

детельствуют о высоких возможностях диффузионных процессов по сравнению с кинетическими в объемах жидких металлических пленок, как образующихся на кусках твердого восстановителя, так и на стекающих пленках жидкого металла, насыщенного углеродом. При совместном прямом углеродотермическом восстановлении кремния и марганца из жидких оксидных пленок диффузионные процессы превалируют над кинетическими, скорости массообменных процессов равны скорости прямой реакции восстановления. Распределение потока углерода между восстанавливаемыми элементами может быть найдено определением относительных констант скоростей на основании экспериментальных данных методами множественной корреляции.

Библиографический список

1. Яковлев Ю. Н. Эффективность различных видов массообмена между твердыми и жид-

кими фазами в шахтных плавильных печах / Ю. Н. Яковлев, Л. В. Камкина // Международная конференция «Экология и теплотехника – 1996»: 2-5 июля 1996 г.: тез. докл. – Днепропетровск, 1996. – С. 308-309.

2. Кухтин Б. А. Кинетика восстановления марганца из расплавленных шлаков твердым углеродом / Б. А. Кухтин, В. Н. Бороненков, О. А. Есин, Г. А. Топорищев // Изв. АН СССР. Металлы. – 1969. – № 1. – С. 119-124.

3. Бороненков В. Н. Кинетика восстановления металлов из жидких шлаков твердым углеродом / В. Н. Бороненков, О. А. Есин, С. Н. Лямкин // Изв. АН СССР. Металлы. – 1972. – № 1. – С. 23-30.

4. Брайнес Я. М. Подобие и моделирование в химической и нефтехимической технологии / Я. М. Брайнес. – М.: Гостоптехиздат, 1961. – 220 с.

Поступила 09.12.2014



УДК 669.112.2

Наука

Сокур Ю. И., Камкина Л. В. /д. т. н./,
Безшкуренко А. Г.
НМетАУ

Тогобицкая Д. Н. /д. т. н./
ИЧМ им. З. И. Некрасова НАН Украины

Исследование влияния состава и свойств шлаков на переход паров воды через границу шлак-металл

В работе особое внимание уделяется моделированию свойств шлаковых расплавов и прогнозированию влияния состава шлака на степень растворимости в нем водорода и паров воды. В условиях восстановительной атмосферы (доменного шлака) на поглощение паров воды оказывает влияние изменение параметров ρ . Для окислительных условий должна учитываться роль химического взаимодействия водорода с атомами матрицы (кислорода). Ил. 1. Табл. 1. Библиогр.: 12 назв.

Ключевые слова: водородопроницаемость и сорбционная способность шлака, механизм передачи водорода, расплав, межатомное взаимодействие

In the work special attention is paid modeling the properties of slag melts and predicting the influence of the composition of slag on the degree of solubility therein hydrogen and water vapor. For conditions reducing atmosphere (blast furnace slag) on the absorption of water vapor has an effect the parameter change ρ . For oxidative terms should take into account role of chemical interaction of hydrogen with atoms of the matrix (oxygen).

Keywords: hydrogen permeability and sorption capacity of slag, hydrogen transfer mechanism, melt, interatomic interaction

Как известно, качество готовой металлопродукции в значительной степени определяется содержанием вредных примесей, в том числе и водорода. Водород является неизбежной примесью, ухудшающей эксплуатационные свойства

сталей и сплавов. Проблема борьбы с водородом в стали остается одной из актуальных и трудно решаемых. Как отмечал В. И. Явойский [1], существуют некоторые приемы, обеспечивающие снижение содержания растворенных газов в ме-

талле. Одним из них является подбор оптимального шлакового режима и повышение вязкости шлака перед выпуском для торможения массообменных процессов на границе шлак-металл.

Постановка проблемы

По мнению [1], актуальна роль шлаков в передаче водорода металлу в процессе его выплавки. Как отмечает [2], шлаковый покров на поверхности жидкого металла не в состоянии изолировать металл от водяных паров атмосферы рабочего пространства печей. Уже в первых работах [1, 2] в лабораторных условиях измеряли водородопроницаемость и сорбционную способность жидких шлаков. Было установлено, что через синтетические шлаки системы CaO (35-55 %) – Al_2O_3 (10-15 %) – SiO_2 (35-60 %) водород в металл не проникал, не смотря на достаточную жидкоподвижность шлака. Наличие зависимости между содержанием газов в металле и составом шлакового расплава известно [3-8], однако нет однозначного объяснения механизма передачи водорода через слой шлака. Делается предположение о различии форм присутствия водорода в шлаке [3], регулирование перехода частиц газа из шлака в металл от величины электрического поля на границе раздела шлак-металл [4]. Авторами [5-8] установлена высокая растворимость водорода в основных шлаках, которая не зависит от температуры.

