

Zygmunt KLISIEWICZ

ODSIARCZANIE STALI W KADZI MIESZANKAMI ŻUŁOTWÓRCZYMI

Streszczenie. Proces odsiarczania stali w kadzi mieszankami żułowotwórczymi jest przypadkiem odsiarczania fazy metalowej przez fazę żużlową. Określono zależność pomiędzy współczynnikiem podziału siarki a pojemnością siarki w żużlu. Również określono zależność stopnia odsiarczania od masy odsiarczającej mieszanki dodawanej do kadzi, od zawartości siarki w żużlu piecowym i współczynnika podziału siarki. Następnie wyprowadzono zależności odsiarczania stali w kadzi przedmuchiwanej argonem wprowadzonym albo przez kształtkę porowatą umieszczoną w dnie kadzi, albo przez dodatkową lancę. Uzyskane zależności teoretyczne zweryfikowano danymi doświadczalnymi, na podstawie których wykazano wpływ mieszania ciekłej stali w kadzi na stopień odsiarczania stali.

1. Wstęp

Obniżenie zawartości siarki poniżej poziomu 0,010% jest dodatkowym zbiegiem metalurgicznym przeprowadzanym obecnie w kadziach, gdyż podstawowy agregat metalurgiczny ma ograniczone możliwości skutecznego odsiarczania stali oraz wymagając określonej ilości energii jest zbyt drogim urządzeniem, aby można było go używać do operacji technologicznych, które mogą być przeprowadzone w innych warunkach i z o wiele lepszym efektem [1-2]. Zastosowana do tego celu metoda obróbki ciekłej stali mieszankami żułowotwórczymi łącznie z mieszanym gazem obojętnym wprowadzanym przez lancę lub kształtkę porowatą pozwala zmniejszyć nie tylko zawartość siarki, ale równocześnie dzięki znacznemu obniżeniu zawartości i modyfikacji wtrąceń siarczkowych przyczynia się do poprawy izotropii własności plastycznych wyrobów [3].

2. Procesy metalurgiczne

Odsiarczanie ciekłej stali w kadzi mieszankami żułowotwórczymi jest przypadkiem odsiarczania fazy metalowej przez fazę żużlową. Reakcja odsiarczania żużłami typu $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-CaF}_2$ przebiega według reakcji:



której stała równowagi ma postać:

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

Rozpuszczalność siarki w żuźlach $CaO-Al_2O_3-SiO_2$ waha się od 2,0-4% przy nasyceniu tlenkiem wapnia i krzemianem wapnia [4].

Według Richardsona wygodnie jest scharakteryzować żużel jego możliwością przyjmowania siarki proporcjonalną do jego zasadowości:

$$C_S = \frac{K \cdot a_{(O^{2-})}}{f_S} \quad (3)$$

gdzie:

C_S - pojemność siarki w żuźlu,

K - stała równowagi reakcji [1],

$a_{(O^{2-})}$ - aktywność anionów tlenowych, określających zasadowość żużla,

f_S - współczynnik aktywności siarki w metalu.

Z zależności (2 i 3) wynika zależność (4):

$$C_S = (\% S) \frac{a_{[O]}}{a_{[S]}} \quad (4)$$

Wprowadzając współczynnik podziału siarki $\eta_S = \frac{(\% S)}{\% S}$ otrzymuje się zależność (5):

