

С.И.Семыкин

ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИОННОГО ОЧАГА ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ КИСЛОРОДНОЙ СТРУИ С МЕТАЛЛИЧЕСКИМ РАСПЛАВОМ

Проведены исследования химического состава различных участков реакционного очага, образующегося при взаимодействии кислородных струй с расплавом чугуна и стали, выполненные на модели быстрого замораживания. Получены новые данные о механизмах окисления железа, марганца кремния и углерода в высокотемпературных и прилегающих зонах кислородного факела.

Постановка задачи.

Прямые исследования физической, геометрической структуры реакционного очага – места взаимодействия кислородной струи с металлическим расплавом и его химического состава отдельных компонентов, в том числе шлаковой и металлической фаз, выполнено на специально разработанной модели быстрого замораживания объема расплава, предварительно зафиксированного в сильном магнитном поле. Известно, что при перемещении проводника в магнитном поле на последний действует электромагнитная сила, препятствующая этому движению. Жидкий расплав является хорошим проводником электрического тока, поэтому к нему применимы эти эффекты. Кроме этого спокойный металлический расплав достаточно хорошо пропускает магнитное поле, что позволяет воздействовать непосредственно на внутреннее, находящиеся в движении объемы реакционного очага. На базе этого явления планировалось сильным магнитным полем затормозить перемещение отдельных частей высокотемпературного очага с последующим быстрым его охлаждением

Описание проведенных экспериментов.

Основным элементом установки для «замораживания» реакционной зоны в металлическом расплаве был стальной магнитопровод, выполненный из двух симметричных пластин в виде буквы «Ш». Магнитное поле создавалось двумя соленоидами, которые интенсивно охлаждались водой, с целью защиты системы от высоких перегревов, возникающих при повышенных значениях плотности электрического тока, проходящего через катушки, а также для ускорения отвода тепла от застывающего металлического расплава. В месте концентрации силовых магнитных линий была размещена рабочая камера модели, ограниченная с двух сторон металлическими поверхностями магнитопровода, а с двух сторон и снизу – огнеупорными элементами. В днище модели размещали кислородное сопло. Металлические поверхности в рабочей камере модели перед проведением опытов покрывали тонким защитным слоем и хорошо прогревали.

Металлический расплав в количестве 10 – 12 кг при температурах 1300 – 1350⁰С и 1600 – 1650⁰С соответственно для чугуна и стали залива-

ли в предварительно разогретую (до температуры 600–800⁰С) рабочую камеру модели.

Химический состав используемых для экспериментов расплавов:

Вид расплава	Содержание элементов, %				
	C	Si	Mn	S	P
Чугун	3,85–3,92	0,56– 0,58	0,64–0,66	0,042–0,05	0,058–0,062
Сталь	0,26–0,28	0,026–0,029	0,52–0,54	0,027–0,030	0,012–0,020

После заливки металла в модель подачу кислорода осуществляли еще в течение примерно 40 секунд (такое время необходимо для формирования устойчивого кислородного факела в расплаве), затем перекрывали подачу кислорода в модель и включали электрический ток на катушки соленоида, создающие сильное магнитное поле в рабочем объеме модели. Одновременно для ускоренного охлаждения модель снаружи охлаждали водой. Через 30 – 40 мин рабочую камеру модели разбирали и извлекали застывший металлический слиток, который затем разрезали по вертикальной плоскости для изучения структуры реакционной зоны. Для структурного, спектрального и химического анализа характерных зон факела слиток разрезали по горизонтальным плоскостям на уровнях 30 и 50% глубины проникновения факела в металлический расплав. Кроме того был выполнен химический анализ состава шлаковых фаз по горизонталям слитков. Горизонтальные срезы на высоте 10–15, 30–35, 50–55% позволяли зафиксировать структуру и установить размеры реакционного очага.

Изложение основных материалов исследования

Указанным способом были получены слитки чугуна и стали, с зафиксированными в них реакционными очагами. Фотография вертикального среза опытных слитков приведена на рис.1. Застывшие структуры можно разделить на три характерные зоны, сопряженных по радиусу распространения от оси внедрения кислородной струи:

- внутренняя газовая полость, вытянутая вдоль оси кислородной струи и прилегающая к срезу сопла;
- промежуточная шлаковая зона с металлическими вкраплениями, охватывающая газовую полость, для которой характерен градиент физических и химических свойств в направлении к поверхности раздела металлической фазы;
- металлическая с вкраплениями шлака зона, ограничивающая область циркуляционных воздействий кислородного факела на расплав. Далее за этой зоной следует основная масса металлического расплава.

