

CHƯƠNG 7

PHƯƠNG PHÁP TINH LUYỆN BẰNG ĐIỆN XỈ

7.1. Khái quát

Phương pháp luyện lại bằng tinh luyện điện xỉ (Electro Slag Refining - ESR) là một trong những phương pháp luyện kim tiên tiến. Kim loại được tinh luyện chủ yếu là thép hợp kim đặc biệt, đôi khi cũng được ứng dụng để tinh luyện các kim loại màu. Công nghệ này được nghiên cứu đầu tiên tại Viện Hàn điện Kiep và Viện Hàn điện Patôn (Liên Xô cũ). So với các công nghệ tinh luyện khác, phương pháp điện xỉ có nhiều tác dụng nổi bật như sau:

- Tác dụng làm sạch kim loại.

Quá trình công nghệ điện xỉ bao gồm 3 công đoạn: nóng chảy, rót đúc và kết tinh của kim loại lỏng đều diễn ra trong bình kết tinh. Như vậy kim loại lỏng không hề tiếp xúc với không khí và vật liệu chịu lửa nên tránh được sự nhiễm bẩn.

- Tác dụng lọc rửa của xỉ.

Cả kim loại được tinh luyện và xỉ đều ở nhiệt độ tương đối cao nên các phản ứng luyện kim được xúc tiến nhanh. Sau khi kim loại nóng chảy, từng giọt hình thành sẽ rơi xuống xuyên qua lớp xỉ vào bể kim loại lỏng. Diện tích tiếp xúc giữa thép lỏng và xỉ lỏng có thể lên tới $300\text{m}^2/\text{tấn}$. Phản ứng luyện kim tiến hành rất triệt để đồng thời lại do tác dụng khuấy trộn của lực điện từ làm cho bể xỉ bị khuấy trộn mãnh liệt, không ngừng thay đổi mặt tiếp xúc giữa thép-xỉ, cường hoá các phản ứng tinh luyện tăng nhanh quá trình hấp thụ tạp chất phi kim của xỉ và loại bỏ các thể khí có hại ra khỏi thép.

- Tác dụng kết tinh cưỡng bức.

Thép lỏng tinh luyện lại được làm nguội rất nhanh trong thùng kết tinh, nên tốc độ kết tinh rất lớn, cải thiện được sự phân bố về thành phần hoá học cũng như thiên tích về tổ chức kim tương của thép.

- Tác dụng bù ngót rất tốt.

Phía trên thép luôn luôn có bể kim loại lỏng và bể xỉ nhiệt độ cao, tức là có mũ giữ nhiệt, kim loại lỏng phía trên luôn bù vào lõm co do kim loại phía dưới kết tinh co ngót. Như vậy hoàn toàn có thể loại bỏ một cách có hiệu quả lõm co và xộp thường gặp ở thép và độ đặc chắc của thép được nâng cao.

- Tác dụng của lớp vỏ xỉ.

Giữa bề mặt thổi và bình và bình kết tinh có một lớp xỉ mỏng tạo thành lớp vỏ xỉ bao quanh thổi thép, làm cho chất lượng bề mặt của thổi nhẵn bóng, đồng thời có tác dụng cách nhiệt làm cho thổi thép toả nhiệt có định hướng hình thành vùng tinh thể hình trụ gần như định hướng, cải thiện cấu trúc vi mô của thổi thép.

Những ưu việt của phương pháp luyện bằng điện xỉ:

- Chế tạo được những thổi thép đặc chắc, không có lõm co và rỗ xộp, những thổi thép như vậy đã có trọng lượng tới 200 tấn;

- Sản phẩm rất sạch, ít tạp chất, tạp chất lại nhỏ mịn và phân bố đồng đều.

