

Vpliv sestave žlindre na dezoksidacijo, razžveplanje in tvorbo vključkov v sodobnih jeklarskih agregatih

Blaženko Koroušić, Inštitut za kovinske materiale in tehnologije, Ljubljana

V okviru širšega raziskovalnega programa na Inštitutu za kovinske materiale in tehnologije smo razvili kompleksen termodinamični model žlinder, ki omogoča napoved termodinamičnih aktivnosti žlindrinih komponent.

Na osnovi teh podatkov smo izpeljali konkretne odvisnosti med sestavo žlindre in parametri procesa dezoksidacije s aluminijem. Poleg splošnih pojavov v procesu razžveplanja smo izpeljali odvisnost med kapaciteto žvepla in sestavo žlindre v sistemu $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ ter izračunali minimalne vsebnosti žvepla, ki jih je mogoče doseči s uporabo sintetičnih žlinder s primerno dezoksidacijo jekla.

1. UVOD

V sodobni literaturi s področja proizvodnje jekla se je udomačil pojem "čisto jeklo" (clean steel), ki opredeljuje današnje težnje v proizvodnji čistih in zelo čistih jekel. Pojem "čisto jeklo" je zelo širok in zajema veliko število nezaželenih elementov, spojin in primesi v jeklu. V tem članku se bomo omejili na kontrolo kisika, žvepla in oksidnih nekovinskih vključkov.

Za doseganje zelo nizkih vsebnosti kisika in žvepla v tekočem jeklu je potrebno zagotoviti naslednje pogoje: 1) potek reakcij med žlindro in kovino, kar dosežemo z primerno sestavo žlindre ter z intenzivnim mešanjem v ponovci, 2) preprečitev nezaželenih reakcij v fazi transporta taline in litja kot sta reoksidacija in prenos žvepla iz žlindre v talino.

Termodinamika procesov dezoksidacije in reakcije razžveplanja so zelo dobro poznane, žal pa je uporaba spoznanj omejena zaradi pomanjkanja zanesljivih podatkov o termodinamiki žlindrinih sistemov pri jeklarskih temperaturah.

Namen tega članka je poglobitev znanja o kompleksnih reakcijah dezoksidacije, razžveplanja in mehanizma tvorbe nekovinskih vključkov pri izdelavi čistih jekel (vsebnost žvepla pod 10 ppm in vsebnost celotnega kisika pod 20 ppm).

Izhodišče za tovrstni študij je uporaba termodinamičnega modela žlinder, za katerega je prirejen računalniški program GEMM, ki omogoča oceno termodinamičnih aktivnosti žlinder v multikomponentnih sistemih¹⁾. Na osnovi novejših termodinamičnih podatkov za aktivnosti žlinder so izpeljani novi odnosi pri dezoksidaciji in razžveplanju jekla pri temperaturah 1500-1650°C.

2. Osnovni princip termodinamičnega modela žlinder

V zadnjih 20 letih so bili razviti številni termodinamični modeli za študij večfaznih sistemov in za napoved termodinamičnih lastnosti v binarnih in večkomponentnih sistemih¹⁻⁴⁾. V zadnjem desetletju so se pojavili tudi številni računalniški programi, ki slonijo na različnih modelih, toda večina izhaja iz principa minimizacije Gibbsove energije. Med njimi je najbolj znan program SOLGASMIX, ki ga je prvotno izdelal Eriksson⁵⁾.

2.1 Splošna načela

Celotno Gibbsovo energijo nekega sistema, za katerega želimo izračunati minimalno energijo za dano temperaturo, pritisk in sestavo, lahko napišemo v obliki:

$$G = \sum_i n_i G_i \quad (1)$$

kjer je n_i = število molov komponente i in G_i kemični potencial definiran s enačbo:

$$G_i = G_i^0 + RT \ln a_i \quad (2)$$

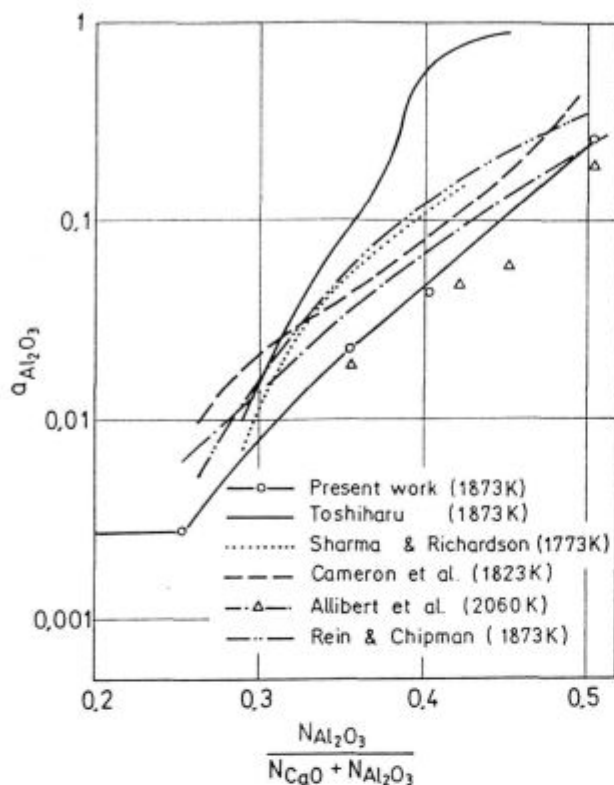
Pri izračunavanju minimalne energije sistema mora biti zadovoljen kriterij masne bilance sodelujočih komponent, t.j. za l -neodvisnih komponent sistema:

$$\sum_{i=1}^m a_{ij}^g x_i^g + \sum_{i=1}^l a_{ij}^c x_i^c = b_j \quad (j = 1, 2, \dots, l) \quad (3)$$

kjer predstavlja:

* Rokopis prejet: avgust 1991

** Originalno objavljeno: ŽZB 1991/3



Slika 1

Primerjava modelnih izračunov in praktičnih meritev različnih avtorjev v sistemu CaO-Al₂O₃ pri 1600°C

Figure 1

Comparison of model calculations and experimental values in various references, for the CaO-Al₂O₃ system at 1600°C

a_{ij} - število atomov j -elementa v molekuli i -komponente,

b_j - celotno število molov j -elementa,

l - celotno število elementov.

Za sistem, v katerem nastopajo plinske (g) in kondenzirane faze (s), lahko celotno energijo sistema zapišemo v obliki:

$$\frac{G}{RT} = \sum_{i=1}^m x_i^g (G^\circ/RT)_i^g + \ln P + \ln(x_i^g/X) + \sum_{i=1}^s x_i^s (G^\circ/RT)_i^s \quad (4)$$

Vrednost G° določene komponente lahko izračunamo direktno iz znanih termodinamičnih funkcij ali tabel, ki so danes že dosegljive bodisi iz literature ali iz različnih baz podatkov.

Pri izračunavanju minimalne Gibbsove energije v sistemu se uporablja Lagrange-ova metoda

nedoločenih multiplikatorjev in razvijanje Taylorjeve vrste okrog arbitrarne točke, zanemarjajoč nekatere višje izvode. Končni rezultat iterativnega računanja je, da je zadovoljen kriterij po enačbi (1) in (3) in da v ravnotežju velja linearna enačba:

$$G_{min} = \sum_j b_j G_j \quad (5)$$

kjer je sedaj b_j - celotno število molov j -komponente v sistemu. Računalniški program GEMM (Gibbs Energy Minimization Method) omogoča direktno izračunavanje termodinamičnih aktivnosti večkomponentnih sistemov. Več podrobnosti o uporabljeni metodi je mogoče najti v literaturi¹⁾.

2.2 Izračunavanje termodinamičnih aktivnosti v sistemu CaO-Al₂O₃ in CaO-Al₂O₃-SiO₂

Za lažje razumevanje nadaljnjega teksta podajamo nekaj konkretnih rezultatov izračunavanja aktivnosti oksidov v sistemu CaO-Al₂O₃ in CaO-Al₂O₃-SiO₂.

Oba omenjena sistema sta izredno pomembna za študij in razumevanje reakcij, ki potekajo pri obdelavi jekla s sintetičnimi žlindrami in pri obdelavi taline s Ca zlitinami⁶⁻⁷⁾.

Rezultati izračunavanj so prikazani na slikah 1 in 2 za temperaturo 1600°C.

V diagram so vrisani tudi najnovejši rezultati Nagata⁸⁾ (za sistem CaO-Al₂O₃) in nekateri rezultati Kay & Taylor⁹⁾ za del sistema CaO-Al₂O₃-SiO₂ (sestava 3CaO·Al₂O₃ - SiO₂).

Oba sistema sta izbrana naključno, ker so dosegljivi termodinamični podatki uporabni za testiranje modela in za nadaljnjo analizo reakcij dezoksidacije in razžveplanja jekla.