Общая визуальная сравнительная оценка геометрических форм застывших реакционных зон (очага взаимодействия) показала близкие и подобные структуры с ранее выполненными исследованиями геометрии высоко–температурных зон с помощью методик фиксации свободно рас-

пространяющегося кислородного очага в металлическом расплаве, расположенного в середине модели при фиксации его на гетинаксовых и кварцевых пластинах [1].

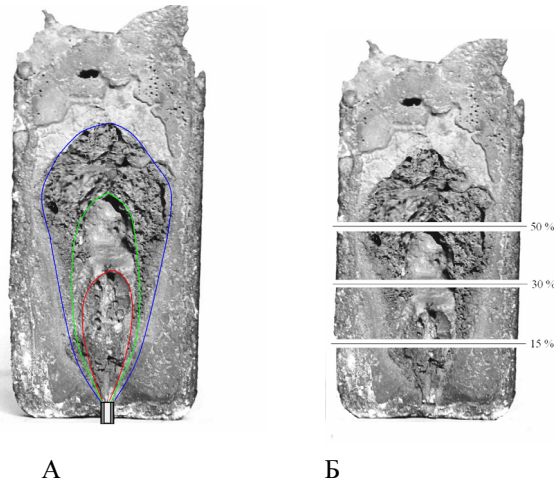


Рис.1. Внешний вид вертикального сечения кислородного факела по оси внедрения кислородной струи (А) и схема дополнительных горизонтальных разрезов застывшего слитка (Б). Продувка через сопло диаметром 2 мм при давлении кислорода перед соплом 4 ати.

Зафиксированные реакционные объемы, образующиеся в чугунах и сталях, отличались геометрическими параметрами образующихся структурных зон и общими размерами развития шлакового слоя. При продувке чугуна образовалась шлаковая фаза толщиной 5–15 мм, в то время, как для стали она вырождалась в узкую полоску толщиной 0,5–1,5 мм. Общие размеры реакционного очага, включающие газовую полость, шлаковую и металлическую фазы, определенные при равных условиях продувки в чугунах были также в 1,4–1,6 раз большими, чем в сталях. Это отличие, вероятно, связано с развитием процессов прямого окисления ряда элементов непосредственно в кислородном факеле при продувке чугуна и существенным накоплением в этой зоне продуктов горения. Тело слитка непосредственно вокруг реакционной зоны пронизано газовыми пузырями (пустотами), количество и размеры которых увеличиваются к верхним горизонтам. Отношение максимальной высоты внедрения кислородного факела к его диаметру распространения в застывших металлических слитках чугуна и стали составляло соответственно: 2,0–2,2 и 1,4–1,5. Реакционный очаг, формируемый в чугунах, был более вытянут по оси внедрения кислородной струи, чем при продувке стали. Установлено, что на поверхности металла по оси внедрения кислородной струи находится

куполообразное возвышение, связанное своим внутренним объемом с кислородным факелом, и являющееся результатом восходящих циркуляционных потоков шлакового и металлического расплавов. Анализ полученных структур позволяет сделать предположение, что кислородная струя выступает в роли газового струйного насоса, формирующего объемы кислородного факела в виде замкнутых вихревых структур, напоминающих форму сопряженных торов.

Топографическая схема горизонтальных разрезов слитков чугуна и стали с зафиксированными реакционными очагами с указанием точек, по которым был выполнен спектральный и химический анализы распределения элементов внутри реакционного очага и в прилегающем к нему объеме металлического расплава, составляющих триединое образование – кислородный факел, представлены на рис.2 и рис.3.

