

Modelne raziskave razogljčenja talin

Model Investigations of the Melt Decarburization Process

Godicelj T.,¹ J. Lamut, FNT, Odsek za metalurgijo in materiale, Ljubljana

K. Koch, TU Clausthal

J. Falkus, University of Mining and Metallurgy (AGH) Cracow

Na modelih smo prikazali študij procesa razogljčenja čistih Fe-C talin z vpihavanjem kisika na površino taline in brez sodelovanja žilindrine faze. Raziskave se nanašajo na diskontinuirano delovanje reaktorja. Na modelu reaktorja smo z uporabo CO₂ in KOH raziskovali vpliv dovoda plina na talino s kopjem in skozi dno na hitrost reakcije. Premešavanje kopeli naj bo takšno, da bo ta homogena. Na hitrost kemijske reakcije pri treh ekscentrično postavljenih dovodih plinske mešanice CO₂ + N₂ in pri razmerju H:D = 0.5 vpliva povečan pretok plinske mešanice linearno. Pri tem razmerju je tudi homogenejša. Na hitrost reakcije in homogenost ima največji vpliv kombinirano premešavanje. Z vrha smo dovajali CO₂ + N₂, z dna pa premešavali z dušikom. V delu so podani grafični prikazi spremembe hitrosti reakcije pri različnih načinih dodajanja reagenta v kopel.

Ključne besede: modelne raziskave, razogljčenje, plin/tekočina-medfazna površina, hitrost reakcije, kopje, ustje kopja, delilni krog pihalic.

Most of steel is made from pig iron which has high carbon content. The intention of the project was to find how model investigations can help in studying the decarburization process. In the reactor model the decarburization reaction was simulated by using 0.1 M KOH solution and blowing of CO₂ and N₂. Such model investigations enable the understanding of the effects of the gas being blown on and through the melt, on the formation of interphase surfaces. The investigations consisted of two stages. In the first stage, gas mixture was introduced through three tuyeres, being placed in the reactor bottom in a row which did not coincide with the central line. The influences of the number of tuyeres and their arraying, and on the height/diameter ratio of the bath on the flow patterns was studied. In the second stage, the decarburization process with double-blowing was studied. By top blowing through a lance at a constant distance of the lance mouth from the melt surface, a constant amount of CO₂+N₂ gas mixture was introduced, while N₂ for melt stirring was blown through eight nozzles in three different concentric circles on the reactor bottom. Measurements of electrical conductivity enabled the determination of variations of initial concentrations. The described results show the possibility for model investigations of the process, enabling its optimization towards a reduced duration of the process and an increased throughput of the reactor.

Key words: model experiments, decarburization, gas/liquid interfacial area, rate of reaction, lance operation, distribution of nozzles.

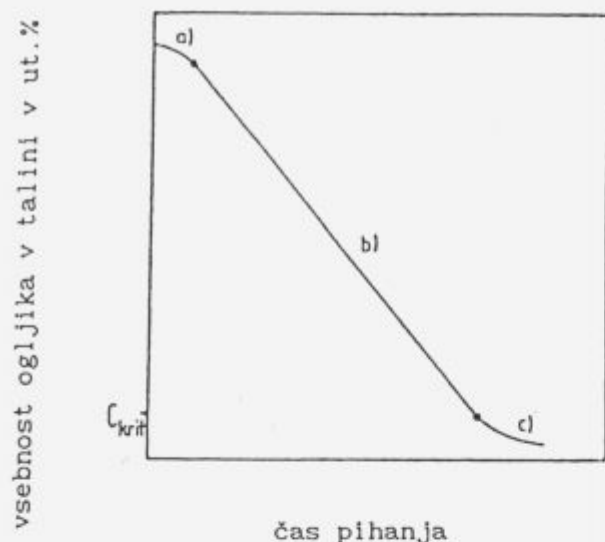
I. Uvod

Razogljčenje je pomemben proces pri izdelavi jekla. Kisik potreben za oksidacijo ogljika dovajamo v talino kot plin ali pa preko žindre. Pri izdelavi jekla v kisikovih konvertorjih oksidiramo okrog 4% ogljika. Na **sliki 1** je shematični prikaz poteka oksidacije ogljika. Krivulja je razdeljena na tri dele^{1,2}

