

Prispevek k teoriji odžveplanja jekla v elektro obločni peči

UDK: 669.046-546

ASM/SLA: D11n

B. Koroušić

Ravnotežne reakcije pri odžveplanju jekla. Kriterij: dejanska kapaciteta žvepla in njegova ocena za jeklarske žlindre v rafinacijski periodi. Vpliv bazičnosti žlindre in vsebnosti Al_2O_3 in MgO na kapaciteto žvepla. Praktičen primer ocene stopnje odžveplanja v elektroobločni peči. Napotki za prakso glede kontrole procesa odžveplanja.

RAVNOTEŽNE REAKCIJE PRI ODŽVEPLANJU JEKLA

Porazdelitev žvepla med kovino in žlindro je pri jeklarskih temperaturah odvisna od termodinamičnih (**kemična reakcija na medfazni površini**) in kinetičnih parametrov (**procesov prenosa mase**).

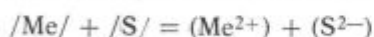
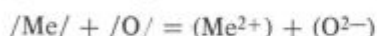
Na reakcijo žvepla, raztopljenega v tekočem jeklu z žlindro, ponavadi gledamo z vidika ionske teorije žlindre:



za katero velja konstanta ravnotežja:

$$K_O^S = \frac{a_{S^{2-}} \cdot a_O}{a_{O^{2-}} \cdot a_S} \quad (2)$$

V tem primeru morata kisik in žveplo ustrezati kriteriju naslednjih dveh ravnotežnih reakcij:



Enačba (2) kaže, da na odstranjevanje žvepla iz tekočega jekla ugodno vpliva **nizka aktivnost kisika v talini** in **visoka aktivnost O^{2-} ionov v žlindri**.

V nadaljnji diskusiji se bomo izognili analizi vpliva kinetičnih parametrov na doseg ravnotežja in sploh mehanizma prenosa žvepla iz taline v žlindro. Zato bomo osnovno pozornost posvetili vplivu kisika na porazdelitev žvepla v pogojih elektroobločne jeklarske peči.

Kapaciteta žvepla

Richardson in sodelavci¹ so vpeljali kriterij: kapaciteta žvepla — C_S , ki so ga definirali takole:

$$C_S = (\% S) \left(\frac{P_{O_2}}{P_{S_2}} \right)^{1/2} \quad (3)$$

Ta kriterij upošteva dva pomembna dejavnika:

topnost žvepla v žlindri (% S) in

vpliv vsebnosti kisika, oziroma žvepla v kovinski fazi,

ker veljajo ravnotežne reakcije:

$$O_2 = 2 /O/ \Delta G^0 = -56000 - 1,38 T \quad (4)$$

$$S_2 = 2 /S/ \Delta G^0 = -63040 + 10,54 T \quad (5)$$

Kombinacija enačbe (3) z enačbami (4) in (5) omogoča, da izpeljemo dejansko kapaciteto žvepla: $C_S /O/ = (\% S) \cdot a_O / a_S$, ki je bolj primerna za praktično uporabo.

Zveza med temi izrazi je naslednja:

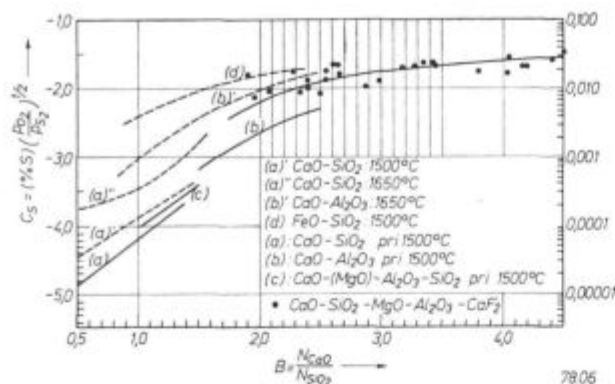
$$C_S = (\% S) \frac{a_O}{a_S} \cdot 10^{\frac{770}{T} - 1,30} = C_{S/O/} \cdot 10^{\frac{770}{T} - 1,30} \quad (6)$$

Uporabnost $C_{S/O/}$ izhaja iz dejstva, da je danes mogoče aktivnost kisika direktno meriti v tekočem jeklu s kisikovo sondo, medtem ko pri formulaciji izraza C_S te možnosti še ni bilo. Aktivnosti kisika in žvepla je bilo namreč mogoče le indirektno meriti (kot je to razvidno iz enačbe (4), preko uravnavanja parcialnega tlaka kisika in žvepla v plinski fazi).