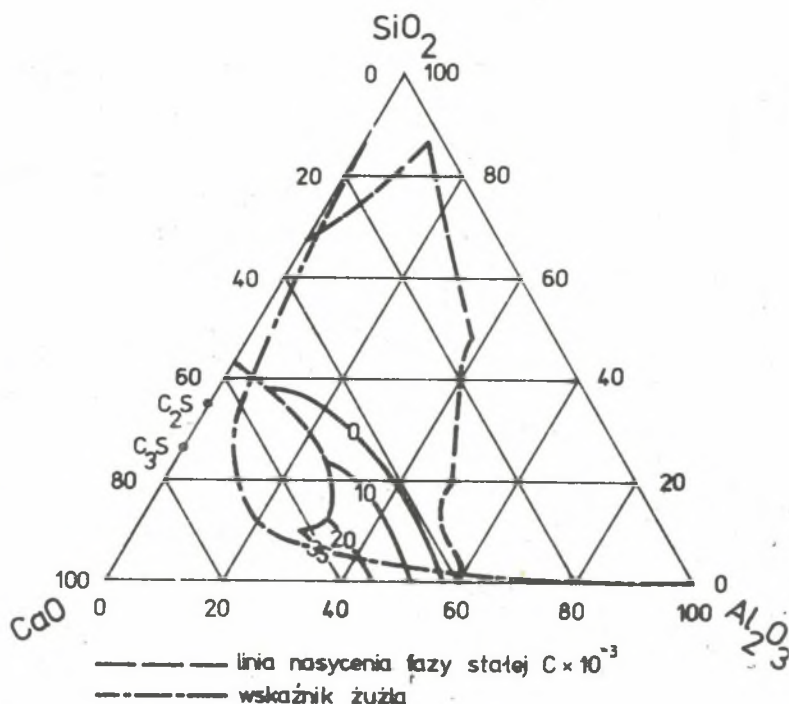
$$\eta_S = \frac{(\% S)'}{\% S} = C_S \frac{f_S}{a_{[O]}} \quad (5)$$

Z zależności (5) można wnioskować, że zdolność żużla do przyjmowania siarki jest wprost proporcjonalna do pojemności siarki w żuźlu, a odwrotnie proporcjonalna do aktywności tlenu w kąpieli metalowej.

Na rys. 1 przedstawiono pojemność siarki w żuźlach $CaO-Al_2O_3-SiO_2$ przy temperaturze 1823 K [6]. Żużle tego typu wykazują przy nasyceniu wapnem pojemności siarki wynoszące tylko około 0,035.

Stwierdzono eksperymentalnie, że najlepsze rezultaty uzyskuje się przy wskaźniku żuźlowym $a = \frac{(CaO)}{(SiO_2)} : (Al_2O_3) > 0,3$ [7]. Przy tym stosunku pojemności siarczków wykazują także wyraźne maksimum [4].

Iloraz ten opisuje krzywa hiperboliczna, przylegająca do naroży tlenku wapnia w układzie $CaO-Al_2O_3-SiO_2$ (rys. 1), przy założeniu że żużle tego typu są nasycone tlenkiem wapnia, a równocześnie wykazują także małą aktywność SiO_2 .

Rys. 1. Pojemność siarki w żużłach $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ Fig. 1. The sulphide capacity of the slags $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$

Podczas spustu ciekłej stali do kadzi dostaje się do niej pewna ilość żużła spływającego z pieca. Określając zawartość siarki w żużlu oraz w innych dodatkach (fluoryt) przez "s" otrzymuje się z równania bilansowego zależność (6):

$$[S]_t = \frac{[S]_0 + s/10}{1 + m \cdot \eta_s} \quad (6)$$

gdzie:

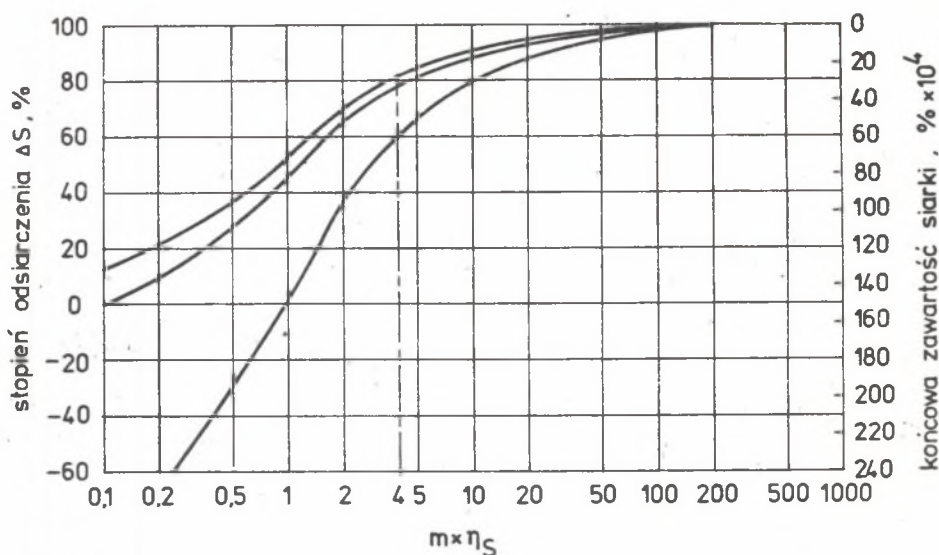
$[S]_t$ - końcowa zawartość siarki w stali, ‰,

