

УПРАВЛЕНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИМИ ПРОЦЕССАМИ СТРУЙНО-ЭМУЛЬСИОННОМ РЕАКТОРЕ ПУТЕМ СОЗДАНИЯ ДИССИПАТИВНЫХ СТРУКТУР

Аннотация

Использование этих идеи теории самоорганизации (синергетики) позволило создать новый металлургический процесс и агрегат, в котором удалось реализовать несколько пространственно-временных диссипативных структур: реактор-осциллятор, в котором реализована внутренняя обратная связь за счет критического истечения двухфазной среды и влияния давления на протекание химических реакций с газовыделением; динамический аналог провальной решетки; самоорганизующийся сепаратор газа, шлака и металла; нелинейное (параболическое) распределение плотности, а следовательно, и концентрации рабочей смеси по высоте колонного реактора.

Повышенное давление и изоляция процесса от атмосферы позволили полностью использовать также энергию расширения рабочей смеси. Благодаря переходу в область газозвеси и эмульсии, а также реализации описанных выше принципов удалось создать (вместо физически реализуемых камер) определенные зоны в виде динамических диссипативных структур, которые существуют только на момент протекания процесса в определенном режиме. Это позволило отдельно управлять окислительными и восстановительными процессами.

Ключевые слова: теория самоорганизации, синергетика, диссипативная структура, струйно-эмульсионный, реактор-осциллятор, управление, окислительные, восстановительные процессы.

Abstract

Use these ideas theory of self-organization (Synergetics) has created a new metallurgical process and unit, which managed to implement multiple space-time dissipative stroktur: reactor-oscillator, which implements the internal feedback through the critical end of two-phase environment and the effect of pressure on the course of chemical reactions with corrosive gases; dynamic equivalent branded the lattice; self-organization separator for gas, slag and metal; Nonlinear (parabolic) density distribution, and hence the concentration of the mixture on top of the reactor.

High blood pressure and isolation from the atmosphere allowed the full use of the energy of the expansion of working mixture. With the move to the two-phase flow is reviewed and the emulsion, as well as the implementation of the above principles created (instead of physically realizable

cameras) are defined as dynamic zone of dissipative structures that exist only at the time of a process in a specific mode. This enabled separately control the oxidation and restoration processes.

Keywords: theory of self-organization, Synergist, dissipative structure, Jet-emulsion, reactor-oscillator, control, oxidation, reduction, processes.

Предпосылки создания нового струйно-эмульсионного процесса и агрегата (СЭР) начали разрабатываться в 1985–88 годах. Важную роль в новизне разработки сыграли идеи теории самоорганизации (синергетики), которые наша творческая группа начала изучать в то время. Возникла мысль создать новый металлургический процесс с использованием некоторых принципов этой теории. Такой подход оказался плодотворным. Использование этих идей позволило раскрепостить мышление и отойти от установившихся представлений, приведших к громоздкой многозвенной структуре традиционной металлургии, и создать процесс, имеющий существенные преимущества перед известными. В качестве аналогов были использованы процессы БИСРА и Корекс, а в качестве прототипа для первой заявки [1] был взят патент французской фирмы ИРСИД.

В результате получился сжатый и совмещенный в объеме (в 10–15 раз) процесс, в какой-то мере похожий на Корекс, что оказалось возможным благодаря использованию некоторых принципов теории самоорганизации [2; 3] (отклонение от термодинамического) равновесия, наименьшее принуждение, круговая подчиненность, колебательный стационар и др.) в сочетании с рядом физических эффектов (диспергация встречными струями, газодинамическое запираание соединительного канала за счет критического истечения двухфазовой среды [4], нижняя подача рабочей смеси в вертикальный колонный реактор и др.).

Конструктивно это вылилось в следующие решения [5; 6].

Создан реактор-осциллятор (см. рис. 1), в котором реализована внутренняя обратная связь за счет критического истечения двухфазной среды [7] и влияния давления (по принципу Ле-Шателье-Брауна) на протекание химических реакций с газовыделениями, что приводит к изменению объемного газосодержания в реакторе

$\alpha_G = \frac{V_G}{V_G + V_{K\Phi}}$, где V_G – объем

газа, $V_{K\Phi}$ – объем конденсированной фазы, а затем к изменению скорости истечения двухфазной среды в соединительном канале. Процесс как бы «бегает» по правой ветви нелинейной зависимости скорости звука C от газосодержания α_G , представленной на рис. 2.