- zalet
- linearna strmina
- iztek

V področju linearne strmine poteče 80 - 90 % razogljčenja in sicer po reakciji $[C] + 1/2 [O_2] = [CO]$ na zgorevalnem mestu pri čemer so hitrosti razogljčenja v primerjavi z iztekom 100-krat večje. Ker je hitrost reakcije razogljčenja dC/dt v tem območju neodvisna od koncentracije C, gre za reakcijo nultega reda. V območju izteka je difuzija C na zgorevalno mesto premajhna, zato prične oksidacija Fe, pri čemer poteče razogljčenje po fazni meji talina žindra $[C] + (FeO) = [CO_2] + [Fe]$

¹ Tomaž GODICELJ, dipl. inž. met.
Fakulteta za naravoslovje in tehnologijo
Odsek za metalurgijo in materiale
Aškerčeva 12, 61000 Ljubljana



Slika 1: Shematična predstava krivulje odgorevanja; po²¹

- a) zalet
- b) linearna strmina
- c) iztek

Figure 1: The carbon burn-off curve²¹

- a) run-up
- b) linear decrease
- c) tail-off

Proces razogljčenja v področju linearne strmine po reakciji:



smo simulirali z uvajanjem CO₂ v raztopino KOH. Ker so bili poskusi izvedeni pri sobni temperaturi, gre za hladne modelne raziskave.

2. Eksperimentalna tehnika

Reakcija razogljčenja poteka po medfazni površini plin tekočina, hkrati pa medfazna površina določa hitrost procesa ($-dC/dt = k_G \cdot a \cdot p_{O_2}$). Za simulacijo te reakcije moramo najprej izbrati sistem, kjer bo prav tako medfazna površina med plinom in tekočino določala hitrost reakcije procesa. Za model razogljčenja lahko uporabimo nastanek K₂CO₃ pri uvajanju CO₂ v raztopino KOH. Za simulacijo reakcije razogljčenja smo uporabljali sistem CO₂/KOH pri naslednjih pogojih.

- temperatura 20°C
- koncentracija KOH 0.1 mol/l
- parcialni tlak CO₂ v mešanici z N₂ 0.05 atm (tlak mešanice CO₂ + N₂ je 1 atm)

3. Meritve in rezultati

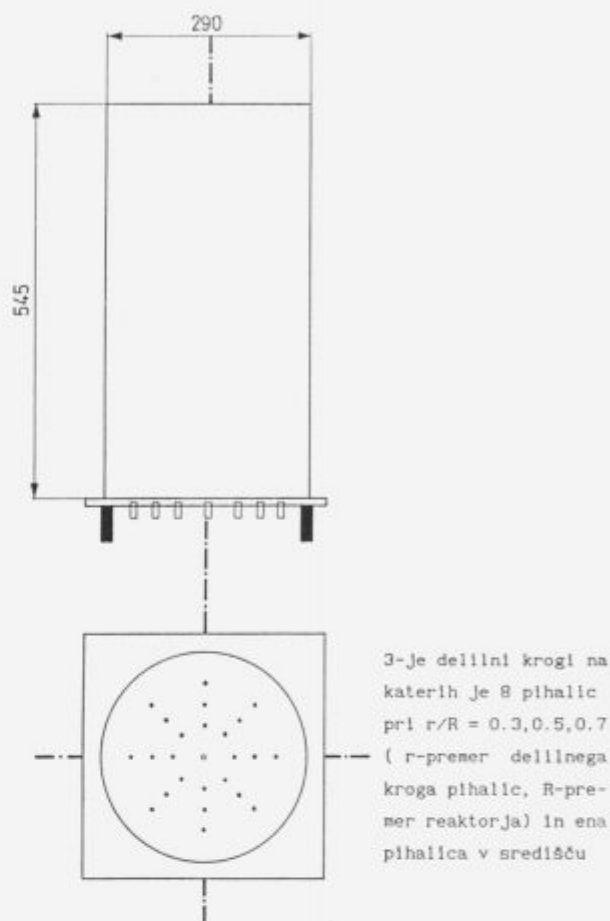
Modelna naprava je bila zgrajena po zgledu 200-tonskega konvertorja (slika 2). Na dnu je možna poljubna izbira dovoda plina, kjer se pihalice napajajo ločeno.

