

тодом определения состав равновесного водяного газа можно рассчитывать аналитически по соотношениям, получающимся из уравнений прямых линий ab , ad и bc :

$$x_{CO} = x_{CO}^* - \frac{x_{CO}^*}{x_{H_2}^*} x_{H_2}, \quad x_{H_2} = x_{H_2}^* - \frac{x_{H_2}^*}{x_{CO}^*} x_{CO},$$

$$x_{H_2} + x_{H_2O} = 1 - \frac{1}{x_{CO}^*} x_{CO}, \quad x_{CO} + x_{CO_2} = 1 - \frac{1}{x_{H_2}^*} x_{H_2}. \quad (13)$$

В этих соотношениях $x_{H_2}^*$ – равновесная концентрация водорода в системе Оксиды железа – H_2 – H_2O (рис. 1); x_{CO}^* – равновесная концентрация монооксида углерода в системе Оксиды железа – CO – CO_2 (рис. 1). Следовательно, определять параметры равновесия в сложных системах Оксиды железа – Водяной газ достаточно просто на основании информации о равновесиях в простых системах.

Таким образом, в рамках сделанных упрощающих допущений, в атмосфере водяного газа и CO , и H_2 участвуют в восстановлении оксидов Fe_3O_4 и FeO (рис. 2) при любых температурах. При этом концентрации x_{CO} и x_{H_2} изменяются в широком интервале от нуля до максимальных значений (x_{CO}^*) и ($x_{H_2}^*$), равных равновесным концентрациям в системах Оксиды – CO – CO_2 и Оксиды – H_2 – H_2O .

Выводы. Параметры фазовых равновесий при восстановлении оксидов железа водородом и монооксидом углерода, совместно присутствующими в газовой фазе, необходимо представлять пространственной диаграммой, приведенной на рис. 2. При восстановлении оксидов железа смесью, содержащей CO и H_2 , оба газа принимают участие в восстановлении в соответствии с величинами констант равновесий реакций восстановления и реакции водяного газа.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Есин О.А., Гельд П.В. Физическая химия пирометаллургических процессов. Ч. 1. Реакции между газообразными и твердыми фазами. – 2-е изд., испр. и доп. – Свердловск: ГНТИ, Свердловское отд., 1962. – 673 с.
2. Бондаренко Б.И. Восстановление оксидов металлов в сложных газовых системах. – Киев: Наукова думка, 1980. – 286 с.
3. Юсфин Ю.С., Пашков Н.Ф. Металлургия железа: учебник для вузов. – М.: ИКЦ «Академкнига», 2007. – 464 с.
4. Попель С.И., Сотников А.И., Бороненков В.Н. Теория металлургических процессов: учебн. пос. для вузов. – М.: Металлургия, 1986. – 463 с.
5. Теория металлургических процессов: учебн. пос. для вузов / Д.И. Рыжонков, П.П. Арсентьев, В.В. Яковлев и др. – М.: Металлургия, 1989. – 392 с.

© 2012 г. Г.П. Вяткин, Г.Г. Михайлов,
Ю.С. Кузнецов, О.И. Качурин, С.В. Дигонский
Поступила 29 августа 2011 г.

УДК 669.046:536.45:533.9

И.В. Ноздрин, В.В. Руднева, Л.С. Ширяева, М.А. Терентьева

Сибирский государственный индустриальный университет

МОДЕЛЬНО-МАТЕМАТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ УСЛОВИЙ ЭФФЕКТИВНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ ХРОМСОДЕРЖАЩЕГО СЫРЬЯ В ПЛАЗМЕННОМ РЕАКТОРЕ

Общие вопросы моделирования взаимодействия плазменного и сырьевого потоков

Сопоставление различных технологий получения порошков тугоплавких соединений свидетельствует о том, что для достижения наноуровня в первую очередь востребованы технологии, основанные на применении высококонцентрированных энергетических потоков для газификации сырья и формирования целевого продукта при объемной конденсации из газовой фазы. Среди подобных технологий плазменный способ отличается сравнительной простотой реализации и является наиболее изученным и конкурентоспособным. Процессы плазменного синтеза условно можно подразделить на три стадии:

1) эволюция исходного сырья, включающая его движение в потоке газа-теплоносителя, нагрев и фазовые переходы;

2) химические реакции, т.е. сам синтез;

3) формирование дисперсного продукта (конденсация, коалесценция, кристаллизация, коагуляция).