$[S]_0$ - początkowa zawartość siarki w stali, ‰,

s - pozostałe źródła siarki, kg/t stali,

m - masa odsiarczającej mieszanki, t/t stali,

η_s - współczynnik podziału siarki.



Rys. 2. Zależność stopnia odsiarczenia ΔS od iloczynu ilości żużla m i współczynnika podziału η_S dla $[S]_0 = 0,015\%$
 1 - $s = 0$, 2 - $s = 0,015$ kg/t, 3 - $s = 0,15$ kg/t

Fig. 2. The degree of desulphurisation ΔS as a function of the product of slag quantity m and the distribution ratio η_S for $[S]_0 = 0,015\%$
 1 - $s = 0$, 2 - $s = 0,015$ kg/t, 3 - $s = 0,15$ kg/t

Z zależności (6) wynika, że zawartość końcowa siarki w stali jest tym niższa, im przy danej zawartości początkowej siarki jest większy iloczyn $m \cdot \eta_S$. Określając stopień odsiarczenia ΔS :

$$\Delta S = 100 \frac{[S]_0 - [S]_t}{[S]_0} \quad (7)$$

otrzymujemy po wykorzystaniu zależności (6):

$$\Delta S = 100 \frac{m \cdot \eta_S - \frac{s}{10[S]_0}}{1 + m \cdot \eta_S} \quad (8)$$

Na rys. 2 przedstawiono zależność stopnia odsiarczenia od iloczynu ilości żużla i współczynnika podziału siarki. Z zależności (7) i (8) wynika, że o powodzeniu odsiarczenia decyduje przede wszystkim iloczyn $m \cdot \eta_S$. Przy zmniejszeniu zawartości siarki z $[S]_0 = 0,015\%$ na $[S]_t = 0,003\%$ wymagany

stopień odsiarczenia powinien wynosić 80%. Jeżeli pominiemy się dodatkowe źródła i straty siarki, to przy ilości żużła 15 kg/t stali iloczyn $m \cdot \eta_s = 4,0$, a współczynnik podziału $\eta_s = 270$. Taki współczynnik podziału jest możliwy dla pojemności siarki $C_s = 0,035$ w nasyconym tlenkiem wapnia żużłu (rys. 1).

3. Aspekty kinetyczne i warunki wymiany międzyfazowej pomiędzy metalem a żużłem

Odsiarczanie jest procesem heterogenicznym przebiegającym na granicy podziału metalu i żużła. Dla większości reakcji zachodzących między metalem a żużłem procesy przenoszenia reagujących substancji mogą odgrywać regulującą rolę dla szybkości tych reakcji. Odsiarczanie jest reakcją pierwszego rzędu określoną zależnością (9):

$$\frac{d[S]}{dt} = -k([S] - [S]_r), \quad (9)$$

gdzie:

$[S]$ - zawartość siarki w kąpieli,

$[S]_r = \frac{(S)}{\eta_s}$ - równowagowa zawartość siarki na granicy podziału metal - żużel,

k - stała szybkości reakcji określona z kolei zależnością:

$$k = \frac{A}{v} \cdot \beta_s = \frac{A}{M} \rho \beta_s$$

A - powierzchnia granicy podziału metal-żużel,

v - objętość kąpieli metalowej,

M - masa kąpieli metalowej,

ρ - gęstość kąpieli metalowej,

β_s - współczynnik przechodzenia siarki.