Modelne raziskave smo razdelili na dva dela. V prvem smo dovajali mešanico 95 % N₂ + 5 % CO₂ skozi dno reaktorja, pri čemer CO₂ in KOH reagirata po reakciji:



zato se je zmanjševala koncentracija [OH⁻] ionov v raztopini.

Zmanjševanje koncentracije [OH⁻] ionov se odraža v padcu električne prevodnosti raztopine, kar spremljamo preko merilne celice električne napetosti in konduktometra na računalniku kot spremembo električne prevodnosti v (S)-Siemens s časom (s).



Slika 2: Shema modelne naprave v narisu in tlorisu

Figure 2: Schematic view of the model installation in cross and long section

Hitrost reakcije izračunamo kot:

$$v = \frac{\Delta G(S)}{\Delta t(s)}$$

Smerni koeficienti posameznih krivulj (premic) so hitrosti reakcij in so reda 10⁻⁴. Na diagramih so vrednosti označene brez koeficienta 10⁻⁴ in so dejansko za 10⁻⁴ manjše.

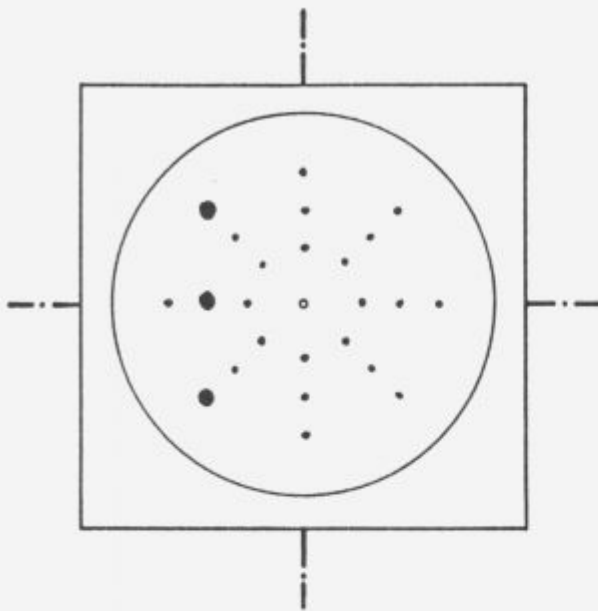
3.1 Prva skupina poskusov

V prvi seriji poskusov smo dovajali mešanico 5 % CO₂ + 95 % N₂ (V = 7.35 l/min) skozi tri ekscentrično v vrsti izbrane pihalice (d = 0.5 mm) na dnu reaktorja kot prikazuje slika 3. Pri tem tokovi v kopeli ustvarjajo tri značilna področja (slika 4):

- mali vrtinec
- velik vrtinec
- mrtvo cono

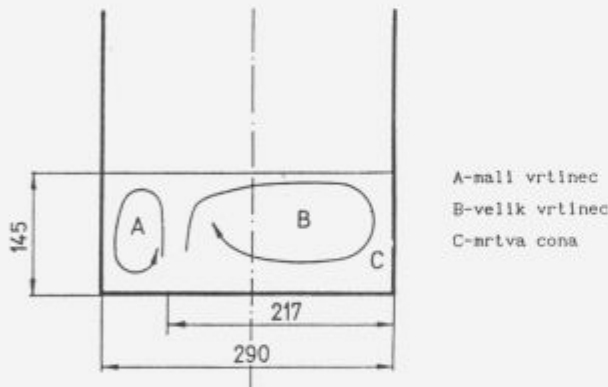
Zanimalo nas je kako razporeditev tokov v kopeli, pretok mešanice CO₂ + N₂ in razmerje višina kopeli : premer reaktorja (H/D) vpliva na hitrost reakcije in homogenost kopeli. Merilno celico smo postavili vedno v središče malega in velikega vrtinca.

Kot je razvidno na sliki 5, znašajo razlike med hitrostmi reakcije za mali in veliki vrtinec pri razmerju H/D = 0.5 6%, pri razmerju H/D = 0.7 pa 8%, kar pomeni, da je kopel pri razmerju H/D = 0.5 homogenejša. Hitrosti reakcije so pri razmerju H/D = 0.5 višje. To lahko razložimo z dejstvom, da vrtinec pri razmerju H/D = 0.7 ne zajame celotnega volumna kopeli, saj ostaja pod vrtincem del kopeli, ki se ne premešava tako intenzivno z okolico.