В результате получена возможность создания стационарного колебательного режима на любом заданном уровне давления. Таким образом, на основе реактора-осциллятора был создан побудитель расхода (своеобразный карбюратор-компрессор), с помощью которого (в сочетании с переводом процесса в область газозвеси и эмульсии) оказалось возможным создать внутренний транспорт рабочей смеси через все элементы агрегата, в том числе через теплоутилизирующие устройства (котел-утилизатор, газовая турбина, кипящий слой, реформатор дыма в синтез-газ). Это позволяет создать условия для глубокого использования энергии исходного топлива.

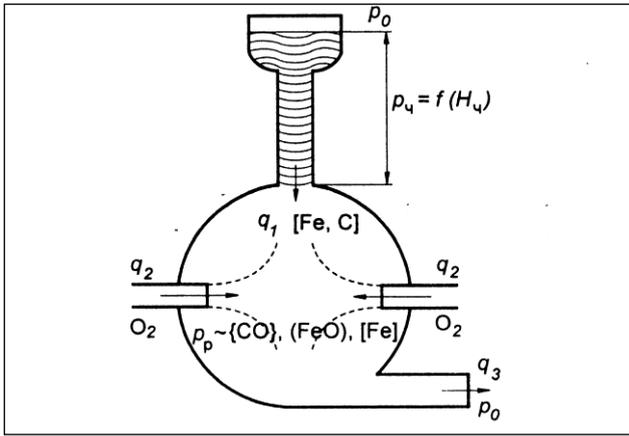


Рис. 1. Реактор-осциллятор: p_0 , p_p , p_q – соответственно давление атмосферное, в реакторе и столба шихты; q_1 , q_2 , q_3 – потоки шихты, кислорода и истекающей из реактора двухфазной среды

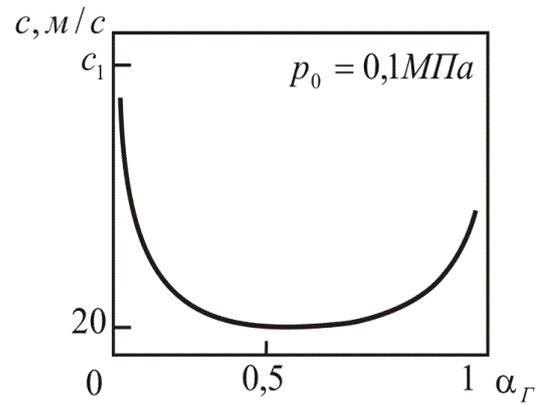


Рис. 2. Зависимость скорости звука в водовоздушной смеси от газосодержания

Благодаря нижней подаче (рис. 3) подготовленной в реакторе-осцилляторе 8 рабочей смеси в вертикальной колонный реактор 12, создана динамическая диссипативная структура, представляющая собой самоорганизующийся сепаратор газа, шлака и металла.

