

[文章编号] 1004- 0609(2000)06- 0909- 05

内生气源发泡过程的平均发泡寿命和发泡强度^①

吴 铿, 梁志刚, 张炳哲, 姚克虎, 牛四通, 赵纪伟

(北京科技大学 冶金学院, 北京 100083)

[摘 要] 对平均发泡寿命和发泡强度的定义和适用条件进行了分析, 并辅以发泡和消泡系数来定量描述内生气源条件下熔体的发泡行为。利用碳酸盐分解产生的内生气源在 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 熔渣中发泡方程的简化公式和试验数据可以确定在坩埚直径、渣高度和发泡剂的粒度变化时的发泡和消泡系数及平均发泡寿命和发泡强度, 由此可对不同条件下的发泡过程进行定量比较。

[关键词] 泡沫渣; 内生气源; 平均发泡寿命; 发泡强度; 发泡性能

[中图分类号] TF 01; O 648. 24

[文献标识码] A

冶金生产过程中产生的泡沫现象大多数是由内生气源(在熔体内反应产生的气体)所引起的, 如制备泡沫铝加入的发泡剂 TiH_2 分解, 铁浴熔融还原中铁氧化物还原, 电炉和精炼炉内碳酸盐分解等过程中所产生的气体^[1~3]。内生气源引起的发泡过程与外引气源(喷吹到熔体中的气体)引起的发泡过程区别较大^[4~6]。内生气源条件下起泡高度随时间变化, 整个发泡过程是一个生成和消亡的动态非平衡过程, 它包括泡沫涨高, 达到峰值和消亡 3 个阶段。国外学者对此只是进行定性的描述, 即通过实验给出发泡高度随时间变化的关系图^[7]。要评价熔体内生气源在不同情况下的发泡性能, 就需要对内生气源发泡过程进行定量描述, 为有内生气源发泡现象的冶金过程的技术移植提供必要的依据。为此, 本文作者在前人工作的基础上, 分析了平均发泡寿命 $\bar{\tau}$ 和发泡强度 i 的物理意义, 讨论了用这两个参数定量描述内生气源发泡性能的适用条件, 并用 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 熔体内碳酸盐分解产生内生气源时的发泡方程模型和试验数据, 计算了发泡和消泡系数、平均发泡寿命和发泡强度, 并定量地比较了不同情况下熔体的发泡性能。

1 平均发泡寿命和发泡强度的概念

对于内生气源发泡过程, 往往根据泡沫生成的高度和持久性两个指标来评判发泡效果, 即利用发泡高度随时间变化的关系来评判发泡效果。图 1 是内生气源发泡时的几种发泡能力不同的情况。

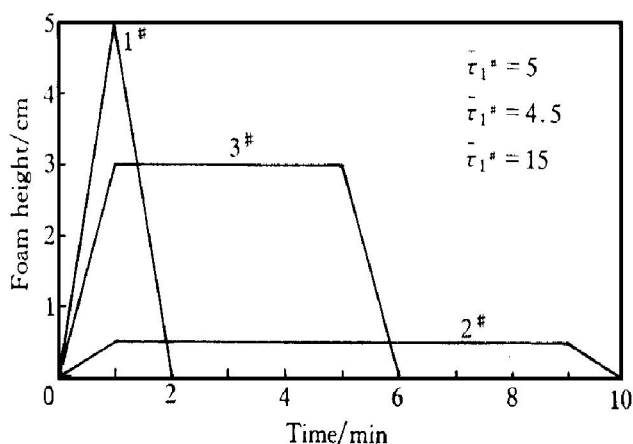


图 1 3 种不同发泡能力内生气源的发泡过程

Fig. 1 Foaming processes originated from three reactions of different foaming abilities