Slika 3: Ekscentrična razporeditev pihalnic na dnu reaktorja pri dovajanju plina skozi dno reaktorja

Figure 3: Eccentric nozzle placement at the reactor bottom for the experiments with gas flow through the bottom of the reactor



Slika 4: Razporeditev tokov v kopeli pri dovajanju plina skozi dno reaktorja

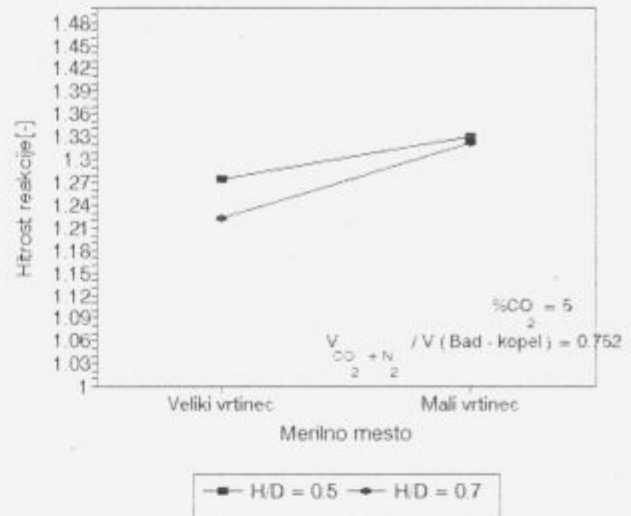
Figure 4: Circulation in the bath during the experiments with gas flow through the bottom of the reactor

Vpliv pretoka mešanice na hitrost reakcije smo izvedli samo za veliki vrtnec, saj smo prvotno ugotovili, da razporeditev tokov pri treh ekscentrično izbranih pihalicah nima bistvenega vpliva na hitrost reakcije.

Na **sliki 6** vidimo, da hitrost reakcije z naraščajočim pretokom od 3 l/min do 9.45 l/min narašča linearno in naraste za 70%. Pretok plina torej pospešuje kinetiko metalurških reakcij in tako posredno vpliva na čas procesa.

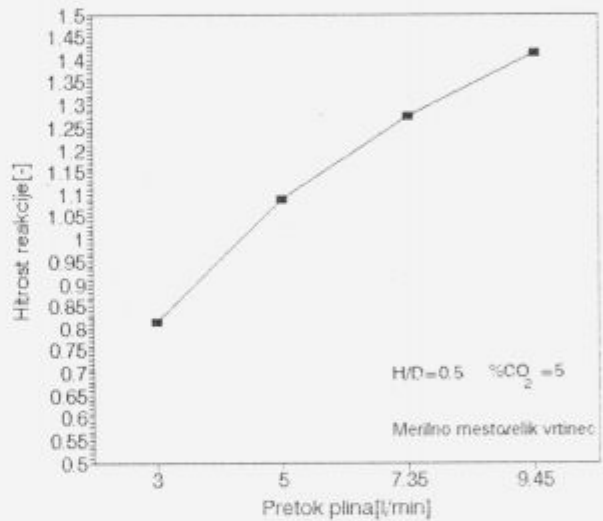
3.2 Druga skupina poskusov

V drugem delu smo proces razogljčenja izvajali kombinirano (**slika 7**). Princip meritve hitrosti reakcij je ostal enak kot pri prvi skupini raziskav. Z vrha smo skozi kopje dovajali konstantno količino (60 l/min) mešanice 5% CO₂ + 95% N₂ skozi tri različna ustja kopja kot prikazuje **slika 8**.



