

**Е.В.Семыкина, В.Ф.Поляков, С.И.Семыкин, Д.Н.Тогобицкая,
Т.С.Семыкина**

**ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ЭНЕРГИИ МАЛОЙ
МОЩНОСТИ НА ИОННО–ОБМЕННЫЕ ПРОЦЕССЫ
В СТАЛЕПЛАВИЛЬНОЙ ВАННЕ**

Показано, что физико–химическая сущность процессов, протекающих при окислительных реакциях в сталеплавильной ванне, заключается в ионном обмене между шлаковым и металлическим расплавами и сопровождается направленным перераспределением этих ионов между этими фазами.

Постановка задачи.

Исследование по определению природы влияния электрических потенциалов на ход и характер протекания окислительных реакций в конвертерной ванне выполнено с использованием методики физико–химического моделирования структуры шлаковых и металлических расплавов [1]. Методика позволяет рассматривать многокомпонентные жидкости как химически единые системы, изменение свойств и реакционной способности которых находятся в зависимости от состава и определяются соответствующими изменениями в их химическом и структурном состояниях.

Изложение основных материалов исследования.

В табл. 1 приводятся исходные данные, конечные и расчетные показатели опытных плавов, выполненных в лабораторном конвертере емкостью 300 кг с соблюдением идентичности условий по дутьевым режимам, химическому составу добавок в конвертер и количеству присаживаемой извести во время экспериментов. Как видно из таблицы, интегральные показатели металлических расплавов, рассчитанные по конечным данным, несколько различаются по вариантам исследования. Видно, что за время плавки произошли неодинаковые изменения величин интегральных показателей Z_u металла при переплаве его из чугуна в сталь, особенно при подведении положительной полярности потенциала. Интегральные показатели шлаковой фазы Δe и ρ различаются по изученным вариантам подведения электрического потенциала еще в большей мере, отражая влияние полярности внешних электрических воздействий на процесс формирования шлака и его способность к ионообменным реакциям между шлаковой и металлической фазами..

Для выяснения природы и механизма протекания процессов конвертирования металла в условиях наложения на железоуглеродистую ванну низковольтных потенциалов проведен анализ изменения зарядовых состояний как металлического и шлакового расплавов в целом, так и входящих в них компонентов в отдельности по ходу продувки плавки.

Таблица 1. Исходные данные, показатели плавки к моменту выпуска из 300 кг конвертера и расчетные интегральные и зарядовые показатели.

№ п/п	Показатели	Плавки без воз-дей-ствий	Плавки с электриче-скими воздействиями с полярностью	
			Отрица-тельной	Положи-тельной
1	Вес жидкого чугуна, т	304	302	303
	Вес лома, т	–	3,3	10,0
2	Добавка извести, всего, т	12	12	12
3	Химический состав чугуна, %			
	– углерод	3,88	3,98	4,14
	– кремний	0,75	0,78	0,67
	– марганец	0,54	0,28	0,28
	– сера	0,013	0,014	0,017
	– фосфор	0,155	0,097	0,143
4	Хим. состав стали, %: – углерод	0,026	0,023	0,027
	– марганец	0,082	0,091	0,073
	– сера	0,012	0,012	0,013
	– фосфор	0,087	0,035	0,055
6	Параметры шлака, %: – P ₂ O ₅	1,20	1,42	0,48
	– MnO	5,86	3,20	4,20
	– CaS	0,038	0,050	0,040
	– FeO	21,00	20,05	17,70
7	Расчетные интегральные показате-ли: – чугуна Z _у	1,387	1,386	1,389
	– стали Z _у	1,144	1,142	1,141
	– шлака Δε	–3,498	–3,141	–3,225
8	Показатель стехиометрии шлака ρ	0,821	0,816	0,841
9	Зарядовое состояние элементов:			
	в металле: – Z C	–3,473	–3,475	–3,474
	– Z Mn	–0,559	–0,562	–0,559
	– Z S	–0,609	–0,611	–0,609
	– Z P	–1,253	–1,255	–1,253
	– Z Fe	–0,558	–0,560	–0,558
	в шлаке: – Z Mn	–2,446	–2,316	–2,396
	– Z P	–3,060	–2,927	–3,009
– Z Fe	0,106	0,197	0,141	
	– Z S	–1,910	–1,815	–1,936
10	Уд. Электрич. мощн. тока, кВт/т	–	4,0	4,0

Выполнены расчеты по массивам данных о химическом составе проб металла и шлака, отобранных на опытных и сравнительных плавках через каждые 3 мин кислородной продувки. На рис. 1 показано изменение интегрального показателя металла Z_у в зависимости от изменения содержания углерода в расплаве, отражающего ход продувки плавки. Анализ расчетов

показал, что зарядовый показатель Z_u металла снижает свою электроположительность по мере окисления примесей из чугуна практически идентично для различных вариантов воздействия.

