

В.В. БРЕМ, канд. хим. наук, **В.Я. КОЖУХАРЬ**, докт. техн. наук,
И.В. ДМИТРЕНКО, ОНПУ, г. Одесса

РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ ФЛЮСОВ ПОВЫШЕННОЙ ВЛАГОСТОЙКОСТИ

Для вибору оптимальних умов підвищення вологостійкості фторидно-оксидних флюсів проведено термодинамічний аналіз реакцій карбонізації деяких алюмінатів і силікатів, що входять до складу ряду промислових флюсів композицій. За допомогою лабораторних і промислових досліджень вирішене завдання вибору оптимальних умов проведення карбонізації флюсів і корегування їх складу з урахуванням різноманіття фактичного фазового складу.

For the choice of optimum terms of increase of moisture resistance of fluoride-oxide fluxes the thermodynamics analysis of reactions of carbonating of some aluminates and a silicate, entering in the complement of row of industrial fluxes of compositions is conducted. By laboratory researches the task of choice of optimum terms of leadthrough of carbonating and adjustment of their composition is decided taking into account the variety of actual phase composition.

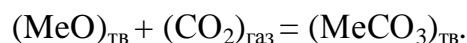
Многокомпонентные фторидно-оксидные системы типа $\text{CaF}_2 - \text{CaO} - \text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ (флюсы) широко применяются для получения высококачественных сталей и сплавов в металлургии, и в других областях науки и техники [1]. Одним из наиболее важных факторов, которые определяют прочность сталей, является содержание в них растворенного водорода. При любом методе получения стали его количество однозначно зависит от газонасыщения флюсового покрова и количества кристаллогидратов во флюсе.

Известные флюсы, получаемые сплавлением шихтовых компонентов в электрических печах с последующей грануляцией расплава инертными или активными газами, при хранении поглощают влагу воздуха, в результате чего содержание в них воды может достигать 0,2 – 0,5 % [1]. При затвердевании флюса в процессе происходит образование различных кристаллических оксидных фаз, по большей части химически активных по отношению к влаге воздуха. Вследствие этого флюсы гидратируются до их использования.

В связи с этим нами ставилась задача разработки таких методов получения флюсов, которые обеспечивали бы повышение их влагостойкости при открытом хранении на воздухе. С этой целью нами разработаны принципиальные основы двух возможных вариантов решения поставленной задачи. Первый метод: сушка сжатого воздуха расходуемого на грануляцию распла-

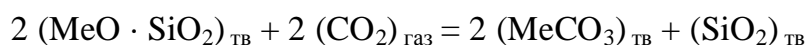
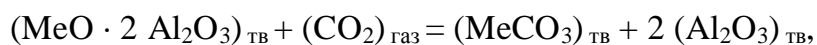
ва. Второй из предложенных нами методов повышения влагостойкости флюсов связан с дополнительной карбонизацией флюсовых гранул [2]. Поэтому методу осуществляется предварительное сплавление шихтовых компонентов, последующее охлаждение расплава, дробление сплава (или грануляция), а затем с целью снижения влагопоглощательной способности флюсов (при хранении на воздухе) проводится обработка последних осушенным углекислым газом при температурах 300 – 1600 °С и парциальном давлении диоксида углерода в газовой фазе 0,005066 – 1,01325 МПа.

Принципиальный анализ предложенного метода показывает, что он позволяет вести обработку флюсов углекислым газом одновременно с их грануляцией и последующим охлаждением. Возможна так же обработка флюсов углекислым газом в смеси с инертными газами при различных давлениях. Рабочая атмосфера при проведении процесса может быть проточной, непроточной или циркуляционной. Снижение влагопоглощательной способности флюсов, полученных указанным путем, связано с поверхностной карбонизацией кристаллических фаз оксидов флюсов по схеме:



Образующиеся при этом карбонатные пленки не образуют кристаллогидратов (не гидратируются на воздухе) и предотвращают взаимодействие заключенных в них оксидов с влагой воздуха. Можно предполагать, что рассматриваемый метод применим не только для фторидно-оксидных флюсов, но и для большинства флюсов и шлаков на основе других солевых и оксидных соединений (в частности, хлоридно-оксидных), получаемых как при дроблении твердых расплавов или спеков, так и путем грануляции расплавов.

Для выбора оптимальных условий повышения влагостойкости фторидно-оксидных флюсов оказалось необходимым проведение термодинамического анализа реакций карбонизации некоторых алюминатов и силикатов, входящих в состав ряда промышленных флюсов композиций. Для такого рода анализа необходимо было определить значения стандартных изменений Гиббса ΔG_T^0 в выбранном интервале температур (300 – 1000 °С) для взаимодействий следующего типа:



Значения ΔG_T^0 позволили из соотношения:

$$K_p = 1 / P_{\text{CO}_2}^n,$$

где n – показатель степени, равный значению коэффициента в данном уравнении, определить значения P_{CO_2} для рассматриваемого интервала температур (300 – 1000 °С).

Анализ полученных термодинамических данных позволил заключить, что проведение процесса карбонизации ($P_{\text{CO}_2} = 0,101325$ МПа) в исследованном интервале температур возможно не для всех рассмотренных реакций, а лишь для тех в составе которых есть соединения: $\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$, $2\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2$, $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$, $3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2$.

Реакции карбонизации по другим схемам в указанных условиях не протекают.

Реакция с $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ при $P_{\text{CO}_2} = 0,101325$ МПа идет только в интервале температур 300 – 700 К. Полученные результаты позволяют заключить, что некоторые реакции целесообразно проводить при повышенных давлениях, возможно даже при $P_{\text{CO}_2} = 0,101325$ МПа. Очевидно, что и карбонизацию флюсов с целью понижения их влагопоглощательной способности возможно проводить как при повышенных давлениях, так и при давлении диоксида углерода меньше 0,101325 МПа. В целом же оптимальные условия проведения карбонизации многокомпонентных производственных флюсов необходимо корректировать с учетом многообразия их фактического фазового состава.

В производственных условиях Никопольского завода ферросплавов были проведены промышленные испытания метода получения флюсов, обеспечивающего повышение влагостойкости последних при открытом хранении на воздухе. В качестве объектов исследования были выбраны флюсы АНФ-29 и АНФ-25, содержащие в своем составе до 30 % оксидов кальция и магния. Выплавка флюсов производилась в трехфазных печах СКБ-6063 мощностью 2,5 мВт. Расплавленный флюс гранулировали потоком сжатого воздуха. С целью использования остаточного тепла массы гранулированного флюса было решено осуществить карбонизацию в некотором ограниченном объеме корзины-приемника с помощью специальной трубы-сборника, которая представляет собой стальную трубу, заканчивающуюся в верхней части стальной воронкой, способствующей лучшему попаданию гранул внутрь. В нижней

части трубы-сборника вварена газоподводящая трубка с серией мелких отверстий, обращенных к днищу во избежание их забивания. Схема расположения трубы-сборника в системе технологического оборудования изображена на рисунке. Подача диоксида углерода в трубу-сборник начиналась перед выпуском флюса с целью предварительного вымывания воздуха и продолжалась в течение нескольких часов до полного охлаждения всей массы гранул.

Для возможности сопоставления данных о содержании водорода в гидратированных пробах после проведения карбонизации с водородосодержанием гидратированных, но предварительно не карбонизированных частей флюса той же плавки и с исходными значениями (Н) в жидком флюсе.

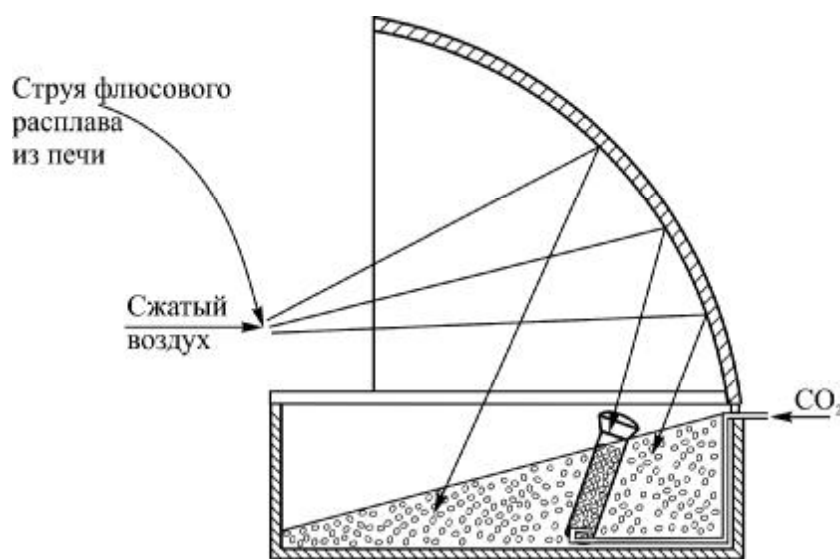


Рисунок. Схема расположения трубы-сборника в системе технологического оборудования:

1 – экран; 2 – корзина-сборник; 3 – слой гранулированного флюса; 4 – труба-сборник

Отбор проб осуществляли в 3-х точках: из струи расплава, из слоя флюса в корзине-приемнике и из трубы-сборника. Из струи расплава отбор производился с помощью специального механического пробоотборника, обеспечивающего получение застеклованных негидратирующихся проб в виде пластинок. Пробы застеклованных флюсов до анализа хранились в специальном герметичном эксикаторе. Пробы гранулированных флюсов (для обеспечения протекания процесса гидратации) хранились на воздухе в течение двух недель. В табл. 1 приведена шихтовка плавки. Температура струи жидкого флюса в момент его выпуска составляла 1680 – 1650 °С. Результаты анализа

проб, взятых в различных плавках, на содержании водорода и снижение влагопоглощительной способности (f) гранулированных флюсов после их гидратации представлены в табл. 2.

Таблица 1

Состав шихты промышленных флюсов АНФ-29 и АНФ-25

| Марка флюса | Состав шихты флюсов, кг | | | | |
|-------------|-------------------------|----------|-------------------|-----------------------|-----------------|
| | Флюоритовый концентрат | Глинозем | Негашеная известь | Магнезит каустический | Кварцевый песок |
| АНФ-25 | 2100 | 400 | 170 | 400 | 70 |
| АНФ-29 | 1400 | 400 | 700 | 80 | 320 |

Таблица 2

Содержание водорода (Н) и снижение влагопоглощительной способности (Δf) флюсов в зависимости от условий их получения

| Марка флюса | Условия получения | Значения (Н), см ³ /100 г | | | |
|-------------|--|--------------------------------------|------|---------|----------------|
| | | Данные параллельных опытов | | Средние | Δf , % |
| АНФ-25 | Застеклованные | 27,3 | 27,1 | 27,2 | – |
| | Не карбонизированные | 53,8 | 54,6 | 54,2 | – |
| | Карбонизация в трубе-сборнике | 45,4 | 45,2 | 45,3 | 16,4 |
| | Грануляция-карбонизация смесью воздуха и CO ₂ | 54,3 | 58,2 | 56,3 | – |
| АНФ-6 | Застеклованные | 17,9 | 17,7 | 17,8 | – |
| | Не карбонизированные | 54,9 | 53,9 | 54,5 | – |
| | Карбонизация в трубе-сборнике | 41,8 | 40,8 | 41,3 | 24,1 |
| | Грануляция-карбонизация смесью воздуха и CO ₂ | 56,2 | 55,1 | 55,7 | – |

Как следует из данных указанной таблицы, гранулированные флюсы подвергались гидратации, в результате чего содержание водорода в них увеличилось по сравнению с исходным содержанием.

Прежде чем приступить к обсуждению остальных данных табл. 2, следует принять во внимание и результаты анализа части тех проб гранулированного, но не карбонизированного в цеховых условиях флюса (отобранных из корзины-приемника), которые затем подвергались карбонизации в лабора-

торных условиях при 600 °С и атмосферном давлении CO₂. Их анализу предшествовала также выдержка на воздухе. Полученные данные приведены в табл. 3.

Причина отсутствия положительного результата карбонизации в цеховых условиях по флюсу АНФ-29 и незначительного эффекта по флюсу АНФ-25, с учетом данных о существенном снижении влагопоглощительной способности этих же флюсов после их карбонизации в лабораторных условиях, которые представлены в табл. 3, может быть объяснена, прежде всего, низкой температурой гранул омывающихся диоксидом углерода в трубе-сборнике.

Согласно замерам, проведенным в этом сборнике с помощью хромель-алюмелевых термопар на различных уровнях, максимальная температура там не превышала 200 °С и в течение 3 мин после заполнения флюсом снижалась до 50 °С.

Таблица 3

Содержание водорода (Н) и снижение влагопоглощительной способности (Δf) флюсов в зависимости от вида их обработки в лабораторных условиях

| Марка флюса | Газовая фаза | Значения (Н), см ³ /100 г | | | |
|-------------|-----------------|--------------------------------------|------|---------|----------------|
| | | Данные параллельных опытов | | Средние | Δf , % |
| АНФ-25 | Ar | 58,0 | 57,6 | 57,8 | – |
| | CO ₂ | 32,1 | 30,6 | 31,3 | 45,9 |
| АНФ-6 | Ar | 55,1 | 55,2 | 55,2 | – |
| | CO ₂ | 36,8 | 36,2 | 36,5 | 34,2 |
| АНФ-29 | Ar | 35,1 | 33,4 | 34,3 | – |
| | CO ₂ | 7,5 | 7,9 | 7,7 | 77,6 |

Поскольку предварительные лабораторные исследования и термодинамический анализ указывали на необходимость проведения карбонизации в условиях достаточно высоких температур, нами была предпринята попытка совместить процесс карбонизации с сухой грануляцией. Для исследований были использованы флюсы АНФ-6 и АНФ-25. Оказалось, что процесс карбонизации указанных флюсов в трубе сборнике протекал, очевидно, более интенсивно. Гранулирование смесью воздуха и углекислого газа флюсы карбонизации практически не подверглись, так как их влагопоглощительная способность осталась прежней. Влагопоглощительная способность флюса АНФ-6 в результате карбонизации (процесс осуществлялся в трубе-сборнике) была

снижена на 24 %. Определенную роль сыграла температура в трубе-сборнике, которая, по нашим замерам, оставалась в течение 60 мин в пределах 600 – 300 °С.

На термокинетических кривых дегазации флюсов АНФ-6 и АНФ-25 в токе аргона и азота с постоянной скоростью (20 °С/мин) оказались пики, которые соответствовали образованиям карбонатных пленок. ИК-спектроскопия с привлечением рентгеноструктурного анализа подтвердила уменьшение области кристаллогидратов в сторону увеличения карбонатов [3].

Неудачную попытку совместить процессы карбонизации и грануляции можно, очевидно, объяснить двумя факторами: очень высокой температурой расплава и недостаточным количеством содержащегося в смеси углекислого газа. В целом же экспериментально подтверждена эффективность способа применительно к производству флюсов АНФ-6 и АНФ-25.

Таким образом, метод получения влагостойких флюсов путем их дополнительной обработки в осушенном диоксиде углерода при температурах 300 – 1000 °С и обоснованных термодинамических параметрах процесса позволяет снизить гидратируемость оксидных фаз посредством карбонизации флюсов.

Экспериментально показано, что высокотемпературная обработка флюсов в диоксиде углерода продолжительностью 3 – 9 мин способствует значительному повышению их влагостойкости (на 10 – 90 %).

Наиболее эффективно применение карбонизации проявляется при обработке флюса марки АНФ-7.

Проведенное промышленное испытание метода карбонизации флюсов при атмосферном давлении показало снижение влагопоглощательной способности флюса АНФ-6 на 24 % и флюса АНФ-25 – на 16 %. Карбонизация флюсовых расплавов при повышенных давлениях (до 2 МПа) существенно изменяет пределы предварительной гидратации флюсов. Так карбонизация расплавов при 1 МПа СО₂ снижает влагопоглощательную способность флюса АН-291 на 59,7 %, флюса АНФ-29 – на 66,7 % и флюса «Бисра» – на 48,4 %.

Список літератури: 1. *Новохатский И.А.* Водород в процессах электрошлакового переплава сталей / [И.А. Новохатский, В.Я. Кожухарь, О.Н. Романов, В.В. Брем] . – Одесса: Астропринт, 1997. – 212 с. 2. *Брем В.В.* Фізико-хімічні властивості наплавлених флюсів / В.В. Брем, В.Я. Кожухар, Ю.М. Єнутатов. – Одеса: Екологія, 2005. – 108 с. 3. *Брем В.В.* Розчинність водню у фторидно-оксидних розплавах / В.В. Брем, В.Я. Кожухар. – Одеса: Екологія, 2008. – 124 с.

Надійшла до редколегії 17.11.09