

FIZIKAI-KÉMIAI VIZSGÁLATOK A BÁZIKUS MARTINSALAK FeO-TARTALMÁNAK A FÉMFÜRDŐ KÉNTÉLENÍTÉSÉRE GYAKOROLT HATÁSÁRÓL

SZÜCS LÁSZLÓ

Az acélgyártási szaklapok cikkei az acélfürdő kéntelenedésének vizsgálatai kapcsán igen megoszló véleményeket közölnek a bázikus salak FeO-tartalmának a fürdő kéntelenítésére gyakorolt hatásáról.

J. Mocek [1] például azt állítja, hogy azok a kutatók, akik az acél kéntelenítését a



reakció szerint képzelik el, a kéntelenítés befolyását függetlennek tartják a salak FeO-tartalmától, ha a koncentráció 10—25 mólszázalék között van.

J. Chipman és N. J. Grant [2] szerint a salakban levő FeO 3—80% között nincs hatással a kéntelenítésre. A hatás csak akkor mutatkozik, ha a FeO-tartalom 1% alá süllyed.

Sz. L. Levin [3] véleménye szerint 5—7% FeO-tartalomnál nagyobb FeO-koncentráció már nincs hatással a kénmegoszlásra.

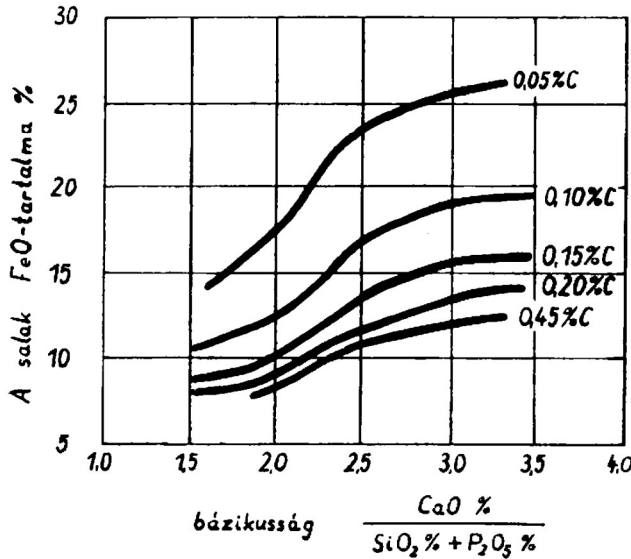
K. G. Speith [5] CaO-val nem telített salakokra nézve azt találta, hogy változatlan FeO-tartalom és növekvő bázicitás az acél kéntelenítésére kedvezőbb feltételeket teremt. Telített salakok esetében mindaddig, amíg a FeO-tartalom el nem éri a 22,5%-ot, nem állapítható meg a FeO befolyása.

Mint látható, a fenti vélemények — noha sok tekintetben eltérnek egymástól — abban megegyeznek, hogy a *kis FeO-tartalom* kedvező hatással van az acélgyártás kénmegoszlására. Ezt a kérdést a következőkben több oldalról vizsgáljuk meg.

Köztudomású, hogy a bázikus martinsalakok fő alkotó oxidjai a CaO, MgO, MnO, FeO, P₂O₅ és SiO₂, Grum—Grzsimajló szerint az ilyen összetételű salakokban az FeO 5—40% mennyiségben fordulhat elő. A salakok kémiai összetételére vonatkozó vizsgálatok azt mutatták, hogy a bázikus eljárás esetében a salak és az acélfürdő kölcsönhatása következtében a *salak legfontosabb alkotójának, az FeO-nak mennyisége — azonos hőmérsékleten — kizárólagosan a fürdő karbontartalmának (C%) és a salak bázicitásának:*

$$\frac{\text{CaO}\%}{\text{SiO}_2\% + \text{P}_2\text{O}_5}$$

függvénye. [2] Ezt igazolja az 1. ábrán látható diagram [4] az egyensúlyi állapotnak megfelelő helyzetben. A salak FeO-tartalma annál jobban növekszik, minél kisebb a fürdő karbonkoncentrációja és minél nagyobb a salak bázicitása. A salak bázicitás növekedése jelentős hatással van a salak FeO-tartalmának alakulására az acélglyártás során, miközben bonyolult és eddig nem teljesen ismert összetételű vegyületek keletkeznek a salakban (ferritek, szilikátok, foszfátok stb.).