На завершенность первой стадии, являющейся в случае использования дисперсного сырья лимитирующей и определяющей в связи с этим количественный выход целевого продукта, существенные ограничения накладывают высокие скорости движения реагирующих сред, составляющие 30 – 60 м/с в каналах трехструйных прямоточных реакторов в зависимости от рабочих параметров плазмотронов и тем самым способствующие сокращению времени (10^{-4} – 10^{-5} с) пребывания сырья при температурах перехода его в паровую фазу. В связи с этим из всех факторов (теплофизических и термодинамических свойств плазмы и сырья, соотношения массовых расходов плазмообразующего газа и сырья, начальной температуры плазмы, конструктивных особенностей реактора, удель-

ных энергозатрат, организации процесса смешения дисперсного сырья с плазмой и др.), влияющих на степень превращения исходного сырья, основным лимитирующим фактором является теплообмен высокотемпературного потока газа с движущимися в нем частицами обрабатываемого материала. Следовательно, высокие степени превращения сырья на первой стадии синтеза могут быть достигнуты при таких гидродинамических и энергетических параметрах реакторов, которые обеспечивают за весьма ограниченное время подвод от теплоносителя к дисперсному сырью количества энергии, достаточного для требуемых теплофизических и физико-химических превращений. Однако экспериментальное исследование этой стадии синтеза затруднено ввиду ее кратковременности и отсутствия надежно работающих в подобных условиях средств диагностики и контроля и сводится в связи с этим, как правило, к модельно-математическому изучению, позволяющему при определенной «идеализации» процесса выявить влияние на степень перехода сырья в газовую фазу температуры и скорости газового потока в зоне ввода сырья, расхода реагентов, условий ввода и размеров частиц сырья.

Существующие математические модели первой стадии плазменных процессов синтеза с использованием дисперсного сырья, обзор и подробный анализ которых приведен в работе [1], являются в основном одномерными, рассматривающими безградиентный нагрев частиц, движущихся в потоке с постоянными или изменяющимися параметрами. В большинстве моделей принимаются постоянными значения коэффициентов межкомпонентного теплообмена, свойства плазмы, такие как теплопроводность и теплоемкость, свойства дисперсного материала, температура потока. Потери тепла на стенку не учитываются, принимаются средние по экспериментальным данным или вычисляются по зависимостям для турбулентного режима на стабилизированном участке. При расчетах не учитывается влияние концентрации твердого сырья на теплообмен плазмы со стенками реактора, не всегда учитываются значительный температурный перепад в пограничном слое частицы. Такие допущения снижают практическую ценность результатов моделирования. Действительно, изменение коэффициента теплоотдачи от плазменного потока к стенке канала на длине реактора в 1 калибр в зависимости от рабочих параметров плазмотронов может изменяться от 350 – 400 до 200 – 250 Вт/(м²·К), т.е. на 35 – 40 %, образование гарниссажа на стенках реактора приводит к снижению коэффициента теплоотдачи на 15 – 35 % [2]. Для азота и воздуха при температурах выше и ниже 4000 К различие в значениях теплоемкости и коэффициента теплопроводности может превышать 100 – 300 %.