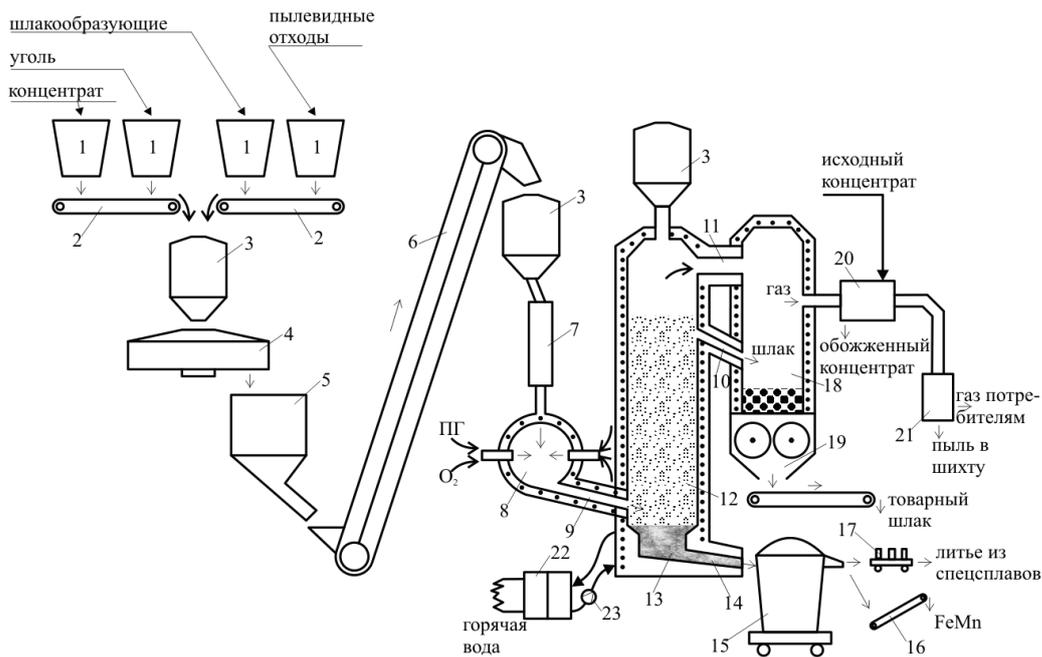


Рис. 3. Технологическая схема мини-модуля на основе процесса типа СЭР

В этом реакторе сказалось возможным получить нелинейное (параболическое) распределение плотности, а следовательно, и концентрации рабочей смеси, то есть, например, большое содержание оксидов железа внизу (на границе металла-шлак) и низкое вверху (на выбросе в шлакоприемник).

Повышенное давление и изоляция процесса от атмосферы позволили полностью использовать также энергию расширения рабочей смеси (4,31 Дж/моль), то есть «джин загнан в бутылку», что позволило заставить работать реакционную смесь в нужном режиме и совер-

шать самые различные технологические операции, благодаря чему агрегат обладает определенной степенью универсальности.

А. М. Бигеев, внесший большой вклад в разработку непрерывного сталеплавильного процесса [8; 9], важным и необходимым преимуществом такого процесса, наряду с отсутствием промежуточных потерь энергии и сырья, считал наличие отдельных камер (зон) для реализации необходимых технологических операций (обезуглероживание, обессеривания, обесфосфоривания и др.). Однако, в то время в связи с протеканием процесса, близком к состоянию равновесия, и, как следствие, низкими скоростями химических реакций, эти камеры получались достаточно громоздкими, а агрегат в целом капиталоемким.

Благодаря переходу в область газозвеси и эмульсии, а также реализации описанных выше принципов удалось создать (вместо физически реализуемых камер) определенные зоны в виде динамических диссипативных структур, которые существуют только на момент протекания процесса в определенном режиме. Задача десульфурации решается за счет наличия огромной реакционной поверхности на газовых пузырьках, а задача дефосфорации может решаться за счет управления гранулометрическим составом шихтовых материалов, подаваемых на границу металл-шлак. На задаче управления содержанием углерода остановимся отдельно.

Все это позволило резко увеличить скорость процесса и уменьшить удельный объем агрегата, а также капитальные затраты, которые в 2–3 раза меньше, чем у известных процессов.

Окончательная доводка металла может осуществляться в установленной за агрегатом СЭР индукционной печи, которая имеет высокий тепловой КПД именно в режиме обработки жидкого металла. Копильник агрегата СЭР также имеет индукционный подогрев, что существенно повышает гибкость управления тепловым режимом, создает условия для оптимизации энергозатрат за счет целенаправленного температурного воздействия на металл.

За последние 20–25 лет в мире построено или находится в стадии создания более 100 установок прямого восстановления, но ни в одном из известных процессов непосредственно прямым восстановлением сталь получить не удастся. Получают чугун с содержанием углерода от 2 до 4 %. Это связано с тем, что процессы находятся в состоянии, близком к состоянию термодинамического равновесия, а металл и шлак длительное время находятся в контакте друг с другом. Независимое управление составом металла и шлака, а также временем пребывания в этих агрегатах практически невозможно.