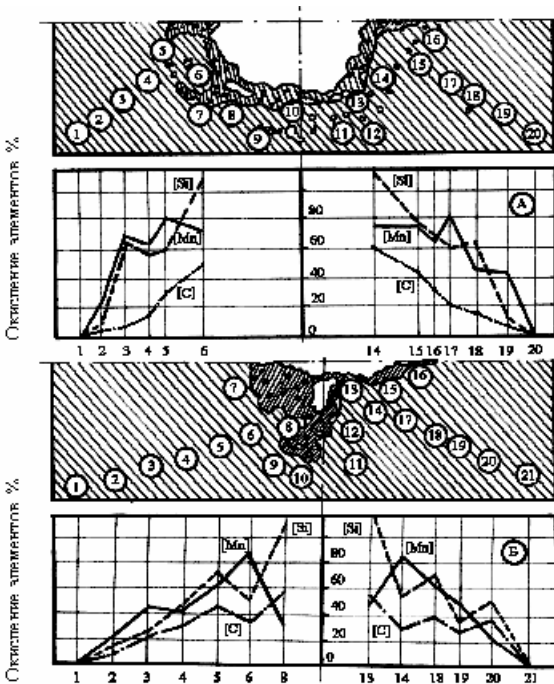


Рис. 2. Топографическая схема разрезов слитков с реакционным очагом, сформированном в расплаве чугуна, и характер изменения примесей в металле по изучаемым точкам.

Горизонты разреза слитка: А – 50 %, Б – 30 %.

Цифрами показаны точки выполнения химического и спектрального анализа

При анализе полученных результатов спектрального и химического анализов металла по указанным горизонтам, выполненные как по радиусу реакционной

поверхности, так и вдоль границы раздела шлак – металлическая фаза следует отметить нарастающий синхронный ход окисления кремния и углерода по радиусу слитка в направлении к оси внедрения струи. В то же время поведение марганца отличается скачкообразным изменением его содержания, в определенных точках замера – в противофазе с изменением

содержания кремния. Соединение таких точек в единый объем представляет собой набор расширяющихся вокруг кислородного факела сфер.

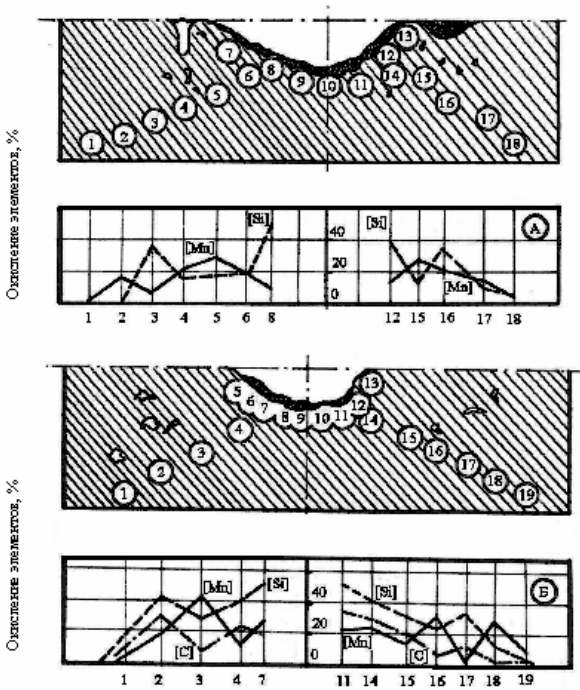


Рис.3. Топографическая схема разрезов слитков с реакционным очагом, сформированным в расплаве стали, и характер изменения примесей в металле по контролируемым точкам. Горизонты разреза слитка: А – 50 %, В – 30 %.

Установлено наличие двух внешних сфер внутри расплава на расстоянии 1,5 и 2,0–2,5 радиуса раздела шлак – металл. На границе раздела шлак – металл и в местах, близких к поверхности реакционных объемов, содержание кремния

снижено до следов. В то же время содержание углерода в этих точках снижалось до величины порядка 1,0 % для чугуна и 0,10 % – для стали, что указывает, вероятно, на смену лимитирующих факторов, определяющих процесс обезуглероживания металлической фазы именно при этих содержаниях углерода, сопровождающих переход от поверхностного во внутриобъемное окисление.

Для обобщенного и более глубокого понимания изменения содержания элементов вокруг реакционных зон выполнен расчет соотношения растворенных элементов в расплаве по отношению к содержанию кремния в контролируемых точках по радиусу факела. Результаты свидетельствуют о том, что зона влияния кислородного очага факела не ограничивается визуальным разделом фаз шлак – металл, т. е. реакционных зон. Опережающее снижение содержания кремния в расплаве по радиусу кислородного факела по отношению к содержанию углерода имеет перелом уже в объеме расплава на расстоянии примерно 1,5–2,0 выбранных радиусов. Изменение в поведении марганца наблюдается еще глубже в двух зонах: в пределах 2,5 и 1,5 радиусов. При этом общая усредненная тенденция по изменению изученных отношений, как углерода, так и марганца

ца в направлении границы шлак – металл однотипна. Установленный эффект по дальности распространения влияния реакционных зон в объеме металлического расплава, вероятно, указывает на заметное развитие замкнутых циркуляционных сфер – в виде вихревых тороидальных потоков жидкого металла, охватывающих центральный высоко–температурный реакционный объем кислородного факела.

