

AZ OXIGÉN-KONVERTERES (L–D) ACÉLGYÁRTÁS KÉNTelenÍTÉSÉNEK METALLURGIAI (TERMODINAMIKAI) FOLYAMATAIRÓL

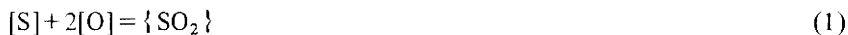
DR. SZŰCS LÁSZLÓ

(Közlésre érkezett: 1977. január 31.)

Mint ismeretes, a vas- és acéolvadékok kéntartalma csökkenthető a kén oxidációja útján és salakreakciók segítségével. Laboratóriumi körülmények között a kénoxidáció eredményes, viszont a mai gyakorlat mellett – még a konverter nagyon kedvező oxidációs körülményei ellenére is – aránylag csak kismértékű. A redukáló körülmények között vezethető salakreakcióknak viszont nagy a kéntelenítő hatásfoka.

Az oxigénes konverteres acélglyártás kéntelenítő folyamataiban mind a kénoxidáció, mind a salakreakciók szerepet kapnak. A konverterben egyidejűleg és valószínűleg egymástól nem függetlenül játszódnak le. E kettős folyamat termodinamikai és reakciókinetikai feltételeit ma még nem ismerjük eléggé. Valószínű speciális fizikai-kémiai (termodinamikai) helyzettel állunk szemben. Ezért inkább csak a problémák következményeit tesszük mérlegre, melynek lényege az alábbiakban fogalmazható meg: A konverterben a *salak-fém-gáz-rendszer* fizikai-kémiai körülményei – a rendszer nagy oxigénpotenciálja következtében – az oxidáló reakcióknak kedveznek. De az oxidáló körülmények ellenére is a kénnek csak egy kis hányada oxidálható ki és távolítható el a rendszerből SO_2 alakban. Viszont a rendszer nagy oxigénpotenciálja miatt ugyanakkor a redukáló körülményeket megkövetelő salakreakciók nem játszhatnak jelentős szerepet, ezért kevés az a kén is, amely a fémolvadékból kénion alakjában a salakba megy.

A laboratóriumi adatok és a termodinamikai számítások egyértelműen arra utalnak, hogy oxigénes acélglyártás (főleg a konverteres eljárások) körülményei között a kén oxidációja végbemehet. Amíg ugyanis a



reakcióra érvényes

$$\Delta G_1^0 = 1000 + 13,17 T, \text{ cal. mol}^{-1} \quad (2)$$

illetve

$$\lg K_1 = \lg \frac{P_{\text{SO}_2}}{a_{[\text{S}]} a_{[\text{O}]}} = - \frac{218}{T} - 2,88 \quad (3)$$

kicsiny értékei azt bizonyítják, hogy a reakció csak a SO_2 felbomlása és az alkotóknak a vasban történő oldódása irányában mehet végbe, addig a vasban oldott kénnek a fázisok határfelületén oxidáló gázokkal való oxidálásához szükséges termodinamikai feltételek biztosítva vannak:

$$[S] + \{O_2\} = \{SO_2\}, \quad (4)$$

$$\Delta G_4^0 = -54860 + 12,03 T, \text{ cal. mol}^{-1}, \quad (5)$$

illetve

$$\lg K_4 = \lg \frac{P_{SO_2}}{P_{O_2} a_{[S]}} = \frac{11991}{T} - 2,63. \quad (6)$$

Oxigénfelesleg esetén tehát a reakció (4) a kén-dioxid keletkezésének irányában folyik le. A kén oxidációja *salak jelenlétében* is végbemehet. Ebben az esetben a salakban CaS, MnS vagy FeS alakjában kötött kén is oxidálódhat oxigéngáz hatására. A kén-oxidációra vonatkozó reakciók normál szabadentalpia-változásai a 1. táblázatban szerepelnek.

