

钢液/(N₂、H₂)过饱和体系中气泡生长的数值分析

刘建华¹⁾✉, 李康伟¹⁾, 沈少波²⁾, 刘洪波¹⁾, 季益龙¹⁾, 刘建¹⁾

1) 北京科技大学冶金工程研究院, 北京 100083 2) 北京科技大学冶金与生态工程学院, 北京 100083

✉ 通信作者, E-mail: liujianhua@metall.ustb.edu.cn

摘 要 采用水/CO₂体系模拟研究钢液/(N₂、H₂)过饱和体系中气泡生长动力学行为,分别建立水溶液和钢液中气泡形核长大机理模型。基于三种不同的气泡生长数学模型,分别研究水/CO₂和钢液/(N₂、H₂)体系数学模型中气泡生长动力学,并采用水模型实验数据对数学模型进行验证。分析钢液/(N₂、H₂)体系前期和后期处理压力以及钢液深度等因素对气泡生长的影响。研究表明:采用气泡浮选去除夹杂物技术时,前期处理压力对气泡生长有显著促进作用;后期处理压力对气泡生长有阻碍作用。随着后期处理压力的升高影响逐渐加强;钢液深度对气泡生长有阻碍作用,随着钢液深度的增加影响逐渐减弱;相比氮气,钢液中氢气气泡析出长大更快。

关键词 炼钢; 钢液; 气泡; 气泡生长; 数值分析

分类号 TF769.4

Numerical analysis of bubble growth in a molten steel/(N₂, H₂) supersaturation system

LIU Jian-hua¹⁾✉, LI Kang-wei¹⁾, SHEN Shao-bo²⁾, LIU Hong-bo¹⁾, JI Yi-long¹⁾, LIU Jian¹⁾

1) Engineering Research Institute, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China

2) School of Metallurgical and Ecological Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China

✉ Corresponding author, E-mail: liujianhua@metall.ustb.edu.cn

ABSTRACT A water/carbon dioxide system was used to study bubble growth dynamics in a molten steel/(N₂, H₂) supersaturation system. Bubble nucleation and growth mechanism models in the aqueous solution and the molten steel were respectively established. Bubble growth dynamics in the water/carbon dioxide system and the molten steel/(N₂, H₂) system was studied based on three different kinds of bubble growth mathematical models. Water modeling experimental data were used to validate the mathematical models. The influences of preprocessing pressure, post-processing pressure and the depth of molten steel on bubble growth were analyzed in the molten steel/(N₂, H₂) system. It is found that when using the technology of inclusion removal by bubble flotation, preprocessing pressure has significant effect on the bubble growth. However, post-processing pressure blocks the bubble growth, and with increasing post-processing pressure, the influence gradually strengthens. The depth of molten steel has retarding effect on the bubble growth, and with the increasing of the depth of molten steel, the influence gradually weakens. Compared with nitrogen bubbles, hydrogen bubbles in molten steel grow faster.

KEY WORDS steelmaking; molten steel; bubbles; bubble growth; numerical analysis

气泡浮选去除夹杂物是一种去除钢液中显微非金属夹杂物的新技术,其技术原理是前期将钢液置于氮气或氢气分压较高的环境中,使钢液中氮或氢含量显

著增加,后期通过迅速减压,过饱和溶解气体以夹杂物为核心生成大量弥散微小气泡,最后气泡携带夹杂物上浮,并在上浮过程中不断捕捉细小夹杂物,显著地促

进钢液中显微非金属夹杂物的去除。目前,类似技术已广泛应用于矿物浮选及废水处理领域。在冶金领域,日本 NKK 公司 Matsuno 等^[1]于 20 世纪 90 年代初期尝试将上述技术应用到超纯净钢的生产中,取得不错的效果;笔者利用此技术进行了实验室小型高温炼钢实验,发现气泡浮选可有效降低钢中全氧,去除钢中显微夹杂物^[2]。根据其技术原理,气泡浮选去除夹杂物过程主要分为三个阶段:(1)可溶性气体溶于钢液中;(2)气泡在夹杂物表面形核长大;(3)气泡携带夹杂物上浮去除。其中,气泡形核长大过程对气泡的最终大小、分布以及夹杂物去除效果等方面具有非常重要的影响。

目前,有关钢液/(N₂、H₂) 体系中过饱和溶解气体析出形成气泡的动力学研究文献还未见报道。在矿物浮选领域,有文献表明^[3],气泡瞬间形核形成气泡胚,气体分子进入气泡胚后进一步长大形成气泡。在泡沫塑料领域,Amon 和 Denson^[4]提出气泡形核物理模型—细胞模型,贺朝晖^[5]根据细胞模型建立气泡生长数学模型并分析各物性及工艺参数对气泡生长的影响。在化工领域,Szekely 和 Martins^[6]建立了以溶质扩散作为气泡生长限制环节的数学模型,并采用正十四烷/正戊烷体系对数学模型进行实验验证;李新海等^[7]通过分析气泡生长机理,以溶质扩散作为气泡生长的限制环节,建立了界面上反应析出气体时的气泡生长速率方程;Verhaart 等^[8]推导了以溶质扩散作为气泡生长限制环节的控速方程,并采用水/氧体系对控速方程进行验证。在冶金领域,鉴于当前技术手段的限制,难以直接观察到钢液/(N₂、H₂) 体系中过饱和溶解气体析出形成气泡的过程,笔者已在自主开发设计的水/CO₂ 冷态水模型实验中拍摄到气泡的形核长大过程。然而,气泡浮选去除夹杂物技术的研究主要集中在实验方面,对于理论方面的气泡生长动力学机理尚未研究。

