

Исследование особенностей влияния низковольтного потенциала на процессы рафинирования металла в кислородном конвертере

Показано, что характерное влияние низковольтного потенциала на процессы рафинирования связано с различным уровнем насыщения шлака окислами железа по ходу продувки плавки, которое определяет зарядовое состояние компонентов металла и шлака, вероятно, ослабляя роль двойного электрического слоя на границе реагирующих фаз, и, в целом, обуславливает переменный характер окисления элементов из металла.

Ключевые слова: низковольтный потенциал, процесс рафинирования, зарядовое состояние металла, зарядовое состояние шлака, двойной электрический слой

Введение. Ранее было показано [1], что низковольтный потенциал оказывает благоприятное воздействие на рафинировочные процессы в кислородном конвертере. Для того, чтобы целенаправленно управлять этими процессами, необходимо изучить первопричины влияния электрических потенциалов.

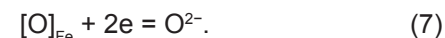
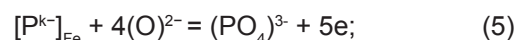
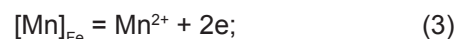
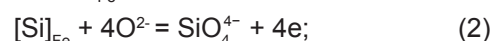
Исходя из положений ионной теории строения металла и шлака, можно сделать заключение, что влияние низковольтного потенциала может быть связано с направленным движением в электрическом поле заряженных частиц как в объемах реагирующих фаз (металл, шлак), так и на границе их раздела с последующим обменом между фазами. Однако если исходить только из указанного выше предположения, то результат действия низковольтного потенциала каждой полярности должен быть однонаправленным по ходу всей продувки плавки. В то же время, накопленные экспериментальные и аналитические материалы свидетельствуют о переменном характере протекания ряда окислительных процессов при электрических воздействиях [2], указывая на то, что, кроме отмеченных выше факторов, оказывающих несомненное влияние, существуют и другие причины, влияющие на полноту и направление протекания окислительно-восстановительных реакций.

Целью данной работы было изучение характерных особенностей влияния низковольтного потенциала по ходу плавки на рафинировочные процессы, протекающие при окислительной продувке железоуглеродистых расплавов.

Задачи исследования: анализ, в том числе с помощью физико-химического моделирования, особенностей влияния низковольтного потенциала различной полярности на зарядовое состояние металлической и шлаковой фаз как в целом, так и отдельных входящих в них компонентов, и выявление взаимосвязи зарядового состояния компонентов с направлением протекания окислительно-восстановительных реакций при конвертерной плавке.

Как известно [3], процесс рафинирования при кислородном конвертировании без внешних воздействий может быть представлен в ионном виде сово-

купным протеканием двух стадий – катодной и анодной, зависящих от заряда иона и сопровождающихся поглощением или выделением электронов (реакции в ионном виде (1)-(7))



Последний, восстановительный процесс (7) является необходимым компенсационным для окислительных процессов (1)-(5).

Подвергающийся рафинировочному воздействию металлический расплав содержит в себе ряд компонентов, которые находятся не в атомарном виде и образуют как ковалентные (углерод в виде Fe_nC , кремний – Fe_nSi , фосфор – Fe_nP), так и ионные связи (сера, кислород, а также углерод, кремний и фосфор в виде полярных ионных комплексов с железом), а также раствор замещения в случае марганца. В шлаке оксиды в своем большинстве находятся в виде ионов или ионных комплексов. Следовательно, низковольтный потенциал способен оказывать на них следующее влияние: вызывать определенный электролитический эффект; дополнительно отводить или накапливать электроны в той или иной фазе в зависимости от полярности потенциала; направленно перемещать к / или из зоны протекания реакции заряженные частицы, особенно в случае, если они представляют собой комплексы неполного окисления (CO, SiO) или ионы, сформированные путем присоединения иона кислорода (SiO_4^{4-} , PO_4^{3-} , FeO_2^-); влиять на основные физические свойства металлического и шлакового расплавов.