- Tính đồng nhất của tổ chức và thành phần hoá học tốt;

- Tránh được thiên tích giải và thiên tích vùng;

- Hệ số thu hồi kim loại rất cao;

- Khử sâu lưu huỳnh và các tạp chất phi kim khác;

- Giữ được các nguyên tố hợp kim, kể cả những nguyên tố dễ bị oxy hoá;

- Có khả năng hiệu chỉnh được thành phần khi chọn xỉ thích hợp, nếu thành phần điện cực không đúng như thành phần xác định;

- Làm tăng khả năng biến dạng và độ dai va đập;

- Những tính chất theo chiều ngang được cải thiện rất mạnh;

- Cải thiện những tính chất ở nhiệt độ cao;

- Cải thiện được tính hàn;

- Đặt được bề mặt phẳng trơn, không cần gia công bề mặt trước khi biến dạng nóng;

- Tính chất biến dạng nóng tốt hơn;

- Giảm được độ biến dạng mà vẫn đạt được tổ chức xác định ở tâm sản phẩm;
- Điều kiện tới hạn khi đúc rót điện cực ít hơn so với đúc rót thổi cán;
- Kiểm tra được tốc độ và hướng đông đặc;
- Kiểm tra được kích cỡ hạt;
- Kiểm tra được kích cỡ cacbít, đặc biệt đối với thép gió;
- Khả năng chịu ăn mòn tăng;
- Bảo vệ kim loại lỏng không bị môi trường oxy hoá.

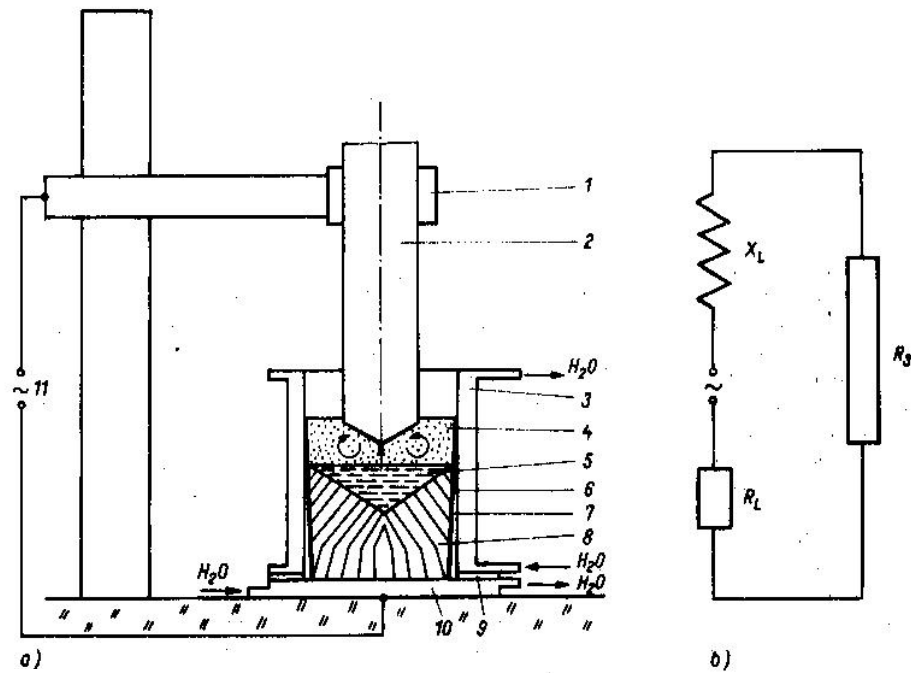
Bảng 7.1. So sánh những đại lượng đặc trưng của tinh luyện điện xỉ và tinh luyện hồ quang chân không:

Nội dung	Điện xỉ	Hồ quang chân không
- Khử S, P, N	S < 0,002%; P < 0,003%; N ≤ 0,0126%	S: 0,004%; P: 0,011% N: 0,0094%
- Chất lượng bề mặt	- Rất tốt	- Tương đối kém
- Co ngót	- Cơ bản không xốp và không co ngót	- Có xốp, có lõm co
- Sự thiên tích		
Cr _{max} / Cr _{min}	1,91	1,93
Mn _{max} / Mn _{min}	1,5	1,6
- Khử	- Khử kém phụ thuộc vào thành phần xỉ và thép	- Tốt
- Nguồn điện	- Xoay chiều, một chiều	- Một chiều
- Thiết bị	- Biến áp, chỉnh lưu	- Chỉnh lưu + chân không
- Tiêu hao điện năng Kwh/kg	1 ÷ 2	0,6 ÷ 1
- Môi trường luyện	- Có thể chân không, áp suất thấp.	- Phải là chân không
- Xỉ	- Xỉ	- Không cần xỉ
- Nguyên liệu	- Điện cực tự hao	- Điện cực tự hao
- Hiệu suất thu hồi kim loại	- Cao hơn	- Thấp hơn
- Chất lượng sản phẩm	- Tương đương	- Tương đương
- Giá thành sản phẩm	- Thấp hơn	- Cao hơn
- Đầu tư	- Thấp hơn	- Cao hơn

Qua sự so sánh và đánh giá trên ta thấy, phương pháp tinh luyện điện xỉ có nhiều ưu điểm hơn. Đặc biệt trong điều kiện ở nước ta đầu tư công nghệ tinh luyện chân không chưa có, thì việc triển khai tinh luyện bằng điện xỉ hiện tại có thuận lợi hơn.

7.2. Cơ sở lý thuyết của quá trình điện xỉ

7.2.1. Nguyên lý làm việc của công nghệ điện xỉ



7.1. Sơ đồ thiết bị tinh luyện điện xỉ

a - Sơ đồ nguyên lý

- | | |
|----|--------------------|
| 1 | Giá đỡ điện cực |
| 2 | Điện cực |
| 3 | Thùng kết tinh |
| 4 | Xỉ lỏng |
| 5 | Kim loại lỏng |
| 6 | Lớp vỏ xỉ |
| 7 | Khe hở không khí |
| 8 | Thỏi thép đông đặc |
| 9 | Cách điện |
| 10 | Tấm đáy |
| 11 | Nguồn điện |

b - Sơ đồ mạch điện

- | | |
|-------|----------------------|
| X_L | Điện trở cảm ứng |
| R_L | Điện trở dây dẫn |
| R_S | Điện trở của xỉ lỏng |

* *Giải thích:*

- Thùng kết tinh được chế tạo bằng đồng, có thể cố định hoặc di động và được làm nguội bằng nước.
- Tấm đáy được làm nguội bằng nước.
- Giá đỡ điện cực có thể chuyển động theo phương thẳng đứng.
- Nguồn điện - có thể là xoay chiều hoặc một chiều, biến áp cao dòng có thể điều chỉnh được.
- Điện cực tự hao (thỏi thép cần tinh luyện) được mắc nối tiếp với xỉ lỏng, kim loại đông đặc và tấm đáy của bình kết tinh để trở về nguồn, tạo thành một mạch điện kín.
- Dòng điện truyền qua xỉ lỏng có điện trở lớn, năng lượng điện biến thành nhiệt năng theo định luật Jule-Lentz, nâng nhiệt độ xỉ đến 1800-2000°C.
- Lượng nhiệt toả ra Q có thể được tính toán theo công thức:

$$Q = 0,24 I^2 R_s t \text{ (Calo)}$$

I : Cường độ dòng điện.

R_s: Điện trở xỉ.

t : Thời gian.

Từ công thức này ta thấy lượng nhiệt toả ra phụ thuộc vào dòng điện và điện trở của xỉ. Trong quá trình điện xỉ, theo định luật Ôm ta có giá trị của dòng điện tăng khi tăng điện áp trong vùng xỉ và khi giảm điện trở của xỉ.

$$I = \frac{U_s}{R_s}$$

U_s : Điện áp xỉ

Các đại lượng (I, U_s, R_s) liên hệ chặt chẽ với nhau, sự thay đổi của một đại lượng kéo theo sự thay đổi của hai đại lượng kia, vùng xỉ được coi như một hệ thống riêng biệt.