Slika 5: Vpliv razmerja H/D na hitrost reakcije

Figure 5: Impact of the H/D ratio on the reaction rate



Slika 6: Vpliv količine plina na hitrost reakcije

Figure 6: Impact of the gas quantity on the reaction rate

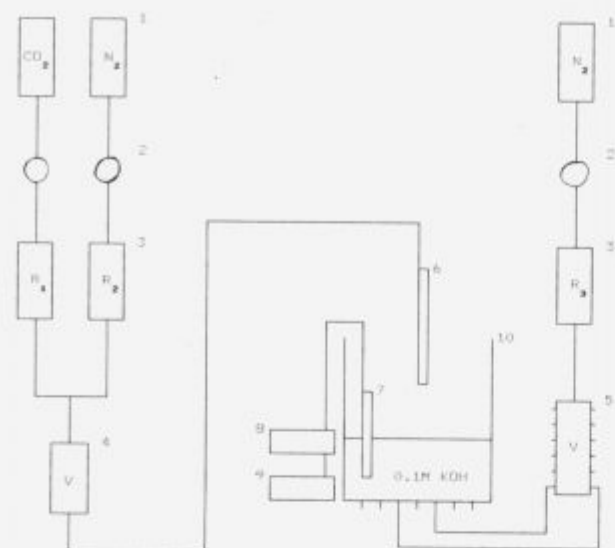
Konstantni parametri so bili: $V(\text{CO}_2 + \text{N}_2) = 60$ l/min, oddaljenost ustja kopja od površine = 110 mm, št. pihalic za dovod N₂ skozi dno reaktorja = 8.

Spreminjali smo: ustje kopja z različnim številom odprtin (1, 3, 6) - (**slika 8**), razporeditev dovoda N₂ na dnu reaktorja (notranji, srednji, zunanji delilni krog pihalic - (**slika 2**), pretok N₂ skozi dno reaktorja za premešavanje kopeli (0, 3, 7 l/min).

Kombinirano pihanje na in skozi talino je ustvarilo v kopeli tokove, kot prikazuje **slika 9**.

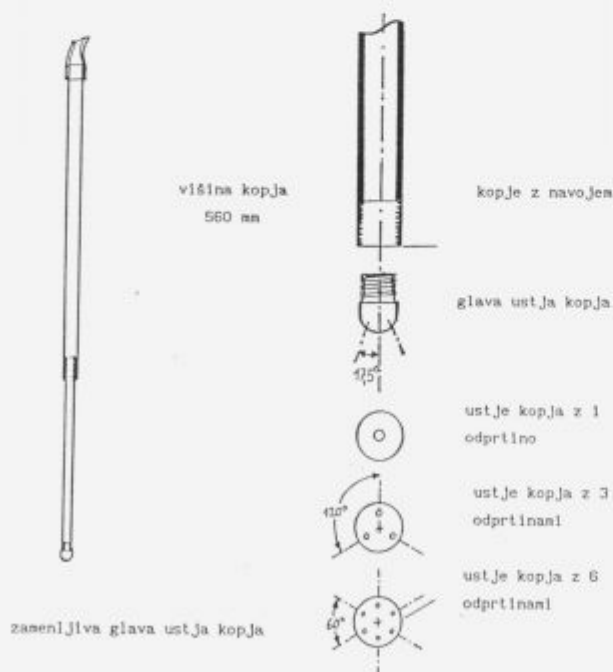
Vsak poskus pri enakih pogojih (ustje kopja, delilni krog pihalic za dovod N₂, pretok N₂) smo izvajali 2-krat, tako da smo enkrat merili hitrost reakcije na notranjem, drugič pa na zunanem merilnem mestu. Iz razlik med obema vrednostima sklepamo na homogenost kopeli.

Raziskovali smo kako premešavanje kopeli z N₂ skozi dno reaktorja pri različnem ustju kopja in pri različni razporeditvi pihalic za dovod N₂ na dnu reaktorja vpliva na povečanje hitrosti reakcije in homogenost kopeli.

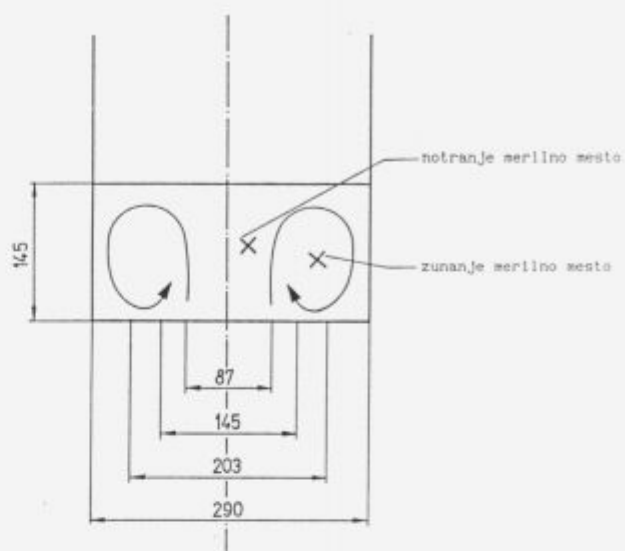


- 1 - jeklenka s plinom
- 2 - manometer
- 3 - rotameter
- 4 - posoda za mešanje CO₂ in N₂
- 5 - izenačevalec tlaka za 1-12 pihalnic
- 6 - kopje za mešanico CO₂ in N₂
- 7 - merilna celica električne prevodnosti
- 8 - konduktometer
- 9 - računalnik
- 10 - reaktor