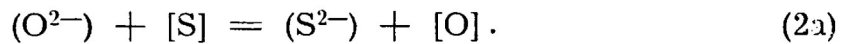


1. ábra

Oxidáló hatású salakokkal — mint pl. az SM-acélglyártás salakjai — a kéntelenítési bruttó reakció a fém-salak fázishatárán az alábbiak szerint megy végbe:



A salakok ion-elméletét figyelembe véve:



Kis FeO-tartalom esetén a CaO, vagyis a salakban levő (O^{2-}) -ion mennyiségét csupán a bázisfelesleg szabja meg.

$$K = \frac{(\text{S}^{2-}) \cdot [\text{O}]}{[\text{S}] \cdot (\text{O}^{2-})} \quad (2b)$$

melyből a kén megoszlási koefficiense a következőképpen számítható ki:

$$\frac{(\text{S}^{2-})}{[\text{S}]} = K \cdot \frac{(\text{O}^{2-})}{[\text{O}]}$$

Ha a fürdőben oldott oxigén arányos a salakban oldott FeO mennyiségével, akkor a kén megoszlási koefficiense kifejezhető az $[\text{O}] = k \cdot (\text{FeO})$ behelyettesítésével:

$$\frac{(\text{S}^{2-})}{[\text{S}]} = k' \cdot \frac{(\text{O}^{2-})}{(\text{FeO})} \quad (3)$$

Azonos bázicitás esetén az (O^{2-}) koncentrációja állandó, ezért a 3. egyenlet logaritmikus alakban a következőképpen írható fel:

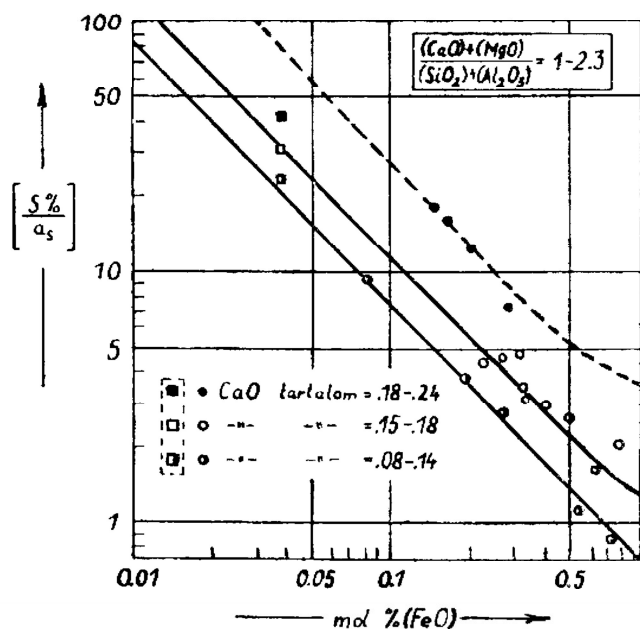
$$\lg \frac{(S^{2-})}{[S]} = \lg K - \lg (\text{FeO}^0/\text{o}) . \quad (3a)$$

Ez az összefüggés bizonyítja annak a feltételezésnek a helyességét, hogy az FeO mennyisége a salakban befolyásolja a kénmegoszlás értékét. Ez a törvényszerűség viszont a kutatások szerint [2] csak 1% FeO-tartalomig érvényes.

Lényeges továbbá figyelembe venni a következő megállapításokat:

1. Ha az FeO-tartalom 1% alá csökken, akkor az növeli a kénmegoszlási együtthatót (3a egyenlet).

2. Logaritmikus diagramban az 1% FeO-tartalom alatt a kénmegoszlási koefficiens $\left[\frac{(S^0/\text{o})}{a_s} \right]$ egyenesen arányos az FeO mol %-os mennyiségével (2. ábra).