Прежде чем показать, почему в процессе СЭР возможно получение стали или, по крайней мере, сплава с более низким содержанием углерода, чем в чугуне, кратко остановимся на принципе работы агрегата. Основу технологической схемы агрегата типа СЭР (рис. 3) составляют: система шихтоподачи 1–7; реактор-осциллятор 8, соединительный канал с газодинамическим самозапираем 9, рафинирующий отстойник 12, одновременно играющий роль первой ступени мокрой газоочистки, а также системы гарнисажного охлаждения 22–23, доводки металла в потоке 13–16, утилизации тепла 18–21.

Процесс осуществляется следующим образом. Мелкодисперсная шихта, состоящая из смеси оксидов железа и других металлов, вместе с частью твердых восстановителей подается в центральную зону реакционной камеры 8, где в месте встречи спутных потоков кислорода и природного газа образуется диск уплотнения, на котором в результате динамического взаимодействия происходит интенсивная турбулизация потока шихты и образование больших

поверхностей для гетерогенного химического взаимодействия. При этом за счет неполного сжигания в реакционной камере части угля, природного газа или другого восстановителя в соответствии с долей поданного кислорода происходит нагрев и частичное восстановление оксидов.

Образовавшаяся в реакционной камере 8 газовзвесь с объемным газосодержанием 0,98–0,99 через соединительный канал 9 подается в нижнюю часть рафинирующего отстойника 12 над верхним срезом копильника 13. При этом выходящая из соединительного потока двухфазная струя играет роль своеобразной динамической подушки или провальной решетки, отделяющей столб пенной газошлаковой эмульсии, играющей одновременно роль мокрой газоочистки, от металла, накапливающегося в копильнике 13 благодаря опусканию по вертикальным пристенным слоям капель металла, получающихся в результате восстановительных процессов в газошлаковой эмульсии. Таким образом, с учетом противодействия гравитационных и аэродинамических сил в рафинирующем отстойнике 12 происходит сепарация металла и шлака, а также образуется неравномерное (по плотности, газосодержанию и химсоставу) распределение параметров по высоте агрегата. Распределенность содержания оксидов железа по высоте обуславливается также термодинамически неравновесным характером процессов, протекающих в реакционной камере и рафинирующем отстойнике, в том числе интенсивными потоками вещества и энергии, поступающими снизу через соединительный канал 9 из реакционной камеры 8.

Таким образом, использование в качестве рафинирующего отстойника вертикального колонного реактора с нижней подачей реакционной газовзвеси в сочетании с существенным отклонением процессов от термодинамического равновесия является важнейшим фактором, который обуславливает возможность разделения потока железоуглеродистого металла, оседающего в копильнике 13, и потока обедненного железом и обогащенного легирующими элементами шлака, отводимого по наклонному каналу 10 в шлакоприемник 18. К нижней части шлакоприемника 10 пристыковываются валковый гранулятор 19 и шлак выдается в качестве конечного продукта на конвейер.

Для лучшего понимания механизма рассмотрим пространственно-зонную декомпозицию процесса (рис. 4).

В зонах 1 и 2 реакционной камеры наряду с образованием диска уплотнения на встречных струях кислорода происходит сжигание угля или природного газа с недожогом, а также образование псевдогомогенной газовзвеси, начало прогрева и восстановления оксидов.

Определяющим процессом в соединительном канале (зона 3) является газодинамика двухфазного потока (волны сжатия и разрежения) и зависимость скорости потока от объемного газосодержания (рис. 2).

Внедряющийся во взвешенную эмульсию двухфазный поток (зона 4), по-видимому, можно рассматривать, с одной стороны, как модель идеального смешения, с другой стороны, как динамический аналог провальной решетки, которая на высокотурбулизованных вихрях (и за счет волн расширения нагревающегося газа) держит зону 6, которую можно рассматривать как псевдооживленный слой в виде турбулизованной пены и газовзвеси твердых частиц. Через зону 4 происходит провал более тяжелых частиц из зон 6 и 7, а также некоторое расслоение частиц входящего из соединительного канала (зона 3) потока. Снизу через эту зону выделяются газообразные продукты реакций зон 5 и 8.