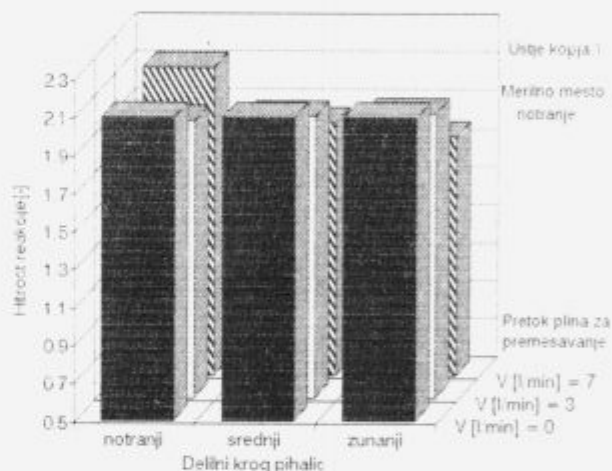
Slika 7: Shema preiskovalne naprave za merjenje spremembe električne prevodnosti pri kombiniranem pihanju
Figure 7: Schematic view of the model installation for measuring of the electrical conductivity change during combined blowing



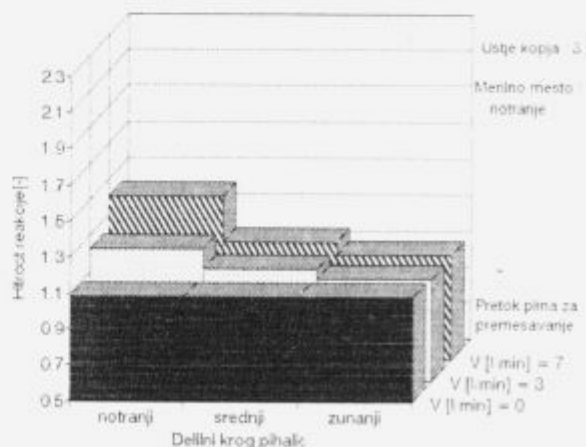
Slika 8: Kopje za pihanje na kopel v M 1:5 in prikaz glave ustja kopja v M 1:1
Figure 8: The lance for blowing on the bath (scale 1:5) and schematic view of the lance mouth (scale 1:1)



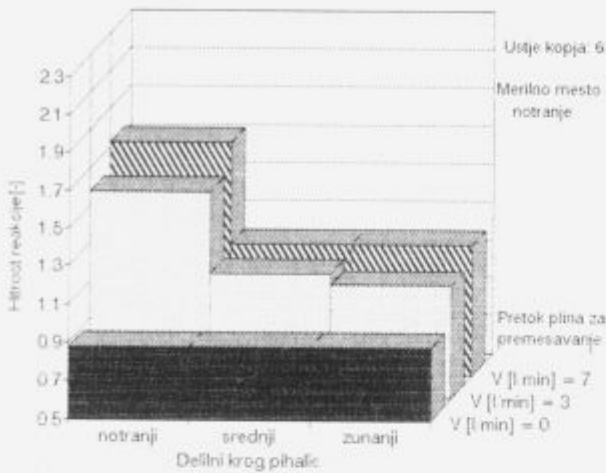
Slika 9: Prikaz razporeditve tokov pri kombiniranem pihanju na in skozi kopel
Figure 9: Circulation during combined blowing, on and through the bath



