

Piotr RÓŻAŃSKI, Mariusz BORECKI, Ireneusz SZYPUŁA

Instytut Metalurgii Żelaza im. St. Staszica

WYKORZYSTANIE PROGRAMU FactSage W PROJEKTOWANIU STALOWNICZYCH ŻUŻLI KADZIOWYCH

Komputerowe programy termochemiczne wraz z bazami danych, obejmującymi ciekłe stale, żużle i stale roztwory tlenków coraz częściej wykorzystuje się do symulacji skomplikowanych reakcji chemicznych i równowag fazowych występujących w procesach wytwarzania stali. Dzięki temu można ograniczyć zakres eksperymentów w skali laboratoryjnej i przemysłowej, co pozwala skrócić czas i obniżyć koszty prac badawczo-rozwojowych. Za pomocą programu FactSage można obliczyć lepkość żużli oraz określić przebieg ich krzepnięcia przy użyciu modelu równowagowego lub modelu Scheil'a, wyznaczając temperatury likwidusu i solidusu oraz powstające fazy. Symulacje w układzie ciekła stal-żużel pozwalają oceniać zdolności rafinacyjne żużli, w tym zdolność odsiarczania lub odfosforowania kąpieli stalowej. Z kolei symulacje w układzie żużel – materiał ogniotrwały można wykorzystać w procesie doboru wymurówki roboczej urzędzenia na linii żużla. W artykule przedstawiono przykłady wykorzystania programu FactSage w procesie doboru kadziowego żużla rafinacyjnego.

Słowa kluczowe: modelowanie termodynamiczne, FactSage, stalownictwo, żużel

APPLICATION OF FactSage SOFTWARE FOR DESIGNING OF STEELMAKING LADLE SLAGS

Computer programs with thermochemical databases, covering the liquid steels, slags and oxide solid solutions, are increasingly used to simulate complex chemical reactions and phase equilibria occurring in the steelmaking process. This enables to limit number of experiments in laboratory and industrial scale, which allows shortening the time and reducing the cost of research and development works. Slag viscosity can be calculated and slag solidification microstructure can be defined using the equilibrium solidification and Scheil's models by FactSage software. Simulations in the liquid steel - slag refining systems allow to assess the refining abilities of slags, including the desulfurization and dephosphorization ability of steel bath. The simulations in the system slag – refractory material can be used in selection of refractory materials for the slag line. The paper presents examples of thermochemical simulations made by FactSage used for selection of the ladle refining slag.

Key words: thermodynamic modelling, FactSage, steelmaking, slag

1. WPROWADZENIE

Komputerowe systemy do obliczeń termodynamicznych, oparte o różne modele oraz bazy danych, opracowywane są już od blisko trzydziestu lat. Osiągnęły poziom pozwalający na ich wykorzystywanie jako jednego z narzędzi do opracowywania i optymalizowania technologii, w tym także technologii stalowniczych.

Wytwarzanie stali obejmuje szereg następujących po sobie reakcji chemicznych i procesów fizykochemicznych o złożonym charakterze. Ich złożoność wynika między innymi z faktu, iż procesy te przebiegają w układach wieloskładnikowych (wielofazowych), a część z nich, jak procesy pirometalurgiczne i elektrometalurgiczne w wysokich temperaturach. Opis przebiegu procesów metalurgicznych wymaga wykonania złożonych obliczeń stanów równowagi chemicznej układów heterofazowych, przy użyciu znacznej ilości danych, zależnych od składu chemicznego poszczególnych faz, temperatury i ciśnienia. Wykonanie tych obliczeń umożliwiają programy komputerowe, wykorzystujące bazy danych termodynamicznych, które w efekcie końcowym przy-

czyniają się do ograniczenia ilości eksperymentów, pomiarów i analiz, tym samym umożliwiając oszczędności materiałów, energii i czasu.