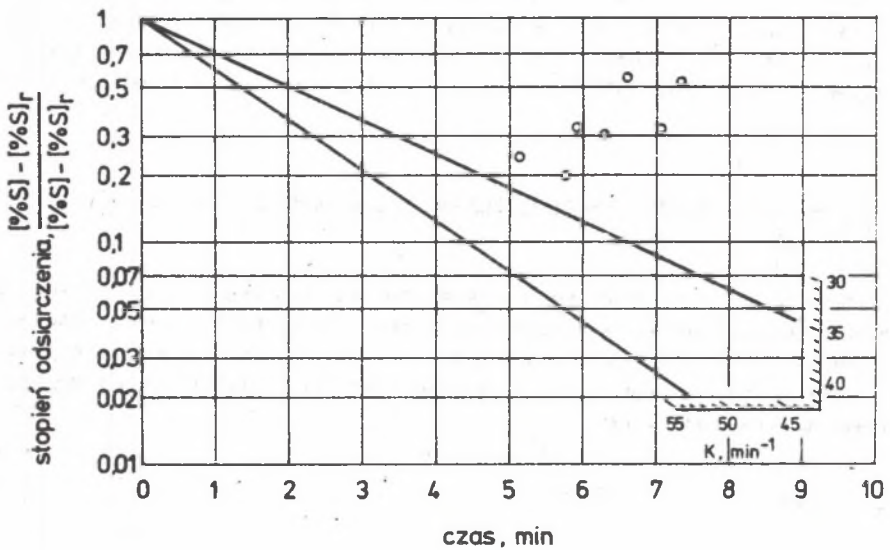
Równanie (9) można stosować do przedstawienia przebiegu procesu odsiarczania w postaci:

$$\frac{d[S]}{[S]_t - [S]_r} = k_0 \frac{A}{M} dt \quad (10)$$

Po scałkowaniu otrzymuje się przy przybliżonym założeniu, że:

$$\frac{A}{M} = \text{const}$$

$$k_0 = \text{const}$$



Rys. 3. Prędkość odsiarczania w zależności od różnych warunków mechanicznego mieszania

1 - mieszanie metalu i żużła, 2 - mieszanie metalu, 3 - mieszanie żużła,
k - stała szybkości odsiarczania

Fig. 3. The rate of desulphurisation as a function of various conditions of mechanical mixing

1 - the mixing of metal and slag, 2 - the mixing of metal, 3 - the mixing of slag, k - the velocity constant of the desulphurisation

$$\lg \frac{[S]_t - [S]_r}{[S]_0 - [S]_r} = - \frac{1}{2,3} k_0 \left(\frac{A}{M} \right) t$$

lub przy założeniu $[S]_r = \rho$

$$\lg \frac{[S]_t}{[S]_0} = - \frac{1}{2,3} k_0 \frac{A}{M} t = - \frac{1}{2,3} kt. \quad (11)$$

Równanie (11) umożliwia określenie dla tej samej substancji odsiarczającej zmianę prędkości odsiarczania w zależności od zmiennych warunków przepływu dynamicznego procesu, tzn. w zależności od różnych zakresów prędkości w fazie ciekłej. Na rys. 3 wykazano, że prędkość reakcji jest wyższa przy mieszaniu fazy żużlowej względnie fazy żużlowej i metalowej, natomiast niższa, kiedy miesza się sam tylko metal [8].

Przepływ wymiany międzyfazowej z metalu do żużła i z żużła do metalu przebiega zasadniczo według dwóch par równań różniczkowych:

$$\begin{aligned}
 -\rho_M \frac{\partial [S]}{\partial t} &= \frac{\bar{M}}{A} \frac{\partial [S]}{\partial l} + \frac{\phi A}{v_M}, \\
 -\rho_m \frac{\partial (S)}{\partial t} &= \frac{\bar{m}}{A} \frac{\partial (S)}{\partial l} + \frac{\phi A}{v_m},
 \end{aligned}
 \tag{12}$$

gdzie:

- \bar{M} - M/t - prędkość przepływu fazy metalowej o masie M i objętości v_M ,
- \bar{m} - m/t - prędkość przepływu fazy żużlowej o masie m i objętości v_m ,
- l - długość styku żużel/metal,
- ϕ - przepływ międzyfazowej wymiany materiałowej na granicy podziału o powierzchni A .