Выполненная по методике, приведенной в работе [4], оценка электролитического эффекта при протекании электродных процессов (табл. 1), в результате которых возможно выделение определенного

Эффект электролиза за время продувки при силе тока в цепи фурма-ванна 300 А для следующих элементов, кг/100 кг металла

Восстанавливается			Окисляется		
Fe	Mn	Si	C	S	P
0,063	0,062	0,016	0,013	0,0036	0,0014
Окисляется за продувку в 60-т конвертере, кг/100 кг металла:					
C	Si	Mn	S	P	
4,55	0,79	0,54	0,034	0,042	

Таблица 1 установлено, что элементы металлического расплава приобретают дополнительный отрицательный заряд по ходу продувки, а шлака – дополнительный положительный заряд к концу продувки, за исключением иона кислорода, отрицательный заряд которого к концу продувки увеличивается (рис. 1, 2), что обусловлено окислением элементов и их переходом из металлического в шлаковый расплав и

количества вещества из околофурменной зоны, показала, что при 100 % использовании тока, протекающего при наложении разности низковольтных потенциалов, для каждого из выделенных электродных процессов (1)-(6) электролитический эффект достаточно мал. При учете объемов реальной шлако-металлической ванны он несоизмерим с фактическим изменением содержания конкретного компонента за время продувки. Это свидетельствует о том, что установленные в промышленных экспериментах эффекты изменения элементов металла, в том числе увеличение остаточного марганца, следует связывать с влиянием потенциала, отмеченным пунктами (2)-(4).

связыванием их в определенные кислородсодержащие комплексы.

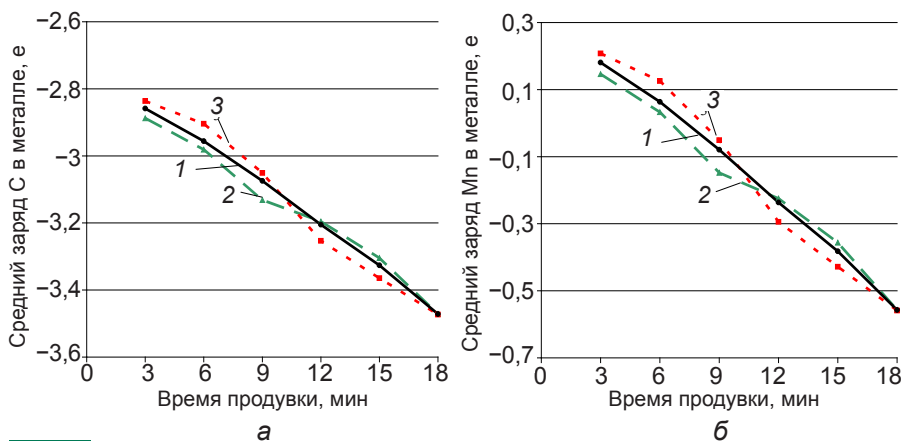
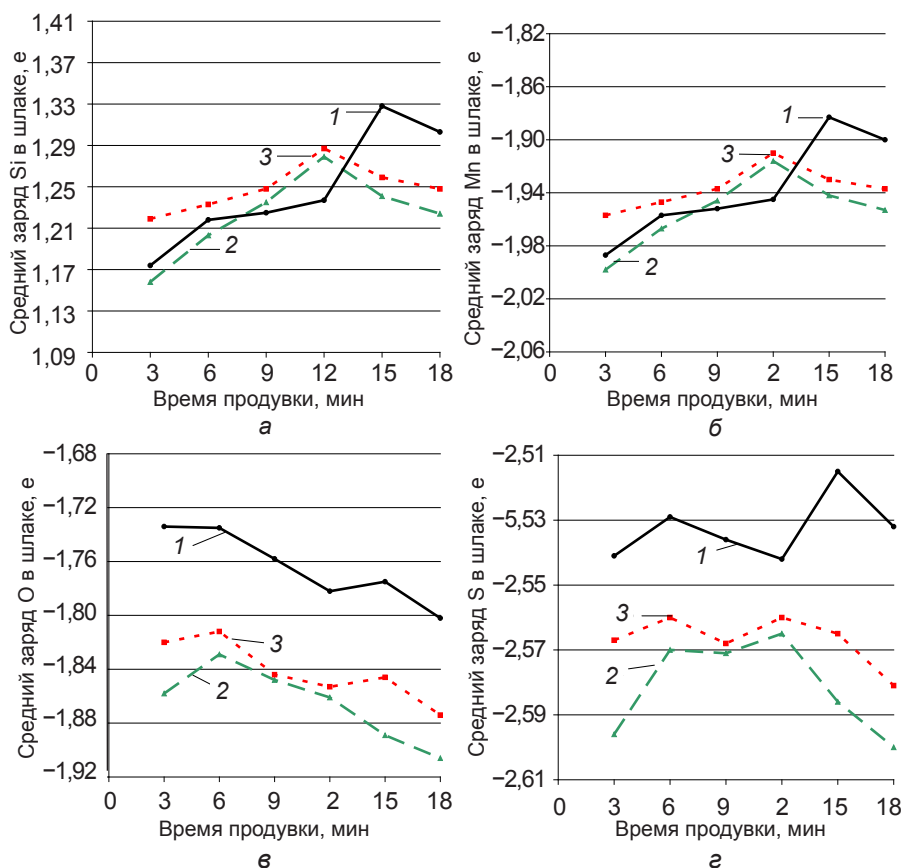