Таким образом, при некоторой разноплановости подходов модельно-математическое исследование сводится к совместному решению уравнений движения ча-

стиц сырья, межкомпонентного теплообмена и теплообмена плазменного потока со стенками реактора, т.е. представляет собой случай математического моделирования сложных металлургических систем. При этом число допущений может достигнуть десяти, в связи с чем задача не имеет точного решения, а моделирование носит прогнозный характер. Поэтому необходим критический подход к выбору модели и оценке результатов исследования. Однако интерес исследователей к математическому моделированию стадии испарения дисперсного сырья устойчиво сохраняется длительное время, что объясняется высокой практической значимостью результатов.

Математическая модель для расчета процессов испарения дисперсного сырья в трехструйном плазменном реакторе

В развитии математического моделирования процессов обработки дисперсного сырья применительно к условиям трехструйного плазменного реактора можно выделить следующие этапы совершенствования и углубления. В 70 – 80-е годы прошлого столетия в Институте тепло- и массообмена АН БССР [1] под руководством профессора А.Л. Мосса выполнены работы, включающие следующее поэтапное построение модели: постановку задачи, математическое описание структурных блоков, составление вычислительного алгоритма, программирование и реализацию программы «BIS-80» на ЭВМ, опробование модели для процессов, в которых обрабатываемый дисперсный материал подвергается в основном теплофизическим превращениям без «газификации» в условиях лабораторного реактора. В 80 – 90-е годы прошлого столетия в Сибирском металлургическом институте (ныне Сибирский государственный индустриальный университет) под руководством профессора Г.В. Галевского выполнен цикл исследований, обобщенных в работе [2], направленных на совершенствование базового варианта модели: учет эффекта вынужденной турбулизации плазменного потока, снижения интенсивности теплообмена при гарниссажеобразовании в канале, экспериментальное определение для оксидов степени восстановления по составу газовой фазы, позволившее установить высокую достоверность результатов численных расчетов. Так, установлено, что для оксидов ванадия, кремния, титана, циркония наблюдается превышение расчетной степени испарения (фактически восстановления) над экспериментально определенной степенью восстановления, составляющей 5 – 10 %, что может быть объяснено полидисперсностью сырья, существенной неизотермичностью потока и свидетельствует об адекватности модели. В дальнейшем было осуществлено конвертирование программы «BIS-80» для работы в операционной системе MS Windows (программа «BIS-80/MSW»).

Описание математической модели взаимодействия плазменного и сырьевого потоков А.Л. Моссэ – Г.В. Галевского приведено в работе [3]. Модель включает пять блоков: блок задания начальных условий; блок изменения гидродинамических условий, описывающий движение частиц и плазменного потока уравнениями диаметра конуса разлета частиц из фурмы подачи дисперсного сырья, движения частиц, неразрывности потока, пролетаемого частицей в реакторе расстояния; блок изменения тепловых условий, описывающий теплообмен плазменного потока со стенками канала реактора уравнениями теплофизических свойств газа при среднемассовой температуре потока и температуре частицы, баланса тепла для реактора, баланса тепла для газа, теплового потока от плазмы к стенке реактора; блок изменения тепловых условий, описывающий теплообмен плазменного потока с дисперсным сырьем уравнениями коэффициента межкомпонентного теплообмена, баланса тепла для дисперсного материала, степени испарения; блок оценки достоверности результатов плазменной обработки оксидного сырья, основанный на обобщающем положении о лимитировании процессов плазменного восстановления степенью перехода сырья в газовую фазу и на экспериментальном определении степени восстановления по составу газовой фазы.

При моделировании обычно принимаются следующие допущения, начальные и граничные условия. Начальное сечение $x = 0$ реактора соответствует точке соударения плазменных струй и сырьевого потока; температура и скорость плазменного потока в поперечном сечении реактора одинаковы и равны среднемассовой; частицы монодисперсны, имеют температуру, равную их среднемассовой, распределены равномерно по поперечному сечению реактора, не сталкиваются друг с другом и со стенками реактора. Начальные условия при $x = 0$ следующие: $\tau = 0$; начальная температура частицы равна 300 К; количество тепла, переданное частице в момент времени $\tau = 0$, равно нулю. Граничные условия: диаметр реактора постоянен; температура плазмы больше температуры частицы, температуры плавления и испарения перерабатываемых материалов – заданные величины.