Oznaczając względną pojemność odsiarczającą żużła C o masie m w stosunku do kąpieli o masie M , z którą znajduje się w równowadze określonej przez współczynnik podziału β_S , otrzymuje się zależność (13):

$$C = \beta_S \frac{m}{M} = \frac{[S]}{[S]_O} \frac{m}{M} \tag{13}$$

Następnie wyprowadzając wielkość φ jako tzw. "liczbę reakcji":

$$\varphi = \frac{\text{prędkość reakcji chemicznej}}{\text{prędkość ciekłej kąpieli}} = \frac{k_O A}{M/t} \tag{14}$$

$$k_O = \rho \cdot \beta_S \tag{15}$$

gdzie:

- A - powierzchnia reakcji,
- ρ - gęstość kąpieli metalowej,
- β_S - współczynnik przenoszenia siarki.

W przypadku odsiarczania stali w kadzi mieszankami żużlotwórczymi, te same ilości żużła m i metalu M pozostają w styku stałym, gdyż ruch metalu, spowodowany przedmuchiwaniem za pomocą gazu obojętnego, poprawia jedynie skuteczność całkowitego styku pomiędzy M i m . Rozwiązując równania różniczkowe (12), otrzymuje się dla warunków stałej powierzchni styku $\bar{M} = 0$ i $\bar{m} = 0$ równanie (16):

$$R = \frac{[S]_O}{[S]_t} = \frac{1 + C}{1 + C \exp\left(-\frac{1 + C}{C} \varphi\right)} \tag{16}$$

dla przypadku, gdy $\varphi \rightarrow \infty$ tzn. dla $t \rightarrow \infty$ otrzymuje się zależność (17):

$$R = \frac{[S]_O}{[S]_t} = 1 + C, \tag{17}$$

zaś dla $C \rightarrow \infty$

$$R = \frac{[S]_o}{[S]_t} = C^{\psi}$$

$$\psi = 2,3 \lg \frac{[S]_o}{[S]_t} \quad (18)$$

4. Wyniki badań

Badania procesu odsiarczania przeprowadzono w kadziach o pojemności 140 t dodając przygotowaną mieszankę żużlową na dno kadzi przed spustem. W celu określenia optymalnego składu mieszanki odsiarczającej wykorzystano dane z rys. 1 oraz zależność (5). W celu zmniejszenia aktywności tlenu w kąpieli metalowej jako podstawowe składniki zastosowano wapno palone (1100 kg), fluoryt (100 kg) oraz dodatek glinu (140 kg). Wysokozasadowy żużel CaO-CaF_2 z zawartością Al_2O_3 jako produktu odtleniania stali charakteryzuje się tym, że pojemność siarki w żużlu jest stosunkowo znaczna, skutkiem czego powinien zagwarantować wysoki stopień odsiarczenia. Równocześnie w procesie tym bierze udział żużel spływający z pieca, który decyduje o ostatecznym wyniku usuwania siarki.

W celu zwiększenia efektywności procesu zastosowano przedmuchiwanie ciekłej stali argonem wprowadzonym przez dwie kształtki porowate, aby można było utrzymać długotrwały styk pomiędzy substancją odsiarczającą i żużłem pokrywającym w kadzi a metalem.

W tablicy 1 przedstawiono wyniki wstępnych badań.