文献[8]中提出平均发泡高度 $\bar{h}$ 的概念, 计算公式如下:

$$\bar{h} = \frac{1}{t} \int_0^t h dt \quad (1)$$

平均发泡高度反映的是内生气源发泡过程中泡沫的平均高度, 但它无法说明平均发泡高度相同而发泡时间不同过程间的差别, 故不能反映熔体发泡的整体能力。

文献[9]中定义熔渣平均发泡寿命 $\bar{\tau}$ 作为熔体发泡能力的标准, 其表达式如下^[9]:

$$\bar{\tau} = \frac{s}{Q} \int_0^s h dt \quad (2)$$

$\bar{\tau}$ 的物理意义是内生气源引起的熔体发泡的有效时间。用式(2)计算图 1 中 3 种不同条件下的发泡能力分别为: $\bar{\tau}_1^* = 5$, $\bar{\tau}_2^* = 4.5$, $\bar{\tau}_3^* = 15$, 说明在 3# 条件下发泡能力最好。 $\bar{\tau}$ 可以区别图 1 中与泡

① [基金项目] 国家自然科学基金资助项目(59974002)

[收稿日期] 1999- 12- 30; [修订日期] 2000- 03- 13

[作者简介] 吴 铿(1951-), 男, 副教授, 博士。

沫高度和时间所围面积相关的发泡能力,但不适合区别泡沫高度和时间所围的面积相同而各发泡时间不同的情况,如图2中3种不同过程的平均发泡寿命 $\bar{\tau}$ 都为15 min。式(2)的局限性在于不能描述发泡过程的激烈程度。

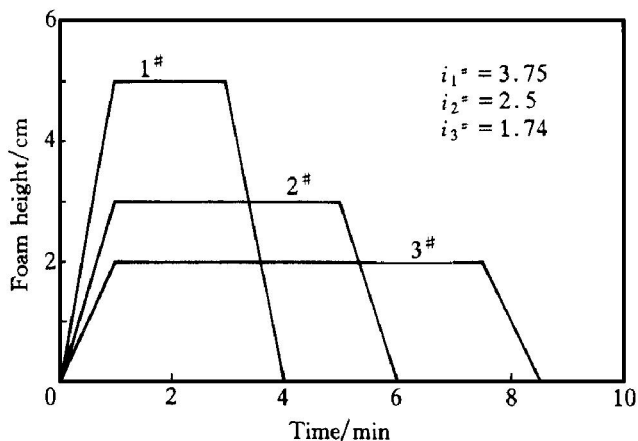


图2 3种平均发泡寿命 $\bar{\tau}$ 相同的内生气源发泡示意图

Fig. 2 Foaming processes originated from three reactions in same $\bar{\tau}$

本文作者提出发泡强度的概念,其定义如下:

$$i = \frac{\bar{\tau}}{t} = \frac{s}{Qt} \int_0^t h dt \quad (3)$$

发泡强度是熔渣平均发泡寿命与熔体发泡过程整个时间之比,是一个无量纲数,由它可以判断熔体在内生气源发泡时的激烈程度。图2中3种发泡强度分别为 $i_1^\# = 3.75$, $i_2^\# = 2.5$, $i_3^\# = 1.74$ 的过程相比,1#发泡过程最为激烈。但平均发泡寿命和发泡强度对图3中所表示的泡沫高度和时间所围的面积相同、发泡时间也相同但发泡和消泡过程不同的3种情况同样无法区分,如图3中1#, 2#和3#的平均发泡寿命 $\bar{\tau}$ 都为27 min,发泡强度 i 都为2.7。熔体中发泡和消泡的过程,对冶金过程中的传质、传热和化学反应等影响很大。对于内生气源的发泡过程,研究其发泡和消泡过程是非常必要的。作者对碳酸盐分解时产生的内生气源发泡过程进行了研究,并由试验数据确定了在不同条件下发泡和消泡过程的数值(即发泡和消泡系数)及内生气源发泡过程的数学表达式^[10]。因此,图3中的过程可用发泡和消泡系数的差异区分。

