

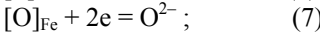
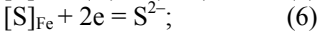
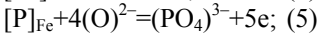
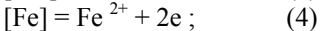
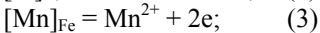
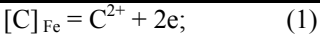
Т.С.Кияшко, С.И.Семыкин., В.Ф.Поляков

РАЗВИТИЕ ВЗГЛЯДОВ НА ОСОБЕННОСТИ ВЛИЯНИЯ НИЗКОВОЛЬТНОГО ПОТЕНЦИАЛА НА ХАРАКТЕР ПРОТЕКАНИЯ ОКИСЛИТЕЛЬНО–ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ ПРОЦЕССОВ

Целью данной работы является изучение и развитие взглядов на характерные особенности влияния низковольтного потенциала по ходу плавки на рафинировочные процессы, протекающие при окислительной продувке железоуглеродистых расплавов. На базе установленного влияния низковольтного потенциала на средние заряды и равновесные концентрации компонентов металла и шлака по периодом продувки разработан рациональный вариант технологии его применения, промышленное опробование которого показало высокую эффективность.

В течение ряда лет в Институте проводятся исследования по применению низковольтного потенциала при выплавке стали в конвертерах, интенсифицирующего теплофизические, гидродинамические, рафинировочные и другие процессы, сопровождающие продувку [1].

Реакции рафинирования при кислородном конвертировании в ионном виде (1–7) могут быть представлены совокупным протеканием двух стадий (например, 1 и 7; 3 и 7; 4 и 7), зависящих от заряда иона и сопровождающихся поглощением (6–7) и выделением (1–5) электронов. Реакции 2 и 5 протекают с участием кислорода шлаковой фазы.



Металлический расплав содержит в себе ряд компонентов, которые образуют как ковалентные (углерод, кремний), так и ионные связи (сера, кислород, углерод). В шлаке оксиды, в своем большинстве, находятся в виде ионов, поэтому электрический потенциал способен влиять на взаимодействующие фазы:

- 1) вызывать определенный электролитический эффект;
- 2) дополнительно подводить или отводить электроны и ионы к той или иной фазе в зависимости от полярности потенциала;
- 3) сдвигать равновесие обменных реакций в ту или иную сторону.

Оценка электролитического эффекта при протекании электродных процессов (1) – (6), приведенная в табл. 1 по вариантам: 1–без воздействия, 2 и 3 – с отрицательной и положительной полярностью потенциала на фурме, показала низкий уровень его значений по сравнению с результатами влияния потенциала на изменение содержания элементов металла за время продувки плавки.

Таблица 1. Эффект электролиза за время продувки и разница в окислении элементов за продувку в вариантах 2 и 3, кг/100 кг металла

Восстанавливается по реакции			Окисляется по реакции		
Fe	Mn	Si	C	S	P
0,063	0,062	0,016	0,013	0,0036	0,0014
Разница в окислении за продувку в вариантах 2/3 против варианта 1					
C	Si	Mn	S	P	
-0,46/-0,29	0,13/0,17	-0,15/-0,48	0,08/0,07	0,015/0,010	

Оценка возможного характера действия низковольтного потенциала на заряженные частицы, находящиеся в жидком металле и шлаке, выполнена путем исследования зарядового состояния компонентов фаз по ходу продувки с применением теории направленной химической связи [2] (рис.1). Установлено, что за время продувки элементы металла приобретают электроны (увеличивается их отрицательный заряд), а элементы шлака отдают электроны (увеличивается их положительный заряд или уменьшается отрицательный). Повышение положительного заряда указывает на связывание элементов в соединения. Исключение составляет ион кислорода в шлаке, отрицательный заряд которого к концу продувки увеличивается за счет донорных электронов от элементов шлака, приводя к увеличению его активности, особенно в вариантах с наложением низковольтного потенциала, что связано, в первую очередь, с поступлением окислов железа в шлак.