2. ábra

ra). Ez azt jelenti, hogy az FeE mol % növekedésével a kénmegoszlási koefficiens értéke állandóan csökkenő tendenciát mutat. Fizikai-kémia alapon hasonló eredményre jutottak más kutatók is [6], akik az előbbi reakcióra — „nem ionos” elméleti alapon — az alábbi módon írták fel a tömeghatás törvényét:

$$K = \frac{(\text{FeO}) \cdot (\text{CaS})}{(\text{CaO}) \cdot [\text{FeS}]} . \quad (4)$$

mely (feltételezve, hogy a salak összes kén tartalma CaS, az acél pedig FeS alakban kötött), felírható így is:

$$K = \frac{[S] \cdot (\text{CaO})}{(S) \cdot (\text{FeO})} .$$

Ebből:

$$\frac{(S)}{[S]} = K \cdot \frac{(\text{FeO})}{(\text{CaO})} . \quad (5)$$

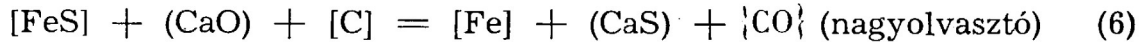
A kapott összefüggésből az alábbi következtetések vonhatók le:

1. Az $(S)/[S]$ viszony annál nagyobb — vagyis a kéntelenítés annál teljesebb — minél kisebb a salak FeO-tartalma.

2. Ha azt akarnók, hogy az oldható szulfidok teljesen CaS-dá alakuljanak át, vagyis a FeS értéke nulla felé tendáljon a fémfázisban, akkor a (4) egyenlet alapján két feltételnek kell kielégülnie:

2.1. a CaO-tartalomnak maximálisnak kell lennie,

2.2. az FeO-tartalmat minimálisra kell visszazsorítani a salakban. Ez a megállapítás bizonyos mértékben magyarázatot ad arra, hogy miért érhetünk el nagyfokú kéntelenítést a nagyolvasztóban vagy elektrokemencében. Eme eljárások redukáló atmoszférájában a következő reakciók mennek végbe:



Míg a nyersvasgyártáskor vagy elektroacélgyártáskor nagyfokú kéntelenítést érhetünk el, addig a Martin-kemence oxidáló atmoszférájában a kéntelenítés csak az ismert mérvű lehet, és nagymértékben függ a tüzelőanyagok kéntartalmától is.

Az FeO szerepe nemcsak a fizikai kémia módszereivel mutatható ki, hanem *gyakorlati kísérletekkel* is.

F. Harders [6] és mások kísérletei is alátámasztják az elméleti eredményeket. Ezt a kísérletsorozatot tükrözi a 3. ábra, ahol az látszik, hogy az FeO figyelembevételé miatt *kisebbszámú az üzemi adatok szóródása*. A

$(\text{S}) \cdot (\text{FeO})$ értékeknek $\left(\frac{\text{CaO}}{\text{SiO}_2}\right)$ függvényében való ábrázolásánál jól látszik ez a tendencia — vagyis a koordináta pontok tömörülése — ha ugyanezt az összefüggést (FeO) tartalom nélkül vizsgáljuk a bázicitás függvényében (4. ábra).

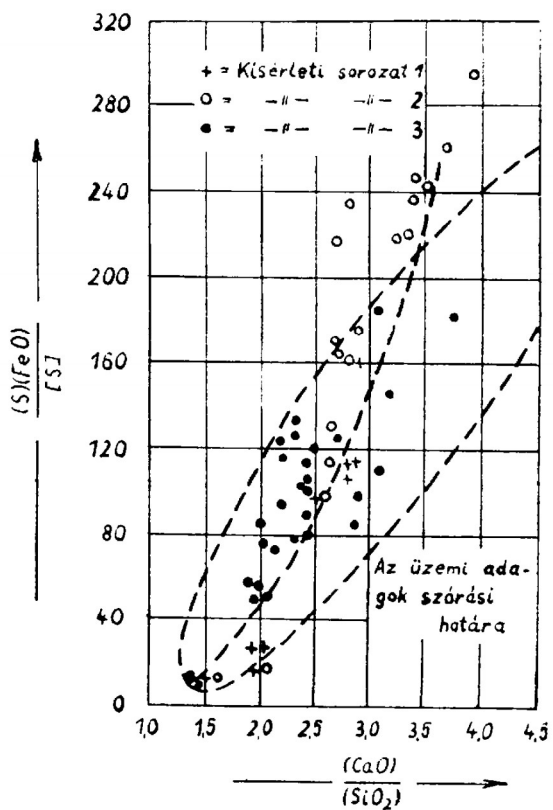
Az előzők szerint a salak kéntelenítő hatását úgy képzelhetjük el, hogy a fémbe oldott FeS először a salakba megy át. A salakba kerülő és a fémbe maradó FeS mennyiségének a viszonyát, amint az előzőekből tudjuk, a megoszlási állandó értéke (L) határozza meg. Eszerint