2 平均发泡寿命和发泡强度的计算式

在得到发泡方程的数学表达式,即泡沫高度和时间的数学关系后,将其代入式(2)和(3)可得到 $\bar{\tau}$ 和 i 的计算式。描述碳酸盐分解时内生气源所引起

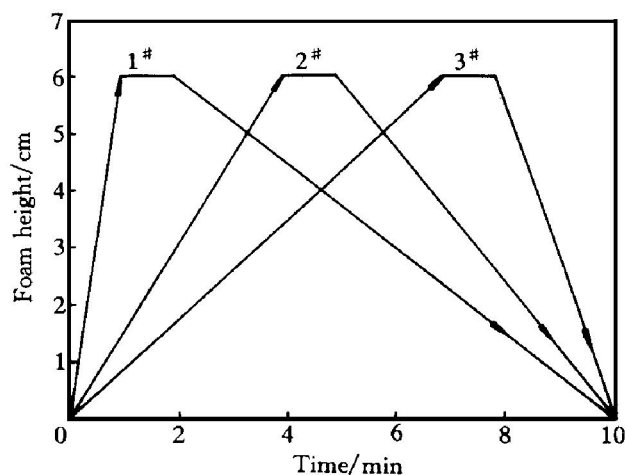


图3 3种平均发泡寿命 $\bar{\tau}$ 和发泡强度 i 相同的内生气源发泡示意图

Fig. 3 Foaming processes originated from three reactions in same $\bar{\tau}$ and i

的熔渣发泡过程的方程组可由以下两式表示,其中式(4)为发泡剂提供气体时的发泡过程,式(5)为发泡剂消耗后,不提供气体时的发泡过程^[10]:

$$\frac{dh}{dt} = \frac{\Gamma K \sqrt{r^2 - 2Kt}}{S} - kh \quad (4)$$

$$\frac{dh}{dt} = -kh \quad (5)$$

式中 Γ 为常数, $\Gamma = \frac{4\pi QRT}{M_{CaCO_3} p}$;

$$K = \frac{\lambda(T_f - T_d)}{\Delta H \rho} = \frac{r \alpha(T_f - T_d)}{\Delta H \rho}.$$

式(4)和(5)分别描述了由碳酸盐热分解反应产生气体后引起熔渣发泡的整个过程中,发泡高度与时间关系式的简化数学表达式^[11]:

$$h = \frac{\Gamma K}{Sk} \left[\sqrt{r^2 - 2Kt} \left(1 + \frac{K}{K(r^2 - 2Kt)} \right) - r e^{-kt} \left(1 + \frac{K}{kr^2} \right) \right] \quad (0 \leq t < t') \quad (6)$$

$$h = h' e^{-k(t-t')} \quad (t' \leq t \leq t'') \quad (7)$$

式中 K 和 k 分别为发泡和消泡系数,它们是通过测定发泡过程的不同高度数据来确定的。式(6)和(7)也可看成定量描述该过程的一个数学模型,其中 K 和 k 通过实验数据来确定,其处理方法与由实验点进行回归得到曲线的方法是一致的。

式(6)和(7)是碳酸盐分解产生气体时,在内生气源条件下发泡高度与时间的简化数学表达式。将它们代入到式(2)和(3)中,可以得到简化的平均发泡寿命和发泡强度表达式:

$$\bar{\tau} = \bar{\tau}_1 + \bar{\tau}_2 \quad (8)$$

$$i = i_1 + i_2 \quad (9)$$

式中

$$\bar{\tau}_1 = \frac{\Gamma K}{Qk} \left[\frac{r^3 - (r^2 - 2Kt)^{3/2}}{3K} + \frac{r}{k} (e^{-kt} - 1) \right],$$

$$(0 \leq t < t');$$

$$\bar{\tau}_2 = \frac{Sh'}{Qk} [1 - e^{kt}], \quad (t' \leq t \leq t'');$$

$$i_1 = \frac{\Gamma K}{Qkt} \left[\frac{r^3 - (r^2 - 2Kt)^{3/2}}{3K} + \frac{r}{k} (e^{-kt} - 1) \right],$$