Отличительной особенностью реализуемого варианта модели является использование для теплообмена плазменного потока со стенками канала реактора расчетной зависимости, полученной авторами для реальных условий образования борида и карбида хрома в плазменном реакторе, не учитываемых известными уравнениями [1]: промышленный уровень мощности реактора равен 150 кВт; трехструйный вариант камеры смешения с углом наклона плазменных струй составляет 30°, обеспечивающий вынужденную турбулизацию плазменного потока; футеровка канала реактора толщиной 0,005 м из диоксида циркония, снижающая теплоотдачу от плазменного потока на 20 %; введение в плазменный поток разнообразного по фазовому

составу, дисперсности и теплофизическим свойствам высокодисперсного сырья (хрома, оксида и хлорида хрома (III)), пиролитического углерода; расходная массовая концентрация высокодисперсного сырья 0,12 кг/кг, близкая к максимальной и снижающая теплоотдачу от плазменного потока на 15 %. Расчетная зависимость имеет вид $St = (0,524 \pm 0,125) Re_{f,x}^{-0,424 \pm 0,098} Pr_{f,x}^{-0,05}$, где St , Re и Pr – числа Стентона, Рейнольдса и Прандтля; x и f – индексы, соответствующие среднемассовой температуре потока и осевой координате.

Компьютерное моделирование обеспечивает при заданных характеристиках сырья, геометрических размерах и параметрах работы реактора расчет расстояния, которое частица пролетает в реакторе, продолжительности «жизни» частиц, температуры плазменного потока, частицы и стенки канала реактора, скорости плазменного потока и частицы, степени испарения частиц, доли энергии, переданной газом стенке реактора, частицам и оставшейся в потоке.

Результаты численного расчета параметров эффективной переработки хромсодержащего сырья

Для прогнозирования характеристик сырья, предлагаемого к использованию при плазменном синтезе борида и карбида хрома, а также оценки гидродинамических и энергетических режимов его эффективной переработки проведено модельно-математическое исследование влияния на степень испарения начальной температуры плазменного потока, крупности сырья и массовой расходной концентрации. Необходимые для расчетов данные (теплофизические свойства хрома и его соединений) взяты из работ [4 – 6], которые представлены ниже:

Вещество	Cr	Cr ₂ O ₃	CrCl ₃
Температура плавления, К	2176	2553	1425
Температура кипения, К	2950	3273	1573
Теплота плавления / испарения, кДж/моль	21/342	105/478	237,8/272
Теплоемкость, Дж/(моль·К), в интервале T , К:			
298÷2950	23,550	–	–
298÷1800	–	135,570	–
298÷1573	–	–	90,146
Теплопроводность, Вт/(м·К), при T , К:			
300	93,90	5,19	0,40
573	–	3,48	–
773	–	2,93	–
973	–	2,57	–
1173	–	2,22	–

Результаты исследования приведены на рис. 1 – 3 (где T_g и V_g – среднемассовая температура и скорость плазменного потока; T_p и V_p – температура и скорость частицы; β^* – доля энергии, переданной частице плазменным потоком; τ_p – время жизни частицы; μ_p – массовая расходная концентрация сырья в плазменном потоке; N – мощность, подведенная к реактору; K_p – степень испарения частицы). Исследования проводились для следующих режимов работы трехструйного реактора: подведенной мощности 75 кВт и массовых расходов плазмообразующего и транспортирующего газа (азота), составляющих $9 \cdot 10^{-3}$ и $1 \cdot 10^{-3}$ кг/с соответственно.