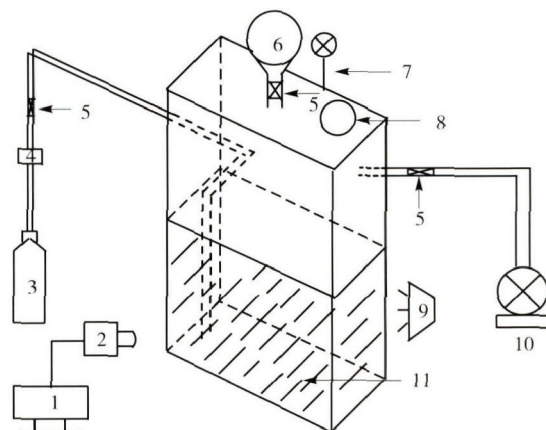
本文采用水/CO₂ 体系模拟研究钢液/(N₂、H₂) 体系中气泡浮选夹杂物过程,并分别建立水溶液和钢液中气泡形核长大机理模型,基于李新海、Szekely、Verhaart 等的气泡生长控速方程,分别推导水/CO₂ 和钢液/(N₂、H₂) 体系控速方程中气泡生长因子表达式,最后通过水模型实验数据分别验证上述三种气泡生长数学模型的合理性,并分析不同工艺因素对钢液/(N₂、H₂) 过饱和体系中气泡生长的影响。

1 钢液中气泡析出模拟实验

1.1 实验方法

鉴于气泡浮选去除钢液中夹杂物难以观察,本研究采用水模型实验模拟研究该过程中气体在溶液中的析出过程。实验装置示意图如图 1 所示。采用有机玻

璃制成长、宽、高分别为 20 cm、2 cm、35 cm 的水箱;在水箱中投入超高相对分子质量聚乙烯粒子(尺寸约为 13 μm)模拟钢液中显微非金属夹杂物;从吹气孔处吹入纯净 CO₂ 模拟氮气或氢气在钢液中的溶解;采用雷慈 PHS-2F 计测量溶液初始 pH 值;开启真空泵,容器内压力迅速降低到设计的后期处理压力;采用高速摄像机及显微镜头实时拍摄气泡在聚乙烯颗粒表面的形核长大过程。



1—计算机; 2—高速摄像机及显微镜头; 3—CO₂ 气体; 4—流量计; 5—开关阀; 6—漏斗; 7—真空表; 8—pH 计插孔; 9—冷光源; 10—真空泵; 11—去离子水

图 1 水/CO₂ 冷态可视化实验装置示意图

Fig.1 Schematic illustration of the water/carbon dioxide cold state visualization experiment device

1.2 实验结果

图 2 为采用高速摄像机拍摄到的水/CO₂ 体系后期真空减压后水溶液中气泡形核长大过程。从图中可看出:拍摄区域内共有九个气泡形核核心,见图 2(a)所标示的红圈数量;后期真空减压处理后,气泡在夹杂物表面形核并迅速长大;长大过程中始终保持均匀球状,最后区域内形成一系列不同尺寸的气泡。

2 水溶液中 CO₂ 析出过程分析

2.1 气泡形核长大机理分析

矿物浮选和泡沫塑料、金属领域^[3-5,9]均认为溶液中气泡形核主要以异相形核为主,即在夹杂物颗粒表面或缝隙处形核。据此,本实验体系中气泡形核长大过程也是溶液中过饱和溶解气体在异相界面(气—固界面)处的形核长大过程。图 3 是气泡形核长大机理示意图。

水/CO₂ 体系中气泡形核长大过程包括以下三个主要步骤:

(1) 后期真空减压析气过程中,溶解于水中 CO₂、H₂CO₃、H⁺、CO₃²⁻、HCO₃⁻ 相互之间发生一系列的化学反应^[10],生成过饱和的 CO₂ 气体分子;