Зона 5. Это относительно плотная газшлаковая эмульсия типа сильно вспененного конвертерного или мартеновского шлака в слое, прилегающем к металлу. Она отсечена от зоны 6 высокоскоростным динамическим потоком, т. е. по существу механически локализована. Именно эта зона может играть решающую роль в процессах самоорганизации в рафинирующем отстойнике. Все зависит от ее относительного объема и степени неравновесности. Аналогом этой зоны может служить состояние переокисленного шлака в мартеновской печи с той лишь разницей, что здесь вместе с большим содержанием FeO одновременно имеет место большое содержание углерода в виде твердых частиц углерода и углерода, растворенного в корольках металла. По-видимому, именно в этой зоне находится самая неравновесная составляющая процесса.

Эта зона может играть важную роль для оптимизации конструкции прилегающей части агрегата: расстояние соединительного канала от уровня металла в копильнике и угол наклона соединительного канала.

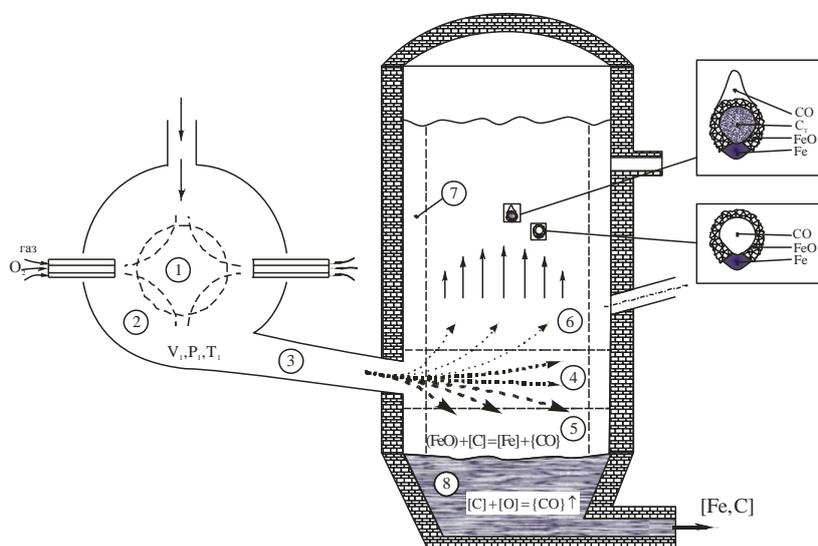


Рис. 4. Пространственно-зонная декомпозиция процессов в агрегате типа СЭР

Чем больше эта зона, тем больше время пребывания и степень превращения веществ, но при этом больше вероятность образования и размеры зародышей флуктуаций. Чем больше угол наклона соединительного канала, тем больше вероятность попадания относительно крупных частиц шихты непосредственно в эту зону, минуя зону 6.

Это открывает дополнительные возможности управления технологическим процессом: можно целенаправленно увеличивать в шихте количество крупных фракций оксидов, а возможно и извести, а также создавать на границе шлак-металл относительно холодную зону и удалять фосфор тепловым ударом в сочетании с ростом окисленности шлака и основности (опять же напрашивается некоторая аналогия с мартеновской ванной), а также снижать содержание углерода в металле.

Зона 6. Это – взвешенный над зоной 4 достаточно высокий слой пенистой газшлако-металлической эмульсии, в которой также могут находиться частицы твердых оксидов и углерода. Эта зона занимает подавляющую часть колонного реактора (рафинирующего отстойника).

Важной особенностью процесса является нижний подвод реагентов в виде газозвеси и верхний отвод шлака (также в виде газозвеси или эмульсии), что позволяет выбрасывать сильно вспененный шлак из вертикального реактора (рафинирующего отстойника) через верхнюю летку (см. рис. 3) в гранулятор шлака. При этом снижаются требования к текучести шлака, который в то же время получается высокопористым, что очень важно для его последующей переработки.