V literaturi zasledimo nekaj podatkov o kapaciteti žvepla binarnih in večkomponentnih sistemov.¹ V praksi elektroobločne peči pa imamo opravka s 5-komponentnim sistemom tipa: $CaO-SiO_2-Al_2O_3-MgO-CaF_2$, za katerega podatki o C_S ni so znani.

Da bi razširili uporabnost C_S tudi na te sisteme, smo opravili obsežna merjenja vsebnosti kisika in žvepla v jeklu tipa EC.80 (16 MnCr 5), z istočasno analizo sestave žlindre ob koncu rafinacijske periode, oziroma tik pred prebodom šarže iz 25-tonske peči.

Na osnovi znanih koeficientov interakcije za kisik in žveplo in znane vsebnosti žvepla v žlindri smo lahko izračunali vrednost $C_{S/O/}$, oziroma C_S (glej enačbo (6)). Te podatke smo primerjali z omenjenimi podatki za C_S nekaterih znanih žlindrin sistemov. Na **sliki 1** so prikazani rezultati teh preiskav.



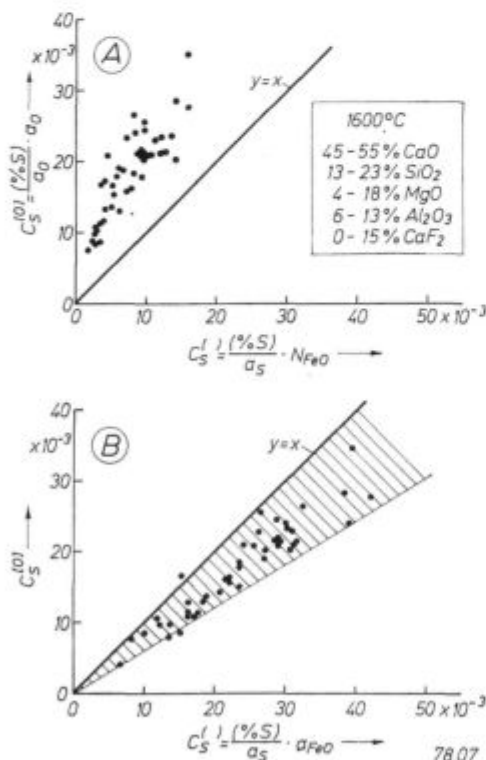
Slika 1
Odnos kapacitete žvepla — C_s od bazičnosti žlindre — N_{CaO}/N_{SiO_2} pri temperaturi okoli $1600^\circ C$

Fig. 1
Relationship between the sulphur capacity C_s and the slag basicity N_{CaO}/N_{SiO_2} at about $1600^\circ C$

Oglejmo si na kratko uporabnost dobljenih rezultatov:

V pogojih termodinamičnega ravnotežja med žlindro in tekočim jeklom je mogoče izraz za kapaciteto žvepla povezati z oksidacijskim potencialom žlindre:

$$Fe_1 + /O/ = (FeO) \Delta G^\theta = -28900 + 12.51 T \quad (7)$$



Slika 2
Ocena pogojev ravnotežja v 25 tonski elektro obločni peči s primerjavo vrednosti kapacitete žvepla

Fig. 2
Estimation of conditions for obtaining equilibrium in a 25 t electric arc furnace compared with the values of the sulphur capacity

$$\text{ozioroma} \quad a_O = a_{FeO} \cdot 10^{\frac{-6320}{T} + 2.734} \quad (8)$$

Če vrednost a_O v enačbi (6) nadomestimo z enačbo (8), dobimo izraz:

$$C_s = (\% S) \cdot \frac{a_{FeO}}{a_S} \cdot 10^{\frac{-5550}{T} + 1.43} = C_s^I \cdot 10^{\frac{-5550}{T} + 1.43} \quad (9)$$