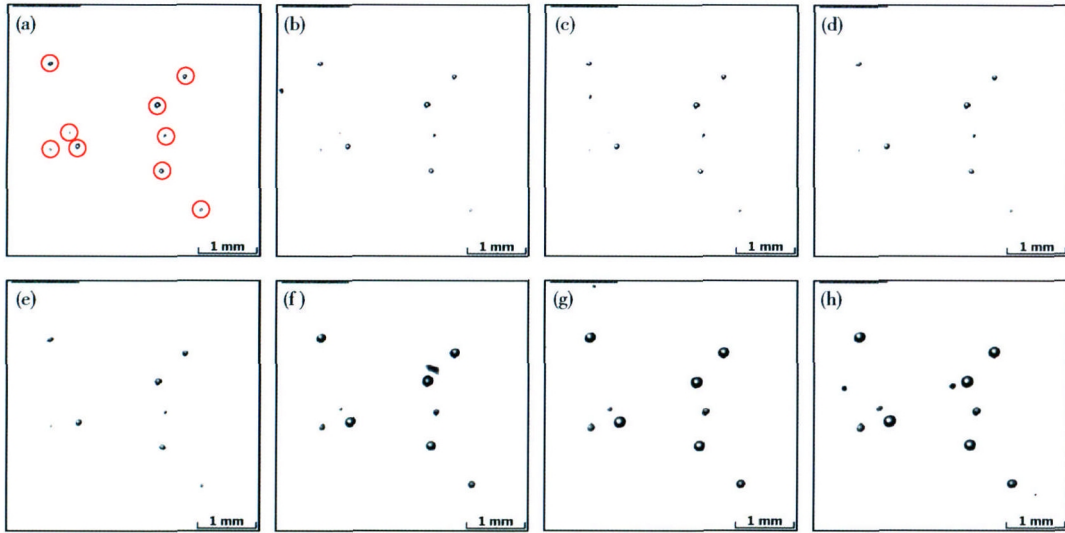


图2 水/CO₂体系气泡形核长大过程. (a) 0 ms; (b) 249.5 ms; (c) 499 ms; (d) 700.596 ms; (e) 873.25 ms; (f) 1996 ms; (g) 2994 ms; (h) 3493 ms

Fig.2 Bubble nucleation and growth process in the water/carbon dioxide system: (a) 0 ms; (b) 249.5 ms; (c) 499 ms; (d) 700.596 ms; (e) 873.25 ms; (f) 1996 ms; (g) 2994 ms; (h) 3493 ms

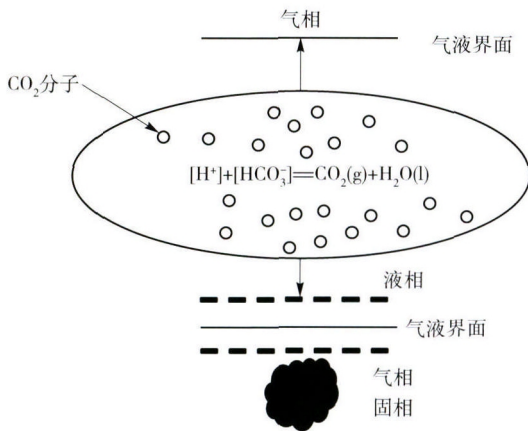


图3 水/CO₂体系中气泡形核长大机理示意图

Fig.3 Schematic illustration of bubble nucleation and growth mechanism in the water/carbon dioxide system

(2) 一部分 CO₂ 分子通过液相边界层扩散到液相上方的气相,另一部分通过液相边界层扩散到夹杂物颗粒表面附近的液-气界面;

(3) CO₂ 分子通过气体边界层扩散到气相,之后 CO₂ 气体分子在固体颗粒表面缝隙处聚集和长大,最终形成气泡。

一般认为:步骤(1)中 HCO₃⁻ 水解平衡属于离子反应,速度较快;步骤(3)中气体在气相边界层中扩散速度较快;而步骤(2)中 CO₂ 分子在液相边界层扩散较慢,它成为整个气泡形核长大过程的限制性环节。

2.2 气泡长大数值分析

2.2.1 控速方程

关于溶质扩散作为气泡生长限制环节的控制方程,主要有李新海等^[7]、Szekely 和 Martins^[6]、Verhaart

等^[8]分别给出了以下三种表达形式:

$$R = [J_a + (J_a^2 + 2J_a)^{0.5}](Dt)^{0.5}; \quad (1)$$

$$R = 3.4J_a(Dt)^{0.5}, 10 < J_a < 1000; \quad (2)$$

$$R = \left[\left(\frac{3}{\pi} \right)^{0.5} J_a + \left(\frac{3}{\pi} J_a^2 + 2J_a \right)^{0.5} \right] (Dt)^{0.5}. \quad (3)$$

式中: R 为气泡半径, μm ; J_a 为气泡生长因子; D 为气体扩散系数, $\mu\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$; t 为时间, s 。

从式(1)~式(3)中可看出,上述三种描述气泡生长动力学方程中均含有相同的因数项 $(Dt)^{0.5}$,不同的是含有 J_a 的因数项不一致。

2.2.2 J_a 表达式

式(1)~式(3)中气泡生长因子 J_a 被定义为前期和后期处理压力后的气体质量浓度之差与气泡内气体密度的比值:

$$J_a = \frac{C_o - C_{\text{sat}}}{\rho_g}. \quad (4)$$

式中: C_o 和 C_{sat} 分别为溶液中前期和后期处理压力后的气体质量浓度, $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$; ρ_g 为气泡内气体密度, $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ 。

式(4)中, C_o 和 C_{sat} 分别为

$$C_o = \rho_{\text{sol}} \omega_o, C_{\text{sat}} = \rho_{\text{sol}} \omega_{\text{sat}}. \quad (5)$$

式中: ρ_{sol} 为溶液密度, $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$; ω_o 和 ω_{sat} 分别为溶液中前期和后期处理压力后气体质量分数。

在式(5)中,水/CO₂过饱和体系中 ω_o 和 ω_{sat} 分别为

$$\omega_o = \frac{P_{\text{CO}_2}^o M_{\text{CO}_2}}{HM_{\text{H}_2\text{O}}}, \omega_{\text{sat}} = \frac{P_{\text{CO}_2}^{\text{sat}} M_{\text{CO}_2}}{HM_{\text{H}_2\text{O}}}. \quad (6)$$

式中: $P_{\text{CO}_2}^o$ 和 $P_{\text{CO}_2}^{\text{sat}}$ 分别为 CO₂ 前期和后期处理压力, Pa ;

H 为 CO₂ 气体在水中的亨利系数, Pa; M_{H_2O} 和 M_{CO_2} 分别为水和 CO₂ 的摩尔质量, g·mol⁻¹.