*A legfontosabb kénoxidációs reakciók
normál szabadentalpia-változásai*

1. táblázat

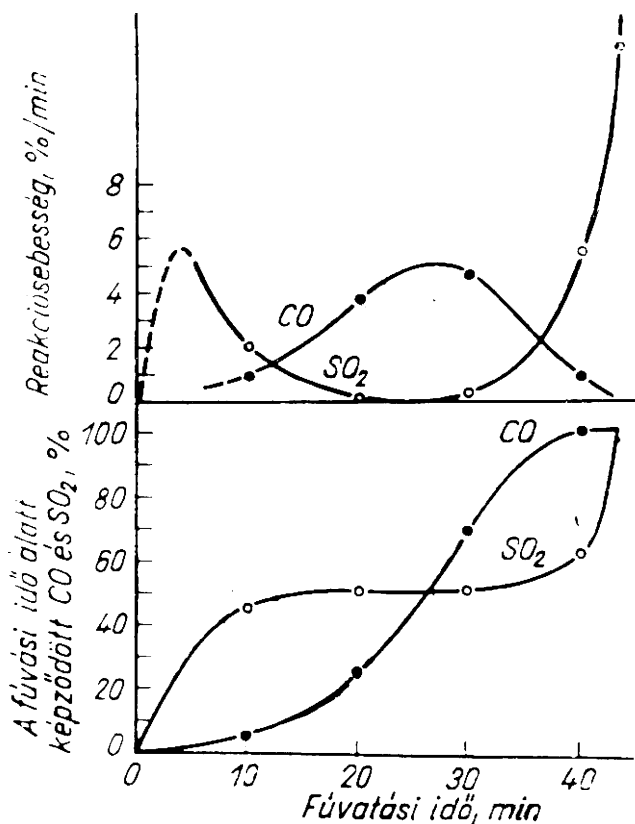
Reakcióegyenlet	ΔG^0 1527 °C cal. mol ⁻¹
$S + O_2 = SO_2$	- 33 206
$3 FeS + 5 O_2 = Fe_3 O_4 + 3 SO_2$	-249 650
$3 MnS + 5 O_2 = Mn_3 O_4 + 3 SO_2$	-239 770
$FeS + 3/2 O_2 = FeO + SO_2$	- 75 250
$MnS + 3/2 O_2 = MnO + SO_2$	- 79 640
$CaS + 3/2 O_2 = CaO + SO_2$	- 76 040
$FeS + 3 Fe_2 O_3 = 7 FeO + SO_2$	- 28 750
$MnS + 3 Fe_2 O_3 = MnO + SO_2 + 6 FeO$	- 33 140
$CaS + 3 Fe_2 O_3 = CaO + SO_2 + 6 FeO$	- 29 540

A felsorolt reakciók normál szabadentalpia-változásának negatív értékei bizonyítják, hogy termodinamikai szempontból az acélglyártás hőmérsékletén valamennyi reakció lefolyhat. Figyelembe kell azonban venni, hogy a szám adatok konkrét számításokhoz nem elegendők, hiszen ezek csak tiszta vegyületekre vonatkoznak, s nem olyan összetett rendszerre, mint a kohászati salakok, másrészt egyéb reakciókinetikai gátló tényezőkkel is számolnunk kell.

Üzemi és laboratóriumi kísérleti eredmények azt [1] igazolták, hogy az acél ötvözői közül a *karbon döntően befolyásolja a kénoxidáció sebességét*. Az oxigénráfúvásos eljárásokban a fúvás kezdeti szakaszában a kén oxidációja nagy sebességgel indul meg (1. ábra), s a többi elem oxidációjával egyidőben zavartalanul és elég intenzíven folyik, s csak a hőmérséklet-emelkedés következtében meginduló karbonoxidáció növekedésével kezd csökkenni. Az intenzív karbonoxidáció periódusában azonban a kénoxidáció sebessége erősen lecsökken, s a karbonoxidáció befejeződésével lesz ismét intenzívebb. A kén oxidációjának sebessége tehát függetlenül az acél kénkoncentrációjától, fordítva arányos a karbon oxidációjának sebességével.

A gáz-fém, illetve a gáz-salak érintkezési felület növelése, valamint a hőmérséklet emelése mellett a kénoxidáció sebességét a karbonoxidáció késleltetésével növelhetjük. Egyidejűleg a hőmérséklet növelése és a karbonoxidáció késleltetése nem valósítható meg,