Lượng nhiệt này làm nóng chảy xỉ và điện cực tự hao (~ 40%) và giữ cho kim loại ở trạng thái nóng chảy và quá nhiệt trước khi bị làm nguội và kết tinh cưỡng bức. Phần lớn nhiệt mất ra ngoài theo nước làm nguội qua bình kết tinh và tấm đáy (~50%), một phần tích trữ ở thỏi kim loại mới hình thành (~9%). Tiêu hao điện năng phụ thuộc vào từng trường hợp cụ thể và dao động từ 1.000-2.000 Kwh/tấn sản phẩm.

7.2.2. Hành vi của các nguyên tố trong điện xỉ

- Hành vi của oxy:

- Trong quá trình luyện thép bằng điện xỉ, xỉ đóng một vai trò quan trọng. Những tạp chất phi kim loại tồn tại trong thép được xỉ hấp thụ và hoà tan, thông qua phản ứng luyện kim xảy ra ở bề mặt biên giới giữa xỉ và kim loại.

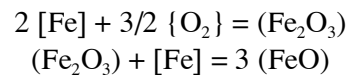
Bề mặt biên giới lớn, xỉ được quá nhiệt và khuấy trộn mạnh, độ sệt thấp, sự cân bằng nhiệt hầu như hoàn toàn, đó là những điều kiện thuận lợi để khử sâu tạp chất của thép lỏng.

Điều kiện bình thường tinh luyện điện xỉ được tiến hành trong môi trường không khí với điện cực tự hao và thùng kết tinh chứa kim loại lỏng và xỉ nóng chảy.

Nguồn cung cấp oxy bao gồm:

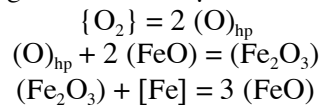
- Ôxy của không khí thâm nhập qua xỉ.
- Lớp vỏ ôxit trên điện cực tự hao.
- Sự oxy hoá điện cực trong quá trình nấu.
- Ôxy trong kim loại tinh luyện.

Cơ chế truyền oxy vào kim loại lỏng thông qua oxy hoá bề mặt điện cực tự hao như sau:

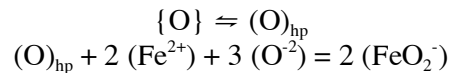


Theo định luật phân bố một phần FeO đi vào xỉ, một phần đi vào kim loại thực hiện oxy hoá các nguyên tố trong kim loại.

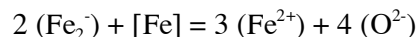
- Nguồn cung cấp oxy từ không khí tới kim loại:



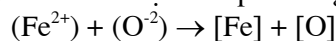
Theo thuyết ion



FeO₂⁻ sinh ra trên bề mặt xỉ, khuếch tán vào mặt phân pha xỉ - kim loại và bị [Fe] hoàn nguyên:

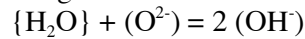


Fe²⁺ và O²⁻ sinh ra một phần đi vào kim loại theo phản ứng:

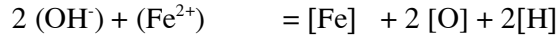
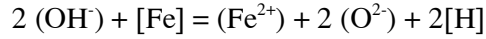


Một phân khác khuếch tán lên mặt biên giới xỉ và khí lò.

- Từ đây ta thấy FeO có tác dụng trung gian với việc truyền oxy vào kim loại.
- Để hạn chế việc truyền oxy vào kim loại cần phải: chế tạo điện cực có bề mặt sạch, dùng khí trơ bảo vệ (Ar) hoặc dùng lớp sơn bảo vệ. Ngoài ra oxy còn đi vào kim loại do xỉ ẩm hay hơi nước theo phản ứng:



Trên bề mặt xỉ và kim loại xảy ra phản ứng sau:



Do vậy, khi đó H₂ cũng xâm nhập vào kim loại.

- Quá trình oxy hoá các nguyên tố trong điện xỉ tuân theo lý thuyết nhiệt động học của phản ứng oxy hoá khử. Mức độ oxy hoá phụ thuộc vào độ bền nhiệt động của các ôxit hay phụ thuộc vào năng lượng tự do của các phản ứng tạo thành ôxit.