$$L = \frac{[\text{FeS}]}{(\text{FeS})} \quad (9)$$

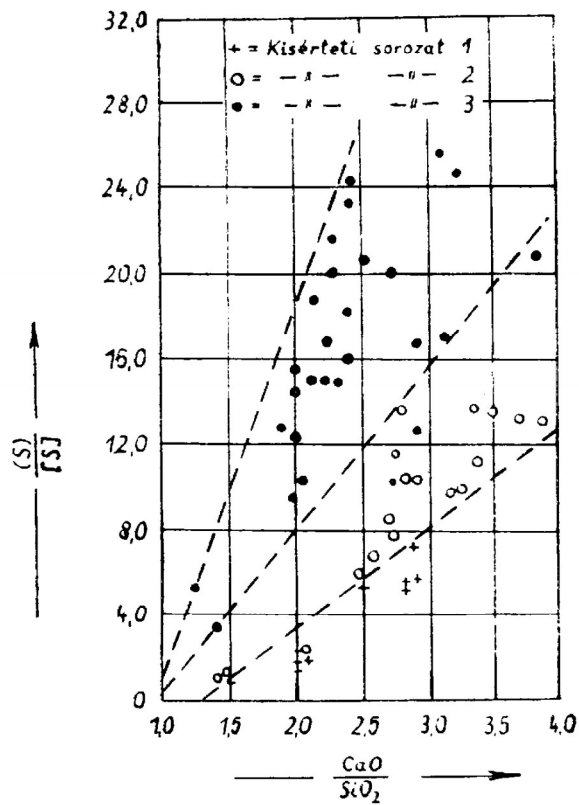
Ha feltételezzük, hogy az acélban az összes kén ferroszulfid alakjában van jelen, akkor írhatjuk, hogy

$$L = \frac{(\text{FeS})}{\frac{88}{32} [\Sigma\text{S}]} = 0,36 \frac{(\text{FeS})}{[\Sigma\text{S}]} \quad (10)$$

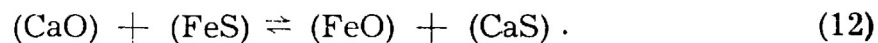
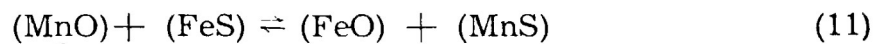
A salakba jutott FeS az ott található fénoxidokkal a következő egyenletek szerint lép reakcióba:



3. ábra



4. ábra



Elképzelhető még a magnézium kéntelenítő hatása is:



Ezen reakciónak az egyensúlyi állandói a kénmegoszlási koefficienset is figyelembe véve a következők:

$$K_{11} = \frac{(\text{FeO}) (\text{MnS})}{(\text{MnO}) [\Sigma\text{S}]} \quad (14)$$

$$K_{12} = \frac{(\text{FeO}) (\text{CaS})}{(\text{CaO}) [\Sigma\text{S}]} \quad (15)$$

$$K_{13} = \frac{(\text{FeO}) (\text{MgS})}{(\text{MgO}) [\Sigma\text{S}]} \quad (16)$$

A salakok elemzésekor az összes kéntartalmat meghatározzuk, ez pedig a szulfidok kéntartalmával a következő összefüggésben van:

$$(\Sigma S) = 0,36 (\text{FeS}) + 0,37 (\text{MnS}) + 0,44 (\text{CaS}) + 0,57 (\text{MgS}) \quad (17)$$

Ha ebbe az egyenletbe a fémszulfidkoncentrációknak a megoszlási állandókból, illetőleg az egyensúlyi állandókból kifejezhető értékeit behelyettesítjük, akkor kapjuk, hogy:

$$\begin{aligned} (\Sigma S) = L + [\Sigma S] + 0,37 \cdot K_{11} \frac{(\text{MnO})}{(\text{FeO})} [\Sigma S] + 0,44 K_{12} \frac{(\text{CaO})}{(\text{FeO})} [\Sigma S] + \\ + 0,57 K_{13} \frac{(\text{MgO})}{(\text{FeO})} [\Sigma S] \end{aligned} \quad (18)$$

ebből:

$$\frac{(\Sigma S)}{[\Sigma S]} = L + \frac{1}{(\text{FeO})} [K'_1 (\text{MnO}) + K'_2 (\text{CaO}) + K'_3 (\text{MgO})] \quad (19)$$