Шлаковую часть реакционных зон кислородного факела при продувке чугуна и стали исследовали по трем горизонтальным сечениям, два из которых (на уровнях 30–35 и 50–55 %) выбраны для изучения распределения элементов между металлом и шлаком, а третий (на уровне 10–15%) определен для выяснения характера взаимодействия кислородной струи на начальном участке ее формирования. Шлаковый слой при исследовании чугунных слитков в пределах каждого из контролируемых уровней разделили на две пробы: первая, из которых, соответствовала участкам, прилегающим к металлическому расплаву, а вторая – к участку, контактирующему с кислородным потоком. Для стального слитка анализ шлаковых проб выполнен усредненным в пределах каждого горизонта, в виду малой толщины шлакового слоя, характерной для стали.

В табл. 1 приведены данные химического состава шлаковой фазы на различных уровнях внедрения кислородного факела в расплавах чугуна и стали. Обобщенные результаты химического анализа всех проб шлака показали, что шлаковая фаза реакционных зон преимущественно (на 87,0–93,5 %) состоит из металлического (1,8–12,9 %) и окисленного (75,5–91,4 %) железа, причем большие из указанных значений отмечены при продувке низкоуглеродистого расплава.

Содержание окислов кремния и марганца в этих шлаках составляло соответственно 0,3–7,9 и 1,2–5,5 % и зависело от состава продуваемого расплава. Сопоставление количества выгоревшей примеси из объемов, прилегающих к реакционной зоне, с химическим анализом отобранного шлака указывает на практически одновременное и параллельное окисление растворенных элементов и самой металлической матрицы (железа), причем для ряда примесей окисление происходит пропорционально их атомным долям в расплаве. Примером может служить поведение кремния.

Фактическая окисленность образующегося «первичного» шлака в пределах реакционных зон взаимодействия кислородных струй с металлическими расплавами чугуна и стали значительно отличается от химического состава «вторичного» шлака, формирующегося на поверхности металлического расплава и соответствующего шлакам, характерным для технологии кислого конвертерного процесса, в силу отсутствия при моделировании добавок шлакообразующих материалов. Суммарное количество окислов железа в «первичном» шлаке (из реакционных зон кислородного факела) было больше, чем в шлаке на поверхности металла в 2,28 и 1,75 раз соответственно для чугуна и стали.

Таблица 1 – Результаты химического анализа шлаковой фазы, извлеченной из реакционных зон кислородного факела на разных горизонтах по его высоте при продувке чугуна и стали

Вид расплава	Горизонт отбора пробы	Место отбора пробы*)	Химический состав шлаковой фазы, %						
			SiO ₂	MnO	P ₂ O ₅	FeO	Fe ₂ O ₃	Fe _{мет.}	FeO+Fe ₂ O ₃
Чугун	15%	1.1	6,2	4,5	0,23	35,3	40,2	12,9	75,5
		2.1	4,5	3,5	0,20	40,2	48,4	3,0	88,6
		3.1	5,4	4,0	0,22	37,8	44,3	8,0	82,1
	30%	1.2	7,9	4,1	0,34	49,2	30,4	7,4	79,6
		2.2	7,0	3,0	0,21	53,3	35,8	2,1	89,1
		3.2	7,5	3,6	0,28	51,3	33,1	4,8	84,4
50%	1.3	5,5	3,1	0,30	63,3	20,8	5,5	84,1	
	2.3	5,0	2,7	0,20	67,4	21,8	1,8	89,2	
	3.3	5,3	2,9	0,25	65,4	21,3	3,7	86,7	
Сталь	15%	3.1	0,5	5,7	0,12	53,5	32,4	5,8	85,9
	30%	3.2	0,3	5,4	0,14	61,4	28,8	2,9	90,2
	50%	3.3	0,4	5,2	0,13	66,8	25,3	2,1	92,1

*) –1.1–1.3 –вблизи металла; 2.1–2.3 –вблизи кислорода; 3.1–3.3 – средние значения.