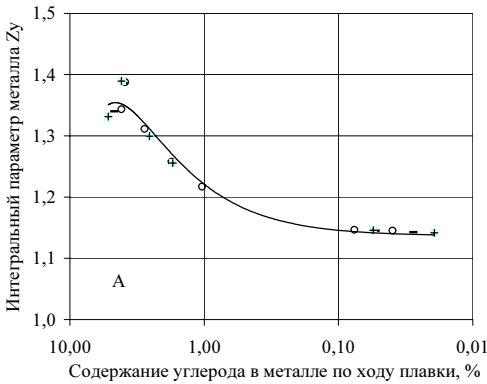


Рис.1. Изменение интегрального параметра металла Z_u по ходу продувки плавки: o – без электрических воздействий; «->» – отрицательная полярность потенциала на фурме; «+» – положительная полярность.

Тенденция изменения средних зарядов составляющих металл компонентов (рис. 2) аналогична с различием в величинах зарядового состояния для каждого элемента. Вероятно, это поясняется тем, что, электронная проводимость металлических расплав с высокой подвижностью основных носителей зарядов, стремится компенсировать градиент внешних электрических сил.

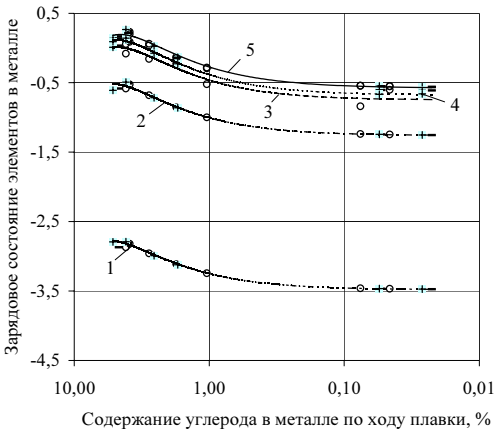


Рис.2. Изменение зарядового состояния элементов в металле: углерода (1); фосфора (2); серы (3); железа (4); марганца (5) по ходу продувки плавки, o – без электрических воздействий, «->» – отрицательная полярность потенциала на фурме; «+» – положительная

Изменение зарядовых состояний входящих в шлак компонентов по мере окисления примеси из чугуна отличается по значениям в зависимости от варианта исследования, сохраняя общую тенденцию в основном в сторону повышения электроотрицательности ионов, составляющих эту фазу. Значения интегрального структурного показателя шлака Δe (рис. 3) при высоком содержании углерода изменяются в сторону понижения электроотрицательности (в первой тре-

ти плавки), особенно для положительной полярности подводимого к фурме потенциала.

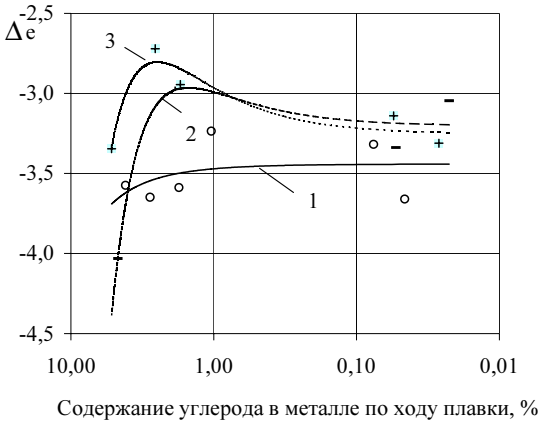
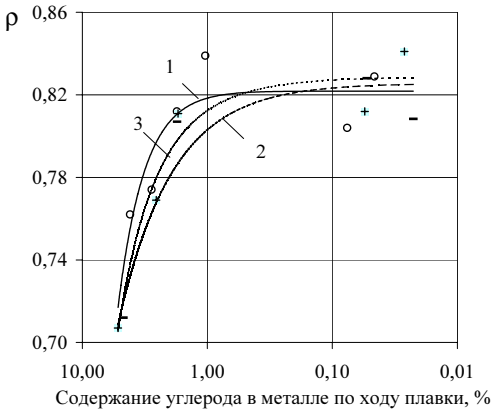


Рис.3. Изменение интегрального параметра шлака Δe по ходу продувки плавки:

1 – без электрических воздействий; 2 – отрицательная полярность потенциала на фурме; 3 – положительная полярность.

