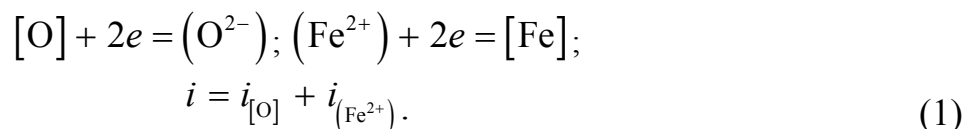


## ОСОБЕННОСТИ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОГО РАСКИСЛЕНИЯ ЖЕЛЕЗА НА ГРАНИЦЕ С ЖИДКИМИ ОКСИДАМИ

При исследовании электролитического раскисления жидкой стали, так же как и в случае любого электролиза, основная задача состоит в выявлении потенциалопределяющих веществ, участвующих в параллельных электродных процессах, разделении их токов и, таким образом, определении величины выхода по току ( $\gamma$ ) для интересующего компонента. Особый интерес представляет оценка влияния различных физико-химических факторов на коэффициент полезного действия электролиза, который характеризуется величиной  $\gamma$ .

При пропускании через жидкий металл, находящийся в равновесии с оксидным расплавом, постоянного катодного тока ( $i$ ), протекают два параллельных электродных процесса – ионизация атомов кислорода и осаждение ионов железа:

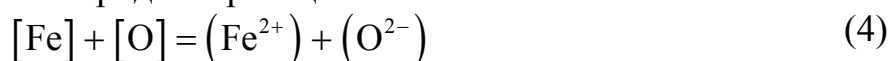


В соответствии с законами диффузионной кинетики должны выполняться следующие соотношения, связывающие величины скоростей катодных процессов с градиентом концентраций потенциалопределяющих веществ:

$$-\frac{i_{[\text{O}]}}{2F} = \beta D_{[\text{O}]}^{1/2} [c_{[\text{O}]}^V - c_{[\text{O}]}^S], \quad (2)$$

$$-\frac{i_{\text{Fe}^{2+}}}{2F} = \beta D_{\text{Fe}^{2+}}^{1/2} [c_{\text{Fe}^{2+}}^V - c_{\text{Fe}^{2+}}^S]. \quad (3)$$

Перераспределение кислорода по реакции:



в процессе обработки металла оксидным расплавом в ковше осуществляется в течение первых минут взаимодействия. Поэтому можно считать, что в начальный момент электролиза ( $\tau = 0$ ) объемные концентрации двухвалентного железа в расплаве и кислорода в металле связаны между собой константой равновесия:

$$c_{(\text{Fe}^{2+})} / c_{[\text{O}]} = K = f(T). \quad (5)$$

Объединяя (1) – (3) и (5), получим:

$$\gamma_{[O]}^0 = \left( \frac{i_{[O]}}{i} \right)_{\tau=0} = \frac{1}{1 + \left( \frac{D_{Fe^{2+}}}{D_{[O]}} \right)^{1/2} \left( \frac{c_{Fe^{2+}}}{c_{[O]}} \right)_{\text{равн}}} = \frac{1}{1 + BK}. \quad (6)$$

Следовательно, выход по току кислорода в начальный период электролиза можно вычислить, если известны отношение коэффициентов диффузии  $Fe^{2+}$  в расплаве и  $[O]$  в металле ( $B^2$ ), а также константа равновесия реакции раскисления ( $K$ ). Обе величины для алюмокальциевого расплава (мас.%): 58  $Al_2O_3$ , 36  $CaO$ , 6  $MgO$  были экспериментально найдены нами ( $B = 0,047$ ,  $K = 13,1$  при 1823 К). Расчеты показывают, что величина  $\gamma_{[O]}^0$  близка к 60 % и слабо зависит от температуры. Для повышения коэффициента полезного действия при электролизе жидкого железа, как это следует из соотношения (6), необходимо использовать такие оксидные расплавы, в которых коэффициент диффузии ионов  $Fe^{2+}$  и константа равновесного распределения кислорода минимальны.