3. Kontrola dezoksidacije pri uporabi sintetičnih žlinder CaO-Al₂O₃-SiO₂

Pri sodobnih postopkih za izdelavo "čistih jekel" (AOD, MRP, LF) se za doseg zelo nizkih vsebnosti kisika uporabljajo sintetične žlindre tipa CaO-Al₂O₃ s manjšimi dodatki CaF₂.

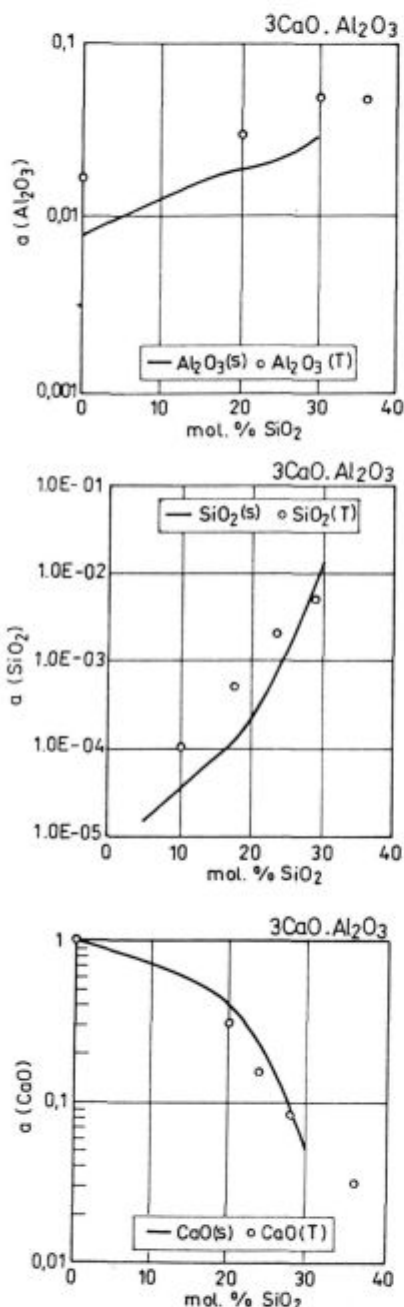
Termodinamika reakcij dezoksidacije z aluminijem in kalcijem je relativno dobro poznana. Določene omejitve pa so še vedno zaradi pomanjkanja termodinamičnih aktivnosti oksidov v delu sistema, ki je praktično nasičen s CaO.

3.1 Dezoksidacija z aluminijem

Številne tuje in domače raziskave v laboratorijskih in industrijskih pogojih so pokazale, da je za doseganje nizkih vsebnosti celotnega kisika v jeklu (pod 20 ppm)

potrebno zagotoviti popolno dezoksidacijo z aluminijem. Pri tem igra pomembno vlogo kisikova sonda, ki omogoča direktno merjenje aktivnosti kisika v talini.

Žal algoritmi sodobnih kisikovih sond za izračunavanje aktivnosti kisika in vsebnosti topnega Al v talini slonijo na predpostavki, da je aktivnost Al_2O_3 v žlindri oziroma v nekovinskih vključkih enaka 1 ($a_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 1$).

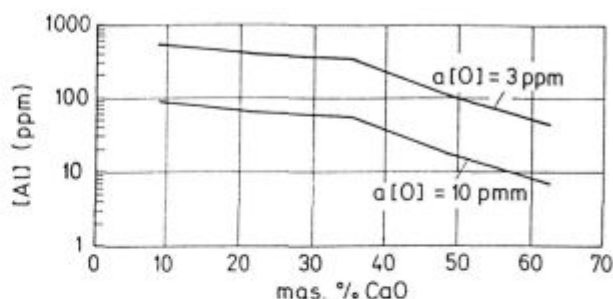


Slika 2

Vpliv SiO_2 v sistemu $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ - SiO_2 na aktivnost Al_2O_3 , CaO in SiO_2 pri 1600°C

Figure 2

Influence of SiO_2 in the $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ - SiO_2 system on the activities of Al_2O_3 , CaO , and SiO_2 at 1600°C



Slika 3

Vsebnost Al kot funkcija vsebnosti CaO v žlindrah $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$

Figure 3

Al content as a function of CaO content in $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ slags

Pri uporabi sintetičnih žlinder pa so pogoji povsem drugačni: aktivnost $a_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ je znatno nižja od 1, kar vodi do napačnih vrednosti izračunanih vsebnosti aluminija.

