

УДК 621.791.753.5.048

Жданов Л. А., Дученко А. Н., Гончаров И. А.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ДЕСУЛЬФУРАЦИИ ШЛАКОВ ПРИ ИЗГОТОВЛЕНИИ ПЛАВЛЕННЫХ ФЛЮСОВ

При изготовлении плавленных флюсов для сварки и наплавки одной из важных проблем является процесс десульфурации шлакового расплава. Наличие соединений серы в составе флюсов приводит к повышению ее содержания в металле шва, и, как следствие, к снижению его служебных свойств и увеличению вероятности образования горячих трещин. Особенно это важно для высокомарганцевых, высококремнистых флюсов. Именно такие флюсы являются флюсами общего назначения и наиболее массово выпускаются промышленностью Украины. Анализ литературных данных по флюсоплавильным процессам [1–7], показывает, что в настоящее время механизмы удаления серы из шлакового расплава изучены недостаточно. В общем случае считается, что сера может переходить в газообразное состояние и удаляться из шихты и расплава шлака на первом, низкотемпературном этапе плавки. Поэтому, теоретическое моделирование процесса десульфурации шлакового расплава при температурных режимах плавки флюсов представляет собой актуальную задачу.

Сера попадает в шихту в виде соединений MnS, FeS, CaS, источником которых являются сырьевые материалы, содержащие оксиды марганца, кальция и железа. Десульфурация шлакового расплава происходит в результате образования газообразного диоксида серы (SO₂). В общем виде схема удаления серы может быть представлена следующим образом: на первом этапе плавки (реакции в твердом состоянии) происходят некоторые процессы низкотемпературной диссоциации, реакции в твердом состоянии между компонентами шихты и удаление влаги из сырьевых компонентов. Материалы находятся в виде отдельных компонентов и окислительные, а также обменные процессы могут происходить только по границам частичек шихты, что существенно тормозит эти реакции. Именно кинетическая составляющая является фактором, оказывающим значительное влияние на остаточное содержание серы в составе шихты. Граничная температура, при которой заканчивается данный этап составляет 1000–1200 °C (± 50) [1, 2].

Следующим этапом является флюсообразование, при котором шихта превращается в расплав. Данный этап заканчивается при температуре 1200–1270 °C (± 30). При этом масса шихты и, главное, образующегося шлакового расплава насыщена большим количеством пузырей. В результате складываются условия для интенсивного перемешивания шлака, вследствие чего начинают активно протекать окислительные и обменные реакции. Именно с этого этапа начинается процесс десульфурации шлакового расплава.

На третьем этапе продолжается нагрев шлакового расплава, сопровождающийся его гомогенизацией. Соответственно должна продолжаться десульфурация. Для успешного управления процессами десульфурации шлакового расплава чрезвычайно важным является определение механизма и температурного режима, способствующего максимальной десульфурации шлака в процессе выплавки флюса.

Получение экспериментальных данных, характеризующих изменение химического состава шлака при флюсоплавильном процессе, является чрезвычайно трудоемкой задачей. Поэтому теоретическое моделирование десульфурации шлака является чрезвычайно актуальной задачей, решение которой позволит существенно улучшить служебные характеристики сварочного флюса.

Целью данной работы было создание термодинамической схемы расчета процесса удаления серы из шлакового расплава на основе физико-химической модели процесса выплавки флюса.

В качестве физических принципов для разработки термодинамической модели были приняты следующие положения:

1. Основной процесс удаления серы происходит при образовании расплава, его последующего нагрева и гомогенизации.

2. Удаление серы происходит в результате окислительных и обменных реакций в шлаковом расплаве объема печи.

3. Температура шлакового расплава может изменяться от 1000 до 2500 °С для газопламенных печей и до 3000 °С для электродуговых.

Следующим допущением является, то, что в расплаве шлака могут протекать окислительные и обменные реакции между его компонентами и образующимися газообразными продуктами реакции. Данные реакции протекают в параллельном режиме и являются взаимозависящими, т. е. составляют единую термодинамическую систему. Интенсивность реакций определяется температурным режимом, химическими и термодинамическими свойствами компонентов, а так же концентрационными условиями в шлаковом расплаве.

Предварительный термодинамический анализ возможных реакций в шлаковом расплаве (рис. 1), при выплавке флюсов общего назначения типа АН-348, АН-60, ОСЦ-45 показал, что для создания модели десульфурации шлакового расплава должна быть принята следующая совокупность реакций:

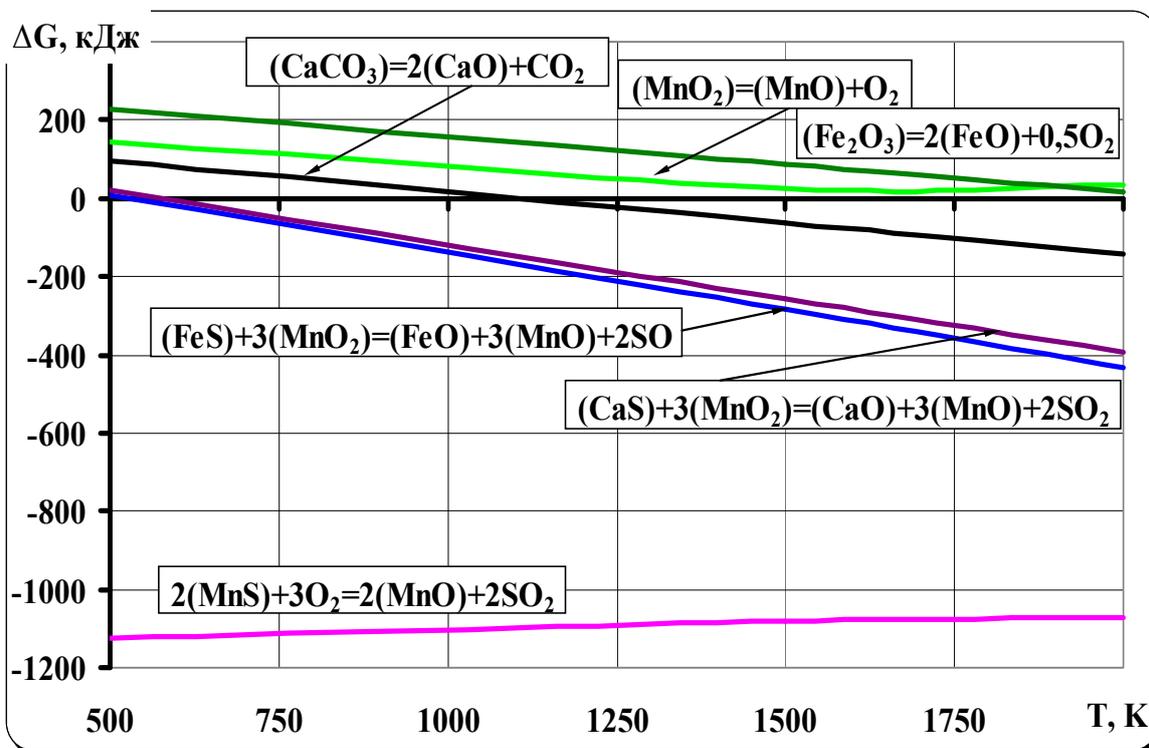
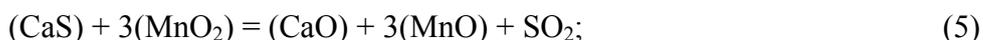
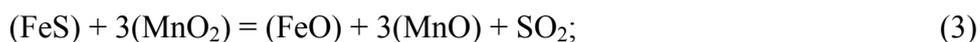
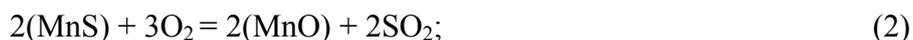


Рис. 1. Изменение энергии Гиббса (ΔG) реакций, протекающих в шлаковом расплаве при выплавке высококремнистых, высокомарганцовистых флюсов

При проведении термодинамических расчетов принимается:

– компоненты термодинамической системы уравнений реакций, описывающие исследуемый процесс, не образуют в расплаве шлака общих соединений, а их активность отвечает концентрации, т. е. подчиняется закону аддитивности;

– в качестве стехиометрических коэффициентов реакций, составляющих общую систему, выступают мольные концентрации компонентов шихты, которые учитываются при вычислении величины изменения энергии Гиббса.

В результате можно рассчитать численное значение константы равновесия каждой из реакций составляющих единую систему, описывающую металлургические процессы в шлаке, при заданной температуре и известным входным параметрам – мольным концентрациям компонентов шихты.

Скорость протекания каждой реакции характеризуется константой равновесия, которая, с одной стороны, определяется соотношением произведений концентраций продуктов реакций и исходных веществ, а с другой, может быть рассчитана по уравнению Вант-Гоффа. Каждой температуре заданной реакции, с учетом принятых стехиометрических коэффициентов соответствует свое численное значение константы равновесия (K_p).

Проведя определенные математические преобразования над частными уравнениями, характеризующими зависимость константы равновесия от мольных концентраций компонентов участников реакций, получаем общее уравнение, описывающее процесс образования газообразного диоксида серы. При этом в качестве исходных параметров рассматриваются компоненты шихты, загрязненные серой, а в качестве выходного параметра – диоксид серы.

$$P_{SO_2} = \left[(K_{p2})^{0.5} \times \left(\frac{(Fe_2O_3) \times (MnS) \times K_{p4}}{K_{p1} \times (MnO_2) \times (FeS)} \right) \times \left(\frac{(CaS) \times P_{CO_2} \times K_{p5}}{K_{p3} \times K_{p6} \times (CaCO_3) \times (FeS)} \right)^2 \right]^{\frac{1}{3}}, \quad (7)$$

где K_p – константа равновесия соответствующей реакции при определенной температуре; Fe_2O_3 , MnO_2 , $CaCO_3$, FeS , MnS , CaS – мольные концентрации соответственно, оксидов и сульфидов железа, марганца, кальция в шихте.

Данное уравнение описывает физико-химический процесс десульфурации шлакового расплава при изготовлении высокомарганцовистых, высококремнистых флюсов. Численное решение данной системы химических уравнений может быть осуществлено, используя значения констант равновесия отдельных реакций и исходной концентрации компонентов шихты.

Для апробации предлагаемой модели десульфурации шлака была выбрана шихта для изготовления флюса АН-348 А. Значения термодинамических характеристических функций принимались на основании данных работ [8–10]. Значения изменения энергии Гиббса рассчитывались с учетом изменения теплоемкости, используя формулу Улиха.

Результаты расчетов (рис. 2) показывают, что с увеличением температуры количество выделяющегося SO_2 снижается. Причем, интенсивное выделение серы наблюдается до ≈ 1400 °С, после чего этот процесс плавно замедляется и при высоких температурах становится практически постоянным. Это свидетельствует о том, что можно ожидать значительной десульфурации шлакового расплава на стадии его образования и частичной гомогенизации. При дальнейшем нагреве десульфурация шлака снижается. Данный вывод хорошо согласуется с экспериментальными данными, полученными при исследовании изменения химического состава шлака в процессе выплавки флюсов [3].

В общем виде, полученная зависимость описывается степенной функцией, коэффициенты которой определяются начальными мольными концентрациями компонентов шихты. При их изменении полученная зависимость перемещается вдоль температурной оси, кроме этого изменяет угол наклона кривой, что дает возможность, прогнозировать и регулировать процессы десульфурации шлакового расплава, изменяя концентрации исходных компонентов шихты и время его выдержки при оптимальных температурах.

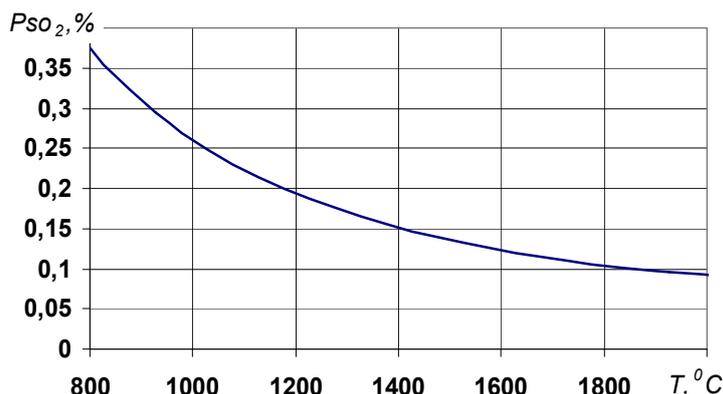


Рис. 2. Теоретическая зависимость изменения содержания диоксида серы в зависимости от температуры при выплавке флюса АН-348 А

ВИВОДИ

Разработана термодинамическая модель десульфурации шлакового расплава, учитывающая физико-химические процессы, протекающие при выплавке высококремнистых высокомарганцовистых флюсов.

Теоретически показано, что при увеличении температуры интенсивность выделения газообразного диоксида кремния снижается.

Для снижения остаточного содержания серы в составе флюса рекомендуется проводить выдержку шлакового расплава при температурах 1000–1400 °С.

На основе разработанной модели можно найти оптимальное соотношение компонентов шихты флюса, в пределах возможного изменения его состава, обеспечивающее минимальное содержание серы в составе сварочного флюса.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Подгаецкий В. В. Сварочные флюсы / В. В. Подгаецкий, И. И. Люборец. – К. : Техніка, 1984. – 167 с.
2. Особливості застосування рівноважної термодинаміки при виготовленні плавлених флюсів / Гончаров І. О., Жданов Л. А., Дученко А. М., Сливінський О. А. // Вісник ДДМА : зб. наук. праць. – Краматорськ : ДДМА, 2011. – № 1(22). – С. 57–61.
3. Подгаецкий В. В. Производство флюса АН-3 для автоматической сварки / В. В. Подгаецкий. – К. : Академия наук Украинской ССР, 1947. – 40 с.
4. Жданов Л. А. Термодинамічний аналіз хімічних реакцій при виплавці зварювальних загального призначення / Л. А. Жданов, А. М. Дученко, І. О. Гончаров // Зварювання та споріднені технології і процеси : матеріали Міжнародної міжгалузевої науково-технічної конференції студентів, аспірантів та наукових співробітників, 28 лютого 2008 р., Київ. – Київ, 2008. – С. 24–25.
5. Жданов І. А. Возможность прогнозирования состава плавлених флюсов при изготовлении с помощью термодинамических расчетов / И. А. Жданов, А. Н. Гончаров, А. Н. Дученко // Прогрессивные технологии и процессы наукоемкого машиностроения : матеріали Міжнародної міжотраслевої науково-технічної конференції, 25–26 вересня 2008 р., Гостомель.
6. Дученко А. М. Особливості процесів десульфуратії та дефосфоратії шлакового розплаву у дугових печах / А. М. Дученко, Л. А. Жданов, І. О. Гончаров // Проблеми сварки, родственных процессов и технологии : материалы Міжнародної науково-технічної конференції, 14–17 октября 2009 г., Николаев. – Николаїв : НУК, 2009. – С. 49.
7. Термодинамічний аналіз процесів у флюсоплавильному просторі при виготовленні флюсів на основі оксидних шлакових систем / Л. А. Жданов, А. М. Дученко, І. О. Гончаров, К. О. Зворикін // Технологические системы. – 2011. – № 1(54). – С. 54–59.
8. Термические константы веществ : справочник в 10 вып. / под ред. В. П. Глушко. – М. : АН СССР ВИНТИ, 1965–1982.
9. Термодинамические свойства индивидуальных веществ : справочное издание в IV т. / отв. ред. В. П. Глушко. – М. : Наука, 1978. – 496 с.
10. Казачков Е. А. Расчёты по теории металлургических процессов : учеб. пособ. для вузов / Е. А. Казачков. – М. : Металлургия, 1988. – 288 с.