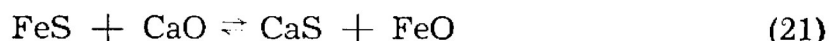
Ebben az egyenletben

$$\begin{aligned} K'_1 &= 0,37 \cdot K_{11} \\ K'_2 &= 0,44 \cdot K_{12} \\ K'_3 &= 0,57 \cdot K_{13} \end{aligned} \quad (20)$$

Az elméleti fizikai-kémiai vizsgálatok tehát egyértelműen bizonyítják, hogy az acélfürdő eredményes kéntelenítéséhez elengedhetetlenül szükséges, hogy a FeO-tartalom minél kisebb legyen.

A kérdés további vizsgálatát *termodinamikai* számításokkal kívánom megvilágítani.

Az alapreakció sémája:



A [7] és [8] adatai alapján a fenti vegyületek $\Delta G^\circ_{1527^\circ \text{C}}$ értékei a következők:

$$\begin{aligned} \text{FeS} : \Delta G^\circ_{1527^\circ \text{C}} &= -15\,790 \text{ cal/mól,} \\ \text{CaO} : \Delta G^\circ_{1527^\circ \text{C}} &= -112\,100 \text{ cal/mól,} \\ \text{CaS} : \Delta G^\circ_{1527^\circ \text{C}} &= -98\,705 \text{ cal/mól,} \\ \text{FeO} : \Delta G^\circ_{1527^\circ \text{C}} &= -36\,000 \text{ cal/mól.} \end{aligned} \quad (22)$$

A bizonyítás pontosságáért érdemes a (21) reakciót az *alsó nyíl* irányában vizsgálni, vagyis azt, hogy az FeO képes-e reakcióba lépni a CaS-dal és így annak kéntelenítő hatását meggátolni. A számítások szerint:

$$\Delta G_r^\circ = (\Delta G^\circ_{\text{FeS}} + \Delta G^\circ_{\text{CaC}}) - (\Delta G^\circ_{\text{CaS}} + \Delta G^\circ_{\text{FeO}})$$

$$\Delta G_r^\circ = (-15\,790 - 112\,100) - (-98\,705 - 36\,000).$$

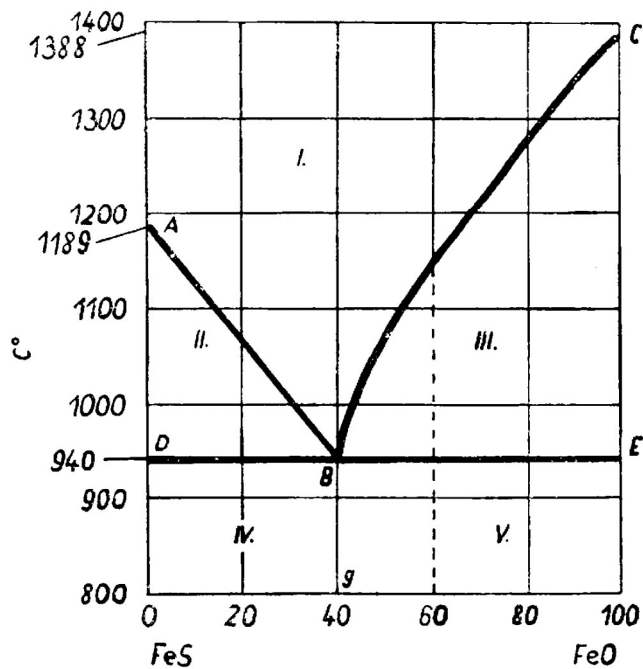
$\Delta G_r^\circ = +6815 \text{ cal/mól}$	(23)
--	------

A termodinamikai normál potenciál pozitív értéke azt jelenti, hogy az alapreakció az alsó nyíl irányában *nem játszódhat le*.