Анализ результатов расчета движения и нагрева частиц оксида хрома (III) показывает (рис. 1), что рабочие параметры реактора обеспечивают полное испарение частиц крупностью от 5 до 20 мкм, причем взаимодействие частиц с потоком происходит в условиях сопоставимых скоростей, составляющих для частиц размером 5 мкм 32 – 60 м/с, а для 10 мкм – 28 – 55 м/с за время соответственно $15 \cdot 10^{-5}$ – $18 \cdot 10^{-5}$ и $54 \cdot 10^{-5}$ – $85 \cdot 10^{-5}$ с (рис. 1, а, в). Следует отметить, что увеличение до определенного уровня массовой расходной концентрации оксида не влияет на степень его испарения. Максимальная расходная концентрация, при которой возможна полная переработка вещества Cr_2O_3 , для частиц крупностью 20 мкм составляет 0,1 кг/кг, для 10 мкм – 0,12 кг/кг

и для 5 мкм – 0,135 кг/кг (рис. 1, з). При этом оптимальная загрузка реактора позволяет увеличить долю энергии, переданную частицам, т.е. тепловой КПД потока, например, для частиц оксида хрома крупностью 5 мкм с 0,075 до 0,18 и снизить удельные энергозатраты с 3,14 до 2,43 кВт·ч/кг. Расчеты показали, что изменение с 1 до 3 м/с скорости подачи порошка Cr_2O_3 практически не приводит к изменению гидродинамической обстановки в потоке, а, следовательно, не оказывает влияние на межкомпонентный теплообмен. При использовании в качестве сырья порошка металлического хрома оптимальное по сравнению с его оксидом сочетание теплофизических характеристик, в первую очередь коэффициента теплопроводности и теплоты испарения, обуславливает возможность переработки с приемлемой (0,12 – 1,14 кг/кг) для технологического процесса расходной концентрацией частиц крупностью 10 – 30 мкм (рис. 2). При этом тепловой КПД потока для частиц крупностью 10 мкм достигает 0,20. Установленные закономерности не зависят от начальной скорости частиц при изменении ее в пределах 1 – 3 м/с. При переработке в плазменном потоке азота трихлорида хрома, возгоняющегося уже при температуре 1200 – 1225 К, рабочие параметры реактора обеспечивают полное испарение частиц крупностью 30 – 70 мкм при массовой расходной концентрации 0,144 кг/кг для 70 мкм и 0,16 кг/кг