Рис. 1. Изменение средних зарядов элементов С (а), Мп (б) в металле по ходу продувки: 1 – без воздействий, 2, 3 – отрицательная и положительная полярности на фурме

Качественно оценить возможность направленного воздействия низковольтного потенциала той или иной полярности на заряженные частицы металла и шлака можно путем исследования зарядового состояния фаз по ходу продувки с помощью методики физико-химического моделирования структуры шлаковых и металлических расплавов, основанной на теории направленной химической связи [5] (следует отметить, что расчеты для металлического и шлакового расплава производились независимо). Были проанализированы данные лабораторных плавок, выполненных с отбором проб металла и шлака по ходу продувки в период разработки метода наложения низковольтных потенциалов с использованием только верхней кислородной продувки через фурму с тремя соплами [2]. Анализ данных выполнен по трем вариантам: 1 – плавки без воздействий, 2 – с отрицательной полярностью низковольтного потенциала на фурме и 3 – с положительной полярностью.



При анализе изменения зарядового состояния металла и шлака

Рис. 2. Изменение средних зарядов Si (а), Мп (б), О (в), S (г) в шлаке по ходу продувки: 1 – без воздействий, 2, 3 – отрицательная и положительная полярности на фурме

Особенности влияния потенциала проявляются: в переменном (по отношению к варианту 1) характере изменения средних зарядов компонентов металлического расплава, а для шлака – смещением по времени продувки экстремумов величин средних зарядов по отношению к обычной продувке. Для всех вариантов отмечено наличие точек, в которых происходит смена характера изменения величины заряда компонентов шлака на 6, 12 и 15-й минутах, причем последняя точка соответствует экстремуму для варианта без воздействий, а предпоследняя – вариантам с применением низковольтного потенциала (6-я минута соответствует экстремумам для всех вариантов).

Несколько отличный характер свойствен изменению зарядового состояния серы в шлаке по ходу продувки при воздействии низковольтного потенциала, заключающийся в уменьшении величины заряда в середине и увеличении – к концу продувки. Известно [5], что повышение положительного заряда указывает на связывание элементов в химические соединения или комплексы, а для кислорода – повышение величины отрицательного заряда свидетельствует об увеличении его подвижности и активности.

Основу шлакового расплава составляют оксиды железа, кремния и кальция, возможные соединения которых в соответствии с их долевым участием представлены в табл. 2.

Таблица 2

Основные соединения, формируемые в системе CaO-FeO-SiO₂

Соединение	Стехиометрия	Температура плавления, °C
FeO · SiO ₂	1,2	1475
2FeO · SiO ₂	2,4	1200
3FeO · SiO ₂	3,6	1100
CaO · Fe ₂ O ₃	0,35	1220
2CaO · Fe ₂ O ₃	0,7	1440
CaO · SiO ₂	0,93	1544
2CaO · SiO ₂	1,87	2130
3CaO · SiO ₂	2,8	1900

Анализ изменения соотношений величин содержания в шлаке основных окислов (рис. 3) выявил, что в вариантах с применением низковольтного потенциала в течение всей продувки формируются шлаки, насыщенные ферросиликатами, образующимися в связи с увеличением доли оксидов железа в этих вариантах по сравнению с вариантом без воздействий, усиливающими способность шлака растворять известь, а это повышает его основность, влияющую на рафинирующие свойства шлака. Экспериментально установлено повышение основности шлака и рафинировочных эффектов при электрических воздействиях при сопоставимых прочих условиях [1].