Полученные результаты свидетельствуют о двух стадийной параллельно–последовательной схеме протекания окислительных процессов в конвертерной ванне, предполагающей первичное преимущественно окислов железа (с некоторым параллельным выгоранием ряда примесей) в реакционных зонах кислородного факела с последующим перераспределением кислорода между окислами железа и растворенными примесями за счет восстановления железа в объемах, прилегающих к реакционному очагу.

Физико – химический анализ развития кислородного факела в металлургическом расплаве показывает, что при практически равном содержании железа общего в шлаках, исследованных на различных уровнях и участках распространения кислородной струи, выявлено значительное различие в соотношениях между железом металлическим, закисью и окисью железа как по высоте факела, так и по радиусу его сечения. Прежде всего, установлено, что, чем ближе к начальному участку кислородной струи, тем больше доля высших окислов железа в шлаковой фазе (табл. 2).

Таблица 2. Усредненные результаты распределения железа по толщине шлакового слоя в реакционной зоне кислородного факела на разных горизонтах по его высоте при продувке чугуна (числитель) и стали (знаменатель)

№ п.п.	Железо металлическое и окисленное	Распределение железа по горизонтам кислородного факела, г/100г		
		15 %	35 %	55 %
1	Fe ⁰	8,0 / 5,8	4,8 / 2,9	3,7 / 1,2
2	Fe ²⁺	29,3 / 42,2	40,4 / 47,8	50,8 / 52,0
3	Fe ³⁺	31,0 / 22,7	23,2 / 20,8	15,0 / 17,7
4	∑Fe	68,3 / 70,7	68,4 / 70,8	69,5 / 70,9
5	Fe ²⁺ /Fe ³⁺	0,95 / 1,85	1,74 / 2,30	3,39 / 2,94

Отношение концентраций ионов железа в двухвалентном состоянии к его трехвалентному состоянию (Fe²⁺/ Fe³⁺) по высоте кислородного факела увеличивается с 0,95 до 3,39 для чугуна и с 1,85 до 2,94 для стали, отражая различную степень окислительных процессов на начальном участке и в верхних горизонтах очага взаимодействия. При этом установлено, что независимо от того, продували чугун или сталь, выполняется постоянство суммарного количества железа в различных его состояниях в «первичном» шлаке (68,3–69,5 % для чугуна и 70,7–70,9 % – для стали) как по высоте, так и по радиусу кислородного факела. Некоторое небольшое различие, связано с различной долей железа в расплаве: чугуна (95,2 %) и стали (99,2 %).

Для сопоставления величин расхода кислорода на продувку и количества образующейся при этом оксидной фазы в пределах реакционных

объемов кислородного факела выполнен расчет с использованием ряда подходов. Количество шлака определяли:

- по распределению марганца и кремния между шлаком и металлом;
- по фактическим геометрическим параметрам структур реакционных зон кислородного факела (принято $\rho_{\text{шл.}} = 3,5 \text{ т/м}^3$);
- по количеству кислорода, израсходованного на продувку расплава с учетом допущения, что он использован на образование шлаковой фазы, состав которой указан в табл. 1.

В табл. 3 приведены результаты расчетов удельного количества шлаковой фазы по вышеуказанным методикам.

Таблица 3. Результаты расчетов удельного количества шлаковой фазы в реакционных объемах кислородного факела

Вид расплава	Геометрические параметры реакционной зоны, мм			Расход кислорода нм^3	Расчетное количество шлака, кг/т по:			
	$\Delta L_{\text{рз.}}$	Нрз	Дрз		Si	Mn	геометр. форме	{O ₂ }
Чугун	5–15	80	42	0,033	20,5	25,8	24,0	32,0
Сталь	1,5–2,0	65	50	0,033	12,8	42,0	14,0	31,0