Bazy termodynamiczne są systematycznie uzupełniane o nowe dane uzyskane na drodze eksperymentalnej. Są one wykorzystywane wraz z oprogramowaniem opartym na kryterium minimum energii Gibbsa do obliczania warunków równowagi w układach wieloskładnikowych. Dla nieopisanych układów wieloskładnikowych wykorzystuje się uproszczone modele i znane dwu- i trójskładnikowe układy równowagi do ich oszacowania i optymalizowania. Model energii Gibbsa, najlepiej odtwarza dane dla wszystkich faz, jako funkcje temperatury i składu. Warunkiem podstawowym przeprowadzenia dokładnych obliczeń termodynamicznych jest dobór właściwych baz danych termodynamicznych dla wszystkich faz biorących udział w analizowanym procesie.

W metalurgii stosuje się szeroką gamę komputerowych systemów termochemicznych (FactSage, MPE, MTDATA, ThermoCalc, CEQCSI – Chemical Equilibrium Calculation for the Steel Industry), które róż-

nią się wykorzystywanymi modelami i bazami danych. Umożliwiają one wykonywanie wszechstronnych obliczeń termodynamicznych w zakresie dokładności danych eksperymentalnych nawet dla składów i temperatur, dla których nie są dostępne żadne dane doświadczalne [1].

W procesach pirometalurgicznych biorą udział materiały metaliczne oraz niemetaliczne, w różnych stacjach skupienia.

Materiały niemetaliczne obejmują między innymi:

- żużle rafinacyjne, różniące się składem chemicznym i fazowym w zależności od procesu, w jakim są wykorzystywane i funkcji jaką mają spełniać,
- zasypki krystalizatorowe,
- materiały ogniotrwałe z wymurówki, oraz
- wtrącenia niemetaliczne.

W procesach stalowniczych główne reakcje występują w układach dwu- lub trójskładnikowych, takich jak:

- ciekła stal – wtrącenie niemetaliczne,
- ciekła stal – żużel,
- ciekła stal – materiał ogniotrwały,
- żużel – materiał ogniotrwały,
- żużel – wtrącenie,
- gaz – żużel – ciekła stal.

Jednym z najwyższej cenionych programów termodynamicznych wykorzystywanych między innymi w metalurgii jest FactSage. Program ten Zespół Procesów Surowcowych Instytutu Metalurgii Żelaza wykorzystuje w pracach badawczych nad opracowaniem nowych, jak i optymalizacją istniejących technologii otrzymywania żelaza i stali oraz utylizacji odpadów, w tym:

- procesów redukcji materiałów metalonośnych,
- procesów rafinacji stali (odtleniania i odsiarczania),
- inżynierii wtrąceń,
- komponowania składu żużli.

Realizacja zaawansowanych symulacji wymaga użycia, oprócz programów z zakresu termochemii, także programów służących do modelowania procesów wymiany masy i ciepła, takich jak: FLUENT, FIDAP, FLOW3D, ANSYS CFX [2].

Należy zaznaczyć, że przy symulacji procesów metalurgicznych w układach wielofazowych konieczne jest stosowanie mniej lub dalej idących uproszczeń, a stany równowagi termodynamicznej nie są w pełni osiągalne w warunkach rzeczywistych. Dlatego wyniki symulacji matematycznych muszą być traktowane jako przybliżone i konieczna jest ich weryfikacja na drodze eksperymentów w skali laboratoryjnej i przemysłowej. Formułowanie zadań obliczeniowych wymaga znajomości zjawisk i wzajemnych oddziaływań zachodzących w czasie procesu.

W niniejszym artykule ograniczono się do przedstawienia przykładów wykorzystania systemu informatycznego FactSage w procesie projektowania żużli stalowniczych.

2. CHARAKTERYSTYKA SYSTEMU INFORMATYCZNEGO FACTSAGE DO OBLICZEŃ TERMOCHEMICZNYCH

FactSage jest komercyjnym systemem informatycznym do obliczeń termodynamicznych, który pozwala na wykonywanie obliczeń stanu równowagi w układach złożonych równocześnie z maksymalnie 32 pierwiast-

ków, 40 roztworów nieidealnych i ponad 1500 związków stechiometrycznych [1].

Program **FactSage** pracuje w środowisku Microsoft Windows i ma budowę modułową. Moduły wchodzące w jego skład zgrupowane są w czterech kategoriach: moduły informacyjne, obliczeniowe, obróbki i przedstawiania graficznego i tabelarycznego wyników oraz bazy danych.