Выявлено, что изменение соотношения оксидов кальция и железа в шлаке по ходу продувки имеет схожий характер с изменением зарядов компонентов шлака и имеет экстремумы в тех же временных точках продувки, что и для средних зарядов компонентов шлака (рис. 3 а, б). Установлено, что в вариантах 2 и 3 уже на начальной стадии продувки формируется предпочтительно двухкальциевый феррит, который активно образуется в присутствии трехвалентного железа, способен растворять в себе тугоплавкие силикаты кальция и распадается при наличии металлического железа в шлаке, что подтверждается установленным фактом повышения при электрических воздействиях окислительной способности шлака при повышенном количестве металлической фазы (корольков) в шлаке в начальный период продувки. Этот факт, в целом, характеризует более активный процесс шлакообразования в вариантах с наложением низковольтного потенциала.

В связи с протеканием окислительно-восстановительных реакций происходит накопление в пограничных слоях продуктов реакций, несущих заряд, с образованием двойного электрического слоя на границе раздела фаз, создающего препятствие дальнейшему движению и обмену заряженными частицами. Причем полярность заряда на фазе зависит от приоритетности протекания той или иной реакции окисления. Как известно, в начальный период продувки, исходя из термодинамических условий, возможно преимущественное окисление кремния, далее, в средней части продувки, интенсивно окисляется углерод, а к концу продувки (последняя треть), происходит возрастание скорости окисления железа. Каждый из

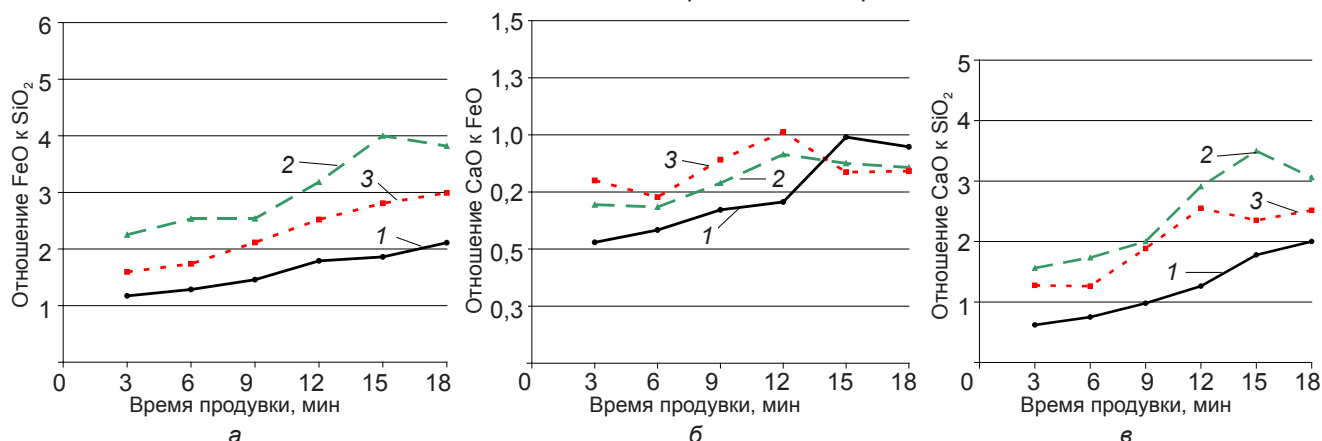


Рис. 3. Изменение отношения FeO к SiO₂ (а), CaO к FeO (б), CaO SiO₂ (е) по вариантам: 1 – без воздействий, 2, 3 – отрицательная и положительная полярности на фурме

этих периодов характеризуется перераспределением кислорода дутья между элементами таким образом, чтобы обеспечить поочередное протекание процессов окисления кремния до SiO_4^{4-} , углерода до CO и железа до FeO^{2-} с накоплением в шлаке ионов. Формирование такого вида ионных комплексов и возможность их перемещения в шлак или в газовую фазу, в случае CO , подтверждает установленный на плавках без воздействий опытным путем факт формирования на фурме, погруженной в шлак естественной ЕДС: отрицательного знака в начале и конце продувки и положительного знака в средней части продувки [6], что соответствует формированию двойного электрического слоя по границам реагирующих фаз.

Из анализа зарядового состояния металлической и шлаковой фаз следует, что подвод внешнего низковольтного потенциала может влиять на полноту и интенсивность протекания окислительных процессов.