根据理想气体状态方程, 整理得到气泡内气体密度 ρ_g 表达式:

$$\rho_g = \frac{10^{-3} P_g M_{CO_2}}{R_g T} \quad (7)$$

式中: P_g 为气泡内气体压力, Pa; R_g 为气体常数 8.314 J·mol⁻¹·K⁻¹; T 为温度, K.

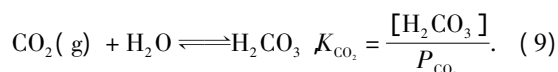
在式(7)中, 气泡内气体压力 P_g 等于水溶液静压力与 CO₂ 后期处理压力之和, 即

$$P_g = \rho_{H_2O} g h_{H_2O} + P_{CO_2}^{sat} \quad (8)$$

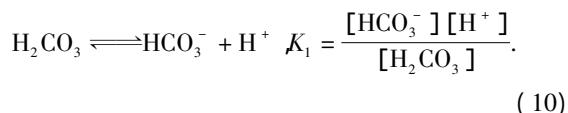
式中: ρ_{H_2O} 为水的密度, kg·m⁻³; g 为重力加速度, m·s⁻²; h_{H_2O} 为气泡处水溶液深度, m.

通过测量水/CO₂ 体系溶液初始 pH 值, 可确定系统前期处理压力 $P_{CO_2}^o$.

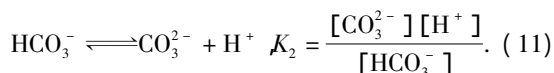
CO₂ 溶于水, 溶液中存在以下一系列反应.



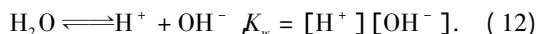
式中 K_{CO_2} 为 CO₂ 在水中的溶解平衡常数.



式中 K_1 为 H₂CO₃ 的一级电离平衡常数.



式中 K_2 为 H₂CO₃ 的二级电离平衡常数.



式中 K_w 为 H₂O 的离子积.

CO₂ 在水中各形态的平衡浓度可分别表示为

$$[H_2CO_3] = K_{CO_2} P_{CO_2} \quad (13)$$

$$[HCO_3^-] = \frac{K_1 [H_2CO_3]}{[H^+]} \quad (14)$$

$$[CO_3^{2-}] = \frac{K_2 [HCO_3^-]}{[H^+]} \quad (15)$$

根据电中性原理

$$[H^+] = [OH^-] + [HCO_3^-] + 2[CO_3^{2-}] \quad (16)$$

将式(16)与式(12)、(13)、(14)和(15)相联, 可得

$$[H^+]^3 - (K_w + K_{CO_2} K_1 P_{CO_2}) [H^+] - 2K_{CO_2} K_1 K_2 P_{CO_2} = 0 \quad (17)$$

由于

$$pH = -\lg [H^+] \quad (18)$$

将式(18)带入式(17)中, 整理得到 $P_{CO_2}^o$ 与溶液 pH 值之间的关系为

$$P_{CO_2}^o = 10^5 \times \frac{10^{-3pH} - K_w \times 10^{-pH}}{K_{CO_2} K_1 \times 10^{-pH} + 2K_{CO_2} K_1 K_2} \quad (19)$$

将式(5)、(6)、(7)、(8)和(19)带入式(4)中, 即

得到水/CO₂ 过饱和体系中 J_a 具体表达式:

$$J_{a, \text{水/CO}_2 \text{ 体系}} = \frac{1000 \rho_{H_2O} R_g T \left(10^5 \times \frac{10^{-3pH} - K_w \times 10^{-pH}}{K_{CO_2} K_1 \times 10^{-pH} + 2K_{CO_2} K_1 K_2} - P_{CO_2}^{sat} \right)}{HM_{H_2O} (\rho_{H_2O} g h_{H_2O} + P_{CO_2}^{sat})} \quad (20)$$

2.3 气泡长大动力学分析

本文从水模型实验中选取两组数据来验证上述数学模型的合理性, 实验的具体条件如表 1 所示. 数学模型中计算所需参数的选取均与表 1 中实验具体条件一致, 详细参数见表 2 所示.