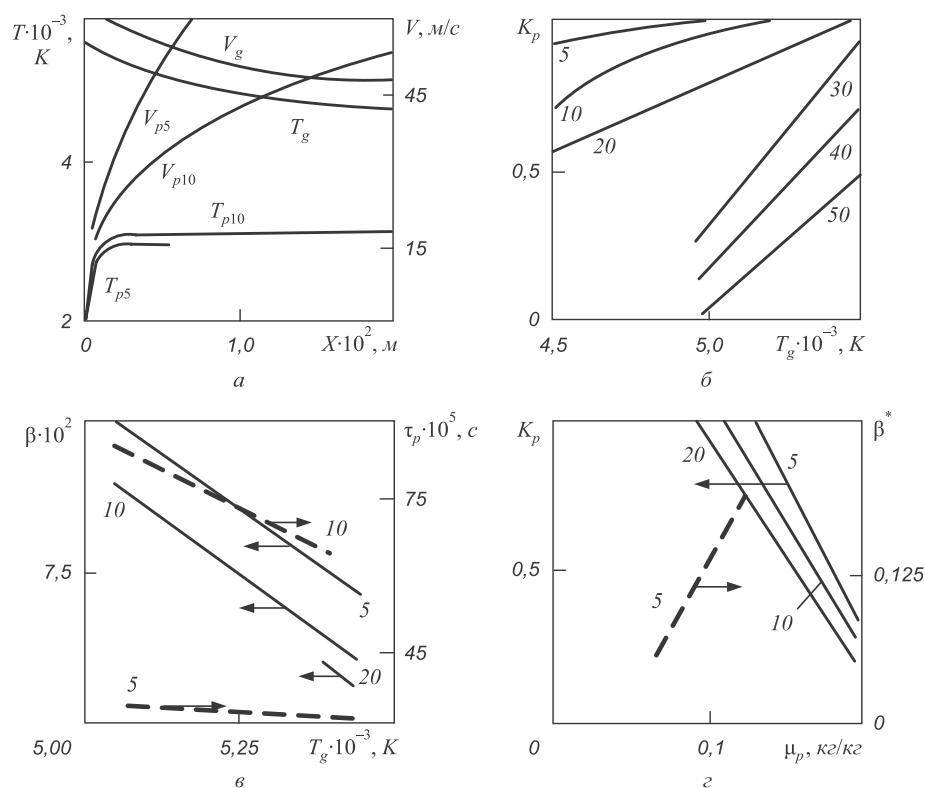


Рис. 1. Гидродинамические и энергетические режимы переработки оксида хрома (III) в трехструйном прямоточном реакторе.

Здесь и на рис. 2:

- а – изменение среднемассовой температуры и скорости плазменного потока и частиц по длине реактора ($N = 75$ кВт, $G_g = 9 \cdot 10^{-3}$ кг/с);
- б – влияние начальной температуры плазменного потока на степень испарения частиц; в – влияние начальной температуры плазменного потока на долю энергии (β^*), переданной частицам, и время их «жизни» ($\mu_p = 0,071$ кг/кг); з – влияние массовой расходной концентрации на степень испарения частиц и долю энергии, переданной частицам ($N = 75$ кВт, $G_g = 9 \cdot 10^{-3}$ кг/с). Цифры у кривых – размер частиц, мкм

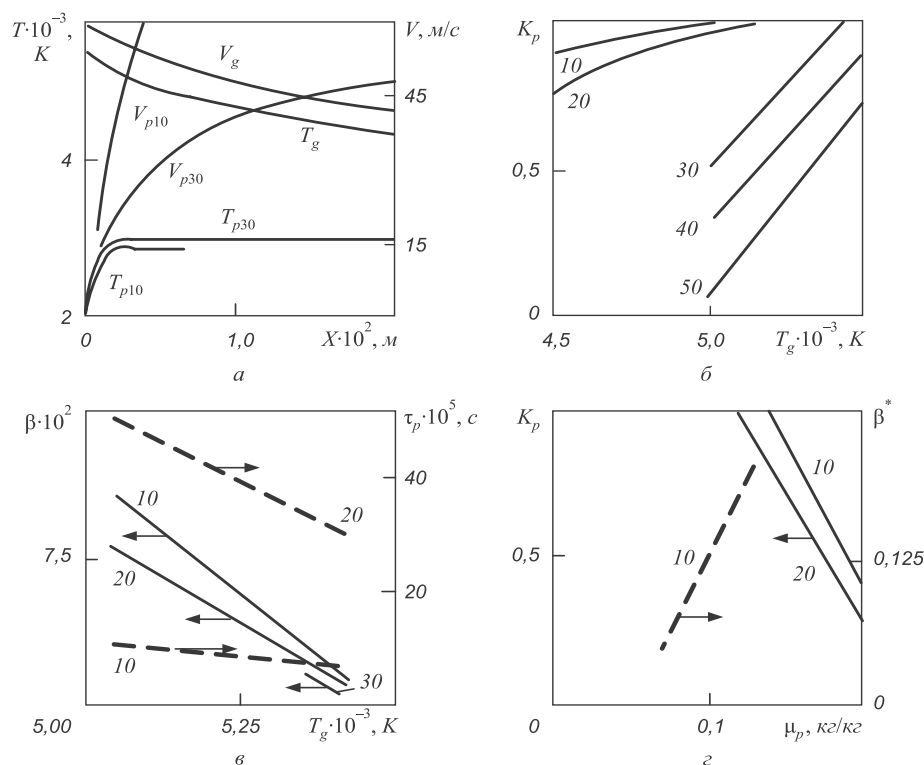


Рис. 2. Гидродинамические и энергетические режимы переработки хрома в трехструйном прямоточном реакторе