Установленный характер окисления кремния с образованием отрицательно заряженного кремнекислородного иона отражает замедление процесса при отрицательной полярности на фурме ввиду совпадения знака иона с полярностью на фурме до момента накопления в шлаке достаточного количества оксидов кальция, связывающих окислы кремния в прочные соединения. В то же время, результатом действия потенциала данной полярности является повышение количества ионов кислорода в реакционной зоне и шлаковой фазе, ввиду чего интенсификация процесса обезуглероживания происходит уже с первых минут продувки. Следствием протекания процесса окисления углерода, находящегося в соединениях с железом переменного состава типа Fe_nC , является поступление в пограничные с металлом слои шлака положительно заряженных ионов Fe^{2+} , а в металлическом расплаве происходит накопление отрицательно заряженных электронов. Отводу формируемых заряженных частиц способствует подводимая к электродам полярность, что, в определенной степени, компенсирует влияние двойного электрического слоя на окислительно-восстановительные процессы, и способствует еще более активному протеканию процесса окисления углерода, что наблюдается до 11-й минуты продувки, соответствующей содержанию углерода порядка 1,0-1,3 %мас. Ниже данной концентрации, процесс окисления углерода замедляется ввиду совпадения знака потенциала на фурме и знака формируемого в этот период в шлаке иона FeO^{2-} в результате окисления углерода из соответствующей формы его нахождения в комплексе с железом и сопровождается значительным повышением доли окисленного железа из расплава.

При положительной полярности из-за совпадения знака потенциала на фурме и шлаке со знаком формируемого иона процесс окисления углерода может тормозиться, а вследствие компенсационного действия потенциала на ион SiO_4^{4-} , процесс окисления кремния может интенсифицироваться. После завершения процесса окисления кремния к 6-й минуте следующим термодинамически выгодным процессом становится окисление углерода. При достижении

содержания углерода порядка 1,0-1,3 %мас. степень окисления углерода повышается, что, вероятно, может быть связано с определенной перестройкой формы нахождения углерода в металлическом расплаве и протеканием реакции окисления углерода с образованием иона железа FeO^{2-} и накоплением в пограничном слое отрицательно заряженных ионов, на которые действует положительный полюс потенциала на фурме, снижая влияние двойного электрического слоя.

В связи с определенным характером влияния низковольтного потенциала на двойной электрический слой он должен оказывать определенное, свойственное каждой из налагаемых полярностей, влияние на рафинировочные процессы. В частности, поведение по ходу продувки марганца и серы связано со следующим. При отрицательной полярности потенциала на фурме и повышении количества свободных ионов кислорода как в шлаке, так и в реакционной зоне, в первый и последний периоды продувки происходит активное окисление марганца в результате направленного влияния электрического поля на ион $[\text{Mn}^{2+}]$. В середине продувки происходит восстановление марганца из шлака в металл в результате активного протекания реакции окисления углерода при этой полярности и снижения числа свободных ионов кислорода. При положительной полярности в течение всей продувки процесс окисления марганца будет затруднен в силу совпадения знака заряда марганца, находящегося в шлаке, и заряда на фурме, поэтому степень его окисления более низкая, а к концу продувки в результате смещения периода интенсивного окисления углерода смещается и период восстановления марганца.

Удаление серы при отрицательной полярности более активно происходит во второй период, что связано с возможностью (согласно диаграммам состояния) формирования в это время свободных оксидов кальция. В первый и последний период ее окисление менее активно ввиду совпадения знака заряда иона серы с полярностью на фурме. Положительная полярность априори оказывает направленное воздействие на отрицательно заряженный ион серы, перемещая его в шлак, однако, наибольшее развитие такого перемещения происходит в первый и последний периоды продувки, что связано с замедлением процесса окисления углерода и более активным протеканием окисления кремния при этой полярности, особенность которой заключается в цикличности его окисления из-за недостаточного количества в шлаке кальция в виду его пониженной окисленности в этом варианте, и именно в периоды возможного восстановления кремния, происходит удаление серы по реакции $2[\text{S}] + [\text{Si}] + 3(\text{O}^{2-}) = 2(\text{S}^{2-}) + (\text{SiO}_3^{2-})$. При отрицательной полярности такого не может происходить ввиду торможения реакции окисления кремния с ускорением процесса окисления углерода и насыщением шлака оксидами железа и, соответственно, кальция. В последний период при положительной полярности ввиду того, что содержание углерода к этому периоду значительно снижается, направленное действие потенциала на

отрицательно заряженный ион серы снова получает развитие, и процесс десульфурации ускоряется. В эти периоды также возможно протекание реакции анодного окисления серы из шлака в газовую фазу по реакции $(S^{2-}) + \frac{1}{2}O_2 = SO_2 + (O^{2-})$, чему способствует снижение окисленности шлака в этом варианте.