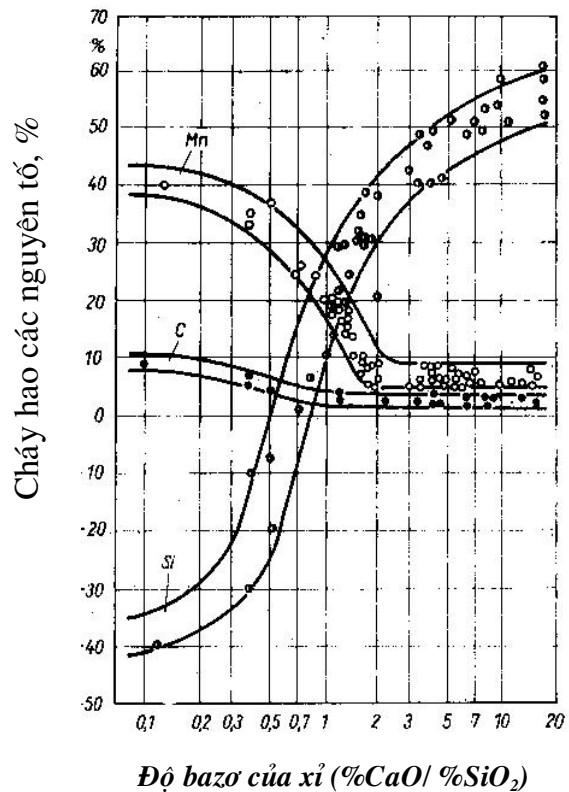
Ôxy từ các nguồn khác nhau được truyền vào kim loại và xảy ra phản ứng giữa các pha khí-xỉ-kim loại. Nếu trong xỉ có những ôxi kém bền vững hơn các ôxit trong kim loại thì các nguyên tố trong kim loại sẽ bị oxy hoá tạo thành các ôxit mới bền vững hơn.

- Khả năng oxy hoá của xỉ tăng khi tăng độ kiềm của xỉ.

- Khả năng bị oxy hoá của các nguyên tố còn phụ thuộc vào hoạt độ của oxy trong kim loại.

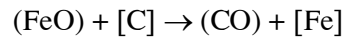
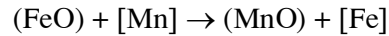
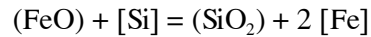
Vì vậy khi xem xét sự oxy hoá các nguyên tố trong điện xỉ phải dựa vào sự ổn định nhiệt động của các ôxit, ảnh hưởng của nhiệt độ, thành phần xỉ và đặc biệt là độ bazơ của xỉ.

Do có sự hấp thụ oxy trong quá trình tinh luyện điện xỉ nên cần phải tính đến sự cháy hao các nguyên tố có ái lực với oxy.



H×nh 7.2. Quan hO gi-a sù ch,y hao c,c nguy^n n tC, Si vù Mn vù ®é kiÒm cña xO.

- Hành vi của: C, Mn, Si



- Các phản ứng này phụ thuộc tỷ lệ CaO/ SiO₂ (Hình 7.2)

- Tăng hàm lượng Al₂O₃ trong xỉ làm giảm sự cháy hao Si.

- Sự cháy hao Si, Mn, C chỉ lưu ý khi hàm lượng SiO₂ trong xỉ cao.

- Hành vi của Al, Ti:

Những nguyên tố có ái lực với O₂ như Al, Ti có thể bị oxy hoá ngay cả khi có tồn tại ôxít ít bền vững trong xỉ (như FeO, MnO, SiO₂). Sự cháy hao tiếp các nguyên tố này xảy ra do quá trình oxy hoá thông thường khi nấu luyện.

- Để tránh sự oxy hoá ta tiến hành khử oxy liên tục cho xỉ, sử dụng điện cực sạch, nấu trong môi trường khí bảo vệ.