$$(0 \leq t < t');$$

$$i_2 = \frac{Sh'}{Qkt} [1 - e^{kt}], \quad (t' \leq t \leq t'').$$

确定了发泡和消泡系数后, 由式(8)和(9)可以确定熔体在内生气源条件下的平均发泡寿命和发泡强度。

3 实验过程和数据处理

在本研究的试验中使用了 CaO 和 MgO 含量不同的 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 渣系。熔渣发泡实验在配有单铂铑热电偶和 TDW-2001 型控温仪的 SG2A 坩埚电阻炉中进行。在石墨坩埚中加入渣料, 待渣料熔化并在设定温度下保温 10 min, 发泡剂为球形的天然石灰石和白云石。按要求加入所需发泡剂后, 每隔 0.5 min 或 1 min 用钼丝测量熔渣高度, 直到熔渣消泡为止。所加入的发泡剂成分为: 白云石(30.01% CaO, 17.31% MgO), 石灰石(94% CaCO_3), 中晶粒大理石(30.69% CaO, 17.50% MgO), 试验条件见表 1。

将试验得到泡沫高度随时间变化的数据代入式(6)和(7), 采用回归法处理, 确定出不同条件下发泡和消泡系数值。应该指出, 式(7)中的 h' 是一个未知数, 用试验数据确定发泡和消泡系数时, 必须首先确定这个值。泡沫高度是在单位面积上, 内生气源供给气体量与从泡沫中排出气体量之间的差。在反应后期完全有可能存在着生成气体小于排出气体的情况, 这时泡沫高度将下降; 但也不完全排除

当泡沫高度达到最高点时反应终止的情况, 所以, h' 点应该在泡沫达到最高点和从该点下降后一段时间的区域选定。在本研究中, h' 点是利用试探方法, 从泡沫最高点开始到泡沫开始下降后的一段区域内选择几个点, 作为不同的 h' 值, 求出它们所对应的发泡和消泡系数, 然后比较相关系数, 相关系数最大时对应的 h' 为所求的值^[10]。

基于上述考虑, 用 C 语言编制了计算程序, 可在任意操作系统中运行。计算程序的最初版本只计算了内生气源引起的发泡及消泡系数^[10]。最近对原计算程序进行了改进。在新的版本中, 增加了对数据判别的功能, 对奇异点计算机给出提示。在寻找 h' 时, 采用类似差分法的方法对附近的值进行综合考虑, 可以计算内生气源引起的发泡及消泡系数、平均发泡寿命和发泡强度^[11]。

4 结果和讨论

由试验数据计算的描述内生气源发泡过程的 4 个参数的结果如表 2 所示。

表 2 中序号 1 和 2 给出了不同坩埚直径 d_c 内生气源条件下的发泡过程系数。在本试验的条件下, 坩埚直径对消泡系数的影响不大, 但对发泡系数有影响, 坩埚直径增加时发泡系数明显增加。外引气源提供的气体量不受熔渣表面积和渣量的影响, 坩埚直径对泡沫稳定性的影响实质上是考虑壁面效应对消泡的影响, 也就是讲, 当坩埚直径大于一定值时, 壁面效应的影响可以忽略。而内生气源的气体来自在液液和液固界面上进行的化学反应, 坩埚直径的大小对反应的界面是有影响的。由式(5)得知的发泡系数与对流给热系数 α 有关, 即内生气源(发泡剂)产生的气体量受 α 影响。根据传热学, α 受许多因素的影响。虽然试验中温度相同,

表 1 实验条件

Table 1 Conditions of experiments

No.	$w(\text{CaO})/\%$	$w(\text{MgO})/\%$	Kinds of crystal grains	d_c/mm	T/K	d_p/mm	h_s/mm	Adding amount/g
1	0	0	Dolomite	40	1 173	4.5	32	4.0
2	0	0	Dolomite	60	1 173	4.5	32	4.0
3	0	0	Middle grain marble	40	1 173	3.0	32	4.0
4	0	0	Middle grain marble	40	1 173	3.0	50	4.0
5	1.5	0.9	Limestone	40	1 173	14.0	32	4.0
6	1.5	0.9	Limestone	40	1 173	6.6	32	4.0
7	1.5	0.9	Limestone	40	1 173	3.5	32	4.0
8	1.5	0.9	Limestone	40	1 173	3.5+ 6.6	32	4.0

表 2 不同条件下的发泡导致、消泡系数、
平均发泡寿命和发泡强度

Table 2 K , k , $\bar{\tau}$ and i under different
conditions of experiments

No.	Varied parameters	$K \times 10^3$ $/(\text{cm}^2 \cdot \text{min}^{-1})$	k $/\text{min}^{-1}$	$\bar{\tau}/\text{min}$	i
1	d_c/mm 40	1.710	0.663	4.24	1.06
2	d_c/mm 60	2.500	0.667	4.30	1.08
3	h_s/mm 32	1.111	0.451	4.19	0.56
4	h_s/mm 50	1.320	0.395	3.42	0.42
5	d_p/mm 14.0	0.154	0.215	6.54	0.57
6	d_p/mm 6.6	0.552	0.552	8.86	1.04
7	d_p/mm 3.5	0.681	0.681	9.91	1.42
8	d_p/mm 3.5+ 6.6	0.916	0.916	11.43	1.63

但坩埚直径变化会引起 α 变化, 使熔渣对发泡剂的传热效果发生变化, 从而导致发泡系数的变化。这个结果进一步表明, 内生气源与外引气源发泡过程存在区别。从图 4 可见, 在不同的坩埚直径条件下, 整个发泡时间和发泡时间与高度所围成的面积很相近, 与表 2 中得到的平均发泡寿命和发泡强度的值也几乎完全一样。由于发泡系数相差很大, 所以可将两种情况的差别定量地描述出来。

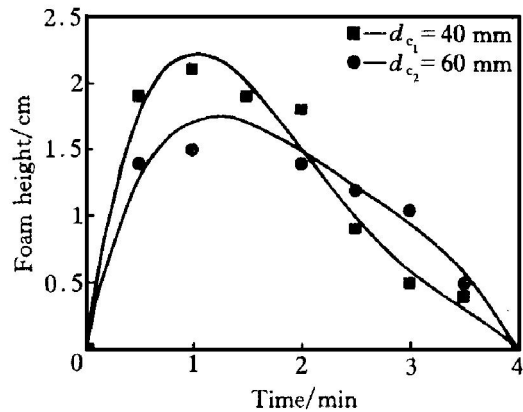


图 4 坩埚直径 d_c 不同时的内生气源泡沫化过程

Fig. 4 Foaming processes of melts originated from
decomposition in different d_c at 1173 K

表 2 中序号 3 和 4 给出了不同初渣高度的发泡系数、消泡系数、平均发泡寿命和发泡强度。初渣高度增加后, 发泡系数增大, 消泡系数变小。初渣高度低的平均发泡寿命和发泡强度比初渣高度高的要大一些, 试验中初渣高度低的发泡高度都比初渣高度高的要高(如图 5 所示)。所以, 由表 2 所示的内生气源发泡性能参数可以定量地表示发泡过程。

由图 6 可看出, 对于单一粒度的石灰石发泡剂, 粒度愈大, 发泡时间愈长, 发泡高度愈低; 而混合粒度的发泡高度最高, 发泡时间最短。在温度不变时, 泡沫的上涨高度随粒度变化而发生明显地

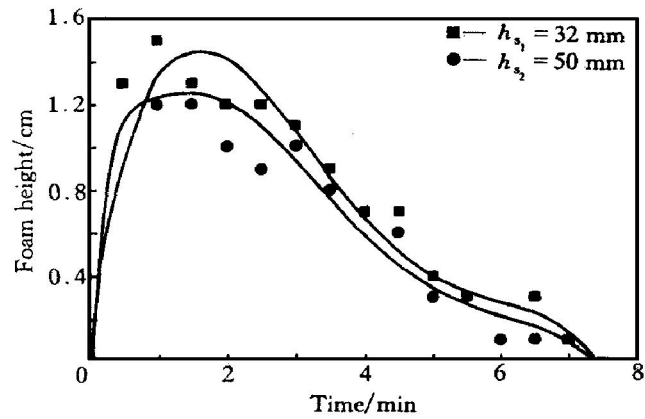


图 5 初渣高度 h_s 不同时的内生气源发泡过程

Fig. 5 Foaming processes of melts originated from
decomposition in different h_s at 1173 K

变化。对比图 6 和表 2 中序号 4~ 8 的结果可见, 发泡系数小, 所对应的泡沫高度低, 消泡系数小, 对应发泡过程长, 反之亦然。平均发泡寿命和发泡强度值随着粒度的减少都明显增加, 两种粒度混合后这种增加更加明显。平均发泡寿命和发泡强度值能明显反应发泡剂直径变化对整个发泡过程的影响, 这两个系数可以对不同粒度的发泡能力进行判断。

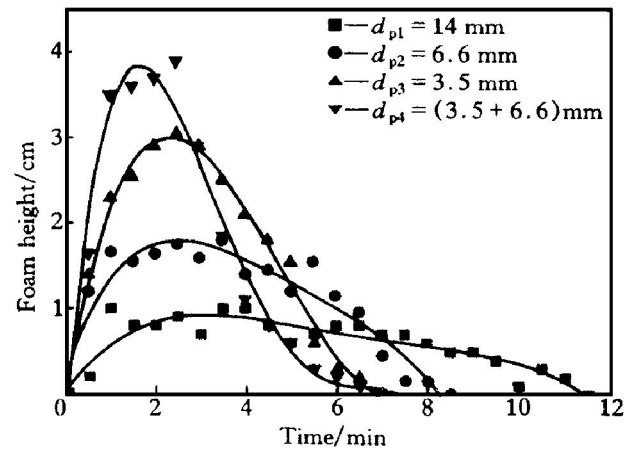


图 6 发泡剂粒度 d_p 不同时的内生气源发泡过程

Fig. 6 Foaming processes of melts originated from
decomposition in different d_p at 1173 K

综上所述, 发泡系数和消泡系数可以对内生气源条件下发泡和消泡程度进行定量的描述, 而平均发泡寿命和发泡强度可对内生气源条件下整个过程的发泡情况进行定量的描述。

5 结论

利用发泡系数、消泡系数、平均发泡寿命和发泡强度这 4 个参数可定量描述内生气源引起的复杂发泡过程。内生气源发泡过程方程中的发泡系数和消泡系数随不同因素的影响而变化, 它们可以对在

内生气源条件下发泡和消泡程度进行定量描述。平均发泡寿命和发泡强度可定量描述内生气源条件下整个过程的发泡情况。

文中所用符号及其物理意义

d_c —坩埚直径, mm; M —摩尔质量, kg/mol;
 t —时间, min; d_p —单个发泡剂颗粒直径, mm;
 p —压力, Pa; t' —消泡过程开始时间, min; t'' —发泡过程结束时间, min; h —发泡高度, cm; Q —内生气源生成的气体量, cm^3/h ; w —质量分数, %;
 h' —消泡过程开始时的发泡高度, cm; R —气体常数, $\text{J}/(\text{K}\cdot\text{mol})$; α —对流给热系数, m^2/h ; h_s —初渣高度, cm; r —发泡剂的当量半径, cm; λ —热传导系数, $\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$; $\bar{h}$ —平均发泡高度, cm; S —坩埚截面积, cm^2 ; ρ —密度, kg/m^3 ; ΔH —分解热, J/mol ; T —温度, K; $\bar{\tau}$ —平均发泡寿命, min; K —发泡系数, cm^2/min ; T_d —发泡剂表面温度, K;
 i —发泡强度; k —消泡系数, min^{-1} ; T_f —熔渣温度, K。

[REFERENCES]

- [1] Gudennau H W, Wu K, Nys S, et al. Formation and effect of slag foaming in smelting reduction [J]. Steel Research, 1992, 63(12): 512.
- [2] WU Keng(吴 铿), QIAN Wei(潜 伟), CHU Shaorjun(储少军), et al. 制备泡沫铝时增粘过程的基础研究 [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals(中国有色金属学报) 1998, 8(Suppl. 1): 80.
- [3] WU Keng(吴 铿), QIAN Wei(潜 伟), CHU Shaorjun(储少军), et al. 冶金熔渣流变性与泡沫化的关系及泡沫冶金的概念 [J]. J The Chinese Rare Earths(中国稀土学报), 1998, 16(8): 599.
- [4] WU Keng, CHU Shaorjun, QIAN Wei, et al. Investigation into rheological characteristic and foaming behaviour of molten slag [J]. Steel Research, 1999, 70(7): 247.
- [5] WU Keng(吴 铿), QIAN Wei(潜 伟), CHU Shaorjun(储少军), et al. 几种典型冶金熔渣本构方程的实验研究 [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals(中国有色金属学报), 1999, 9(2): 407.
- [6] WU Keng(吴 铿), QIAN Wei(潜 伟), CHU Shaorjun(储少军), et al. 非牛顿流体冶金熔渣的流变特性 [J]. Iron and Steel(钢铁), 1999, 34(8): 14.
- [7] Hong L, Hirasawa M and Sano M. Behavior of slag foaming with reduction of iron oxide in molten slag by graphite [J]. ISIJ Int, 1998, 38(12): 1339.
- [8] REN Zheng-de(任正德), YAN Guangting(颜广庭) and TANG Ping(唐 萍). 40 t 钢包泡沫渣埋弧作业 [J]. Special Steel(特殊钢), 1996, 17(6): 17.
- [9] NIU Qiang(牛 强), CHU Shaorjun(储少军), WU Keng(吴 铿), et al. 冶金熔渣发泡能力和泡沫稳定能力的辨析 [J]. J the Chinese Rare Earths(中国稀土学报), 1998, 16(8): 544.
- [10] WU Keng(吴 铿), ZHAO Jiwei(赵纪伟), CHU Shaorjun(储少军), et al. 硼酸盐熔体中内生气源发泡性能方程的发泡系数和消泡系数 [J]. Acta Metall Sin(金属学报), 1999, 35(7): 726.
- [11] WU Keng(吴 铿). Fundamental Theory on Melts of Bubble Metallurgy (泡沫冶金熔体的基础理论) [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2000.

Average foaming life and foaming intensity of foaming process originated from reaction

WU Keng, LIANG Zhigang, Zhang Binzhe, YAO Kehu, NIU Shitong, ZHAO Jiwei
 (Metallurgy School, University of Science and Technology Beijing,
 Beijing 100083, P. R. China)

[Abstract] The average foaming life and foaming intensity have been defined and their application were discussed. With these two parameters and the supplement formation and rupture coefficients, the foaming process originated from the reaction in the melt can be described quantitatively. By simplifying foam equation of decomposition of the carbonate in borate melt and with the experimental data, the four coefficients for foaming process can be determined in the variations of crucible diameter, slag height and foaming agent radius. In this way the foam behavior of foaming process under different conditions can be compared quantitatively.

[Key words] foaming slag; foam originated from reaction; average foaming life; foaming intensity; foam behavior

(编辑 何学锋)