Исходя из суммы израсходованного кислорода на продувку расплавов чугуна и стали должно было бы образоваться примерно равное количество оксидной фазы (31–32кг/т). В тоже время расчеты по геометрическим параметрам фактически образованных структур реакционных зон кислородного факела показали, что образовалось 24 и 14 кг/т шлака соответственно для чугуна и стали. Полученное расхождение в количестве 8 и 17 кг/т соответственно для чугуна и стали, объясняется переходом окислов из реакционных объемов (из первичного шлака) через металлический расплав, в шлаковый пояс и частично в газовую фазу. Большая величина выбросов окисной фазы за пределы реакционных зон, визуально установленная при продувке низкоуглеродистого расплава, объясняется, по крайней мере, двумя причинами: во-первых, низким содержанием кремния в расплаве, во-вторых, резким снижением ассимиляции кислородной струи в высокотемпературном расплаве с низким содержанием углерода. Некоторое снижение количества шлака, определенное по содержанию кремния, объясняется частичным переходом кремния в его оксидной форме в металл и шлаковый пояс. При расчете величины шлакового слоя по содержанию марганца в металле и шлаке в варианте продувки кислородом низкоуглеродистого расплава полученные значения превышают расчеты по геометрической форме в 3 раза. Полученное расхождение указывает на:

- преимущественное развитие процесса окисления марганца за пределами реакционных зон, путем вторичного перераспределения кислорода

между выносимыми окислами железа и растворенным в металле марганцем в пределах установленных ранее сфер на расстоянии 1,5 и 2,5 радиусов реакционного очага, считая от границы раздела шлак – металл;

– значительное торможение окисления марганца в пределах реакционных зон кислородного факела в условиях высоких температур и низкого содержания углерода.

Расчетным путем определено, что при продувке чугуна в объеме реакционных зон окисляется порядка 30–35 % от общего окисленного марганца, а при продувке стали – только порядка 5–6 %. Изменение изобарного потенциала реакции окисления кислородом марганца и железа с ростом температуры описано в работе [2].

Выводы.

Прямыми экспериментами на горячих моделях получены образцы зафиксированного очага взаимодействия (кислородного факела) в расплавах чугуна и стали. Зафиксированную структуру очага взаимодействия можно разделить на три сопряженных по радиусу и его высоте характерных участка: 1) – внутренняя газовая полость, 2) – промежуточная шлако–металлическая фаза и 3) – металлошлаковая зона, последняя ограничена циркуляционными потоками в расплаве.

Спектральным и химическим анализами металлической фазы по исследуемым горизонтальным срезах по высоте развития кислородной струи установлен синхронный ход окисления кремния и углерода в расплаве по радиусу в направлении к оси кислородной струи. Отмечено скачкообразное изменение содержания марганца, зачастую в противофазе с изменением содержания кремния на расстояниях примерно 1,5 и 2,0–2,5 выбранных радиусов.

Химическим анализом шлаковой фазы из внутренних объемов кислородного факела установлено, что она состоит преимущественно на 87,0–93,5% из железа связанного в окислы и металлического железа. Фактическая окисленность шлака реакционных зон в 2,28 и 1,75 раз превышает окисленность соответствующих покровных шлаков на поверхности расплавов чугуна и стали, формирующихся без присадки шлакообразующих материалов. Наиболее вероятно, кислородный факел выступает в роли струйного насоса, прокачивающего через реакционные и вовлеченные в циркуляционное движение объемы расплавленный металл. При этом атомы железа посредством прямого окисления их в реакционных зонах кислородного факела и последующего его восстановления являются как бы транспортными переносчиками кислорода в металлический расплав конвективной ванны.

Установлено, постоянство суммарного количества железа в различных его состояниях в «первичном» шлаке (сумма железа металлического, двух и трех валентного), величина которого мало зависела от того, продували чугун или сталь, и не изменялось по высоте и по радиусу кислородного факела. Данное явление объясняется газо–термодинамическим эф–

фектом диспергирования металлической фазы турбулентными потоками кислородной струи.

Исследование показало, что процесс окисления марганца получает преимущественное развитие за пределами реакционных зон, путем, вторичного перераспределения кислорода между выносимыми окислами железа и растворенным в металле марганцем в пределах сфер на расстоянии – 1,5 и 2,5 радиусов реакционного очага, считая от границы раздела шлак – металл.

1. *Взаимодействие* кислородной струи с жидкой ванной и его влияние на износ околоруменных огнеупоров при донной продувке / С.И.Семыкин, В.В.Лапицкий, В.В.Смоктый, А.Г.Вышиваный // Сб. «Процессы выплавки стали в конвертерных и мартеновский печах».–М.: Металлургия,1982.–С.31–36.
2. *Элиот Д.Ф., Глейзер М., Рамакришна В.* Термохимия сталеплавильных процессов, М., – «Металлургия», 1969.,–246 с.

Статья рекомендована к печати д.т.н., проф. В.Ф.Поляковым