Заметим, что величина  $\gamma_{[O]}$  изменяется в процессе электролиза, так как содержание кислорода в металле и объемная концентрация оксида железа в расплаве уменьшаются со временем непропорционально друг другу. Снижение выхода по току кислорода со временем, а, следовательно, коэффициента полезного действия процесса, является одним из основных препятствий, затрудняющих практическое использование электролитического метода раскисления.

Оптимальный вариант проведения электролитического раскисления заключается в пропускании через границу металл – оксидный расплав катодного тока, величина которого, изменяясь со временем по определенному закону, остается близкой к суммарному предельному току диффузии кислорода и ионов железа. Действительно, в этом случае скорость удаления кислорода из металла под действием тока будет максимальной, так как приграничные концентрации  $c_{[O]}^S$  и  $c_{Fe^{2+}}^S$  пренебрежимо малы, по сравнению с объемными:

$$-\frac{i}{2F} = \beta D_{[O]}^{1/2} c_{[O]}^V + \beta D_{Fe^{2+}}^{1/2} c_{Fe^{2+}}^V. \quad (7)$$

В то же время ясно, что пропускание через систему тока большей плотности нецелесообразно, так как это не приведет к дальнейшему росту скорости удаления кислорода, но вызовет протекание нежелательных фоновых процессов и, следовательно, уменьшение  $\gamma_{[O]}$ .

Закон изменения оптимальной плотности катодного тока со временем можно выразить следующим соотношением:

$$-i = i_{\text{н}}^0 \frac{e^{-\frac{\tau}{M_{[\text{O}]}}}}{1 + BK e^{-\frac{\tau}{M_{\text{Fe}^{2+}}}}} ; M_{[\text{O}]} = \frac{V_{\text{Me}}}{\beta S D_{[\text{O}]}^{1/2}} ; M_{\text{Fe}^{2+}} = \frac{V_{\text{распл}}}{\beta S D_{\text{Fe}^{2+}}^{1/2}} \quad (8)$$

в котором  $i_{\text{н}}^0$  – суммарный предельный ток диффузии кислорода в металле и  $\text{Fe}^{2+}$  в расплаве в начальный период электролиза ( $\tau=0$ );  $V_{\text{Me}}$  и  $V_{\text{распл}}$  – объемы соответствующих фаз.

Величина  $i_{\text{н}}^0$  определяется в основном интенсивностью конвективных потоков и для условий лабораторных экспериментов ( $\beta=0,84\text{ с}^{-1/2}$ ) составляет  $0,259\text{ А/см}^2$  при  $\text{мас.}\% [\text{O}]^0 = 0,01$ . Полученные величины предельных токов диффузии частиц в условиях естественной конвекции не могут обеспечить приемлемой производительности электролизеров в производственных условиях. Для подтверждения сказанного оценим время, необходимое для двукратного снижения содержания кислорода в металле при его электролитическом раскислении:

$$\tau_2 = \ln 2 \frac{V_{\text{Me}}}{\beta S D_{[\text{O}]}^{1/2}} = \frac{2,3 \cdot 2,14 \cdot 10^7}{0,84 \cdot 3,14 \cdot 10^4 \cdot 2,27 \cdot 10^{-2}} \approx 6,9 \text{ час} . \quad (9)$$

Исходные величины для расчетов выбрали близкими к производственным: масса металла  $m_{\text{Me}} = 150\text{ т}$ , диаметр ковша  $d = 2\text{ м}$ .

Таким образом, если металл и оксидный расплав в ковше находятся в «спокойном» состоянии, т.е. в условиях лишь естественной конвекции, то электролитическое удаление кислорода происходит медленно. Сделанный вывод остается в силе даже при самых больших возможных значениях конвективной постоянной  $\beta$ , равных  $2\text{ с}^{-1/2}$ . В этом случае  $\tau_2 \approx 2,9$  часа.