Tablica 1

Zestawienie wytopów odsiarczonych w kadzi mieszankami żużlotwórczymi

Lp.	Zawartość siarki		Stopień odsiarczania %	Czas przedmuchiwania min	Zasadowość żużla CaO/SiO_2	Al_2O_3 , %	Wskaźnik żużla $a = \text{CaO/SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$
	$[S]_o$	$[S]_t$					
1	0,020	0,008	60,0	8	3,5	8,0	0,43
2	0,025	0,013	48,0	6	3,0	10,0	0,30
3	0,024	0,011	54,0	8	3,2	9,0	0,35
4	0,023	0,010	56,0	8	3,3	10,0	0,33

5. Podsumowanie

Efektywność procesu odsiarczania zależy od pojemności siarki w żużlu zgodnie z zależnością: $\eta_s = c_s \cdot \frac{f_s}{a_{[O]}}$. Należy ponadto uwzględnić zawartość siarki w żużlu pokrywającym kadź, gdyż im większa jego ilość przechodzi z pieca, to zgodnie z zależnością (6) stopień odsiarczania wyraźnie zmniejsza się.

Bardzo istotny wpływ wywiera na stopień odsiarczania proces mieszania stali w kadzi, gdyż wtedy zgodnie z zależnością (9) wzrasta współczynnik k. Cyrkulacja wywołana przez przedmuchiwanie stali argonem ułatwia proces przenoszenia oraz zwiększa czas styku pomiędzy żużlem odsiarczającym a metalem.

LITERATURA

- [1] Klisiewicz Z.: Hutnik, 1983, nr 10, s. 379/385.
- [2] Kalla U., Kreutzer W., Reichenstein E.: Stahl u. Eisen, 1977, nr 8, s. 382/393.
- [3] Spetzler E., Wendorff J.: Thyssen Tech. Ber., nr 7, s. 8/13.
- [4] Cameron J., Gibbon T., Taylor J.: J. Iron Steel Inst., 1966, s. 1223/28.
- [5] Richardson F., Fincham C.: Proc. Royal Soc., 1954, t. 223, s. 40/62.
- [6] Jacquemot A.: Circ. Inform. techn., 1977, s. 1449/59.
- [7] Gruner H. i inni: Stahl u. Eisen 1976, s. 960/64.
- [8] Swisher J.: Trans AIME 1967, s. 123/4.
- [9] Brazzoduro L.: Metalurgia Italiana, 1981, nr 10, s. 409/422.
- [10] Klisiewicz Z., Szulc M.: Die Abschätzung des Stahlentschwefelungsprozesses mit Feststoffen. Konf. Międzynarodowa Węgry - Balatonszeplak, 1982.

Recenzent: Prof. dr inż. Hanna Żak

Wpłynęło do Redakcji 4.02.1985 r.

ДЕСУЛЬФУРАЦИЯ СТАЛИ В КОВШЕ ШЛАКОСПОСОБНЫМИ СМЕСЯМИ

Р е з ю м е

Процесс десульфурации стали в ковше шлакоспособными смесями является случаем десульфурации металлической фазы через шлаковую фазу. Определена зависимость между коэффициентом раздела серы и объемом серы и объемом серы в шлаке. Определена также зависимость степени десульфурации от массы десульфураторной смеси, добавляемой в ковш, от количества серы в печном шлаке и коэффициента разделения серы. Далее показаны зависимости десульфурации стали в ковше продуваемым аргоном, вводимым через пористый патрубок помещенный на дне ковша или через добавочное копьё. Полученные теоретические зависимости проверены опытными данными, на базе которых показано влияние смешивания жидкой стали в ковше на степень десульфурации стали.

THE DESULPHURISATION OF STEEL IN THE LADLE BY SLAG-FORMING MIXTURES

S u m m a r y

The process of desulphurisation of steel in the ladle by slag-forming mixtures is the case of desulphurisation of metallic phase by the slag phase. The dependence of the distribution ratio as the function of sulphide capacity of the slag has been determined. The degree of desulphurisation with regard to the content of the mass of desulphurising mixtures added to the ladle, with regard to sulphur content in furnace slag and with regard to the distribution ratio has also been estimated. Then relationships of the desulphurisation of steel in the ladle by bubbling of an inert gas introduced or by a porous brick situated in the bottom of the ladle or by the lance have been deduced. The obtained theoretical dependences have been verified by experimental data. On the basis of experimental results the influence of mixing of the liquid steel in the ladle on the degree of steel desulphurisation has been demonstrated.