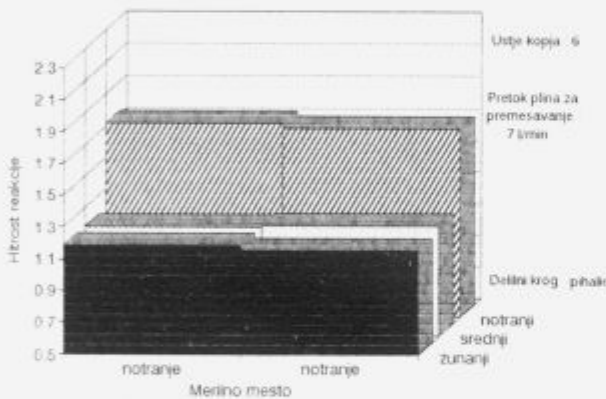
Slika 10: Vpliv pretoka plina za premešavanje kopeli pri ustju kopja 1 na hitrost reakcije pri različnih merilnih mestih
Figure 10: Impact of the concentric circle of nozzles at the lance mouth 1 on the rate of reaction at different measuring points



Slika 11: Vpliv pretoka plina za premešavanje kopeli pri ustju kopja 3 na hitrost reakcije pri različnih merilnih mestih
Figure 11: Impact of the concentric circle of nozzles at the lance mouth 3 on the rate of reaction at different measuring points



Slika 12: Vpliv pretoka plina za premešavanje kopeli pri ustju kopja 6 na hitrost reakcije pri različnih merilnih mestih
 Figure 12: Impact of the concentric circle of nozzles at the lance mouth 6 on the rate of reaction at different measuring points



Slika 13: Homogenost kopeli pri ustju kopja 6
 Figure 13: Homogeneity of the bath at the lance mouth 6

Rezultati drugega dela raziskav so:

a) Hitrosti reakcije so največje pri ustju kopja z eno odprtino. Dodatno premešavanje kopeli z N_2 izraziteje zmanjšuje hitrosti reakcije pri dovajanju N_2 skozi srednji in zunanji delilni krog pihalic ter pri pretoku N_2 7 l/min (za 30 %). (slika 10)

b) Hitrosti reakcije so pri pihanju skozi ustje kopja s tremi odprtinami znatno nižje kot pri ustju kopja z eno odprtino. Dodatno premešavanje z N_2 povečuje hitrost reakcije. Izrazito povečanje hitrosti reakcije (za 30 %) nastopa pri dovajanju N_2 skozi delilni krog pihalic, ki je bližji središču reaktorja in pretoku N_2 7 l/min. (slika 11)

c) Hitrost reakcije je pri pihanju skozi ustje kopja s 6-imi odprtinami najnižja, če kopeli ne premešavamo z N_2 . Dodatno uvajanje N_2 skozi dno reaktorja ima v tem primeru najbolj pozitiven vpliv na povečanje hitrosti reakcije. Najbolj izrazito je to pri notranjem delilnem krogu pihalic in pretoku N_2 7 l/min, kjer se hitrost reakcije poveča za 100 %. Vrednosti hitrosti reakcije pri uporabi ustja kopja z 6-timi odprtinami so višje kot pri uporabi ustja kopja s tremi in nižja kot pri uporabi ustja kopja z eno odprtino. (slika 12)

d) Najbolj homogeno kopel smo dobili pri naslednjih pogojih: ustje kopja z 6-imi odprtinami, pretok N_2 7 l/min, dovod N_2 skozi notranji delilni krog pihalic (slika 13).

4. Sklepi

Z opisanimi poskusi smo modelirali proces razogljčenja talin. Na vodnem modelu smo prikazali kako vpliva na hitrost reakcije razogljčenja oblika kopja za dovod plina, mesto dovoda plina v reaktor in količina plina. Količina in način dovoda plina v reaktor vplivata na oblikovanje tokov in premešavanje taline, kar je povezano s hitrostjo reakcije.

Literatura

- ¹ Koch K., Sittard J., Valentin P.: Entkohlung von Eisenschmelzen bei Sauerstoffangebot über Schlacken und Gasphase. *Arch. Eisenhüttenwes.*, 47, 1976, 583-588
- ² Koch K., Fix W., Valentin P.: Kennzeichnende Teilabschnitte der Entkohlungsreaktion beim O_2 Aufblasen auf Fe-C Schmelzen. *Arch. Eisenhüttenwes.*, 49, 1978, 109-114
- ³ Zong J.H., Park H.K., Yoon J.K.: The cold model on the decarburization rate in oxygen steelmaking by CO_2/KOH system. *ISIJ International*, 30, 1990, 748-755