Wersję FactSage 6.2 wzbogacono o kolejny moduł o nazwie **Viscosity**, umożliwiający obliczanie lepkości ciekłych żużli i szkielek. Model zastosowany w tym module został sprawdzony z danymi doświadczalnymi dostępnymi dla ciekłych żużli z układu $Al_2O_3-B_2O_3-CaO-FeO-Fe_2O_3-K_2O-MgO-MnO-Na_2O-NiO-PbO-SiO_2-TiO_2-Ti_2O_3-ZnO-F$ i szkielek $Al_2O_3-B_2O_3-CaO-K_2O-MgO-Na_2O-PbO-SiO_2$. Baza danych dla żużli odnosi się do żużli ciekłych nieprzechłodzonych i ciekłych przechłodzonych, których lepkości wyrażone wartością $\ln(\text{lepkość}, Pa \cdot s)$ są mniejsze od 15. W większości przypadków, odpowiada to temperaturze powyżej około $900^\circ C$ [3].

3. WSPOMAGANIE PROCESU PROJEKTOWANIA ŻUŻLI

System informatyczny FactSage może między innymi być wykorzystany przy projektowaniu i doborze żużli do procesów metalurgicznych. Za jego pomocą można wykonać obliczenia zmian składu i parametrów żużla w funkcji temperatury oraz przeprowadzić symulacje procesów zachodzących z jego udziałem, w tym:

- określenie składu fazowego żużla,
- przebieg krzepnięcia żużla,
- zdolność żużla do odsiarczania i odtleniania kąpieli stalowej (symulacje układu równowagi fazowej metal-żużel, metal – żużel – gaz),
- oddziaływanie żużla na wymurówkę ogniotrwałą (symulacje w układzie żużel – wymurówka),
- zdolność żużla do rozpuszczania wtrąceń niemetalicznych, oraz
- zmiany lepkości żużla.

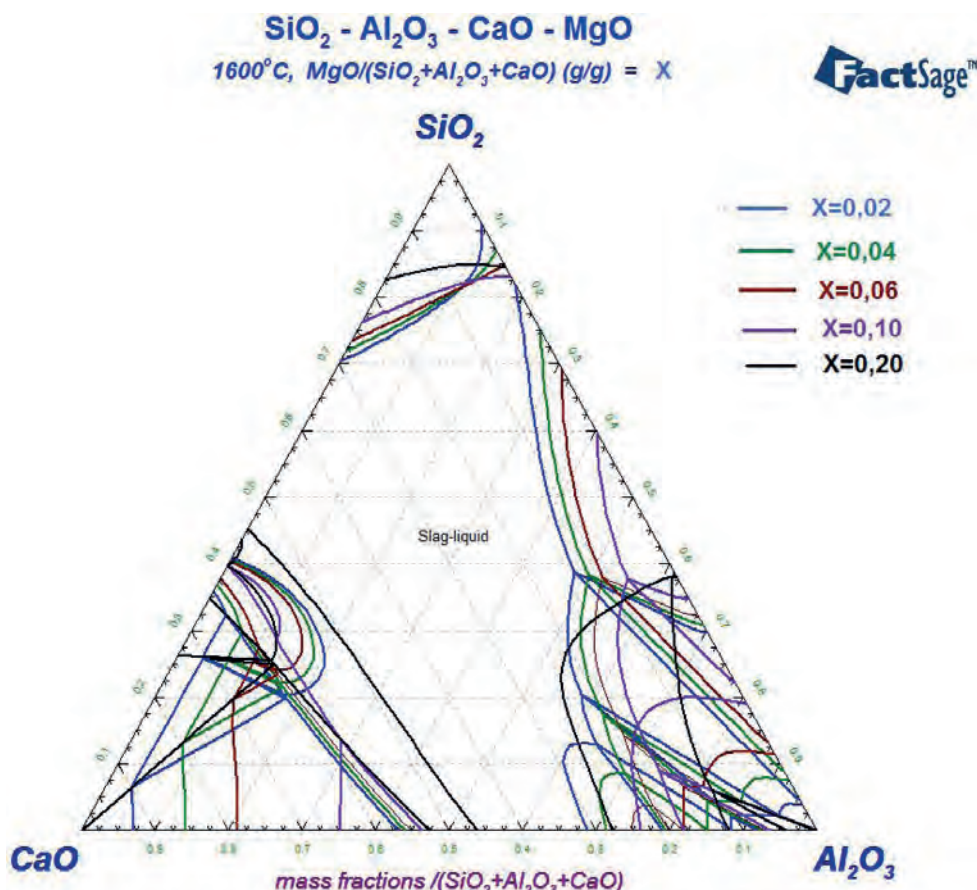
Przykład 1.