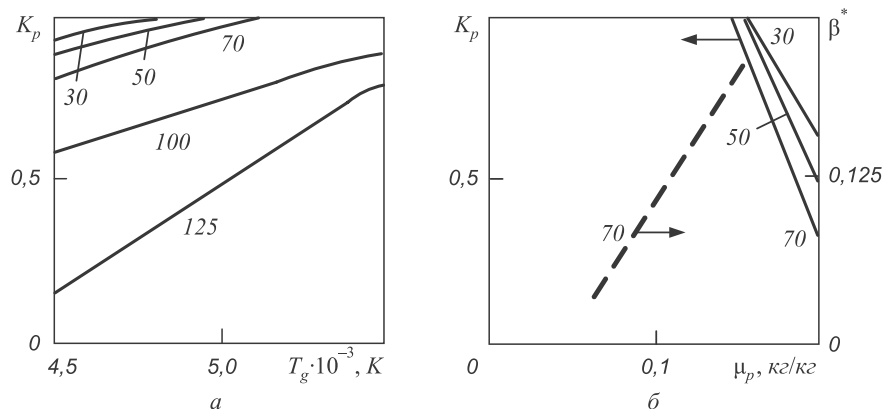


Рис. 3. Энергетические режимы переработки хлорида хрома (III) в трехструйном прямоточном реакторе ($N = 75$ кВт, $G_g = 9 \cdot 10^{-3}$ кг/с):
 а – влияние начальной температуры плазменного потока на степень испарения частиц; б – влияние массовой расходной концентрации на степень испарения частиц и долю энергии, переданной частицам

для 30 – 50 мкм (рис. 3). Тепловой КПД потока для частиц 70 мкм достигает при этом 0,21.

Проведенное модельно-математическое исследование взаимодействия дисперсного сырья с плазменным потоком азота позволяет сформулировать требования к крупности исходных материалов для синтеза борида и карбида хрома в трехструйном плазменном реакторе. При подводимой к реактору мощности 75 кВт возможна полная переработка частиц оксида хрома (III) размером не более 20 мкм, хрома не более 30 мкм, хлорида хрома (III) не более 70 мкм. Этим требованиям соответствуют хром металлический марки ПХ-1М (ТУ 14-1-1474 – 75, изм.), поставляемый в виде порошка крупностью менее 10 мкм, оксид хрома (Cr_2O_3) металлургический марки

ОХМ-0 (ГОСТ 2912 – 79, изм.), поставляемый в виде порошка крупностью менее 5 мкм, и хром хлористый (ТУ 6-09-02-269 – 77, изм.), поставляемый в виде порошка крупностью менее 70 мкм.

Выводы. Проведено модельно-математическое исследование взаимодействия дисперсного хромсодержащего сырья с высоконагретым потоком газа в плазменном реакторе. Рассчитана степень испарения сырья для синтеза борида и карбида хрома в зависимости от крупности, скорости ввода в плазменный поток, массовой расходной концентрации, энергетических параметров реактора. Установлено, что при подводимой к реактору мощности 75 кВт достигается 100 %-ая степень испарения частиц хрома крупностью не более 30 мкм,

оксида хрома (III) не более 20 мкм, хлорида хрома (III) не более 70 мкм. На основании полученных результатов выбраны сырьевые материалы для синтеза боридов и карбида хрома.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Моссэ А.Л., Буров И.С. Обработка дисперсных материалов в плазменных реакторах. – Минск: Наука и техника, 1980. – 208 с.
2. Руднева В.В., Галевский Г.В., Юркова Е.К. – В кн.: Труды VI Всероссийской научн.-практ. конф. СибГИУ. – Новокузнецк.: изд. СибГИУ, 2007. С. 343 – 346.