Затем, по мере выгорания углерода их электроотрицательность повышается до уровня, особенно для каждого варианта исследования, отражая соответствующий отклик ионов шлакового расплава на внешние электрические воздействия и полярность подводимых потенциалов. Анализ показал, что подведение отрицательной полярности потенциала вызывает изменение стехиометрического показателя шлака ρ ,



(рис.4), отражающего соотношение количества анионов и катионов в шлаке, в сторону увеличения числа кислотных окислов, а положительной – в сторону увеличения основных окислов.

Рис.4. Изменение интегрального параметра шлака ρ по ходу продувки плавки:

1 – без электрических воздействий; 2 – отрицательная полярность потенциала на фурме; 3 – положительная полярность

Сопоставление зарядового состояния ряда элементов (железа, марганца, серы и фосфора), составляющих шлаковый расплав, показало, что существует заметное различие в их количественном распределении под действием электрических потенциалов на протяжении большей части продувки и сближение их значений к концу процесса (рис. 5–8).

Изменение зарядового состояния железа и марганца по ходу продувки плавки носит различный характер. Если в начале продувки (при высоком содержании углерода) наблюдается повышение электроположительности ионов железа (особенно при положительной полярности потенциала) с последующим снижением величины заряда (при содержании углерода менее 1,0 %) до определенного уровня, слабо изменяющегося до конца плавки, то электроотрицательные заряды ионов марганца практически две трети продувки сохраняют стабильность, резко снижая свою электроотрицательность к концу продувки (при содержании углерода менее 0,1 %).

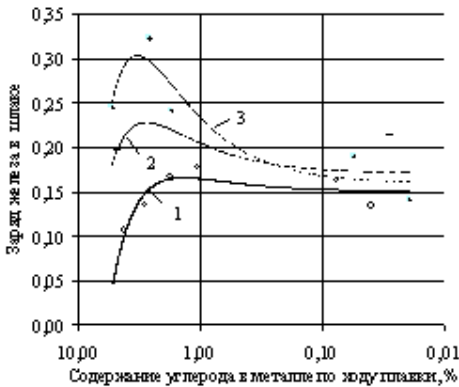


Рис. 5. Изменение зарядового состояния железа в шлаке по ходу плавки: 1 — без электрических воздействий; 2 — отрицательная полярность потенциала на фурме; 3 — положительная полярность

Следует отметить, что полярность подводимого потенциала изменяет период количественного изменения зарядового состояния элементов, сохраняя общую тенденцию их поведения. Причиной установленного распределения зарядового состояния этих элементов, вероятно, является не только изменение количественного состава электронного облака, окружающего элемент под действием электрических сил, но и структурное перераспределение окружающих их элементов.

Следует отметить, что полярность подводимого потенциала изменяет период количественного изменения

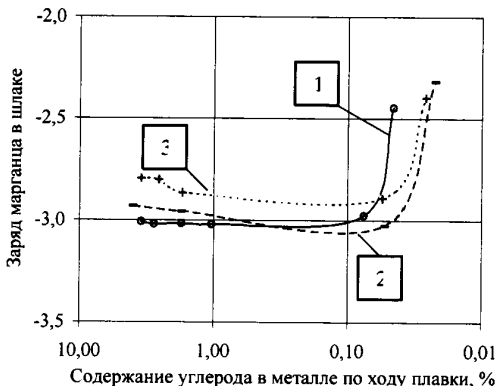
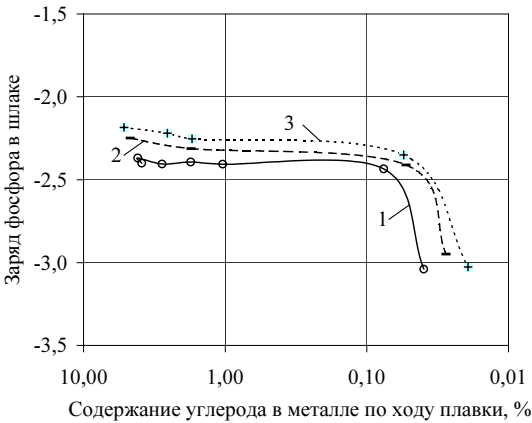


Рис. 6. Изменение зарядового состояния марганца в шлаке по ходу плавки: 1 — без электрических воздействий; 2 — отрицательная полярность потенциала на фурме; 3 — положительная полярность

Например, изменение зарядового состоя-

ния железа при положительной полярности в первой половине плавки отражает накопление в шлаке ионов трехвалентного железа в большей мере по сравнению с отрицательной полярностью потенциала и шлаками, наведенными без электрических воздействий, а также за счет образования большого количества ферритов кальция, т.е. в окружении ионов железа в непосредственной близости появляются ионы кислорода и ионы кальция, усиливающие его электроположительность. При отрицательной полярности наблюдаемое увеличение зарядового состояния ионов железа по сравнению с результатами обычных плавков происходит, вероятно, за счет численного увеличения окислов двухвалентного железа (определяющих



повышение количества шлака) и появления в непосредственной близости к ионам железа ионов кремния с образованием силикатов железа.