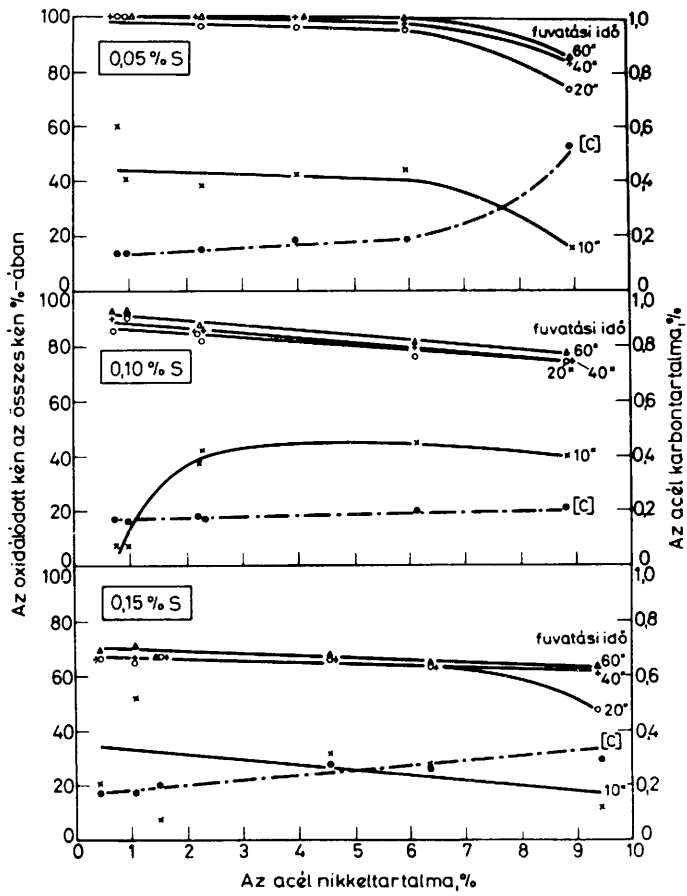
viszont a kén oxidációja már alacsonyabb hőmérsékleten is elég intenzív, ezért a fürdő megfelelő hűtésével – mivel a karbon oxidációjának sebességét csökkenti – a kén oxidációját kedvezően befolyásolná. Sajnos, ez utóbbi törekvés az üzemi gyakorlatban ritkán megvalósított technológia, s éppen ez az oka annak, hogy a jelenlegi ismereteink alapján irányított technológiai eljárásokkal a kén oxidációja és SO_2 alakban a gázfázison keresztül való eltávozása – néhány eljárás kivételével – nem számottevő mértékű.



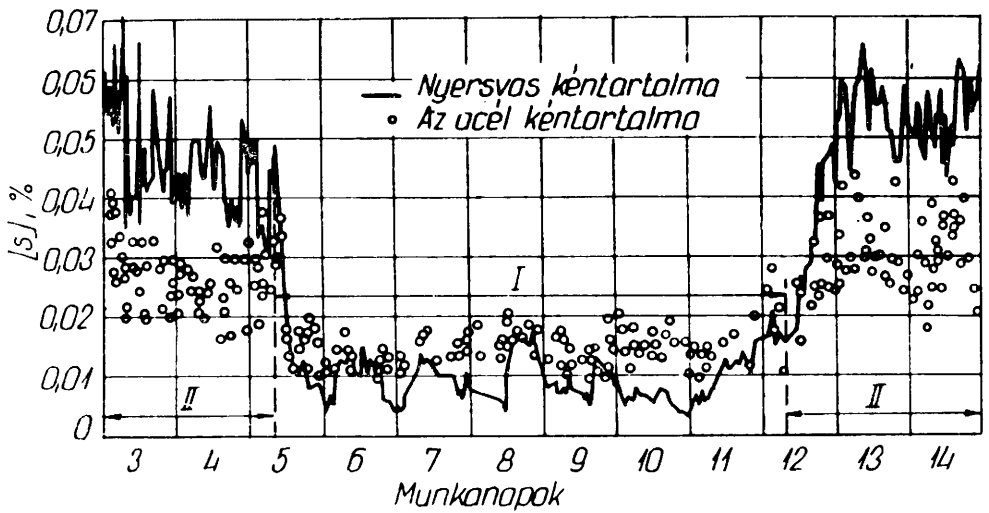
1. ábra

A Lenin Kohászati Művekben épülő oxigénes konverterben nikkeltartalmú hulladékot is fel kell majd dolgozni. Ezért érdemes megjegyezni, hogy a kénoxidációra a *Ni kísérőelem is hatást gyakorol*. A közelmúltban végzett kutatások és TD-i számítások [3] igazolták, hogy az acél Ni-tartalma azonos feltételek mellett befolyásolja a kénoxidáció folyamatát, mert csökkenti az acélban oldott kén aktivitását. Éspedig minél nagyobb a Ni-tartalom, annál kevesebb a kioxidálható kén mennyisége. Hasonló tendenciát mutat a Ni salakkal történő kéntelenítéskor is. Ezt a helyzetet jól ábrázolja a 2. ábra is.

A mai oxigénes konverteres acélgyártó gyakorlatra tehát az jellemző, hogy a kénoxidáció kis hatékonyságú, a salak ugyanakkor kis kénionfelvevő képességű. Egy Hattingen-i kutatócsoport vizsgálata szerint az aránylag jól kénteleníthető ($\vartheta_s = 8$) salakkal elérhető kéntelenítés mellett is a rendszerbe vitt kén 44%-a az acélban marad! A kén 46%-a a salakkal, 10%-a a konvertergázokkal távozik.



2. ábra



3. ábra

A konverteres eljárás folyamatainak több éves megfigyelése azt mutatta, hogy az acél kén tartalma *lineárisan függ a nyersvas kénkoncentrációjától* (3. ábra). Ez a kapcsolat független a konvertertérfogattól és az olvasztási technológiától. A 3. ábra elemzése szerint ahhoz, hogy max. 0,025% acélkén tartalmat kapjunk, ami a korszerű acélminőségeknél előírás, a nyersvas kénkoncentrációja maximum 0,035% lehet. Néhány acélminőség, mint például a mélyhúzható, alacsonyán ötvözött és néhány elektrotechnikai acél még alacsonyabb kénkoncentrációt kíván – maximum 0,015%, tehát a kénkoncentrációt a nyersvasban is 0,025% alá kell csökkenteni.

A kén tartalom szigorú előírásai az oxigén-konverteres eljárás fizikai-kémiai különlegességeivel magyarázhatók. A konverterekben jelenlévő magas oxidálóképességű salakok nem teszik lehetővé a 45%-nál magasabb kén-telenítési fokot és a 6–8-nál nagyobb kénelosztási hányadost. A kén megoszlása a fém és a salak között elektrokémiai jelleggel bír, és a következő egyenlet jellemzi:



az alábbi fém és salak közötti megoszlási hányadossal:

$$\vartheta_s = K \frac{(O^{2-})}{[O]} \quad (8)$$

A kén megoszlása az acél, salak és gázfázis között, %

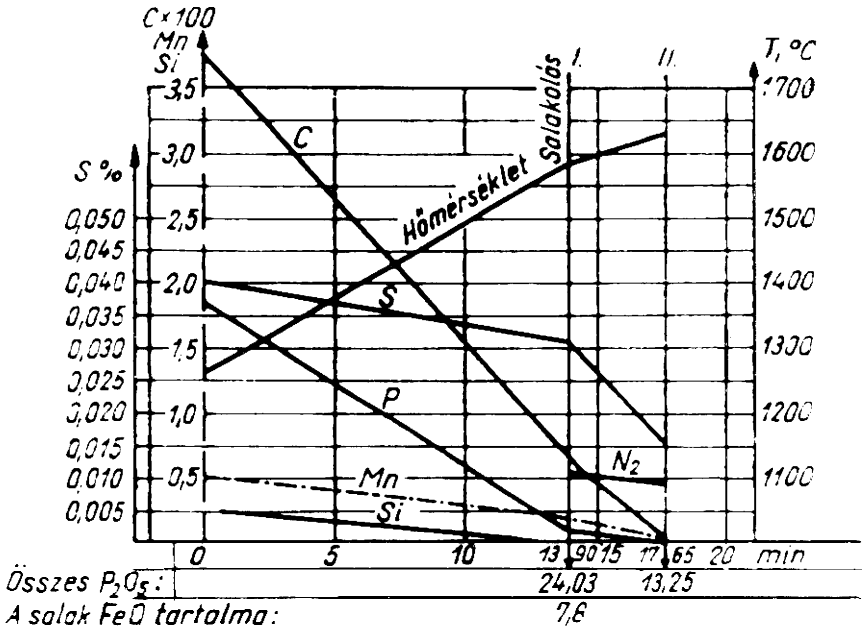
2. táblázat

Konverter-térfogat, tonna	Bevitt kén				Megmaradt kén (kapott kén)		
	nyersvassal	ócskavassal	mészszel	egyéb-bel	az acélban	a salakban	a gázfázisban
8	95,0	—	4,49	0,51	66,17	32,46	2,37
	97,74	4,0	3,82	0,44	44,27	49,40	6,33
	94,2	4,6	4,2	—	39,20	58,50	2,30
	94,3	1,6	4,1	—	40,30	57,80	1,90
50	95,7	1,1	3,2	—	69,00	29,40	1,60
	91,7	2,6	5,7	—	44,90	52,60	2,60
	93,7	2,1	4,2	—	51,50	46,10	2,40
	94,1	1,7	4,2	—	65,80	34,50	1,70
100	75,4	7,33	12,92	4,46	35,47	58,44	6,09