3. Руднева В.В. – В кн.: Наноматериалы и нанотехнологии в производстве карбида кремния: Монография: в 3 т. Дополнительный том. – М.: Флинта: Наука, 2008. – 387 с.
4. Свойства элементов: справочник в двух частях. Ч.1. Физические свойства / Под ред. Г.В. Самсонова. – М.: Металлургия, 1975. – 600 с.
5. Физико-химические свойства окислов: справочник / Под ред. Г.В. Самсонова. – М.: Металлургия, 1978. – 472 с.
6. Фурман А.А. Неорганические хлориды. – М.: Химия, 1980. – 416 с.

© 2012 г. И.В. Ноздрин, В.В. Руднева,
Л.С. Ширяева, М.А. Терентьева
Поступила 13 апреля 2011 г.

УДК 621.315:537.311.3

А.М. Поводатор, В.В. Конашков, В.С. Цепелев, В.В. Вьюхин

Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина

ПРИМЕНЕНИЕ КОРРЕЛЯЦИОННОГО АНАЛИЗА ПРИ ИССЛЕДОВАНИИ СВОЙСТВ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ РАСПЛАВОВ¹

Для получения новых и совершенствования существующих металлургических технологий необходима разработка оптимальных температурно-временных режимов обработки расплава, что можно осуществить на основе данных о его структурных изменениях, судят о которых либо по результатам дифракционных исследований, либо по температурным или временным зависимостям свойств, связанных со структурой расплава – вязкости, электрического сопротивления, плотности и др. Изучение этих свойств связано со значительными трудностями, обусловленными высокими температурами, при которых проходят эксперименты, а также большой продолжительностью опытов и с другими факторами. При этом получить достоверные данные о структурных изменениях в металлических расплавах чаще всего удается при изучении нескольких структурно-чувствительных свойств и обобщенном анализе полученных результатов. Таким образом, особое значение приобретает планирование экспериментов и совместный анализ результатов, что позволяет получить максимум информации из ограниченного объема исходных экспериментальных данных.

К многопараметрическому определению характеристик металлических жидкостей (расплавов) с высокой температурой плавления ($t_{пл} = 1000 - 2000$ °С) относится, прежде всего, вискозиметрия на базе нестационарного бесконтактного фотометрического определения

кинематической вязкости путем измерения параметров экспоненциального затухания (декремента) крутильных колебаний тигля с расплавом, подвешенного на упругой нити [1], а также бесконтактное определение электропроводности образца способом вращающегося магнитного поля [2]. Эти методы позволяют проводить анализ материалов и давать рекомендации для получения сплавов с заданными характеристиками, в частности, корректировать технологические режимы.

Известно, что температурные зависимости свойств чистых металлов имеют качественную, а иногда и количественную связь [3]. Например, такая связь описывается законом Видемана-Франца. Этими соотношениями иногда удается описать и свойства реальных многокомпонентных промышленных сплавов, однако лишь в узких температурных интервалах. Тем не менее, сопоставление политейм промышленных сплавов дает дополнительный материал об изучаемом объекте и позволяет прогнозировать значения одних свойств по известным значениям других. Поскольку количественную взаимосвязь в виде формулы для параметров многокомпонентного расплава, по всей видимости, получить невозможно, анализ этой взаимосвязи целесообразно проводить статистическими методами, например, используя корреляционный анализ.

В основе анализа политейм расплавов лежат сведения о температурных зависимостях физических характеристик металлов, причем определяемые параметры связаны соотношениями, количественно совпадающими с экспериментальными данными [4]. При этом анализ политейм двух важнейших структурно-чувствительных термовискозисимых параметров – вязкости (ν) и

¹ Работа выполнена в рамках мероприятия 1.8 федеральной целевой программы «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007 – 2013 годы», контракт № 16.518.11.7028.