обирають макроскопічну подобу реакції для якої зумовлені співвідношенням якихось показників [3, 4]. У зазначеному випадку отримані результати моделювання носять якісний характер і немає можливості їх перенесення на промисловий агрегат у повній мірі.

Також є ряд дослідників, які використовують критерій Дамкелера [5-9] для моделювання хімічних процесів:

$$Da = kC_0^{n-1}t \quad (2)$$

або

$$Da = \frac{kC_0^n (dH)l}{\rho C_p T v} \quad (3)$$

де k – константа швидкості реакції;

C – концентрація речовини, [кг/м³];

t – час, [с];

dH – тепловий ефект хімічної реакції, [Дж/моль];

C_p – теплоємність при постійному тиску, [Дж/моль К];

T – температура, [К], l -характеристична довжина, м.

Для процесів, що відбуваються у реальних металургійних агрегатах характерно досить високі температури (1500 °С і вище), а як відомо, питома теплоємність та густина металевих речовин залежать від температури; константа швидкості протікання реакцій обумовлюється інтенсивністю підведення окислювача, тобто конструкцією продувного пристрою й фізичними показниками рідини (поверхневим натягом та густиною), подібність яких вже враховуються іншими критеріями, такими як Фруда модифікований, який є обов'язковим при моделюванні. Окрім того протікання певних реакцій окиснення в металургійному агрегаті підпорядковано термодинамічним показникам, таким як вільна енергія Гіббса. Тому можна зробити висновок, що критерій Дамкелера досить складно використовувати при моделюванні металургійних реакцій. У якості більш доступного варіанту для проведення дослідження було обрано подібність показника енергії Гіббса реакцій та однакова початкова концентрація речовин.

Для перевірки зазначеного твердження було проведено дослідження процесу окислення кремнію шляхом моделювання на 60 кг високотемпературній моделі конвертера шляхом продування реального чавуну киснем, так і заміна менш високотемпературним процесом – продуванням киснем сплаву системи $Cu-Zn$, яка має температуру плавлення до 1000 °С. Агрегатний стан вихідних компонентів та продуктів реакції відповідав подібності агрегатного стану компонентів чавуну. Латунь була обрана після аналізу термодинамічних показників процесів окислення домішок чавуну та металів у відомих металевих системах й встановлено, що з точки зору окислення у реальних умовах рідкого чавуну із домішками, що містить C , Si та Mn , співвідношенню енергій Гіббса окислення, наприклад, Si та Fe відповідають співвідношення енергій Гіббса окислення Zn та Cu (див. рисунок 1). Крім того вихідні компоненти та продукти реакції для процесів окислення кремнію у складі чавуну та цинку, складі латуні подібні. Тому в проведеному моделюванні процес окислення кремнію у складі чавуну

вивчали на моделі процесу окислення цинку у складі сплаву системи $Cu - Zn$, що було доведено до 1% вмісту цинку задля забезпечення подібності вмісту цього компоненту. Продувку здійснювали у лабораторній установці за умов продувки крізь циліндричне сопло з діаметром $3,2 \times 10^{-3} \text{ м}$.

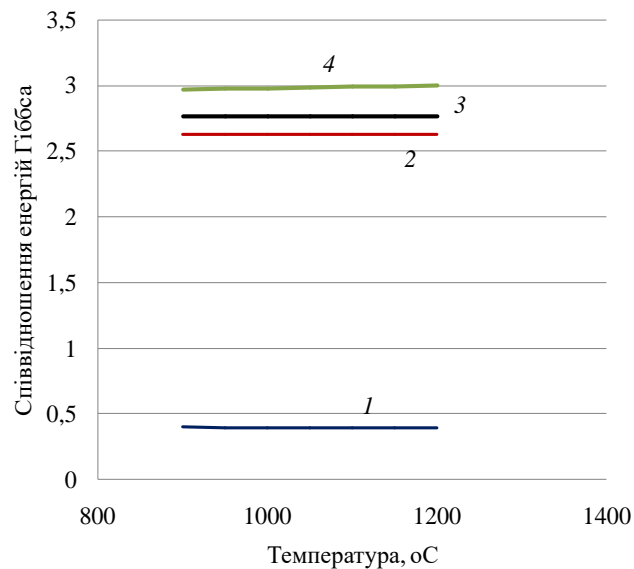


Рисунок 1 – Зіставлення співвідношень енергій Гіббса реакцій окислення:

- 1 – вуглецю до заліза; 2 – марганцю до заліза,
- 3- кремнію до заліза; 4- цинку до купруму

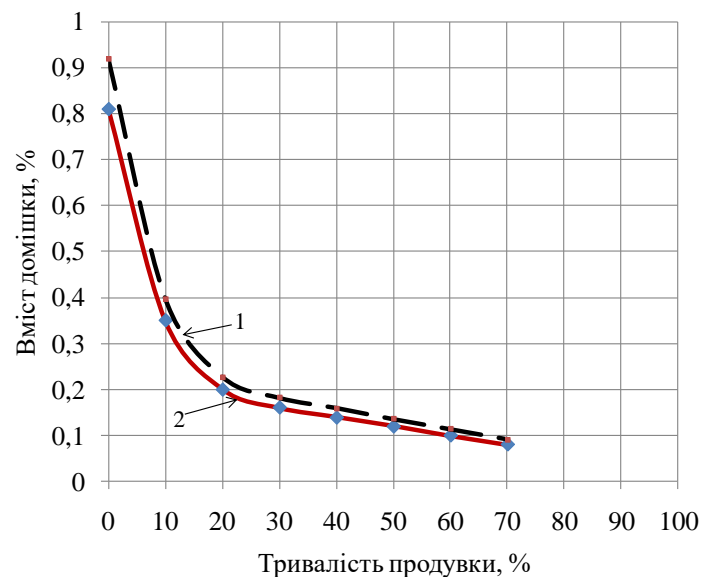


Рисунок 2 – Зміна вмісту домішок у чавуні за ходом продувки крізь одно соплову фурму діаметром сопла $3,5 \times 10^{-3} \text{ м}$ [10] та при моделюванні на латуні з аналогічною продувною фурмою, 1- окислення кремнію у чавуні при продувці крізь сопло $3,5 \times 10^{-3} \text{ м}$, 2 - окислення цинку при продувці крізь циліндричне сопло діаметром $3,2 \times 10^{-3} \text{ м}$

Отримані результати порівнювали із наявними даними продувки чавуну у моделі кисневого конвертера крізь одно соплову фурму із діаметром сопла $3,5 \times 10^{-3} \text{ м}$ [10]. Встановлено, що крива зміни концентрації цинку у системі Cu-Zn (1% Zn) при використанні циліндричного сопла $3,2 \times 10^{-3} \text{ м}$ є близькою до кривої окислення кремнію у складі чавуну при продуванні крізь односоплову фурму із діаметром $3,5 \times 10^{-3} \text{ м}$, що підтверджує доцільність обраного модельного параметру.

ЛІТЕРАТУРА

1. Fox R.O. Computational models for turbulent reacting flows. Cambridge University Press.-2003. 438. <https://doi.org/10.1017/CBO9780511610103>
2. Taylor R., Krishna R. Multicomponent mass transfer I. Theory. John Wiley.- 1993.616 p. ISBN: 978-0-471-57417-0
3. Kim S-H. Physical modeling of liquid/liquid mass transfer in gas stired ladles/ S-H Kim, R.J. Fruehan // Metall Trans. B Jun.-1987. Vol.18(2). P. 381-390
4. The criteria of chemical similarity revisited /V.D. Barsky, A.V. Kravchenko, V.M. Gulyaev, D.V. Jakovlev-Barsky// Математичне моделювання .- 2018. Vol.1(40). P. 130-138
5. Закгейм А. Ю. Загальна хімічна технологія: введення у моделювання хіміко-технологічних процесів: навч. посібник / А. Ю. Закгейм. Логос.- 2009. 303с.
6. Яковлев Ю. М. Фізико-хімічна подоба металургійних процесів / Ю.М. Яковлев, Л.В. Камкіна// Збірник наукових праць Державної металургійної академії України "Сучасні проблеми металургії". -1999. №.1. С. 90-100.
7. Rehage Hendrik The first Damköhler number and its importance for characterizing the influence of mixing on competitive chemical reactions/Rehage Hendrik , Kind Matthias// Chemical Engineering Science.- 2021. Vol.16. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2020.116007>
8. A Novel Methodology for Chemical Time Scale Evaluation with Detailed Chemical Reaction Kinetics / Benjamin J. Isaac, Alessandro Parente, Chiara Galletti, Jeremy N. Thornock// Energy Fuels. -2013. Vol.27(4). P. 2255–2265. <https://doi.org/10.1021/ef301961x>
9. Пінчук С. І. Організація експерименту при моделюванні та оптимізації технічних систем / С.І. Пінчук – Учбовий посібник, Дніпропетровськ, Вид. «Дива».- 2008. 248 с.
10. Зміна складу металу та шлаку при продуванні чавуну з різним вмістом кремнію та марганцю / Є.Я. Зарвін, А.Л. Ніколаєв, М.І. Волошин// Известія ВУЗов. Чорна металургія.-1970.№2.С. 47-52