A salak oxidáltságának elméleti növekedése, amely szükséges a karbon-oxidációhoz és a foszfor eltávolításához, a (7) egyenletnek megfelelően a kéneloszlási hányados nagyságának monoton csökkenéséhez kellene hogy vezessen. Gyakorlatilag másképp alakul a helyzet, mivel egy meghatározott salak FeO tartalomig az utóbbi a salak folyékonyságának növelését és a kénnek a salakba való átmenetele jobb kinetikai feltételeit szolgálja. Ugyanakkor az elméleti számítások és a gyakorlat is azt mutatja, hogy a kéneloszlási hányados normál nagysága 5–8, ami egyenértékű maximum kétszeres acél-kénkoncentrációval a nyersvashoz viszonyítva.

Az oxigén-konverterekben való kén-telenítés problémáinak megoldását nehezíti még az is, hogy a szokásosnál nagyobb térfogatú konverterekben – ahol több oxigén szükséges és kisebb a salak aktivitása – a fúvás során, a *fürdő kén-telenedése az adagidő*

végén történik (4. ábra), a végsalak alatt: a többi időben a kén koncentrációja a fémekben gyakorlatilag állandó, időnként a mészalagolásnál növekszik (főként mikor magas a mészkénkoncentrációja). A kéntelenítésnek ez a jellege azt eredményezi, hogy a salakcsapolás művelete nem a kéntelenedési fokot növeli, hanem csökkenti, mivel a végsalak mennyisége csökken [4].



4. ábra

IRODALOMJEGYZÉK

- [1] Simon S.: Vizsgálatok az oxigénes acélgártásban végbemenő kénoxidáció termodinamikai és reakciókinetikai törvényszerűségeinek feltárására. Doktori értekezés. 1965.
- [2] Simon-Sziklavári-Szőke: Újabb technológiai megoldások az acélgártásban. Műszaki Könyvkiadó, 1974.
- [3] Szűcs L.: Az acélfürdőben oldott Ni kéntelenítésre gyakorolt hatásának fizikai-kémiai vizsgálata. Kandidátusi értekezés. 1971.
- [4] W-K. Lu and Mc Lean: Thermodynamic behaviour of rareearth elements in molten steel. Ironmaking and Steelmaking. 1974. 4. sz.

О металлургических процессах десульфуризации производства кислородной конвертерной стали

Д-р Ласло Сюч

В процессах десульфуризации производства кислородной конвертерной стали играет роль и шлаковая реакция и оксидация серы. Наверное это происходит не независимо друг от друга. Несмотря на окислительные условия только маленькая доля серы можно окислять в форме SO_2 . Присутствующий уголь сильно влияет скорость оксидации серы. Обратно пропорциональный ей.

Подробно препятствует присутствие никеля оксидации серы. Содержание серы конвертерной стали линейно зависит от сероконцентрации чугуна.

Шкалы в конвертере имеющие высокую способность окисляться сделают невозможным высшую степень десульфуризации чем 45% и большее серо распределение чем 6—8. Присутствующий FeO повышает текучесть шкала и обеспечивает лучшие кинетические условия для перехода серы в шлак

On the Metallurgical Processes of the Desulphurization of Steel-Making in Converters Containing Oxygen

DR. LÁSZLÓ SZÜCS

Both the oxidation of sulphur and slag-reactions play a part in the processes of the desulphurization of steel-making in converters containing oxygen. It is probable that they do not take place independently of each other. In spite of the oxidizing circumstances only little part of the sulphur can be oxidized in SO_2 -slag.

The speed of the oxidation of sulphur is significantly controlled by the coal present. They are inversely proportional.

The oxidation of sulphur is also retarded by the presence of nickel.

The sulphur contents of converter steel are in linear subordination to the sulphur concentration of crude iron.

The slag with high oxidizing capacity in the converter does not make possible a desulphurization degree higher than 45% and a quotient of dispersion bigger than 6—8%.

The FeO present increasing the fluidity of the slag ensures better kinetic conditions of the transition of the sulphur in the slag.