表 1 实验具体条件

Table 1 Specific conditions of experiment

实验序号	温度 / ℃	后期处理 压力 /Pa	水溶液 深度 /m	pH 值
1 [#]	10.0	45000	0.075	4.43
2 [#]	10.0	50000	0.075	4.43

表 2 数值计算所用的参数值

Table 2 Parameter values used in the numerical calculation

参数	模拟值
$D_{CO_2}, D_{N_2}, D_{H_2} / (m^2 \cdot s^{-1})$	$1.46 \times 10^{-9[11]}, 7 \times 10^{-9[12]}, 1.5 \times 10^{-7[12]}$
$M_{H_2O}, M_{N_2}, M_{H_2} / (g \cdot mol^{-1})$	18、28、2
$\rho_{H_2O}, \rho_{st} / (kg \cdot m^{-3})$	999.7 ^[13] 、7000
H / Pa	$1.05 \times 10^8[11]$
T / K	283、1873
$P^\ominus / Pa$	1×10^5
$K_{N_2}^\ominus, K_{H_2}^\ominus$	0.044% ^[14] 、0.0026% ^[14]
$R_g / (J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1})$	8.314
$g / (m \cdot s^{-2})$	10
K_{CO_2}	0.067
K_1	2.77×10^{-7}
K_2	3.27×10^{-11}
K_w	3.40×10^{-15}

注: $P^\ominus$ 为气体标准压力; $K_{N_2}^\ominus$ 和 $K_{H_2}^\ominus$ 分别为 $P_{(N_2, H_2)} / P^\ominus = 1$ 时 N₂ 和 H₂ 气体在钢液中的溶解平衡常数; K_{CO_2} 、 K_1 、 K_2 和 K_w 由 HSC Chemistry 6.0 软件计算得到.

采用李新海、Szekely 和 Verhaart 的控速方程分别计算 1[#] 和 2[#] 实验中 J_a 因数项的数值, 结果见表 3, 并将这些数值带入控速方程与 1[#] 和 2[#] 的实验结果绘于图 4 中进行比较. 图 4 表明, 由三种控速方程得出的气泡生长曲线趋势相似. 李新海和 Verhaart 的控速方程计算结果差别较小, 与实验结果比较接近; 而 Szekely 方程计算的气泡生长速度较大. 将表 2 中的相关数据带

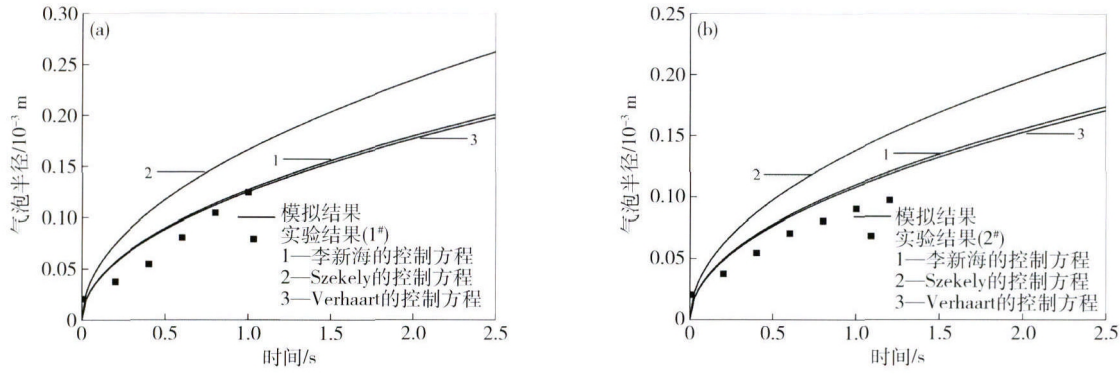


图 4 模拟与实验结果的对比情况. (a) 1# 实验; (b) 2# 实验
Fig. 4 Comparison between simulation and experimental results: (a) No. 1; (b) No. 2

入式 (20), 可计算出水/CO₂ 体系中的 J_a 数值一般为 1 左右, 不满足 Szekely 方程所要求的 J_a 数值范围. 因此, 本研究认为李新海和 Verhaart 的控速方程能较准确地反映实际气泡的生长过程.

表 3 J_a 因数项的计算值

Table 3 Calculated values of the J_a factor term

实验序号	J_a 因数项		
	李新海	Szekely	Verhaart
1#	3.32	4.34	3.27
2#	2.88	3.61	2.83

3 钢液中 N₂ 和 H₂ 析出过程分析

3.1 析出机理分析

钢液中气泡形核方式主要包括均相和异相形核. Bradshaw^[12]、Matsuno 等^[1] 认为钢液中 Al₂O₃ 和 SiO₂ 夹杂物表面存在形状及大小不同的缝隙, 而且钢液不能润湿这些夹杂物, 可为气泡异相形核长大提供核心, 如图 5 所示.



图 5 钢液中气泡异相形核机理示意图

Fig. 5 Schematic illustration of the bubble heterogeneous nucleation mechanism in molten steel

在气泡浮选去除夹杂物过程中, 钢液中过饱和氮或氢气的析出过程包括以下三个步骤^[15]: (1) 钢液中的氮或氢扩散到钢液或氢气气泡表面; (2) 在钢液或气泡表面发生界面化学反应, 生成气体分子; (3) 气体分子通过气体边界层扩散到气泡内部. 对比分析水/CO₂ 体系, 本文认为钢液/(N₂、H₂) 体系中气泡形核长大机理与其相似, 因此采用李新海和 Verhaart 的动力学方程分析钢液中气泡长大过程.