Określenie pożądanej zawartości MgO w żużlu kadziowym

Przy użyciu modułu Phase Diagram programu FactSage można wykreślać układy równowagi dwóch, trzech i czterech faz tlenkowych (przy czym udział jednego ze składników układu początkowego jest zawsze stały), które ilustrują, jakie fazy występują w tych układach, jak też umożliwiają przewidywanie obszarów ciekłych faz w danych warunkach.

Przykładem wykorzystania takiej symulacji jest wyznaczanie zawartości MgO w żużlach syntetycznych. Obecność tego tlenku w żużlu jest bardzo pożądana z punktu widzenia ochrony wyłożenia ogniotrwałego. Z drugiej jednak strony zwiększanie zawartości MgO w żużlu wpływa na wzrost temperatury topnienia i tym samym gęstości żużla, a to powoduje spadek jego zdolności rafinacyjnych. Jak z tego wynika ważnym aspektem doboru składu żużla jest znalezienie optymalnego zakresu, w którym żużel ma jeszcze dobre właściwości metalurgiczne, a jednocześnie jego destrukcyjne oddziaływanie na wymurówkę jest ograniczone.

Dzięki numerycznej symulacji prześledzono zmiany obszaru ciekłego żużla w zależności od udziału MgO



Rys. 1. Układ czteroskładnikowy SiO₂-Al₂O₃-CaO-X% MgO dla stałych zawartości MgO równych 2%, 4%, 6%, 10% i 20%; temperatura 1600°C, ciśnienie 1 atm

Fig. 1. Quaternary phase diagram SiO₂-Al₂O₃-CaO-X% MgO for X = 2%, 4%, 6%, 10% and 20% at T = 1600°C, p = 1 atm

w danej temperaturze [4]. Jak wynika z tych obliczeń (rys. 1), ze wzrostem udziału MgO obszar ciekłego żużla:

- przesuwa się do środka trójkąta składów (oddala się od rogu układu CaO), przy czym do około 10% MgO zmiany są niewielkie,
- zbliża się do rogu z dużą zawartością SiO₂,
- zbliża się do rogu układu z dużą zawartością Al₂O₃, przy czym zmiany dla udziałów do 10% MgO przebiegają wzdłuż linii bez mała równoległych, natomiast przy 20% zawartości MgO granica obszaru ciekłego przesuwa się do środka układu.

Dzięki tym symulacjom ustalono, że zwiększenie zawartości MgO do 10% masy czteroskładnikowego żużla CaO-Al₂O₃-SiO₂-MgO nie wpływa znacząco na jego temperaturę topnienia, natomiast dalsze zwiększanie powoduje ograniczanie pola występowania fazy ciekłej. W związku z tym, przy projektowaniu żużli z udziałem MgO zaproponowano składy o zawartości MgO nie przekraczającej 10%, ale leżące blisko tej granicy.

Przykład 2.

Symulacje procesu krzepnięcia żużla

Symulacje umożliwiają poznanie zakresu temperatur topnienia żużla o danym składzie. Żużel musi być ciekły i odpowiednio rzadkoplłynny w temperaturach procesu metalurgicznego. Ponadto symulacje umożliwiają prognozowanie przebiegu krzepnięcia żużla, tj. sekwencji zmian powstających faz stałych. Symulacje przebiegu krzepnięcia ciekłych żużli można wykonać przy uży-