При описании макрокинетики для всего усредненного объема зоны 6 следует учитывать, что из-за влияния гравитационной составляющей и близкого к параболическому распределения вектора вертикальной составляющей скорости движения эмульсии в поперечном сечении колонного реактора в нем имеет место сепарация частиц в зависимости от их плотности. Вследствие этого явления частицы восстановленного железа, имеющие плотность, в два-три раза большую, чем частицы оксидов, «скатываются» на периферию потока и образуют пристенный слой с отрицательной (обратной) скоростью (зона 7). Это явление наблюдалось нами визуалью на физической модели.

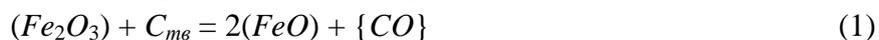
Зона 7. В этой зоне происходит гравитационная сепарация восстановительных частиц железа в пристенном слое колонного реактора. Существование пристенного слоя, в котором частицы движутся в обратном, по отношению к основному потоку газозвеси, направлении (то есть вниз), было достаточно убедительно подтверждено в экспериментах на холодной физической модели [6] (газ, вода, частицы), а также на математической модели газодинамической двухфазной среды. Это связано с параболическим характером распределения скорости по сечению, трением пристенных частиц, отбрасываемых в этот слой.

Зона 8 – копильник для восстанавливаемого металла. Эту зону можно представить в виде двух подзон. Верхняя часть представляет собой турбулизируемую смесь металла и шлака, похожую на зону, прилегающую к первичной реакционной зоне кислородного конвертера. Вторую подзону можно представлять как модель идеального вытеснения и использовать почти классические уравнения диффузии и теплопереноса с учетом тепловой конвекции и, возможно, перемешивания индуктором. Из нижней части этой застойной зоны можно получать металл прямого восстановления, который не находился в контакте со шлаком и не проходил стадии окисления, он, по-видимому, самораскислен избыточным содержанием углерода. Это может открыть возможности, пока слабо изученные, для получения металла принципиально нового качества.

Прежде чем подытожить технологические особенности и возможности процесса СЭР, очень коротко остановимся на важном и интересном исследовании окислительно-восстановительных процессов в эмульсионной системе. Методика этих исследований реализована в печи Таммана в стеклографитовом тигле, в герметичной системе с непрерывным газовым анализом, путем использования в качестве реагентов расплавленного высокожелезистого шлака и графита тигля [9; 10]. Схема установки приведена на рис. 5.

При обосновании методики принят следующий механизм процессов, протекающих по параллельно-последовательным стадиям:

взаимодействие оксидов железа шлака с графитом тигля по реакциям

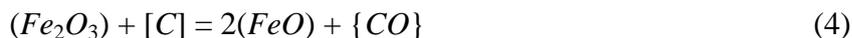


в результате которых на стенках тигля образуется новая фаза – капли металлического железа;

науглероживание капель железа и образование железоуглеродистого расплава



взаимодействие растворенного в железе углерода с оксидами шлака



приводящее к образованию микрореакторов – систем «капля металла-пузырек CO»;

отрыв систем «капля металла – пузырек CO» от стенок тигля и попадание их в слой шлака;

автокаталитическое развитие реакции (3), (5) в шлаковой фазе, приводящее к образованию газошлакометаллической эмульсии и устойчивой шлаковой пены;

коагуляция восстановленных капель металла и опускание их на дно тигля.

В соответствии с принятым механизмом развития процессов эксперименты для шлака заданного состава проводили в два этапа: без газового анализа в обычной печи Таммана и с автоматическим контролем состава отходящих газов в печи с герметичной системой.