3.2 气泡长大数值分析

针对钢液中过饱和 N₂ 和 H₂ 析出, 气泡生长因子 J_a 表达式中 ω_o 和 ω_{sat} 分别为

$$\omega_o = K_{(N_2, H_2)}^\ominus \sqrt{P_{(N_2, H_2)}^o / P^\ominus},$$

$$\omega_{sat} = K_{(N_2, H_2)}^\ominus \sqrt{P_{(N_2, H_2)}^{sat} / P^\ominus}. \quad (21)$$

式中: $K_{(N_2, H_2)}^\ominus$ 分别为 $P_{(N_2, H_2)} / P^\ominus = 1$ 时 N₂、H₂ 气体在钢液中的溶解平衡常数; $P_{(N_2, H_2)}^o$ 分别为 N₂、H₂ 前期处理压力, Pa; $P_{(N_2, H_2)}^{sat}$ 分别为 N₂、H₂ 后期处理压力, Pa; $P^\ominus$ 为气体标准压力, Pa.

气泡内气体密度 ρ_g 表达式:

$$\rho_g = \frac{10^{-3} P_g M_{(N_2, H_2)}}{R_g T}. \quad (22)$$

式中 $M_{(N_2, H_2)}$ 分别为 N₂ 和 H₂ 的摩尔质量, g·mol⁻¹.

在式 (22) 中, 气泡内气体压力 P_g 等于钢液静压力与 N₂、H₂ 后期处理压力之和, 即

$$P_g = \rho_{st} g h_{st} + P_{(N_2, H_2)}^{sat}. \quad (23)$$

式中: ρ_{st} 为钢液密度, kg·m⁻³; h_{st} 为气泡处钢液深度, m.

将式 (5)、(21)、(22) 和 (23) 带入式 (4) 中, 即得到钢液/(N₂、H₂) 过饱和体系中 J_a 具体表达式

$$J_{a \text{ 钢液/(N}_2, \text{H}_2) \text{ 体系}} = 1000 \rho_{st} K_{(N_2, H_2)}^\ominus R_g T \cdot \frac{\sqrt{P_{(N_2, H_2)}^o / P^\ominus} - \sqrt{P_{(N_2, H_2)}^{sat} / P^\ominus}}{(\rho_{st} g h_{st} + P_{(N_2, H_2)}^{sat}) M_{(N_2, H_2)}}. \quad (24)$$

3.3 气泡长大影响因素分析

气泡形核长大时, 要受到诸多因素的影响. 经典气泡形核理论认为, 气泡在钢液中均相及异相形核时, 其形成过程要受到外界压力的影响. 仅当气泡内外压力之间关系满足式 (25) 时, 气泡才能形成:

$$P_g \geq P_0 + (\rho_{st} h_{st} + \rho_{sl} h_{sl}) g \pm \frac{2\sigma}{R}. \quad (25)$$

式中: P_0 为环境压力, Pa; ρ_{sl} 为渣液密度, kg·m⁻³; h_{sl} 为渣层高度, m; σ 为钢液表面张力, N·s⁻¹.

从式 (25) 可知, 影响气泡生长的因素一般为系统前期处理压力、后期处理压力、气泡处钢液深度、钢液

表面张力等因素. 本文以 Verhaart 的气泡生长数学模型为基础, 研究钢液/(N₂、H₂) 体系前期和后期处理压力以及钢液深度等因素对气泡生长的影响.

3.3.1 前期处理压力的影响

结合 Verhaart 的方程和式 (24) 分析 1873 K 钢液采用不同氮气或氢气前期处理压力使钢液增氮或氢后, 100 Pa 后期处理压力环境中, 钢液深度 1 m 处气泡长大动力学, 计算过程所用参数列于表 2, 计算结果见

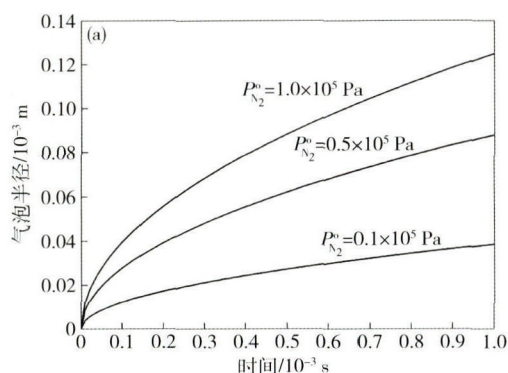


图 6. 从图中可看出, 前期处理压力对气泡生长起促进作用. 这是因为前期处理压力越大, 钢液中初始氮或氢浓度越大, 溶质传质驱动力越大, 气泡生长越快. 对比图 6(a) 和 (b) 还可知, 在其他条件相同情况下, 相比氮气, 氢气气泡生长速度更快, 原因是钢液中氢气扩散速度要远大于氮气. 这也从另一方面看出, 钢液中过饱和气体析出形成气泡时, 溶质元素的扩散系数是影响气泡生长的最重要因素之一.