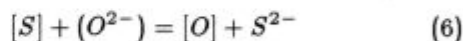
Na sliki 3 vidimo, da ima vsebnost CaO v žlindri $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ močan vpliv na vsebnost Al pri enaki aktivnosti kisika. Tako je vrednost Al pri $a_o = 3 \text{ ppm}$ in pri žlindri, nasičeni s CaO (pri 1600°C je to okrog 62 mas. % CaO), okrog 40-45 ppm, pri žlindri s 10-20 mas. % CaO pa 10-krat višja.

3.2 Vpliv vsebnosti SiO_2 na obnašanje aluminija

Zanimivo je tudi vprašanje, kako vpliva vsebnost SiO_2 v žlindrah sistema $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ - SiO_2 na obnašanje Al. Na sliki 4 vidimo odnose za dva pomembna psevdosistema: $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ - SiO_2 in $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ - SiO_2 pri temperaturi 1600°C . Dobljeni rezultati kažejo, da vsebnost žlindre igra izredno pomembno vlogo, saj je vpliv vsebnosti SiO_2 v žlindri odvisen od razmerja $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$. V strokovni literaturi nismo našli primerjalnih rezultatov, čeprav praktične izkušnje (glej Löscher et al.¹⁰) na to direktno opozarjajo.

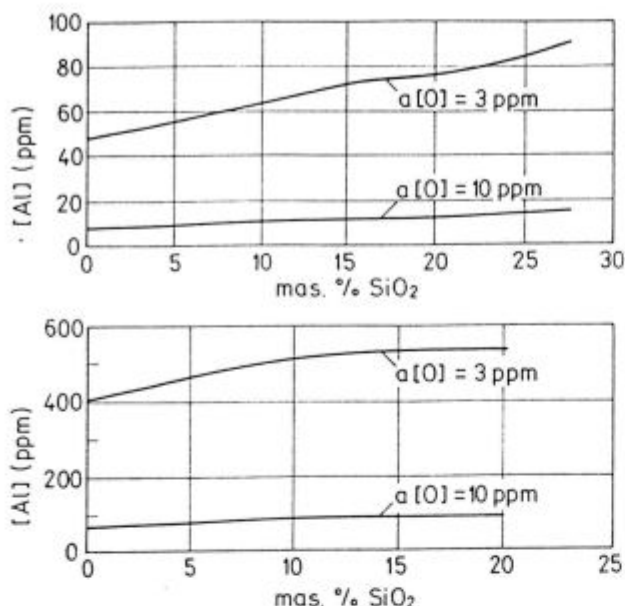
3.3 Kontrola procesa razžveplanja pri uporabi sintetičnih žlinder $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ - SiO_2

Osnovni princip sodobnih jeklarskih procesov je, da se odprava žvepla iz taline izpelje v strogo kontroliranih pogojih, ki so določeni s termodinamiko reakcije:



pri kateri se del žvepla, raztopljenega v jeklu, prenese v žlindro prek fazne meje talina-žlindra. Ravnotežna konstanta za reakcijo (6) pove, da je porazdelitev žvepla med žlindro in talino odvisna od aktivnosti kisika v talini in aktivnosti kisikovih ionov v žlindri:

$$\left(\frac{a_{\text{S}^{2-}}}{a_{[\text{S}]}} \right) = K_6 \cdot \left(\frac{a_{(\text{O}^{2-})}}{a_{[\text{O}]}} \right) \quad (7)$$



Slika 4

Vpliv vsebnosti SiO₂ in razmerja CaO/Al₂O₃ na vsebnost Al

Figure 4

Influence of SiO₂ content and CaO/Al₂O₃ ratio on Al content

Za razumevanje vpliva sestave žlindre na potek reakcije (6) je zelo pomemben parameter kapacitete žvepla - C_S, ki definira sposobnost žlindre, da sprejema žveplo:

$$C_S = (\%S) \left(\frac{P_{O_2}}{P_S} \right)^{1/2} \quad (8)$$

Parcialne tlake kisika in žvepla lahko nadomestimo s ustreznimi izrazi za aktivnost kisika in žvepla ($P_{O_2} = a_{[O]}^2 \cdot K_O$ in $P_S = a_{[S]}^2 \cdot K_S$):

$$C'_S = (\%S) \cdot \frac{a_O}{a_S} = (\%S) \cdot \frac{a_O}{[\%S]} \cdot \frac{1}{f_S} \quad (9)$$