Особенности изменения по ходу продувки средних зарядов элементов металла под действием потенциала проявляются в переменном характере по отношению к варианту 1, а для шлака – в смещении по времени продувки экстремумов величин средних зарядов на 6–й, 12–й и 15–й минутах (6–я минута соответствует экстремумам для всех вариантов, 12–я – для вариантов 2 и 3, 15–я – для варианта 1), соответствующих формированию различных кислородсодержащих соединений в шлаке.

Оценка возможности смещения равновесия обменных реакций в ту или иную сторону за счет влияния низковольтного потенциала. При протекании окислительно–восстановительных реакций в пограничных слоях происходит накопление продуктов, несущих заряд, с образованием двойного электрического слоя на границе раздела фаз. Он создает препятствие дальнейшему протеканию реакций.

Анализ зарядового состояния металлической и шлаковой фаз подтверждает, что наложение низковольтного потенциала может различно влиять на ход обменных процессов, протекающих в конвертерной ванне. Так при отрицательной полярности на фурме, контактирующей со шлаком, окисление кремния из металла замедляется, вследствие накопления в шлаке отрицательно заряженных ионов SiO_4^{4-} , что происходит до момента накопления в нем достаточного количества оксидов кальция, связываю-

щих окислы кремния в прочные соединения. При этом повышение зарядового состояния ионов кислорода в шлаковой фазе интенсифицирует процесс обезуглероживания с первых минут продувки и примерно до 70 % ее длительности (до содержания углерода порядка 1,0–1,3 % масс.) за счет дополнительного развития этого процесса вне реакционной зоны.

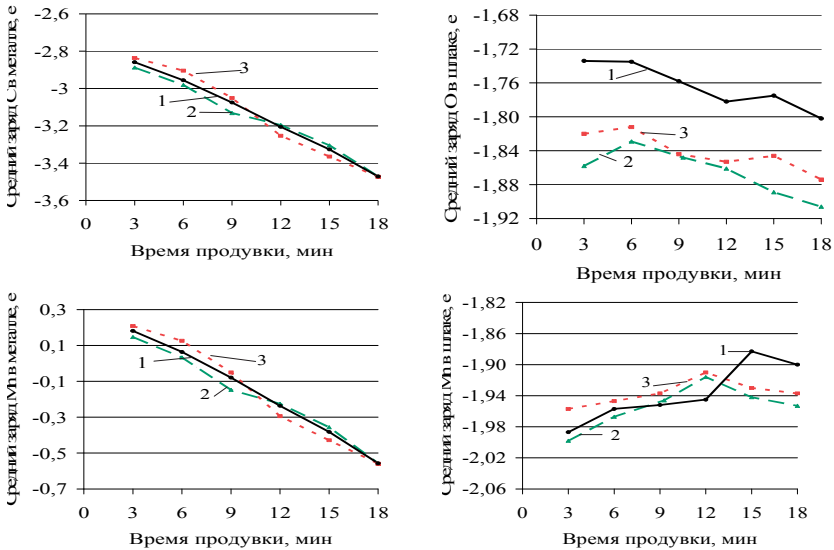


Рис.1 Изменение средних зарядов по ходу продувки: 1 – без воздействий, 2 и 3 с наложением отрицательной и положительной полярностей потенциала

Далее процесс окисления углерода замедляется, ввиду совпадения знака потенциала на фурме и знака иона железа (FeO^{2-}), накапливаемого в этот период в шлаковом расплаве. Марганец в результате влияния этой полярности потенциала на ион Mn^{2+} в первый и последний периоды продувки интенсивно окисляется. В середине продувки в результате активного протекания реакции окисления углерода, поглощающего не только кислород дутья, но и кислород шлаковой фазы, происходит восстановление марганца. Удаление серы более активно происходит во второй период, что связано с возможностью формирования в это время свободных окислов кальция. В первый и последний период ее окисление менее активно, ввиду совпадения знака заряда иона серы с полярностью на фурме.