Исходя из вышеприведенного, в пределах рассмотренных основных периодов продувки действие низковольтного потенциала определенной полярности на протекание окислительно-восстановительных реакций однонаправленно, постоянно и оказывает комплексное влияние на компоненты как в металлическом, так и шлаковом расплавах, что, вероятно, связано с протеканием процесса окисления углерода, находящегося в соединениях с железом металлической матрицы в переменных комплексах типа Fe_nC . Переменный характер насыщения шлака окислами железа при окислении этих элементов в усло-

виях наложения низковольтных потенциалов оказывает воздействие на зарядовое состояние компонентов в шлаке и на возможность формирования определенных легкоплавких, склонных к диссоциации типов соединений, и на ход окислительного рафинирования в целом, и в итоге обуславливает переменный характер окисления ряда элементов.

Установленные тенденции и зависимости изменения зарядового состояния компонентов в металлическом и шлаковом расплавах, а также выявленные особенности влияния той или иной полярности на протекание рафинировочных процессов по выделенным периодам продувки плавки могут быть основой для разработки рациональных электрических и технологических режимов ведения конвертерной плавки для достижения максимального эффекта в зависимости от поставленной задачи.



ЛИТЕРАТУРА

1. Особенности влияния электрической энергии малой мощности на рафинирующую способность конвертерного шлака / С. И. Семькин, В. Ф. Поляков, Е. В. Семькина и др. // *Металлургическая и горнорудная пром-сть*. – 1998. – № 1. – С. 26-30.
2. Семькин С. И. Исследование в 1,5-тонном конвертере характера окисления примеси чугуна при подведении к сталеплавильной ванне низковольтного потенциала / *Фундаментальные и прикладные проблемы черной металлургии*. – 2005. – Вып. 11. – С. 96-105.
3. Есин О. А., Гельд П. В. Физическая химия пирометаллургических процессов. Взаимодействия с участием расплавов. – М.: Металлургия. – 1966. – Ч. 2. – 702 с.
4. Крешков А. П. Основы аналитической химии. – М.: Химия, 1970. – Т. 2. – 465 с.
5. Приходько Э. В. Физико-химическая модель структуры шлаковых расплавов / *Физико-химические процессы в электрометаллургии ферросплавов*. – М.: Наука. – 1981. – С. 86-94.
6. Исследование конвертерного процесса при воздействии электрической энергии / С. И. Семькин, В. В. Смоктий, В. Ф. Поляков и др. // *Изв. ВУЗов, Чер. металлургия*. – 1992. – № 10. – С. 6-8.

Анотація

Семикін С. І., Кіяшко Т. С., Семикіна О. В.

Дослідження особливостей впливу низьковольтного потенціалу на процеси рафінування металу в кисневому конвертері

Показано, що характерний вплив низьковольтного потенціалу на процеси рафінування пов'язаний з різним рівнем насичення шлаку окислами заліза по ходу продування плавки, що зумовлює зарядовий стан компонентів металу і шлаку, вірогідно, послабляє роль подвійного електричного прошарку на межі реагуючих фаз, і, в цілому, зумовлює змінний характер окислення елементів з металу.

Ключові слова

низьковольтний потенціал, процес рафінування, зарядовий стан металу, зарядовий стан шлаку, подвійний електричний прошарок

Summary

Semykin S., Kiyashko T., Semykina E.

Research of features of low-voltage potential influence on processes of metal refinement in the oxygen converter

It is shown that characteristic influence of low-voltage potential on refinement processes is connected with various level of saturation of iron oxides in a slag during the blowing out of fusion which defines a charging condition of components of metal and slag, possibly, weakening a role of a double electric layer on border of reacting phases, and, as a whole, causes variable character of oxidation of elements from metal.

Keywords

low-voltage potential, refinement process, charging condition of metal, charging condition of slag, double electric layer

Поступила 04.07.11