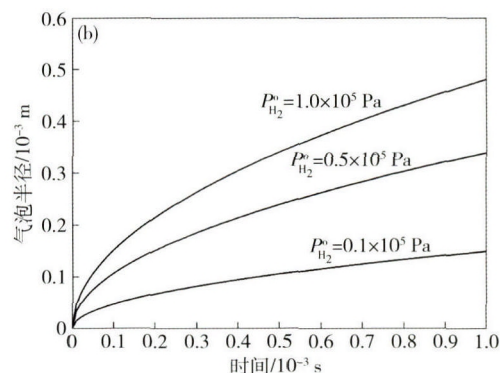


图 6 不同前期处理压力情况下气泡半径随时间变化曲线. (a) N₂; (b) H₂

Fig. 6 Change of bubble radius with time at different preprocessing pressures: (a) N₂; (b) H₂

3.3.2 后期处理压力的影响

1873 K 钢液经前期处理压力 1×10^5 Pa 氮气或氢气处理后, 不同后期处理压力环境中钢液深度 1 m 处氮气或氢气析出动力学计算结果见图 7. 从图 7 中可看出, 后期处理压力对气泡生长有显著阻碍作用, 系统后期处理压力越高, 外界总压力对气泡生长

的阻力越大. 后期处理压力越高, 从溶液中析出的 N₂、H₂ 浓度越低, 气泡生长越慢. 这也说明后期处理压力不仅影响气泡所受的外界总压力, 而且还影响钢液中气体溶质扩散引起的气泡生长动力学行为. 这就使得系统后期处理压力对气泡生长的影响尤为显著.

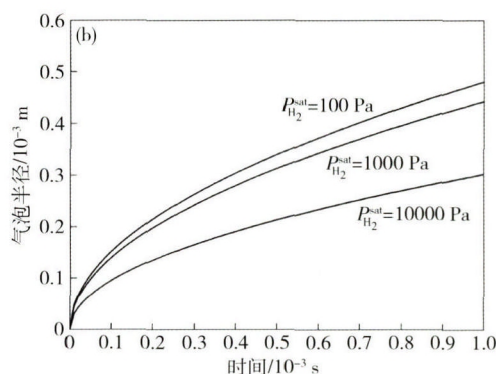
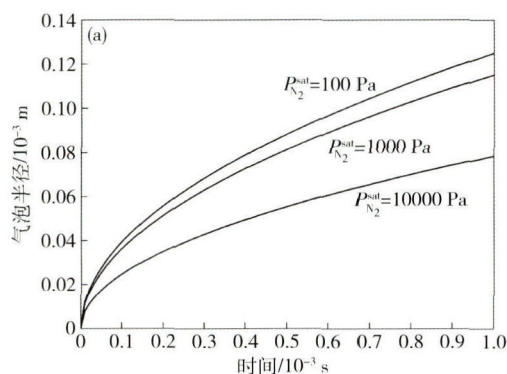


图 7 不同后期处理压力情况下气泡半径随时间变化曲线. (a) N₂; (b) H₂

Fig. 7 Change of bubble radius with time at different post-processing pressures: (a) N₂; (b) H₂

3.3.3 钢液深度的影响

图 8 为经 1×10^5 Pa 氮气或氢气前期处理压力后, 1873 K 钢液在 100 Pa 后期处理压力下不同钢液深度处气泡析出动力学计算结果. 从图 8 中可看出, 钢液深度的增加对气泡生长有阻碍作用. 这是因为钢液深度越大, 液相静压力对气泡生长阻力越大, 气泡生长越慢, 最终得到的气泡半径也就越小. 从图 8 中还可看出, 在钢液深度差值相同的情况下 ($1.5 \text{ m} - 1 \text{ m} = 1 \text{ m} -$

$0.5 \text{ m} = 0.5 \text{ m}$) 随着钢液深度的增加, 气泡生长曲线变化趋势之间的差距越来越小. 这是因为从式 (23) 中看出, 深度 0.5 m 和 1 m 产生的液相静压力分别为 0.35×10^5 Pa 和 0.7×10^5 Pa, 与后期处理压力 (100 Pa) 相比, 显然它们对气泡生长影响较大, 而且随着深度的增加, 钢液深度 (如 1.5 m) 产生的液相静压力 (1.05×10^5 Pa) 已大于前期处理压力 (1×10^5 Pa), 对气泡生长影响减弱. 另外, 在同一压降制度以及溶液

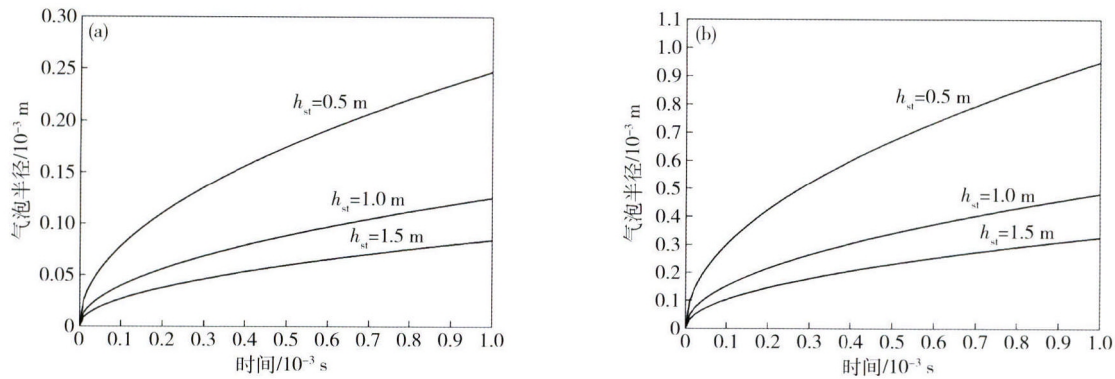


图 8 不同钢液深度情况下气泡半径随时间变化曲线。(a) N_2 ; (b) H_2
Fig. 8 Change of bubble radius with time at different molten steel depths: (a) N_2 ; (b) H_2