Рис. 7. Изменение зарядового состояния фосфора в шлаке по ходу плавки: 1 – без электрических воздействий; 2 – отрицательная полярность потенциала на фурме; 3 – положительная полярность

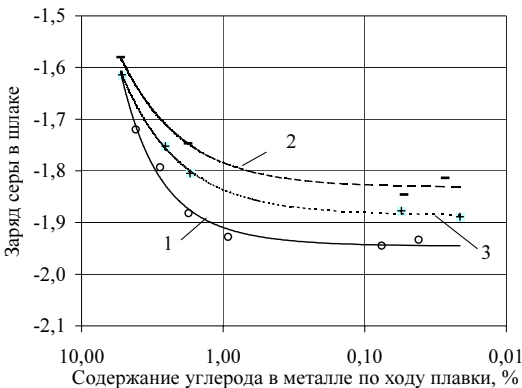


Рис. 8. Изменение зарядового состояния серы в шлаке по ходу плавки:

1 – без электрических воздействий; 2 – отрицательная полярность потенциала на фурме; 3 – положительная полярность

Во второй половине продувки плавки при содержании углерода в расплаве меньше 1 % в результате протекающих в шлаковой фазе обменных реакций при всех вариантах исследований снижается концентрация окислов железа в шлаке, что приводит к количественному снижению зарядового состояния ионов железа, причем в большей мере это относится к плавкам с положительной полярностью потенциала на фурме. В итоге при отрицательной полярно-

сти потенциала на фурме к концу продувки в шлаке сохраняется несколько больший уровень заряда ионов железа, что, вероятно, обусловлено сохранением достаточного количества жидкоподвижного шлака при этой полярности и «сворачиванием» шлака при положительной полярности. Факт изменения зарядового состояния ионов железа подтверждается результатами химического анализа конечного шлака на содержание в нем FeO и Fe_2O_3 . Отношение доли окислов трехвалентного железа к двухвалентному составляет при отрицательной полярности потенциала порядка 52 %, при положительной – 46 %, а на сравнительных плавках – 49 %.

Относительно изменения зарядового состояния фосфора и серы в шлаковом расплаве по ходу продувки плавки следует отметить, что для всех вариантов исследования, в том числе и на плавках без электрических воздействий, зарядовое состояние фосфора нарастает к концу плавки, а серы – в первой половине плавки, отражая влияние термодинамических условий протекания процесса конвертирования на осуществимость этих реакций. Как известно, переход серы из металла в шлак происходит более активно при высоком содержании углерода, а фосфора – при низком. Установленное различие в зарядовом состоянии этих элементов отражает противоположное влияние положительной и отрицательной полярностей потенциала на возможность протекания ионнообменных реакций с участием серы и фосфора между шлаковым и металлическим расплавами. Если для реакции десульфурации характерно накопление электронов в металлическом расплаве, то для дефосфорации – в шлаковом, поэтому на переход ионов фосфора из металла в шлак наибольшее влияние оказывает отрицательная полярность, а ионов серы – положительная.

Выводы.

Изложенное подтверждает, что физико–химическая сущность процессов, протекающих при окислительных реакциях в сталеплавильной ванне, заключается в ионном обмене между оксидным и металлическим расплавами и сопровождается направленным перераспределением этих ионов между металлом и шлаком с изменением их зарядового состояния. При этом переход серы или фосфора в шлак следует рассматривать в комплексе с поведением других, окружающих их элементов. В этом случае можно предположить, что условием равновесного распределения ионов между шлаком и металлом следует считать сближение не только химических но, и, возможно, в большей мере, их электрохимических потенциалов во взаимодействующих фазах, учитывающих их электрическую индивидуальность.

1. Приходько Э.В. Физико–химическая модель структуры шлакового расплава// Сталь. – 1990.–№10.– С.14–22.

Статья рекомендована к печати д.т.н., проф. Э.В.Приходько