RESEARCH ON THE POSSIBILITY OF ACHIEVING CHEMICAL SIMILARITY DURING HIGH-TEMPERATURE MODELING OF METALLURGICAL PROCESSES

Golub Tetiana, Molchanov Lavr, Semykin Sergiy

Abstract. *Transfer of chemicals between phases is an extremely important indicator for metallurgical systems. At the same time, for high-quality modeling, it is necessary to*

ensure the similarity of the models, that is, a certain criterion of chemical similarity, which will ensure the adequacy of the modeling, becomes relevant.

Different criteria can be used to achieve chemical similarity, the choice of which depends on the importance of one or another aspect that affects the actual chemical reaction. The possibility of using the similarity of Gibbs energies as an indicator of the possibility of the reaction at the temperatures of metallurgical processes and the similarity of the initial concentrations was proposed and studied in the work during high-temperature modeling of the oxidation of silicon from hot metal. It was also mandatory to use the modified Froude criterion. Due to the proposed method of similitude modeling, brass with a mass fraction of zinc of 1%, which has a lower melting point than cast iron, was chosen as a model environment, that is, it requires less modeling costs. Comparison of the obtained results with the results of purging in similar conditions of hot metal showed the closeness of the data, which indicates the feasibility of the proposed method.

Keywords: *high-temperature simulation, oxygen converter process, top blowing, oxidation processes, chemical similarity*

REFERENCE

1. Fox R.O. Computational models for turbulent reacting flows. *Cambridge University Press.* - 2003. 438. <https://doi.org/10.1017/CBO9780511610103>
2. Taylor R., Krishna R. Multicomponent mass transfer I. Theory. John Wiley.- 1993.616 p. ISBN: 978-0-471-57417-0
3. Kim S-H. Physical modeling of liquid/liquid mass transfer in gas stired ladles/ S-H Kim, R.J. Fruehan // *Metall Trans. B Jun.*-1987. Vol.18(2). P. 381-390
4. The criteria of chemical similarity revisited /V.D. Barsky, A.V. Kravchenko, V.M. Gulyaev, D.V. Jakovlev-Barsky// *Mathematical modeling.*- 2018. Vol.1(40). P. 130-138
5. Zakgeym A. Yu. General chemical technology: introduction to the modeling of chemical technological processes: textbook./A. Yu. Zakgeym. Logos.- 2009. 303p. [in Russian]
6. Yakovlev Yu. N. Physical-chemical similarity of metallurgical processes / Yu. N. Yakovlev, L.V. Kamkina// *Collection of scientific works of the State Metallurgical Academy of Ukraine "Modern problems of metallurgy".* -1999. №.1. C. 90-100. [in Russian]
7. Rehage Hendrik The first Damköhler number and its importance for characterizing the influence of mixing on competitive chemical reactions/ Rehage Hendrik , Kind Matthias// *Chemical Engineering Science.*- 2021. Vol.16. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2020.116007>
8. A Novel Methodology for Chemical Time Scale Evaluation with Detailed Chemical Reaction Kinetics / Benjamin J. Isaac, Alessandro Parente, Chiara Galletti, Jeremy N. Thornock// *Energy Fuels.* -2013. Vol.27(4). P. 2255–2265. <https://doi.org/10.1021/ef301961x>
9. Pinchuk S. I. Organization of an experiment in modeling and optimization of technical systems / S.I. Pinchuk – Textbook, Dnepropetrovsk, Ed. "Diva".-2008. 248 p. [in Russian]
10. Changes in the composition of metal and slag when blowing cast iron with different contents of silicon and manganese / E.Ya. Zarvin, A.L. Nikolaev, M.I. Voloshin // *News of Universities. Ferrous metallurgy.*-1970. №2. P. 47-52. [in Russian]