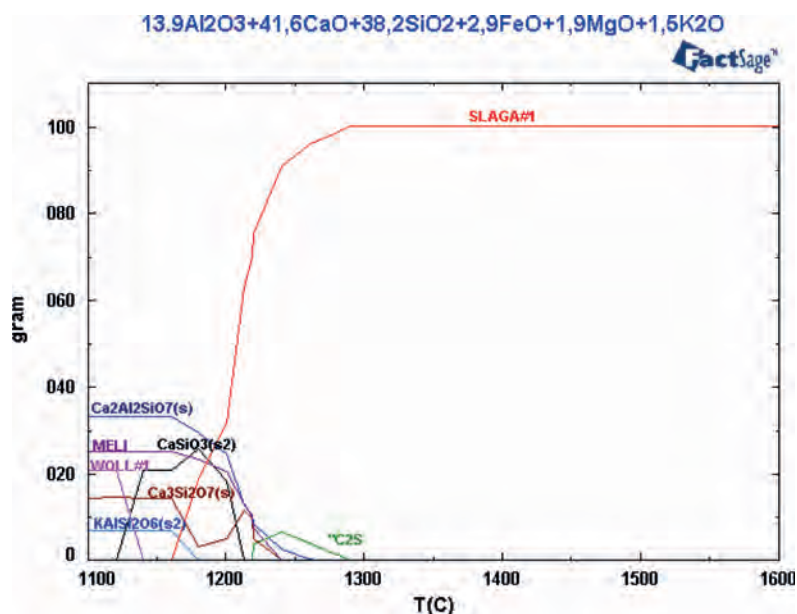
ciu modelu równowagowego (tradycyjnego) i modelu Scheila. Należy pamiętać, że programy termochemiczne nie uwzględniają szybkości chłodzenia, co jak wiadomo ma wpływ na strukturę niektórych faz. W przypadku materiałów ogniotrwałych symulacje te pozwalają określić graniczną temperaturę ich pracy.

Na rys. 2 przedstawiono przykładową symulację krzepnięcia żużla wolastonitowego. Z uzyskanego wykresu wynika, że żużel zaczyna krzepnąć od temperatury około 1290°C, kiedy zaczyna wytrącać się stała faza 2CaO·SiO₂ z niewielkim udziałem faz 2MgO·SiO₂ i 2FeO·SiO₂. Natomiast koniec procesu krzepnięcia następuje w temperaturze około 1160°C [4].

Jak wspomniano we wprowadzeniu, wyniki symulacji należy poddać walidacji. Zamieszczony wyżej wynik symulacji zweryfikowano przy użyciu analizy termicznej TG-DTA wykonanej na analizatorze firmy NETZSCH model STA 449 F3 Jupiter (rys. 3).

Z uzyskanego wykresu wynika, że dla badanego żużla wolastonitowego temperatura topnienia wynosi ok. 1270°C.

Różnica pomiędzy temperaturą topnienia oznaczoną w wyniku analizy termicznej, a temperaturą likwidusu oznaczoną w wyniku symulacji jest nieduża (~20°C) i wynika z kilku przyczyn. Główną z nich jest poziom dokładności analizy składu chemicznego żużla skomponowanego z surowców naturalnych, na podstawie której przyjęto uproszczony skład chemiczny żużla do symulacji komputerowej. Ponadto symulacje są obciążone błędem wynikającym z niedoskonałości modelu.