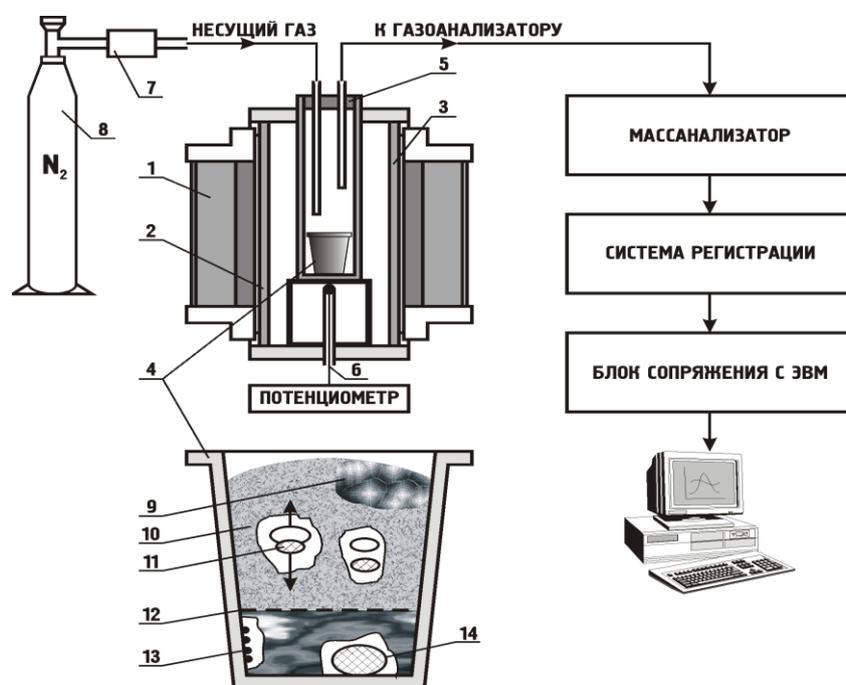


Рис. 5. Схема установки высокотемпературного моделирования:

- 1 – печь Таммана; 2,3 – защитные корундовые трубки; 4 – стеклографитовый тигель-реактор; 5 – огнеупорная пробка; 6 – чехол с термопарой; 7 – редуктор;
- 8 – баллон с нейтральным газом; 9 – шлаковая пена;
- 10 – газошлакометаллическая эмульсия; 11 – система «капля металла – пузырек CO»;
- 12 – граница начального уровня шлака;
- 13 – зарождение новой фазы; 14 – капля восстановленного металла

На основе обработки большого количества результатов экспериментов, проведенных по этой методике, подробнее см. в [10; 11], получены интересные результаты и закономерности: уравнения и константы скоростей реакций, данные о поверхностях взаимодействия и др.

Наиболее важные из них следующие:

1. Изменение во времени скорости реакции косвенного окисления углерода или восстановления железа из расплавленного высокожелезистого шлака углеродом, растворенным в железе, имеет ярко выраженный автокаталитический характер. Такой ход процесса объясняется влиянием обратных связей, обусловленных формированием поверхностей контакта дисперсных систем, являющихся продуктами собственной реакции.

2. Соотношение удельных скоростей восстановления железа из расплавленных оксидов твердым углеродом и углеродом, растворенным в металле, находится в пределах 1:10.

3. Определяющими параметрами процессов являются: содержание оксидов железа в шлаке; поверхность капель металла, находящихся в шлакометаллической эмульсии, и температура металла. Эти факторы влияют на динамические характеристики.

Возвращаясь снова к описанию процесса СЭР (зонная модель на рис. 4), подчеркнем, что реакции (1) и (2) имеют преимущественное развитие в зоне 6, а реакции (4) и (5) – на границе зон 5 и 8. Причем этими реакциями можно отдельно управлять.

После представленного выше анализа можно сделать заключительные выводы об особенностях процесса СЭР, позволяющих в процессе прямого восстановления получать металл с достаточно низким содержанием углерода.

1. Благодаря наличию побудителя расхода (реактор-осциллятор), повышенного давления, внутреннего транспорта и нижней подачи рабочей смеси в вертикальный колонный реактор в нем создаются диссипативные динамические структуры (зоны), в которых возможно независимое управление отдельными процессами.

2. В колонном реакторе создан диссипативный сепаратор металла, шлака и газа, а плотность эмульсии по высоте распределена по параболическому закону, при этом временем пребывания металла и шлака можно в определенной мере управлять независимо.