深度变化情况下, 考虑到钢液密度要比水溶液大很多, 从式(8)和式(23)看出, 相比水/ CO_2 体系, 钢液/(N_2 、 H_2)过饱和体系中溶液深度产生的静压力对气泡生长的影响更为显著。

4 结论

(1) 采用水模型研究气泡浮选去除钢液中夹杂物的气泡生长动力学行为, 基于李新海、Szekely 和 Verhaart 的气泡生长控速方程, 推导得到水溶液中 CO_2 析出动力学方程, 水模型结果表明基于李新海和 Verhaart 的控速方程得到的动力学模型能准确地反映实际气泡生长过程。

(2) 推导得到饱和氮气或氢气在钢液中析出动力学方程, 其中气泡生长因子 J_a 具体表达式为

$$J_{a\text{钢液}/(N_2, H_2)\text{体系}} = 1000\rho_{st}K_{(N_2, H_2)}^{\ominus}R_gT \cdot \frac{\sqrt{P_{(N_2, H_2)}^o}/P^{\ominus} - \sqrt{P_{(N_2, H_2)}^{sat}}/P^{\ominus}}{(\rho_{st}gh_{st} + P_{(N_2, H_2)}^{sat})M_{(N_2, H_2)}}$$

(3) 气泡浮选去除钢液中夹杂物时, 前期处理压力越高, 气泡生长越快; 真空处理时, 后期处理压力越高, 气泡生长越慢。随着后期处理压力的升高影响逐渐加强; 钢液深度越大, 气泡生长越慢。随着钢液深度的增加影响逐渐减弱; 氢气气泡生长速率远大于氮气。

参 考 文 献

- [1] Matsuno H, Kikuchi Y, Komatsu M, et al. Development of a new deoxidation technique for RH degassers. *Iron Steelmaker*, 1993, 20(7): 35
- [2] Li K W, Liu J H, Zhou J B, et al. Micro non-metallic inclusion removal from molten steel with gas bubbles generated by the nitrogen absorbing and releasing method. *Chin J Eng*, 2015, 37(9): 1124
(李康伟, 刘建华, 周剑波, 等. 增氮析氮法生成气泡去除钢液中显微非金属夹杂物. 工程科学学报, 2015, 37(9): 1124)
- [3] Lu S C. *Principle of Mineral Flotation*. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1988
(卢寿慈. 矿物浮选原理. 北京: 冶金工业出版社, 1988)
- [4] Amon M, Denson C D. A study of the dynamics of foam growth: analysis of the growth of closely spaced spherical bubbles. *Polym Eng Sci*, 1984, 24(13): 1026
- [5] He Z H. *Simulation of Bubble Growth and Visualization Experimental Platform* [Dissertation]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2011
(贺朝晖. 气泡生长的理论模拟及可视化实验台的建立[学位论文]. 北京: 北京化工大学, 2011)
- [6] Szekely J, Martins G P. Non-equilibrium effects in the growth of spherical gas bubbles due to solute diffusion. *Chem Eng Sci*, 1971, 26(1): 147
- [7] Li X H, Chen X M, Mo D C, et al. Growth rate of gas bubble on gas evolving interface in liquid. *Chem React Eng Technol*, 1994, 10(1): 98
(李新海, 陈新民, 莫鼎成, 等. 析气界面上的气泡生长速率. 化学反应工程与工艺, 1994, 10(1): 98)
- [8] Verhaart H F A, De Jonge R M, Van Stralen S J D. Growth rate of a gas bubble during electrolysis in supersaturated liquid. *Int J Heat Mass Transfer*, 1980, 23(3): 293
- [9] Zhang H W, Li Y X. Study on bubble nucleation in liquid metal. *Acta Phys Sin*, 2007, 56(8): 4864
(张华伟, 李言祥. 金属熔体中气泡形核的理论分析. 物理学报, 2007, 56(8): 4864)
- [10] Wu J C, Zhang J F, Sun Y Y. *Aquatic Chemistry*. Beijing: China Hydraulic Press, 2009
(吴吉春, 张景飞, 孙媛媛. 水环境化学. 北京: 中国水利出版社, 2009)
- [11] Chen M H, Cong D Z, Fang T N, et al. *Principles of Chemical Engineering*, Vol. 2. 2nd Ed. Beijing: Chemical Industry Press, 2000.
(陈敏恒, 丛德滋, 方图南, 等. 化工原理(下册). 2版. 北京: 化学工业出版社, 2000)
- [12] Bradshaw A V. Kinetic aspects of vacuum refining// *Conférence plénière présentée au Congrès International sur les Applications des Techniques du Vide à la Métallurgie*. Strasbourg, 1967
- [13] Ren Z P. *Heat Convection*. Beijing: Higher Education Press, 1998
(任泽霖. 对流换热. 北京: 高等教育出版社, 1998)
- [14] Huang X H. *Principles of Iron and Steel Metallurgy*. 3rd Ed. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2002
(黄希祜. 钢铁冶金原理. 3版. 北京: 冶金工业出版社, 2002)
- [15] Guo H J. *Metallurgical Physical Chemistry Course*. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2004
(郭汉杰. 冶金物理化学教程. 北京: 冶金工业出版社, 2004)