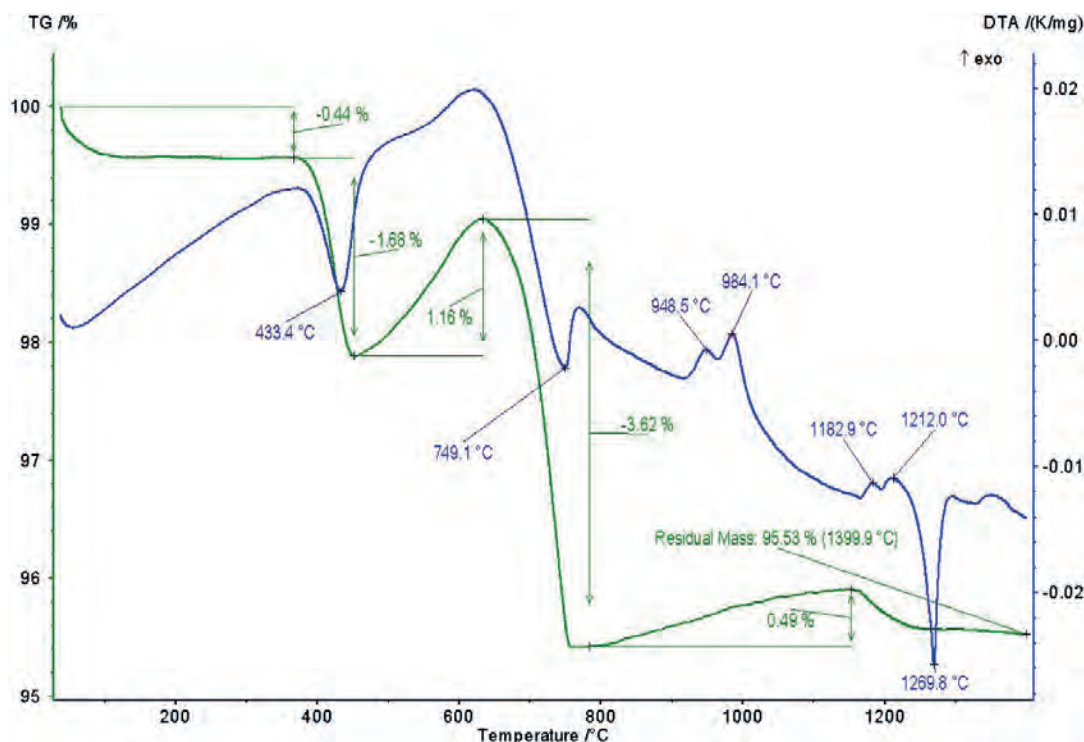


Rys. 2. Symulacja krzepnięcia żużła wolastonitowego (Z1): 13,9% Al_2O_3 , 41,6% CaO , 38,2% SiO_2 , 2,9% FeO , 1,9% MgO , 1,5% K_2O ; model równowagowy

C2S – ~96,8% $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$, ~5,7% $2\text{MgO}\cdot\text{SiO}_2$,
~1,3% $2\text{FeO}\cdot\text{SiO}_2$
MELI – melilit: $2\text{CaO}\cdot\text{MgO}\cdot 2\text{SiO}_2$
i $2\text{CaO}\cdot\text{FeO}\cdot 2\text{SiO}_2$
WOLL – wolastonit: $\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$

Fig. 2. Solidification simulation of wollastonite slag (Z1) consisting of: 13.9% Al_2O_3 , 41.6% CaO , 38.2% SiO_2 , 2.9% FeO , 1.9% MgO , 1.5% K_2O ; equilibrium model

C2S – ~96.8% $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$, ~5.7% $2\text{MgO}\cdot\text{SiO}_2$,
~1.3% $2\text{FeO}\cdot\text{SiO}_2$
MELI – melilite: $2\text{CaO}\cdot\text{MgO}\cdot 2\text{SiO}_2$
i $2\text{CaO}\cdot\text{FeO}\cdot 2\text{SiO}_2$
WOLL – wollastonite: $\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$



Rys. 3. Analiza termiczna TG-DTA wolastonitowego żużła syntetycznego (Z1) [4]

Fig. 3. TG-DTA of wollastonite synthetic slag Z1 [4]

4. PODSUMOWANIE

Systemy komputerowe do różnego rodzaju symulacji, w tym także programy i bazy danych termochemicznych, są stale rozwijane. Reprezentowany przez nie poziom pozwala na ich wykorzystywanie, jako jednego

z narzędzi do realizacji prac badawczo-rozwojowych, o czym świadczą liczne publikacje.

W artykule przedstawiono zaledwie dwa proste przykłady, spośród bardzo dużej liczby możliwych zastosowań programu FactSage w procesie projektowania żużli syntetycznych do procesów obróbki ciekłej stali.

LITERATURA

- Jung I.-H.: Overview of the applications of thermodynamic databases to steelmaking processes, CALPHAD, 2010, 34, pp. 332-362
- Jowska J.: Inżynieria procesów kadziowych w metalurgii stali, Politechnika Częstochowska, 2008, ISBN 9788371933936
- www.crct.polymtl.ca/factsage/fs_viscosity.php
- Borecki M., Różański P., Pogorzałek J., Bulkowski L., Stecko J., Wittchen W.: Monolityczny rafinacyjny żużel do procesów metalurgicznych wytwarzany z materiałów odpadowych, Sprawozdanie IMŻ nr S0-0777, niepublikowane