При положительной полярности на фурме, вследствие действия потенциала на ион SiO_4^{4-} , окисление кремния интенсифицируется, а, ввиду подвода отрицательного полюса к металлу, происходит торможение процесса окисления углерода, протекающего по реакции (1) с накоплением свободных электронов. Возможность развития процесса обезуглероживания при этой полярности появляется при накоплении достаточного коли-

чества кислорода в шлаке. Процесс окисления марганца в течение всей продувки тормозится, ввиду совпадения знака заряда марганца в шлаке и заряда на фурме. Кроме того, в период развития процесса обезуглероживания происходит восстановление марганца углеродом, что характерно при этой полярности к концу продувки. Поэтому степень его окисления за плавку более низкая, чем в других вариантах. Положительная полярность оказывает направленное воздействие на отрицательно заряженный ион серы, способствуя его перемещению в шлак. Исходя из экспериментальных данных, наибольшее развитие процесса удаления серы из металла происходит в первый и последний периоды продувки. В эти периоды также возможно протекание реакции окисления серы из шлака в газ ($S^{2-} + \frac{3}{2}O_2 = SO_2 + (O^{2-})$) (8), чему способствует пониженная в этом варианте окисленность шлака. В середине продувки роль шлака в процессе десульфурации снижается, вследствие его сгущения, характерного для этой полярности.

Таким образом, потенциал каждой из полярностей в определенные периоды продувки создает специфические условия для протекания обменных реакций в конвертерной ванне. Так, например, поддержание высокого уровня марганца в металле возможно: при положительной полярности в начальный и конечный периоды продувки, а при отрицательной – в средней ее части, что подтверждается диаграммой отклонения фактического содержания марганца в металле от равновесного со шлаком (рис. 2 слева), из которой видно, что участки линий, соответствующих этим полярностям, в указанные периоды продувки плавки расположены выше других.

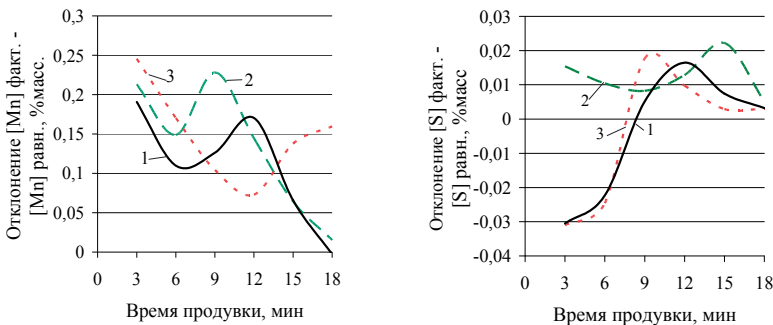


Рис.2. Изменение отклонения фактического (факт.) содержания марганца (слева) и серы (справа) от равновесного со шлаком (равн.): 1–без воздействий, 2 и 3 с наложением потенциала отрицательной и положительной полярности.

Анализ процесса удаления серы из металла показывает возможность его развития синхронно с процессом повышения содержания марганца в

металле при тех же полярностях потенциала в вышеуказанные периоды, что подтверждается изменением отклонения фактического содержания серы в металле от равновесного со шлаком (см.рис.2 справа).

На базе уточненных взглядов на влияние низковольтного был разработан вариант технологии конвертерной плавки, основанный на смене полярности по периодам продувки, обеспечивающий увеличение остаточного содержания марганца в комплексе с повышением эффективности рафинирования металла. Такой вариант технологии предусматривает наложение на фурму потенциала положительной полярности в начале продувки (в период окисления кремния) и на заключительной стадии (в период накопления окислов железа в шлаке), а отрицательной полярности потенциала – в середине продувки (при интенсивном окислении углерода).

Промышленное опробование в условиях 60–т конвертера ПАО «Евраз ДМЗ им. Петровского» при проведении 350 опытных плавков при выплавке стали марки Ст5пс (табл.2).

Таблица 2. Результаты опытных плавков при оценке рационального варианта технологии

№ п.п	Параметры плавки	Варианты опытных плавков				
		1	2	3	4	5
1	Хим. состав чугуна, %: – Mn	0,53	0,49	0,48	0,53	0,50
	– S	0,034	0,032	0,034	0,030	0,033
2	Вес раскислителей, кг/т: FeMn	2,33	2,22(–0,11) ₁₎	2,15 (–0,18)	1,89(–0,44)	1,74 (–0,59)
	SiMn	4,91	5,4(+0,51)	4,3 (–0,61)	3,90(–1,01)	3,42 (–1,49)
3	Хим.состав металла, %: – Mn	0,23	0,21	0,23	0,30	0,35
	– S	0,032	0,029	0,034	0,021	0,020
4	Прирост температуры, °С	349	358	356	360	350
5	Хим. состав шлака, % – MnO	4,64	3,46	3,10	2,10	3,50
	– S	0,12	0,11	0,15	0,721	0,679
	– Fe общ	19,5	21,2	17,3	16,80	17,12
6	Основность шлака, ед	2,46	2,68	2,53	2,71	2,68
7	Степень окисления марганца, %	60,9	61,2	56,9	49,0	37,0
	Степень десульфурации, %	15,3	18,4	10,6	37,0	45,0

Содержание углерода в металле – 0,29 – 0,30 %. ¹⁾ В скобках отклонение от варианта 1.

Исследовали следующие варианты технологии: 1–без воздействий; 2–отрицательная полярность в течение всей продувки; 3 – положительная полярность в течение всей продувки; 4–разработанный вариант; 5–вариант 4 с присадкой марганцевой руды в количестве 600 кг на плавку в интервале 60–75 % длительности продувки. Показало, что в варианте 4 содержание остаточного марганца в металле по сравнению с плавками без воздействий повысилось в 1,3 раза при снижении степени окисления марганца на 11,9 % отн. При этом степень десульфурации была увеличена на 21,7 % отн. В опытах с применением дополнительных присадок марганец-содержащей руды в комплексе с использованием сменного режима полярности степень окисления марганца снижена на 23,9 % отн. по сравнению с вариантом без воздействий, а степень десульфурации повысилась на 29,7 % отн.

Выводы. В ходе проведенного анализа впервые установлено, что наложение низковольтного потенциала изменяет величины средних зарядов и равновесных концентраций компонентов металла и шлака по определенным периодам продувки плавки, создавая определенные условия для протекания реакций восстановления марганца и удаления серы.

Разработан рациональный вариант технологии применения низковольтного потенциала со сменным режимом полярности, промышленное опробование которого показало его высокую эффективность.

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 промышленность. – 1998. – №1. – С.26 – 30.
2. *Приходько Э.В.* Система неполяризованных ионных радиусов и ее использование для анализа электронного строения и свойств веществ / Э.В.Приходько – К. : Наукова думка. – 1983. – 63с.

*Статья рекомендована к печати
докт. техн. наук А.С.Вергуном.*

Т.С.Кіашко, С.І.Семикін., В.Ф.Поляков

Розвиток поглядів на особливості впливу низьковольтного потенціалу на характер протікання окислювально-відновних процесів

Метою роботи є вивчення і розвиток поглядів на характерні особливості впливу низьковольтного потенціалу в процесі плавки на рафінувальні процеси, що протікають при окислювальному продуванні залізювуглецевих розплавів. На базі встановленого впливу низьковольтного потенціалу на середні заряди і рівноважні концентрації компонентів металу і шлаку за періодами продування розроблено раціональний варіант технології його застосування, промислове випробування якого показало високу ефективність.