Положение существенно изменяется, если использовать дополнительное перемешивание фаз любым способом, например, с помощью барботажа металла инертными газами. Известно, что продувка металла увеличивает  $\beta S$  в  $30\div 40$  раз в зависимости от расхода газа. Барботаж только верхней жидкой фазы приводит к увеличению истинной контактной поверхности ( $S$ ) в  $10\div 20$  раз и более. В связи с этим можно с уверенностью полагать, что продувка металла аргоном при среднем расходе газа позволит достичь величины  $\beta S$ , равной приблизительно  $30 (\beta S)_0$ . Соответственно время, необходимое для двукратного снижения концентрации кислорода в металле электролизом уменьшается до  $11,5$  мин.

Воспользуемся полученным выражением (8) для нахождения временной зависимости оптимальной величины плотности катодного тока при электролизе в условиях интенсивного перемешивания металла и оксидного расплава в ковше. Необходимые для расчетов исходные величины выбраны такими же, как и ранее:  $m_{\text{Me}} = 150\text{ т}$ ,  $d = 2\text{ м}$ ,  $m_{\text{распл}} / m_{\text{Me}} = 0,005\div 0,1$ ,

мас. %  $[O]^0 = 0,01$ ,  $\beta = 30 \text{ с}^{-1/2}$ ,  $B = 0,047$ ,  $K = 13,1$ . Полученные результаты для различных соотношений  $m_{\text{распл}}$  и  $m_{\text{Ме}}$  представлены на рис. 1. Из них следует, что при оптимальном режиме ведения процесса электролитического раскисления жидкого железа, начальную плотность катодного тока ( $i^0 = 9,2 \text{ А/см}^2$ ) необходимо уменьшать в несколько раз в течение первых 20 минут электролиза ( $i^0 / i = 2 \div 2,5$ , при  $m_{\text{распл}} / m_{\text{Ме}} = 0,1 \div 0,005$ ).

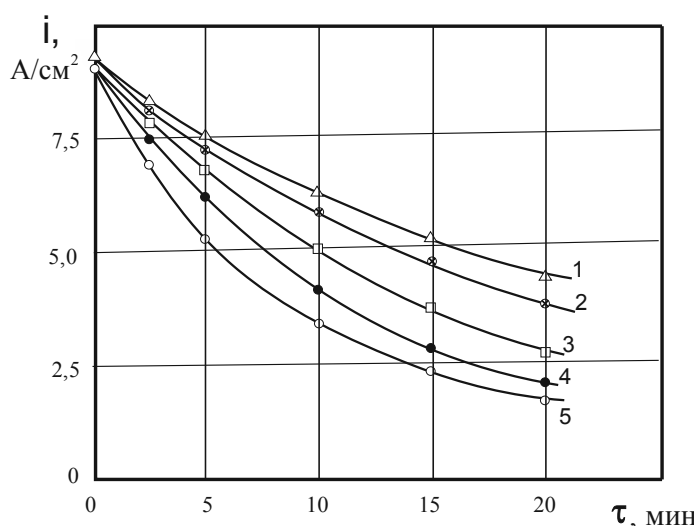


Рис. 1. Режим изменения со временем оптимальной плотности тока при различных значениях  $m_{\text{распл}} / m_{\text{Ме}}$  : 1 – 0,1; 2 – 0,05; 3 – 0,02; 4 – 0,01; 5 – 0,005

Таким образом, метод электролитического раскисления железа под жидкими оксидами является весьма перспективным. Выход по току кислорода поддается регулированию и в процессе электролиза может достигать значения, близкого к единице. Величина  $\gamma_{[O]}$  зависит от следующих факторов: отношения коэффициентов диффузии  $D_{\text{Fe}^{2+}} / D_{[O]}$ , константы равновесного распределения кислорода  $K$ , относительного содержания оксидного расплава и металла в системе  $m_{\text{распл}} / m_{\text{Ме}}$ . Уменьшение указанных параметров способствует наиболее рациональному использованию тока и повышению коэффициента полезного действия процесса. Для обеспечения оптимального режима электролиза плотность катодного тока необходимо поддерживать близкой к суммарному предельному току диффузии кислорода в металле и ионов железа в оксидном расплаве. Интенсифицировать процесс раскисления удастся с помощью перемешивания фаз барботажем металла инертными газами.