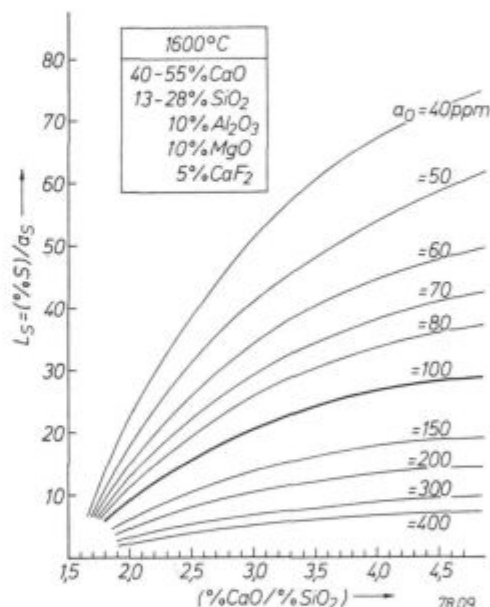
To pomeni, da je mogoče vrednost C_s oceniti tudi preko sestave žlindre, to je znane aktivnosti (FeO) v žlindri.

Na sliki 2 je prikazana primerjava vrednosti

$$C_s^I/O/ = (\% S) \cdot \frac{a_O}{a_S} \text{ in } C_s^I = (\% S) \cdot N_{FeO}/a_S,$$

$$\text{ozioroma } C_s^I = (\% S) \cdot a_{FeO}/a_S.$$

Iz dobljenih rezultatov izhaja pomemben zaključek, da obstaja določeno pseudoravnotežje v rafinacijski periodi elektroobločne peči med žlindro in jeklom.²



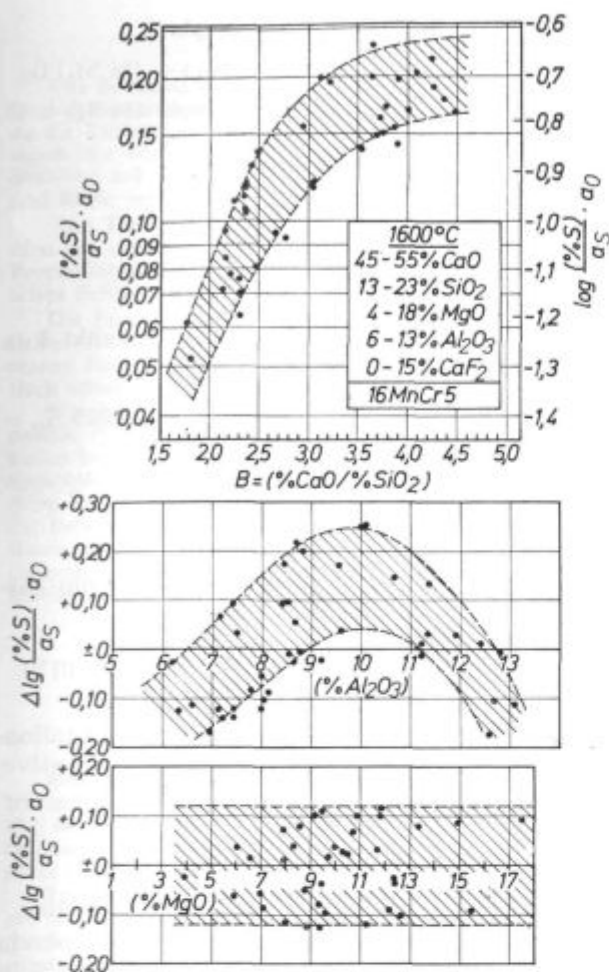
Slika 3
Vpliv bazičnosti žlindre in vsebnosti kisika na koeficient porazdelitve žvepla v rafinacijski periodi elektro-obločne peči

Fig. 3
Influence of the slag basicity and oxygen content on the sulphur distribution coefficient in the refining period of the electric arc furnace

Za jeklarsko prakso so zanimiva predvsem naslednja vprašanja:

1. V kakšni zvezi sta stopnja odžveplanja jekla in vsebnost kisika v rafinacijski periodi elektroobločne peči?

2. Kako vpliva oksidacijski potencial žlindre (predvsem % FeO v žlindri) na koeficient porazdelitve žvepla med žlindro in jeklom (L_s)?



Slika 4

Vpliv bazičnosti žlindre ter vsebnosti Al_2O_3 in MgO na kapaciteto žvepla — $(\% \text{S})/a_s \cdot a_o$ v pogojih elektro-jeklarske peči

Fig. 4

Influence of the slag basicity and Al_2O_3 and MgO contents on the sulphur capacity $(\% \text{S})/a_s \cdot a_o$ in the conditions of the electric arc furnace

Na prvo vprašanje lahko odgovorimo z uporabo enačbe (6) in z uvajanjem koeficienta porazdelitve žvepla — $L_s = (\% \text{S})/a_s$

$$C_s = (\% \text{S}) \frac{a_o}{a_s} \cdot 10^{\frac{770}{T} - 1,30} = L_s \cdot a_o \cdot 10^{\frac{770}{T} - 1,30} \quad (10)$$

Z uporabo omenjene odvisnosti $C_s = f(\% \text{CaO}/\% \text{SiO}_2)$ s slike 1 za konkretne jeklarske pogoje lahko na osnovi enačbe (20) poiščemo funkcionalno odvisnost $L_s = (\% \text{S})/a_s$, ki jo v grafični obliki ponazarja slika 3.

Izpeljane odvisnosti veljajo za pogoje elektro-obločne peči, in sicer za rafinacijsko periodo.

Uporaba diagrama na sliki 3 je demonstrirana s praktičnim primerom (glej prilogo 1).

Na osnovi velikega števila poskusnih šarž, ki smo jih posneli na 25-tonski elektroobločni peči pri izdelavi konstrukcijskega jekla EC 80 (16 MnCr

5) smo z regresijsko analizo ovrednotili rezultate glede porazdelitve žvepla med žlindro in kovino v pogojih elektroobločne peči.

Na sliki 4 so prikazani rezultati statistične analize v grafični obliki, iz katerih je razvidno, da imata bazičnost žlindre ($\% \text{CaO}/\% \text{SiO}_2$) in vsebnost (Al_2O_3) v žlindri največji vpliv na parameter:

$$C_s/o/ = \frac{(\% \text{S})}{a_s} \cdot a_o \quad (11)$$

RAVNOTEŽNE REAKCIJE PRI ODŽVEPLANJU JEKLA — NAPOTKI ZA PRAKSO

Na primeru sistema Fe-Mn-Si-Al-O je demonstrirana uporaba modela, ki sloni na predpostavki, da v tekočem jeklu po izvršeni dezoksidaciji z Mn in Si vsebnost kisika kontrolirajo prisotni oksidni vključki.

Pri istočasni dezoksidaciji jekla z Al, Mn in Si potekajo kompleksne reakcije, v katerih Al sodeluje kot reakcijski partner enkrat z aktivnim kisikom, raztopljenim v talini, drugič z nastalimi oksidnimi vključki $\text{SiO}_2\text{-MnO-FeO}$. Iz tega izhaja pomemben zaključek za prakso, da pri dezoksidaciji z Al ni mogoče zanemariti naravo in vsebnost oksidnih vključkov. To je pomembno zlasti pri izdelavi konstrukcijskih jekel, pri katerih je potrebno doseči predpisano vsebnost Al, ki je pomemben za kontrolo velikosti avstenitnega zrna.

Teoretično izpeljane enačbe za oceno vsebnosti kisika v dezoksidiranem jeklu so pomembne zlasti pri oceni odgora legirnih elementov in dezoksidantov, ki se danes vse bolj kontrolirajo s procesnimi računalniki.

Obnašanje žvepla v rafinacijski periodi elektro-obločne peči ima velik praktičen pomen, ker je odstranjevanje žvepla iz tekočega jekla z delovanjem reakcije žlindra-kovina vezano na precejšnjo porabo surovin in energije, pa tudi dosti časa traja.

Tendence, da se rafinacijska perioda v elektro-peči skrajša na minimum, zahtevajo natančno vodenje procesa in intenzifikacijo reakcij med žlindro in kovino.

Raziskave zadnjih let na področju odžveplanja zunaj peči so pokazale, da je pri teh procesih zelo pomemben kisik, kar je teoretično znano že dalj časa.

Z uporabo kriterija kapacitete žvepla: $(\% \text{S}) \cdot a_o/a_s$ smo demonstrirali teoretične možnosti pri ocenjevanju vpliva kisika na stopnjo odžveplanja. Očigledno je, da bo treba te odnose še bolj poglobiti, ker bo na ta način obvladavanje kontrole procesa na znatno večjem nivoju, kot je danes. Pri tem so pomembni ukrepi, ki vodijo do homogenizacije tekočega jekla (npr. **elektromagnetno premešavanje**) in intenzifikacija reakcij na fazni meji žlindra-kovina (npr. **vpihovanje žlindre z nosilnim plinom direktno v talino**).

Na osnovi dobljenih rezultatov smo lahko ugotovili, da obstaja določeno ravnotežje glede obnašanja žvepla in kisika med žlindro in tekočim jeklom v rafinacijski periodi elektroobločne peči.

Na osnovi znane odvisnosti parametra $(\% S) \cdot a_O/a_S$ od kemične sestave žlindre smo lahko izpeljali diagram, ki omogoča oceno vsebnosti žvepla, oziroma stopnjo odžveplanja kot funkcijo bazičnosti žlindre in vsebnosti kisika (priloga 2).

Z uporabo regresijske analize številnih eksperimentalnih rezultatov, dobljenih v 25-tonski elektroobločni peči je izdelan praktičen diagram, ki kaže, da imata na vrednost kriterija $(\% S) \cdot a_O/a_S$ največji vpliv bazičnost žlindre $(\% \text{CaO}/\% \text{SiO}_2)$ in vsebnost (Al_2O_3) .

Optimalne pogoje za doseganje visoke stopnje odžveplanja v elektroobločni peči je mogoče torej doseči z natančno kontrolo kemične sestave žlindre in zanesljivo dezoksidacijo jekla, pri čemer je najpomembnejša kontrola aktivnega kisika v talini.

PRILOGA 1

Praktični primer:

Zanima nas, koliko vsebnost žvepla lahko pričakujemo v talini po končani rafinaciji v elektroobločni peči pri izdelavi konstrukcijskega jekla EC-80 (16 MnCr 5) pri naslednjih tehnoloških pogojih:

1. Kemična sestava jekla takoj po legiranju z FeMn, FeCr in SiMn.

C = 0,19 %, Si = 0,21 %, Cr = 1,08 %, Mn = 1,38 %, S = 0,024 %, Ni = 0,04 %, V = 0,01 %, Cu = 0,15 %, Mo = 0,09 %, P = 0,021 %, Al_K = 0,012 %, O = 0,0085 %.

2. Kemična sestava rafinacijske žlindre (po raztalitvi):

53,33 % CaO, 16,67 % SiO₂, 10 % Al₂O₃, 10 % MgO, 5 % CaF₂, 0,1 % S.

3. T = 1630° C.

4. Teža tekočega jekla = 29000 kg.

5. Teža rafinacijske žlindre = 350 kg.

Izhajamo iz znane bilance žvepla:

$$(\% S)_A - (\% S)_{GL} G_M = ((\% S)_{GL} - (\% S)_A) G_S$$

Če predpostavimo, da je vsebnost $(\% S)_A = 0$ velja relacija*:

$$\frac{(\% S)_A - (\% S)_{GL}}{(\% S)_{GL}} = \frac{(\% S)_A}{(\% S)_{GL}} - \frac{1}{L_S} = m$$

$$(\% S)_{GL} = \frac{(\% S)_A}{1 + m \cdot L_S}$$

Vrednost L_S ocenimo iz diagrama na **sliki 3** za bazičnost:

$$\frac{\% \text{CaO}}{\% \text{SiO}_2} = 3,2 \text{ in aktivnost kisika: } a_O = 0,0085 \cdot f_O = 0,0085 \cdot 0,733 = 0,0062$$

$$L_S = \frac{(\% S)}{\% S} = 35$$

Sedaj lahko iz izpeljane enačbe ocenimo ravnotežno vsebnost žvepla v jeklu:

$$(\% S)_{GL} = \frac{(\% S)_A}{1 + m \cdot L_S} = \frac{0,024}{1 + 0,012 \cdot 35} = 0,0170$$

To pomeni, da je mogoče z uporabljano rafinacijsko žlindro doseči skoraj 30 % stopnjo odžveplanja:

$$\Delta S = \frac{0,0240 - 0,0170}{0,0170} \cdot 100 = 30 \%,$$

kar se lepo ujema s praktičnimi ugotovitvami.

Ali bo teoretična vrednost stopnje odžveplanja dosežena ali ne, je odvisno od kinetike procesov in seveda pogojno od vsebnosti kisika v tekočem jeklu v rafinacijski periodi.

* Pri tem smo zanemarili vpliv kemične sestave jekla na koeficient aktivnosti žvepla:

$$\log f_S = 0,21 \cdot \% C + 0,065 \% Si - 0,022 \% Cr - 0,025 \% Mn - 0,18 \% O = -0,0062, f_S = 0,786$$

Literatura

1. Richardson, F. D.: Physical Chemistry of Melts in Metallurgy, Vol. 2, Academic Press London (1974)
2. Koroušić, B.: Wirkung der Stahldeoksidation auf die Entschwefelung und die Art der Nichtmetallischen Einschlüssen bei der Stahlschmelzung Radex-Rundschau H. 3 (1980) S. 249—259

ZUSAMMENFASSUNG

Das Betragen von Schwefel in der Raffinationsperiode im Lichtbogenofen hat eine grosse praktische Bedeutung, da die Entfernung von Schwefel aus dem flüssigen Stahl durch die Wirkung der Reaktion zwischen Schlacke und Stahlbad mit einem grossen Aufwand von Zeit, Rohstoffen und Energie verbunden ist.

Die Tendenz, die Raffinationsperiode im Lichtbogenofen auf ein Minimum zu verkürzen, fordert eine exakte Prozessführung und die Intensivierung der Reaktionen zwischen Schlacke und Stahlbad.

Die Forschungen auf dem Gebiet der Entschwefelung haben in den letzten Jahren gezeigt, dass bei diesen Prozessen Sauerstoff eine wichtige Rolle spielt, was theoretisch schon lange bekannt ist.

Mit der Anwendung des Kriteriums der Schwefelkapazität $(\% S) \cdot a_o/a_s$ haben wir die theoretischen Möglichkeiten bei der Bewertung des Sauerstoffeinflusses auf den Entschwefelungsgrad demonstriert. Es ist offenbar nötig diese Verhältnisse näher zu erläutern, da auf diese Weise die Beherrschung der Prozesskontrolle auf einem höheren Niveau als heute sein wird. Dabei spielen eine grosse Rolle diejenigen Eingriffe, welche zur Homogenisierung des Stahlbades führen, wie zum Beispiel elektromagnetisches

Rühren und die Intensivierung der Reaktionen auf der Phasengrenze Metall-Schlacke (zum Beispiel Einblasen synthetischer Schlacken mit dem Trägergas direkt in die Schmelze).

Auf Grund der bekannten Abhängigkeit des Einflussparameters $(\% S) \cdot a_o/a_s$ von der chemischen Zusammensetzung der Schlacke konnte ein Diagramm ausgeführt werden, nach welchem die Schätzung des Schwefelgehaltes bzw. des Entschwefelungsgrades als Funktion der Schlackenbasizität und des Sauerstoffgehaltes möglich ist. (Beilage 1).

Mit Hilfe der Regressionsanalyse der zahlreichen experimentellen Ergebnisse aus einem 25 Tonnen Lichtbogenofen ist ein praktisches Diagramm ausgearbeitet worden aus welchem zu ersehen ist dass auf den Wert des Kriteriums $(\% S) \cdot a_o/a_s$ die Schlackenbasizität $(\% CaO/\% SiO_2)$ und der Tonerdegehalt (Al_2O_3) den grössten Einfluss haben.