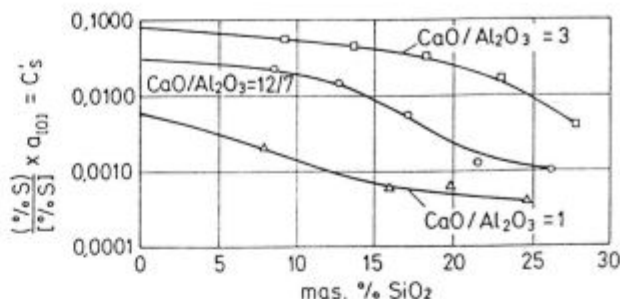
Med C_S in C'_S obstaja funkcionalna povezava, ki jo izpeljemo iz ustreznih termodinamičnih vrednosti:

$$C'_S = C_S \cdot 10^{-785/T + 1.027} \quad (10)$$

Na sliki 5 vidimo vpliv razmerja CaO/Al₂O₃ in vsebnosti SiO₂ na kapaciteto žvepla - C'_S pri temperaturi 1600°C. Čim višje je razmerje med CaO/Al₂O₃ in čim manjša je vsebnost SiO₂ tem višja je kapaciteta žvepla - C'_S. Za prakso so pomembne ugotovitve:

1. CaO/Al₂O₃ naj bo med 1,5-3,0.
2. Vsebnost SiO₂ naj bo manjša kot 10 mas. %.

Pomembno je tudi poudariti, da je za doseganje nizkih vsebnosti žvepla izredno pomembna intenziteta



Slika 5

Vpliv sestave žlindre v sistemu CaO-Al₂O₃-SiO₂ na vrednosti C'_S = (%S) · a_O / [%S] pri 1600°C

Figure 5

Influence of slag composition in the CaO-Al₂O₃-SiO₂ system on the values C'_S = (%S) · a_O / [%S] pri 1600°C

mešanja tekočega jekla in žlindre. Po drugi strani moramo poskrbeti, da je talina dezoksidirana, t.j., da je aktivnost kisika v talini nizka (pod 5 ppm). Kot kaže sliki 6 in 7 najnižje možne vsebnosti žvepla dosegamo pri žlindrah, praktično nasičenih s CaO in z vsebnostjo SiO₂ pod 10 mas. %, pri čemer je ključni parameter nizka aktivnost kisika v talini.

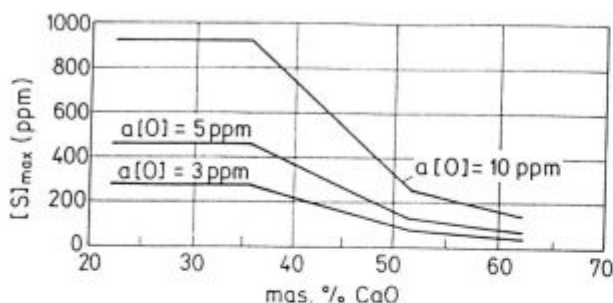
Te pogoje je mogoče zagotoviti brez večjih težav v sodobnih agregatih sekundarne metalurgije (VAD, ponovčna peč, VOD, AOD, MRP) z bazično oblogo. Kot kažejo praktične izkušnje, lahko danes v omenjenih agregatih dosegamo vsebnosti žvepla pod 20 ppm in pri posebnih kvalitetah (npr. trafo in dinamo jeklo) tudi pod 10 ppm žvepla.

4. ZAKLJUČKI

Vedno večje zahteve uporabnikov jekel po uporabi čistih jekel silijo proizvajalce kvalitetnih jekel v optimizacijo proizvodnih procesov. Za doseganje zelo nizkih vsebnosti kisika in žvepla v končnih izdelkih je potrebno zagotoviti popolno kontrolo vseh delovnih faz od procesa rafinacije, kar dosežemo s uspešno kontrolo vsebnosti kisika in primerno izbiro rafinacijske žlindre ter z uporabo bazičnih materialov za ponovce, do transporta in litja jekla po konti ali klasičnem postopku v jeklarni. Z uporabo termodinamičnega modela žlinder smo izračunali aktivnosti oksidov v sistemu CaO-Al₂O₃-SiO₂ pri jeklarskih temperaturah.

Na osnovi teh podatkov smo analizirali pogoje za uspešno dezoksidacijo, pri čemer smo posebej opozorili na pomen uporabe sintetičnih žlinder in pravilno interpretacijo vsebnosti aluminija, kot rezultata meritev aktivnosti kisika s kisikovo sondo.