- Đối với những nguyên tố khác có ái lực với oxy cũng có thể rút ra những nhận xét tương tự và khi tính toán hoạt tính hoá học các nguyên tố phản ứng với oxy có thể sắp xếp theo thứ tự giảm dần sau đây: La, Ca, Ce, U, Zn, Ba, Al, Mg, Ti, Si, B, V, Mn, Nb, Cr, Fe, W, Co, Sn, Pb, Zn, Ni, Cu.

- Hành vi lưu huỳnh:

S là tạp chất có hại nhất, nó ảnh hưởng xấu đến tất cả các tính chất của thép.

Điều kiện khử S là:

- Xỉ có độ kiềm cao.

- Kim loại và xỉ có nhiệt độ cao.

- Hàm lượng FeO trong xỉ thấp.

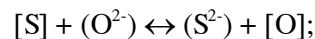
Trong điều kiện điện xỉ, nhiệt độ của xỉ cao hơn đáng kể so với các phương pháp luyện thép khác. Xỉ làm việc ở độ quá nhiệt từ 400÷600⁰C, nhiệt độ trung bình của xỉ trong quá trình tinh luyện đạt 1.800-2.000⁰C, rất thuận lợi cho phản ứng khử S. Mặt khác bề mặt tiếp xúc giữa kim loại và xỉ rất lớn, tới 300m²/tấn kim loại lỏng, trong khi đó giá trị này ở lò điện hồ quang chỉ có 0,3-0,4m²/tấn. Vì vậy khả năng khử S do thành phần xỉ quyết định. Lý thuyết và thực tế cho thấy hiệu quả khử S trong điện xỉ đạt từ 60÷80%, tùy thuộc vào các thông số công nghệ khác nhau. Sau điện xỉ hàm lượng S trong thép có thể đạt tới 0,007÷0,003%.

Cơ chế phản ứng khử S phụ thuộc vào quá trình phản ứng hoá học và phản ứng điện phân.

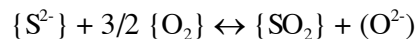
Các phản ứng hoá học:

Có 2 loại phản ứng, khống chế hàm lượng lưu huỳnh trong quá trình điện xỉ - phản ứng giữa xỉ và kim loại và phản ứng giữa khí và xỉ:

a) Phản ứng giữa xỉ và kim loại.



b) Phản ứng giữa khí và xỉ



Chúng ta hãy xem xét phản ứng "a"

$$K = \frac{a_{(\text{S}^{2-})} \cdot a_{[\text{O}]}}{a_{[\text{S}]} a_{(\text{O}^{2-})}}$$

Từ đây:

$$\frac{a_{(\text{S}^{2-})}}{a_{[\text{S}]}} = K \frac{a_{(\text{O}^{2-})}}{a_{[\text{O}]}}$$

Đối với dung dịch lỏng và khi giá trị N_(S²⁻) và N_[S] không lớn, phương trình này có thể biểu diễn như sau:

$$(\text{S}^{2-})/[\text{S}] = \text{hằng số} \times N_{(\text{O}^{2-})}/N_{[\text{O}]}$$

đây:

$(S^{2-})/[S]$: Hệ số phân bố;
 (S^{2-}) : Hàm lượng lưu huỳnh trong xỉ, % (về trọng lượng);
 $[S]$: Hàm lượng lưu huỳnh trong kim loại, % (về trọng lượng);
 $N_{(O^{2-})}, N_{S^{2-}}$: Nồng độ mol của ion O^{2-} và S^{2-} trong xỉ;
 $N_{[O]}, N_{[S]}$: Nồng độ mol của nguyên tử O và S trong kim loại.

$$K = \frac{P_{\{SO^2\}} \cdot a_{(O^{2-})}}{P_{\{O_2\}}^{3/2} \cdot a_{(S^{2-})}}$$

Từ phương trình này ta có thể thấy rằng việc chuyển dịch lưu huỳnh từ kim loại vào xỉ

phụ thuộc vào:

Phương trình này có thể biểu diễn như sau:

$$\frac{P_{\{SO^2\}}}{a_{(S^{2-})}} = K = \frac{P_{\{O_2\}}^{3/2}}{a_{(O^{2-})}}$$

$$[S]/(S) = \text{hằng số} \times P_{\{O_2\}}^{3/2}/N_{(O^{2-})}$$

đây:

$\{S\}$: Hàm lượng lưu huỳnh trong pha khí, % (về trọng lượng);

(S) : Hàm lượng lưu huỳnh trong xỉ, % (về trọng lượng);

$P_{\{O_2\}}$: Áp suất hơi của oxy trong pha khí;

$N_{(O^{2-})}$: Nồng độ phân mol của ion O^{2-} trong xỉ.

Từ phương trình "a" có thể thấy rằng việc chuyển dịch lưu huỳnh từ kim loại vào xỉ xảy ra khi độ kiềm xỉ lớn $N_{(O^{2-})}$ và hàm lượng oxy trong kim loại thấp.

Đối với xỉ có chứa lượng Al_2O_3 và SiO_2 tối thiểu, thì nồng độ phân mol của $N_{(O^{2-})}$ tỉ lệ thuận với nồng độ đá vôi $N_{(CaO)}$.

Giá trị hệ số phân bố cao (có nghĩa là việc khử lưu huỳnh khỏi kim loại tốt) đạt được khi hàm lượng lưu huỳnh cao, hàm lượng SiO_2 và các ôxit sắt trong xỉ thấp.

Phương trình "a" cũng chỉ ra rằng việc chuyển lưu huỳnh từ xỉ vào trong pha khí đảm bảo áp suất hơi oxy trong khí quyển $P_{\{O_2\}}$ cao và độ kiềm của xỉ $N_{(O^{2-})}$ thấp.

Nhiều kết quả nghiên cứu đã chỉ ra rằng phần lớn lưu huỳnh được khử khỏi kim loại và tạo thành pha khí khi tinh luyện điện xỉ trong khí quyển. Khi sử dụng khí argon bảo vệ thì việc khử lưu huỳnh khỏi kim loại không đáng kể. Do vậy phản ứng giữa pha khí và xỉ quan trọng hơn phản ứng giữa xỉ và kim loại.

Để đảm bảo việc khử lưu huỳnh một cách tối ưu trong điện xỉ cần thiết phải tuân thủ các yêu cầu:

- Phản ứng giữa xỉ và kim loại: - yêu cầu độ kiềm của xỉ cao và hàm lượng oxy trong kim loại thấp.

- Phản ứng giữa xỉ và khí: - yêu cầu độ kiềm của xỉ thấp và áp suất của oxy trong pha khí cao.

Như vậy, để khử lưu huỳnh tốt khi luyện lại trong không khí, yêu cầu độ kiềm của xỉ trung bình hoặc cao và hàm lượng oxy trong xỉ thấp.

Việc khử lưu huỳnh cần phải thỏa mãn những hàm lượng CaO và MgO trong xỉ lớn, hàm lượng SiO_2 và ôxit sắt trong xỉ thấp, điện cực cần phải được làm sạch sơ bộ khỏi các vảy sắt để làm giảm hàm lượng ôxit sắt trong xỉ.

Ngược lại để giữ lưu huỳnh trong kim loại, cần phải tiến hành luyện lại trong môi trường khí argon và đưa thêm lưu huỳnh vào trong xỉ ở dạng sunfít can xi với số lượng cần thiết để đạt được cân bằng với hàm lượng lưu huỳnh trong kim loại.

Các phản ứng điện phân:

Việc luyện lại bằng tinh luyện điện xỉ có thể được thực hiện với việc sử dụng dòng điện một chiều hay xoay chiều. Chúng ta hãy xem xét việc sử dụng dòng điện một chiều với điện cực là Katốt (-) tại biên giới phân pha giữa kim loại và xỉ sẽ xảy ra phản ứng:

