

В. В. БРЕМ



**ВЛАСТИВОСТІ
ФТОРИДНО-ОКСИДНИХ
ФЛЮСІВ**

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

ОДЕСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ
УНІВЕРСИТЕТ

В. В. БРЕМ

**ВЛАСТИВОСТІ
ФТОРИДНО-ОКСИДНИХ
ФЛЮСІВ**

Одеса
«Екологія»
2010

ББК 34.327
Б 877
УДК 669.187: 541.118

Автор: кандидат хімічних наук, доцент *Володимир Вікторович Брем*

Рецензенти: д-ртехн. наук, професор *Л. М. Ерайзер*;
д-ртехн. наук, професор *Г. Г. Михайленко*

Рекомендовано до друку вченою радою **ОНПУ**.
Протокол № 3 від 30. 11.2010р.

Брем В. В.

Б 877 Властивості фторидно-оксидних флюсів : [монографія] / В. В. Брем. — Оdesa : Екологія, 2010. — 328 с. : іл.
ISBN 978-966-8470-69-5

Спосіб електрошлакового переплаву (ЕШП) є одним з методів одержання високоякісних конструкційних сталей відповідального призначення, переплав яких у більшості випадків супроводжується значною додатковою їх наводненістю.

Виготовлення гранульованого флюсу приводить до втрат цінного продукту — флюориту кальцію за рахунок його пірогідролізу в атмосфері вологого повітря, а також до забруднення навколишнього середовища фтористим воднем. Крім цього, пірогідроліз при підготовці рідкого флюсу до переплаву може призвести додатково до значної втрати в них фторидів (~ на $2 \cdot 10^{-10}$ %), що, безсумнівно, погіршує економічні та екологічні показники всього технологічного процесу переплаву металу. Таким чином, вищенаведені дві причини говорять про доцільність готувати флюси із вихідних компонентів, а також із використанням відпрацьованих флюсів і гідридоутворюючих елементів (ГУЕ).

Один із шляхів зниження наводненості сталі є — вивчення розчинності фтористого водню, водяної пари і водню у фторидно-оксидних розплавах флюсів в залежності від концентрації фториду кальцію і температури розплаву. На підставі розрахункових і дослідних кінетичних даних вдалось розробити механізм розчинення водяної пари і водню по складу газової суміші над флюсом в процесі переплаву.

На підставі вивчення проникності водню через розплав стандартних флюсів ЕШП розроблено методику експериментального вивчення й кількісної оцінки водневозахисних властивостей флюсових розплавів у відкритих процесах ЕШП.

Визначені величини проникності водню в умовах переплаву їх із застосуванням як стандартних, так і дослідних флюсів, складених на основі системи $\text{CaF}_2\text{—CaO—Al}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2$ з додаванням до них у різних комбінаціях фторидних, хлоридних й оксидних сполук порівняно розповсюджених сильних гідридоутворюючих елементів (Li, Ce й Y). Обґрунтовано метод зниження проникності водню шляхом диспергації розплаву флюсу діоксидом вуглецю.

Монографія призначена для широкого кола наукових і інженерно-технічних працівників промисловості, а також для студентів вищих навчальних закладів відповідних спеціальностей.

ББК 34.327
УДК 669.187: 541.118

ISBN 978-966-8470-69-5

© В. В. Брем, 2010

ЗМІСТ

ЧАСТИНА I. ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ФЛЮСІВ.....	5
ВСТУП.....	5
1 МЕТОДИ ВИЗНАЧЕННЯ ВМІСТУ ТА ФОРМИ ІСНУВАННЯ ВОДНЮ У ФЛЮСАХ НА	
ОСНОВІ ФТОРИДНО-ОКСИДНИХ СИСТЕМ.....	6
1.1 Методи визначення вмісту водню.....	6
1.1.1 Особливості аналізу флюсів на основі фторидно-оксидних систем.....	6
1.1.2 Форми існування водню, який виділяється із фторидно-оксидних систем.....	7
1.1.3 Методи аналізу з застосуванням теплової екстракції із проби в тоці газу-носія.....	11
1.1.4 Принципові основи розробленого способу визначення вмісту водню.....	12
1.1.5 Термодинамічний аналіз реакцій конвертування водневмісних газів ($\text{HF}+\text{H}_2\text{O}$), що десорбуються в молекулярний водень.....	14
1.2 Опис аналітичної установки і конструктивні особливості її функціональних вузлів.....	19
1.3 Результати тестових випробувань розробленого методу, оцінка похибки методу.....	23
1.4 Водень в флюсових фазах.....	23
1.4.1 Рівень наводненості флюсів на різних стадіях їх виробництва.....	23
1.4.2 Розчинність і дифузія водню у флюсових фторидно-оксидних розплавах.....	25
1.4.3 Особливості дегідратації і гідратації фторидно-оксидних флюсів.....	28
2 ВИВЧЕННЯ КІНЕТИКИ ТА МЕХАНІЗМУ ТЕРМІЧНОЇ ДЕГАЗАЦІЇ ШЛАКІВ	
ФТОРИДНО-ОКСИДНИХ СИСТЕМ.....	39
2.1 Вибір об'єктів дослідження.....	39
2.2 Оцінка наводненості вихідних сировинних компонентів, наплавлених та гранульованих флюсів оксидно-фторидних систем.....	42
2.3 Кінетика та лімітуючі стадії десорбції водневмісних газів із фторидно-оксидних систем	52
2.4 Дифузійні характеристики дегазації шлаків фторидно-оксидних систем.....	60
2.5 Водень в наплавлених флюсах, які виготовлені при попередньому прожарюванні компонентів.....	65
2.6 Водень в наплавлених флюсах, які виготовлені із сировинних компонентів у спеціально зволоженому стані.....	66
2.7 Водень в вихідних твердих флюсах і в рідких шлаковій та металевій фазах на протязі переплаву сталі.....	69
3 ВПЛИВ ДОБАВОК ГІДРИДОУТВОРЮЮЧИХ ЕЛЕМЕНТІВ НА	
ФЛОКЕНОЧУТЛИВІСТЬ ПЕРЕПЛАВЛЕНИХ СТАЛЕЙ.....	79
3.1 Кількісна оцінка схильності сталі до утворення водневих тріщин.....	79
3.2 Оптимізація кількості добавок гідридоутворюючих елементів.....	82
3.2 Стимулювання переходу гідридоутворюючих елементів із шлаку в метал, який переплавляється.....	88
3.3 Вплив добавок сполук гідридоутворюючих елементів на воднезахисні властивості флюсів	93
ВИСНОВКИ ДО ЧАСТИНИ I.....	100
ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ ДО ЧАСТИНИ I.....	103

ЧАСТИНА II. РОЗЧИННІСТЬ ВОДНЮ У ФТОРИДНО-ОКСИДНИХ РОЗПЛАВАХ	111
ВСТУП.....	111
1 АНАЛІТИЧНИЙ ОГЛЯД.....	113
2 ТЕРМОДИНАМІЧНИЙ АНАЛІЗ РІВНОВАГ ОКСИДНО-ФТОРИДНИХ РОЗПЛАВІВ З ПАРАМИ ВОДИ.....	115
3 РОЗРАХУНОК РІВНОВАЖНОГО СКЛАДУ ГАЗОВОЇ ФАЗИ.....	128
3.1 Система $\text{CaF}_2\text{—CaO}$	128
4.2 Система $\text{CaF}_2\text{—CaO—SiO}_2$	128
4.3 Система $\text{CaF}_2\text{—CaO—Al}_2\text{O}_3$	134
3.4 Система $\text{CaF}_2\text{—CaO—Al}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2$	134
4 ПРИМІНЕННЯ ТЕОРІЇ ІОННИХ РОЗЧИНІВ З ДОВІЛЬНИМ ЧИСЛОМ КАТІОНІВ І АНІОНІВ ДО ФТОРИДНО-ОКСИДНИХ СИСТЕМ.....	158
4.1 Вибір іонної системи для фторидно-оксидного розплаву.....	158
4.2 Складання рівняння рівноваги.....	159
4.3 Рівняння розчинності водню в розплавах системи $\text{CaF}_2\text{—CaO}$	160
4.4 Виявлення можливості оцінки коефіцієнтів рівняння (4.11) розрахунковим шляхом.....	161
4.5 Рівняння розчинності водню в розплавах, що містять оксиди кремнію й алюмінію.....	162
4.6 Складання загального рівняння розчинності водню в оксидно-фторидних розплавах.....	164
5 ТЕРМОДИНАМІКА, КІНЕТИКА Й МЕХАНІЗМИ МІЖФАЗНОГО РОЗПОДІЛУ ВОДНЮ В ДОСЛІДЖЕНИХ СИСТЕМАХ.....	167
5.1 Методика вивчення розчинності ($\text{HF} + \text{H}_2\text{O}$) і молекулярного водню у фторидно- оксидних розплавах.....	167
5.2 Розрахунки активності хімічних сполук у розплавлених флюсах.....	172
5.2 Розчинність ($\text{HF} + \text{H}_2\text{O}$) і молекулярного водню в фторидно-оксидних розплавах.....	181
5.3 Форми існування водню у фторидно-оксидних розплавах і рівноважні склади газової фази.....	187
5.5 Дифузія водню у фторидно-оксидних розплавах.....	195
5.6 Механізм міжфазного розподілу водню в процесах електрошлакового переплаву сталей	203
ВИСНОВКИ.....	212
ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ ДО ЧАСТИНИ 2.....	215

ЧАСТИНА ІІІ. ПРОНИКНІСТЬ ВОДНЮ У ФТОРИДНО-ОКСИДНИХ РОЗПЛАВАХ	219
ВСТУП.....	219
1 ДОСЛІДЖЕННЯ РЕЖИМУ ВОДНЮ У ФЛЮСОВИХ ТА МЕТАЛЕВИХ РОЗПЛАВАХ.....	220
1.1 Розчинність і дифузія водню у флюсових розплавах.....	220
1.2 Водень у флюсовій фазі і у металі в процесі плавки.....	223
2 ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОНИКЛИВОСТІ ВОДНЮ У ФТОРИДНО-ОКСИДНИХ РОЗПЛАВАХ	227
2.1 Аналіз літературних даних.....	227
2.2 Розробка методу кількісної оцінки проникності водню у розплавах.....	228
2.3. Вивчення водневої проникності стандартних фторидно-оксидних шлаків.....	232
2.4 Вивчення водневої проникності розплавів дослідних шлаків на основі фторидно-оксидних і оксидних систем.....	240
2.5 Вплив добавок сполук гідридоутворюючих елементів на водневозахисні властивості флюсів.....	254
2.6 Розробка оптимальних складів фторидно-оксидних флюсів за рівнем флокеночугливості.....	261
2.7 Воднева проникність і динамічна в'язкість фторидно-оксидних розплавів.....	279
3 РОЗРОБКА МЕТОДІВ ПІДВИЩЕННЯ ВОЛОГОСТІЙКОСТІ ФТОРИДНО-ОКСИДНИХ ФЛЮСІВ.....	291
3.1 Принципові можливості методу.....	291
3.2 Термодинамічний аналіз реакцій карбонізації складних оксидів.....	292
3.3 Опис експериментальних установок для обробки флюсів діоксидом вуглецю.....	296
3.4. Дослідження вологопоглинальної здатності карбонізованих флюсів.....	299
3.5 Результати промислових випробувань методу.....	308
ВИСНОВКИ.....	314
ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ ДО ЧАСТИНИ ІІІ.....	316

Наукове видання

БРЕМ Володимир Вікторович

ВЛАСТИВОСТІ ФТОРИДНО-ОКСИДНИХ ФЛЮСІВ

Монографія

Надруковано в авторській редакції з готового оригінал-макета

Підписано до друку 02.12.2010. Формат 70x100/16. Папір офсетний. Гарнітура "Таймс".
Друк офсетний. Ум. друк. арк. 26,65. Тираж 300 прим. Вид. № 20. Зам. № 276.

Видавництво і друкарня "Екологія". 65045, м. Одеса, вул. Базарна, 106, к. 313
Тел.: (0482) 33-07-18, 37-07-95, 37-15-27

www.fotoalbom-odessa.com

Свідоцтво суб'єкта видавничої справи ДК № 1873 від 20.07.2004 р.