Цель работы

Шлаковые расплавы сопровождают практически все основные производства металла, и их свойства, а также состав (в том числе и содержание водорода) определяют качество конечной продукции. Одну из важнейших особенностей условий экспериментального изучения взаимодействия газов со шлаками отметил В. И. Явойский [3]. Рассматривая закономерности распределения водорода между металлом и шлаком, он отметил, что параллельно протекает ряд аналогичных процессов, в частности, перераспределение кислорода, марганца, железа и т. п., необходимость учета последствий которых затрудняет выбор той или иной схемы анализа процесса распределения как водорода, так и любого другого компонента. Плодотворная идея о кооперативном характере ионообменных процессов в системе «металл-шлак-газ» получила дальнейшее развитие в Институте Черной металлургии им. З. И. Некрасова НАН Украины в области физико-химического моделирования закономерностей формирования состава, строения и свойств металлургических расплавов в процессах их взаимодействий. Именно потому в настоящей работе особое внимание уделяется моделированию свойств шлаковых расплавов и прогнозированию влияния состава шлака на

степень растворимости в нем водорода и паров воды.

Теоретический анализ растворимости водорода в шлаках

Изучение растворимости водорода в металлургических фазах не может быть ограничено только сталеплавильными системами. Использование природного газа в доменной плавке делает актуальным исследование особенностей распределения водорода на различных стадиях формирования чугуна. Вспениваемость газосодержащих доменных шлаков в значительной мере влияет на газодинамику процесса плавки, а вместе с тем и на производительность доменных печей [9].

Допущение о существовании ионов водорода в шлаковых или металлических расплавах в виде протона давно уже рассматривалось многими авторами [1, 2] как маловероятное ввиду ожидаемого сильного его взаимодействия с окружающими атомами, а тем более анионами типа O^{2-} матрицы. С другой стороны, анализ публикаций как раннего, так и более позднего периода [10] дает основание полагать, что форма существования ионов водорода, их зарядовое состояние понимается как некая постоянная. Значения Z_n являются дробными и изменяются в зависимости как свойств партнера образованных связей, так и их длины (d) [11]. Разработанные модели структуры шлаковых и металлических расплавов использованы для оценки влияния различных вариантов размещения примесных элементов в расплавах на их зарядовое состояние. Результаты расчетов выполнены при допущении, что структура расплавов системы CaO-SiO_2 полностью разупорядоченная, т. е. характеризуется интегральными модельными параметрами, принятыми для металлических расплавов (Z^Y), где Z – заряд неполяризованного иона элемента, может быть дробной величиной; α – угол наклона прямых в координатах $\lg R_u$ от Z . Приняли, что размещение всех примесей в структуре шлаковых расплавов происходит по вакантным узлам анионной подрешетки, или же по катионным междуузлиям. Оба эти случая являются крайними гипотетическими вариантами взаимного расположения атомов примеси и матрицы. Они дают определенную качественную информацию, в которой можно видеть масштаб влияния состава расплава, его структуры и химической индивидуальности примесного компонента на процессы межатомного взаимодействия в расплавах, где интегральными характеристиками выступают: химический эквивалент состава – Δe , характеризующий взаимодействие в связи катион-анион; структурный параметр – d , показывающий среднестатисти-

Модельные параметры структуры шлаков системы CaO-SiO₂-FeO-Fe₂O₃

№	d	Δe	tgα	ρ	ΔΔe
1	3.143	-3.344	0.114	0.746	-1.33
2	3.260	-4.219	0.101	0.677	-0.74
3	3.227	-3.913	0.106	0.699	-0.98
4	3.270	-4.082	0.104	0.705	-0.86
5	3.276	-3.875	0.107	0.736	-1.08
6	3.292	-3.905	0.107	0.737	-1.10
7	3.352	-4.367	0.099	0.715	-0.69
8	3.336	-4.188	0.102	0.731	-0.84
9	3.383	-4.783	0.098	0.719	-0.60
10	3.399	-4.638	0.095	0.707	-0.47
11	3.55	-4.559	0.096	0.829	-0.57
12	3.426	-4.749	0.093	0.710	-0.37
13	3.217	-4.071	0.103	0.671	-0.83
14	3.456	-4.774	0.093	0.729	-0.35

ческое межъядерное расстояние; показатель стехиометрии – ρ, определяемый отношением числа катионов К к числу анионов А в 100 г расплава; электрохимический эквивалент – tgα, характеризующий химическую индивидуальность рассматриваемого сочетания элементов.