Die optimalen Bedingungen zur Erzielung eines hohen Entschwefelungsgrades im Lichtbogenofen können durch eine exakte Kontrolle der chemischen Zusammensetzung der Schlacke und durch eine zuverlässige Stahldeoxydation erreicht werden, wobei die Kontrolle der Sauerstoffaktivität im Bad eine dominante Rolle spielt.

SUMMARY

Behavior of sulphur in the refining period in the electric arc furnace has an important practical meaning since the desulphurisation of molten steel by the slag-metal reactions is connected with the long duration and consumption of raw materials and energy.

Tendencies to reduce the refining period in the electric arc furnace to a minimum demand accurate regulation of the process and the intensification of the slag-metal reactions.

Investigations in the recent years in the field of desulphurisation outside the furnace showed the important role of oxygen which was theoretically known already for some time.

Applying the criterion of the sulphur capacity: $(\% S) \cdot a_o/a_s$ enabled to demonstrate the theoretical possibilities in estimating the influence of oxygen on the degree of desulphurisation. It is evident that these relations must be thoroughly analyzed since only thus the process control can reach higher level than it is today. Besides, the

measures for better homogenization of molten steel (e. g. electromagnetic stirring) and the intensification of reactions on the slag-metal boundary (e. g. submerged introduction of slag by a carrier gas directly into the melt) are of a great importance. Based on the known relationship between the $(\% S) \cdot a_o/a_s$ and the chemical composition of slag a diagram can be plotted which enables the estimation of sulphur content or degree of desulphurisation as a function of the slag basicity and oxygen content (Appendix 1). Application of the regression analysis of numerous experimental results obtained in a 25 t electric arc furnace enabled to construct a practical plot which shows that criterion $(\% S) \cdot a_o/a_s$ depends mainly on the slag basicity $(\% CaO/\% SiO_2)$ and (Al_2O_3) content.

Optimal conditions to obtain a high degree of desulphurisation in the electric arc furnace can be achieved by the accurate control of the chemical composition of slag and reliable deoxidation of steel where the control of active oxygen in the melt has a dominant role.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Поведение серы в течение рафинирования в дуговой электрической печи имеет большое практическое значение, так как удаление этого элемента из жидкой стали при действии реакции шлак-металл находится в связи с значительной утратой времени, сырья и энергии.

Цель, чтобы длительность рафинирования в дуговой электрической печи сократилась на минимум указывает на необходимость точного соблюдения процесса и интенсификации реакций между шлаком и металлом.

Современные исследования в области обессеривания в печи показали, что при этих процессах значительную роль имеет кислород что теоретически уже давно известно.

При применении критерия способности поглощения серы $(\% S) \cdot a_o/a_s$ автор статьи показал теоретические возможности оценки влияния кислорода на степень обессеривания. Несомненно, что эти отношения еще требуют значительного усовершенствования, что дает возможность владеть над контролем процесса в более широком, в сравнении с теперешним, уровне. При этом большое значение имеют меры, предпринятые для гомогенизации

жидкой стали (например, электромагнитное смешивание) и интенсификация реакций на границах фаз (например, продувание шлака с носителем непосредственно в расплав).

На основании известной зависимости параметра $(\% S) \cdot a_o/a_s$ от химического состава шлака выполнена диаграмма, которая позволяет произвести оценку содержания серы от степени обессеривания как функции основности шлака и содержания кислорода (приложение 1).

При применении регрессивного анализа многочисленных результатов, полученных в промышленной 25-ти т. дуговой электрической печи выведена практическая диаграмма, которая показывает, что на значение критерия $(\% S) \cdot a_o/a_s$ самое большое влияние оказывают основность шлака $(\% CaO/\% SiO_2)$ и содержание (Al_2O_3) .

Оптимальные условия для достижения высокой степени обессеривания в дуговой электрической печи возможно получить при точном соблюдении химического состава шлака и надежном раскислении стали, причем доминирующую роль представляет контроль активного кислорода в расплаве стали.