3. Химические реакции протекают в неравновесных условиях с отводом продуктов реакций, при этом реакции (1), (2) – восстановление оксидов железа твердым углеродом – имеют преимущественное развитие в зоне 6 (верх колонного реактора), а реакции (4), (5) – с растворенным в металле углеродом имеют место на границе зон 5 и 8 (турбулентный слой на границе металл-шлак) и скорость, на порядок большую, чем в реакциях (1), (2).

4. Зоны 5 и 8 отделены динамической «подушкой» (зоной 4) от зоны 6.

5. Долю оксидов железа, перерабатываемых на границе шлак-металл (зоны 5–8) можно увеличивать за счет крупности рудных материалов и дополнительного индукционного подгрева копильника, а в зоне 6 повышать восстановительный потенциал за счет подачи коксика или угля в колонный реактор на верх шлаковой эмульсии.

В большинстве экспериментальных плавов на опытной установке нового процесса на Запсибметкомбинате получалось содержание углерода в диапазоне 0,5–1,5 % углерода, а на нескольких плавках было даже получено содержание углерода 0,04–0,10 %, но это было связано либо с длительным открыванием летки, либо со значительным переокислением шлака за счет излишней подачи кислорода.

Необходимо отметить, что на опытной установке была возможность реализовать не непрерывный, а непрерывно-периодический режим, но и в реальной технологии, в связи с малой инерционностью процесса, реализация такого режима (с периодическим выпуском и оставлением «болота» в копильнике) возможна.

В заключение следует подчеркнуть, что представленный выше новый металлургический процесс и агрегат типа самоорганизующийся струйно-эмульсионный реактор могут

стать основой для создания мини-заводов полного цикла (от руды до металла), особенно в связи с возможностью эффективной переработки пылевидных материалов и отходов.

Список использованных источников

1. Пат. СССР № 1835173. Способ непрерывного рафинирования металла и агрегат для его осуществления / В. П. Цымбал, С. П. Мочалов, К. М. Шакиров и др. – 1988.
2. Николис Г., Пригожин И. Самоорганизация в неравновесных системах. М.: Мир, 1979. – 512 с.
3. Хакен Г. Синергетика. М.: Мир, 1980. – 406 с., ил.
4. Шакиров Запсиб: в Сибири рождается альтернативная наукоемкая металлургия пост-индустриальной эпохи / В. Цымбал, Б. Кустов, Р. Айзатулов, С. Мочалов, К. Шакиров // Металлы Евразии. 1996. № 8. – С. 114–117.
5. Цымбал В. П., Мочалов С. П., Калашников С. Н. Модели и механизмы самоорганизации в технике и технологиях. В 3 ч.: Ч. III: Примеры реализации идей и принципов синергетики: учеб. пособие / под редакцией В. П. Цымбала. – Новокузнецк: СибГИУ, 2005. – 264 с.
6. Автоматизированная лабораторная установка низкотемпературного физического моделирования процесса с элементами самоорганизации / А. Г. Падалко, А. А. Оленников, В. П. Цымбал, В. И. Нурмухаметов // Системы автоматизации в образовании, науке и производстве: тр. IX Всерос. науч.-практ. конф. / под ред. С. М. Кулакова, Л. П. Мышляева. – Новокузнецк: изд. центр СибГИУ, 2013. – С. 271–276.
7. Накоряков В. Е., Покусаев Б. Г., Шрейбер И. Р. Волновая динамика газо- и парожидкостных сред. – М.: Энергоатомиздат, 1990. – 248 с.
8. Бигеев А. М. Непрерывные сталеплавильные процессы. М.: Металлургия, 1986. – 136 с.
9. Бигеев А. М., Бигеев А. М. Теория и технология плавки стали. Учебник для вузов. 3-е изд. перераб. и доп. Магнитогорск: МГТУ. 2000. – 344 с.
10. Экспериментальные исследования кинетики совместно протекающих реакций в системе железоуглеродистый расплав-шлак-газ / И. А. Телегин [и др.] // Изв. вузов. Черная металлургия. –1993. – № 6. – С. 10–14.
11. Телегин И. А., Шакиров К. М., Мочалов С. П. Исследования поведения газошлакометаллической эмульсии в рафинирующем отстойнике // Изв. вузов. Черная металлургия. – 1993. – № 8. – С. 33–34.