Анализ достаточно большого количества экспериментальных данных показывает, что шлак в сравнении с металлом обычно относительно пересыщен водородом. Это свидетельствует о том, что шлак действительно является защитной средой и передача водорода через него металлу связана с необходимостью преодоления диффундирующими ионами энергетического барьера на межфазной границе металл-шлак. Рассмотрим связанные с этими проблемами вопросы с позиций теории физико-химического моделирования.

Результаты исследования разными авторами растворимости H₂O в расплавах системы CaO-SiO₂ для одних и тех же составов существенно разнятся [12]. Так, например, для расплавов с CaO = 36,9 % и CaO = 36,8 % значение C_{H₂O} соответственно равны 44 и 81,6; для расплавов CaO = 38,4 % эти величины определены как 84,8 и 65; в расплавах с CaO = 48,3 % C_{H₂O} равно 91,2 и 54,8 соответственно.

Очевидно, что такую информацию нецелесообразно рассматривать как базовую при анализе роли межатомного взаимодействия в шлаках в процессах растворения H₂O. Поэтому для разработки обобщающей модели использованы данные изучения систем CaO-Al₂O₃-SiO₂, CaO-MgO-SiO₂ и CaO-SiO₂-FeO-Fe₂O₃ и для которых по разработанной ранее методике [11] определены модельные параметры электронного строения (таблица). Анализ объединенного массива такой информации о растворимости воды (см³/100 г) в шлаках обобщает уравнение

$$C_{H_2O} = - 452,3 - 33\Delta e + 2341tg\alpha + 89,5\rho + 0,0294t - 34,0\Delta\Delta e, (r = 0,87), \quad (1)$$

где параметр ΔΔe является показателем химической микронеоднородности структуры шлаков.

Графическая интерпретация этих результатов приведена на рисунке.

Следует отметить, что анализ каждого из фрагментов данной выборки в отдельности позволяет получить примерно такой же уровень точности описательных моделей при меньшем числе используемых параметров.

В частности, даже для взятых отдельно данных (таблица) имеет место зависимость

$$C_{H_2O} = - 2612 - 222,3\Delta e + 8781tg\alpha + 1618\rho, (r = 0,7). \quad (2)$$

Пофакторный анализ полученных результатов показал, что для доменных шлаков, форми-

рующихся в условиях восстановительной атмосферы, на поглощение паров воды определяющее влияние оказывает изменение параметра ρ, т. е. степени заполненности анионных междузлий катионами. Для шлаков же окислительно-производственная ситуация изменяется, и основная нагрузка в поглотительной способности шлака переходит от ρ (для C_{H₂O} = f(ρ), r = 0,19) к Δe (для C_{H₂O} = f(Δe), r = 0,69). С этой точки зрения описание всех данных, как единого массива информации (см. рисунок), не вполне корректно, но в то же время показательно с точки зрения иллюстрации возможностей методологии физико-химического моделирования. Переключение нагрузки с одного фактора на другой в рассмотренном выше случае можно трактовать как усиление роли химизма в процессах взаимодействия газа с атомами матрицы в случае окислительных процессов.

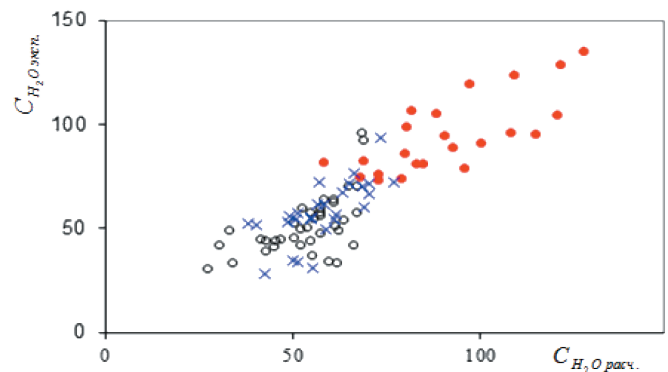


Рисунок. Соотношение между расчетными и экспериментальными значениями растворимости паров воды в шлаках:

○ – CaO-Al₂O₃-SiO₂, ■ – CaO-MgO-SiO₂,
× – CaO-SiO₂-FeO-Fe₂O₃

Следует иметь ввиду, что случаи растворения водяных паров приходятся на область шлаков с некоторым избытком кислорода, а случаи растворения H_2 – на область шлаков с дефицитом кислорода. Иными словами, растворение воды в шлаках происходит только в окислительных условиях, а водорода – в восстановительных. В свете изложенного логично предположить, что доминирующая роль p в многофакторных зависимостях является признаком пребывания водорода в относительно нейтральном состоянии, повышение же роли параметра Δe свидетельствует об активизации его взаимодействия с окружающими атомами матрицы, в первую очередь кислорода.