Noha a termodinamikai normál potenciál (ΔG°) fent számított értékei *kémiaailag tiszta vegyületekre vonatkoznak* (22), annyi mégis megállapítható, hogy a fenti reakció (21) az alsó nyíl irányában *nem játszódhat le*. Ezért az is feltételezhető, hogy az FeO-val telített bázikus salakban az FeO negatív — azaz kéntelenítést visszاسzorító — hatása *nem érvényesülhet*.

Termodinamikai számításokkal is újabb adatot szereztünk tehát a kérdés eldöntéséhez. Ennek alapján joggal feltételezhető, hogy a salak átlagos FeO mennyisége (10—25%) a S—M-acél kéntelenítésének folyamatára nincs káros hatással.

A FeO-tartalmú salak kéntelenítő hatásának tárgyalásakor nem hagyható figyelmen kívül a FeO—FeS összetett rendszer egyensúlyi viszonyainak tárgyalása sem. Az 5. ábrából [9] leolvasható, hogy a két vegyület (FeO és FeS) kb. 40 súlyszázalék FeO-tartalomnál 940 C°-on olvadó entektikumot képez (B) és folyékony halmazállapotban korlátlanul oldódik egymásban (I. sz. terület). Így az acélgyártás közepes hőmérsékleten (1527 C°) a magas FeO mennyiség a kéntelenítésre különösebb pozitív hatást nem gyakorolhat.



5. ábra

Az eddigiek kiegészítéseként, néhány kutatási eredmény [10] alapján képletszerűen kívánom dokumentálni a FeO hatását a (S)/[S] megoszlási viszonyszámra:

1. H. Schenk (1934)

$$\frac{(S)}{[S]} = \frac{(CaO)}{(FeO)} \cdot \frac{1}{K} \quad (24)$$

ahol: (CaO) = „szabad” mésztartalom súly %₀-ban.
 (FeO) = „szabad” FeO-tartalom súly %₀-ban.

2. L. S. Darken és B. M. Larsen (1942):

$$\frac{(S\%)}{[S\%]} = N_S \left(A + B \frac{\text{CaO}}{\text{FeO}} + C [\text{Mn}\%] \right) \quad (25)$$

ahol: N_S = a salakban levő mólok összege
 A, B és C = kísérletileg kapott állandók.

3. F. Harders, H. Grewe és W. Oelsen (1951)

$$\frac{(S)}{[S]} = K \cdot \frac{1}{(\text{FeO})} \quad (26)$$

Ezek után legyen szabad levonni a szükséges végkövetkeztetéseket:

1. Számítások (fizikai-kémiai és termodinamikai) azt igazolják, hogy a Siemens—Martin-salak FeO-tartalma *nem minden összetételnél hatás-talan* a kéntelenítésre.

2. Valószínű, hogy a kis FeO-tartalmak (0—1%-ig) bírnak jelentősebb befolyással a kéntelenítésre (3a. összefüggés).

3. A jó kéntelenítés érdekében a salaknak minimális FeO-tartalom mellett *nagyfokú bázicitással kell rendelkeznie*.

Ezekben kívántam összefoglalni irodalmi kutatásaim és termodinamikai számításaim eredményeként adódó következtetéseimet a bázikus salakban levő FeO-nak a S—M-acélgyártás kéntelenítő folyamatára gyakorolt hatásáról.

I R O D A L O M

- [1] J. Mocek. Huth. Listy. (1959) 5. pp. 405—409.
- [2] J. Chipman. La Metallurgia Italiana. 1952. 44. k. 10 pp 502—511.
- [3] A. J. Oszipov, V. F. Szuvorov, L. A. Swarcman Szovremenei Problemü Metallurgii Moszkva. 1958. pp: 369—379.
- [4] Trubin—Ojksz: Acélkohászat Moszkva, 1954.
- [5] K. G. Speith: Der derzeitige Stand der Metallurgie des S—M verfahrens. Berg- und Hüttenmännische Monatshefte 5. sz. 94—1020. 108. évf.
- [6] Harders, Grewe, Oelsen, Stahl und Eisen 1951. szept. 13. 937—986.
- [7] S. Simon Frau Gy. Benkő. Acta Technika 44. 1964.
- [8] W. Lange: Die thermodynamischen Eigenschaften der Metalloxide.
- [9] Kerpely—Hajtó—Horváth: Vaskohászati folyamatok és fizikai kémiájuk. Budapest, 1953.
- [10] Die neue Hütte 1955. I. szám.