Za doseganje nizkih aktivnosti kisika in v končni etapi tudi celotnega kisika v ulitem jeklu moramo zagotoviti popolno kontrolo vseh vplivnih parametrov od faze rafinacije do litja.

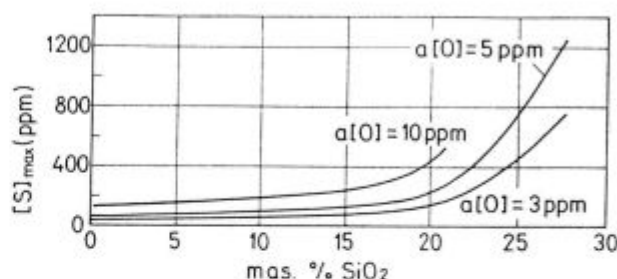


Slika 6

Teoretične vsebnosti žvepla pri uporabi sintetičnih žlinder $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ pri različnih aktivnostih kisika v talini in temperaturi 1600°C

Figure 6

Theoretical sulphur contents by application of synthetic $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ slags at various oxygen activities in the melt at 1600°C



Slika 7

Teoretične vsebnosti žvepla pri uporabi sintetičnih žlinder $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ pri različnih aktivnostih kisika v talini in temperaturi 1600°C

Figure 7

Theoretical sulphur contents by application of synthetic $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ slags at various oxygen activities in the melt at 1600°C

Poseben poudarek je dan poznavanju vplivnih parametrov za odpravo žvepla in doseganja nizkih vsebnosti žvepla.

Izpeljali smo nekatere odvisnosti med kapaciteto žvepla in sestavo žlindre ter ocenili napovedi minimalne vsebnosti žvepla v odvisnosti od sestave žlindre in aktivnosti kisika v talini.

LITERATURA

1. Koroušić, B.: Some Fundamental Aspect of Thermodynamic of The System $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, Steel Research, 62, No. 7, 1991, str. 285-288
2. Smith, W.R., R.W. Misen: Chemical Reaction Equilibrium Analysis, Wiley-Interscience, New York, NY, 1982
3. Dinsdale, A.T., S.M. Hadson, T.I. Barry, J.R. Taylor: In Computer Software in Chemical and Extractive

Metallurgy, Pergamon Press, New York, NY, 1989, p. 59-74

4. Pelton, A. D., M. Blander: Metall. Trans. B (1986), vol. 17 B, p. 805-815
5. Eriksson, G.: Chem. Scr., 1975, vol. 8, p. 100-103
6. Turkdogan, E.T.: Archiv Eisenhüttenwes, vol. 54 (1983) S. 1-10
7. Kay, D.A.R., S.V. Subramanian, R.V. Kumar: 25th Conference of Metallurgist, Toronto (1986) CIM
8. Fujisawa, T., Ch. Yamauchi, H. Sakao: The Sixth Internat. Iron and Steel Congress, Vol. 1, 201-208 (1990)
9. Kay, D. A. R., J. Taylor: Trans. Faraday Soc., 56, 1372 (1960)
10. Löscher, W., W. Pluschkell, R. Scheel: In Schlacken in der Metallurgie, Stahleisen, Dusseldorf, (1984), S. 263-279

ZUSAMMENFASSUNG

Im Rahmen eines breiteren Forschungsprogrammes an Institute of Metals and Technology ist ein komplexes thermodynamisches Schlackenmodell entwickelt worden, mit welchem die Voraussage thermodynamischer Aktivitäten der Schlackenkomponenten möglich ist.

Auf Grund dieser Daten sind konkrete Abhängigkeiten zwischen der Schlackenzusammensetzung und den Parametern des Desoxydationsprozesses mit Aluminium aus-

geführt worden. Neben den allgemeinen Erscheinungen beim Schwefelungsprozess ist die Abhängigkeit zwischen der Schwefelkapazität und der Schlackenzusammensetzung im System $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ ausgeführt worden. Minimale Schwefelgehalte die bei der Anwendung sintetischer Schlacken, bei geeigneter Stahldesoxydation erreicht werden können, sind ausgerechnet worden.

SUMMARY

In the context of wider research program at the Institute of Metals and Technology, a complex thermodynamic model for slags was developed which enables to forecast the thermodynamic activities of slag components.

Based on data, concrete correlations between the slag composition and parameters of the deoxidation process

with aluminium were derived. Next to general phenomena on desulphurisation process also the correlation between the sulphur capacity and slag composition in the $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ system was derived, and minimal sulphur contents attainable with synthetic slags and suitable deoxidation of steel were calculated.