Наблюдаемая общность описания поведения водорода и кислорода, вернее его определенная согласованность, были замечены достаточно давно. В одной из своих ранних работ О. А. Есин высказал предположение, что перемещение водорода в шлаке может быть обеспечено так называемой «игрой в протонный мяч»: отдельные ионы O_2^- передают друг другу маленький протон H^+ , который перемещается таким образом с большой скоростью, поочередно связываясь (в виде комплексного иона OH^-) то с одним, то с другим ионом O_2^- . Очевидно, что в свете приведенных выше результатов о реальных и гипотетических состояниях зарядов ионов, невозможности существования ионов O_2^- в частности, подобные представления требуют кардинального пересмотра. В то же время наличие указанной выше согласованности представляется обстоятельством, заслуживающим внимания.

Выводы

Растворение водяных паров приходится на область шлаков с некоторым избытком кислорода, а растворение водорода – на область шлаков с дефицитом кислорода. Иными словами, растворение паров воды в шлаках происходит только в окислительных условиях, а водорода – в восстановительных. В свете изложенного логично предположить, что доминирующая роль p в многофакторных зависимостях является признаком пребывания водорода в относительно нейтральном состоянии, повышение же роли параметра Δe свидетельствует об активизации его взаимодействия с окружающими атомами матрицы, в первую очередь, кислорода.

Библиографический список

1. Явойский В. И. Газы в ваннах сталеплавильных печей. – М.: Металлургиздат, 1952. – 244 с.

2. Морозов А. Н. Водород и азот в стали. – М.: Металлургия, 1968. – 281 с.

3. Эззельдин Эльбанани. Определение и контроль водорода в сталеплавильных шлаках / Эззельдин Эльбанани, В. И. Явойский // Изв. АН СССР. Металлы. – 1979. – № 3. – С. 38-42.

4. Калмыков В. А. Влияние термоэлектронных свойств шлаков на межфазные процессы в системе газ-шлак-металл / В. А. Калмыков, П. Я. Агеев // Изв. Вузов, Черная металлургия. – 1969. – № 8. – С. 1013.

5. Козлов Ю. Е., Пономаренко А. Г., Морозов А. Н. О растворимости водорода в шлаках / Ю. Е. Козлов, А. Г. Пономаренко, А. Н. Морозов // ЖФХ. – 1969. – № 12. – С. 3187-3189.

6. Новохатский И. А., Есин О. А., Чучмарев С. С. / Растворимость водорода в расплавленных шлаках // И. А. Новохатский, О. А. Есин, С. С. Чучмарев // Изв. вузов, Черная металлургия. – 1961. – № 11. – С. 22-29.

7. Опыты по дегазации стали обработкой ее жидким шлаком / Е. В. Виниченко, Л. Б. Костерев, В. И. Явойский, В. И. Данилин, В. М. Селиванов, А. Т. Федан // Изв. Вузов, Черная металлургия. – 1965. – № 3. – С. 53-57.

8. Антоненко В. И., Кожеуров В. А. К расчету растворимости водорода в многокомпонентных шлаках / В. И. Антоненко, В. А. Кожеуров // Изв. Вузов, Черная металлургия. – 1965. – № 11. – С. 15-19.

9. Приходько Э. В., Тогобицкая Д. Н. Физико-химическое моделирование процессов межатоминого взаимодействия в металлургических расплавах / Э. В. Приходько, Д. Н. Тогобицкая // Вестник ПГТУ: Сб. научн. трудов. Мариуполь. – 1998. – № 7. – С. 72-83.

10. Шаповалов В. И. Влияние водорода на структуру и свойства железоуглеродистых сплавов. – М.: Металлургия, 1982. – 230 с.

15. Приходько Э. В., Белькова А. И. Физико-химические критерии для оценки влияния микронеоднородности структуры оксидных расплавов на их свойства / Э. В. Приходько, А. И. Белькова // Теория и практика металлургии. Днепропетровск. – 1998. – № 3. – С. 25-28.

12. Новохатский И. А. Газы в окисных расплавах. – М.: Металлургия, 1975. – 216 с.

Поступила 09.12.2014