

# Odstranjivanje sumpora konvertiranjem gvožđa u toku LD-procesa

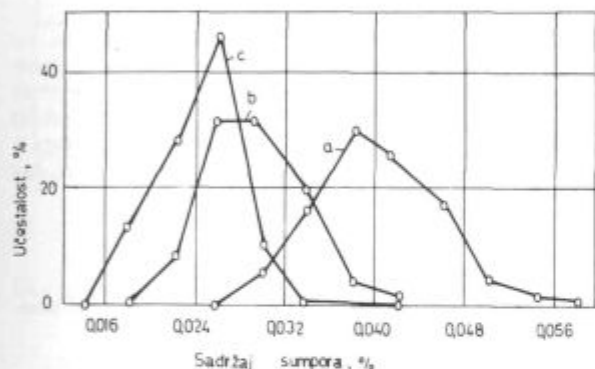
UDK: 669.184.66  
ASM/SLA: D 10 a, D 3

Ice B. Risteski\*

*U radu je razrađen proces desumporacije metala u konvertoru na bazi pasivnog eksperimenta pomoću teorije matematičke statistike.*

## 1. UVOD

Efektivnost desumporacije metala u 90 t-skim kiseoničnim konvertorima karakteriše se učestalošću kriva na sl. 1., koje su dobijene pri statističkoj obradi podataka na 900 šarži.



Slika 1.

Učestalost krive sadržaja sumpora u gvožđu (a), u metalnoj kupki po završetku duvanja (b) i u gotovom čeliku (c)

Fig. 1

Frequency of the sulphur-content curve for pig iron (a), for metallic bath after completed blowing (b), and for manufactured steel (c)

Stepen desumporacije metala D za sve šarže pri proizvodnji niskougljeničnog tečnog čelika iznosio je 39,8 %. Od ove količine za period produvavanja odstranjeno je 29,2 % sumpora, a za vreme staloženosti, korekcije, dezoksidacije i ispusta 10,6 %.

Metalni uložak razmotrenih šarži sastojao se od 15 % čeličnih otpadaka i 85 % tečnog gvožđa čiji sastav je dat u tabeli 1.

Tabela 1: Hemijski sastav gvožđa

| Element | %         |
|---------|-----------|
| C       | 3,49—3,81 |
| Si      | 0,60—1,00 |
| Mn      | 0,06—1,10 |
| S       | 0,03—0,05 |
| P       | 0,10—0,12 |

\* Ice B. Risteski, dipl. inž., stručni suradnik u Železari Smederevo

Kiseonik je duvan sa intenzitetom od 220—250 m<sup>3</sup>/min i pritiskom od 1,4—1,7 MN/m<sup>2</sup>. Vreme produvavanja je 25—30 min, a bazicitet troske 2,5—4.

Stepen desumporacije čelika D za period produvavanja zavisi od: sadržaja sumpora u gvožđu, desumporacione sposobnosti troske i njenog stepena iskorišćenja.

## 2. OBRADA EKSPERIMENTALNIH PODATAKA

Sumpor u konvertoru uglavnom se unosi sa gvoždem. Sadržaj sumpora u kreću, dobijen u gasne šahtne peći, ne prelazi 0.03 %.

Zavisnost stepena desumporacije metala za vreme produvavanja od količine sumpora u gvožđu [S]<sub>G</sub> (sl. 2, A) može si izraziti korelacionom jednačinom:

$$D = -10,15 + 906,1 \cdot [S]_G \quad (1)$$

Sa smanjenjem sadržaja sumpora u gvožđu relativna količina odstranjenog sumpora se isto tako smanjuje, kao rezultat približavanja ravnoteži raspodele sumpora između tečnih faza. Pri srazmerno niskim sadržajima sumpora u gvožđu moguć je i obratni proces, prelaz sumpora iz troske u metal.

Zavisnost količine sumpora u čeliku na kraju produvavanja [S]<sub>C</sub> od sadržaja sumpora u gvožđu [S]<sub>G</sub> u uslovima primenjene tehnologije može se predstaviti sledećom jednačinom:

$$[S]_C = 0,0094 + 0,395 \cdot [S]_G \quad (2)$$

Odavde sledi, pri proizvodnji lima za veoma duboko i posebno složeno izvlačenje, u kome se dopušta ne više od 0,02 % S, sadržaj sumpora u gvožđu ne treba da prelazi 0,027 %.

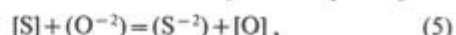
Desumporaciona sposobnost troske može se karakterizirati isto tako sa faktičkim koeficijentom raspodele sumpora između troske i metala  $\eta_S = \frac{[S]}{[S]}$  i na sl. 2, B vidi se, da između tog parametra i stepena desumporacije D postoji uska korelaciona veza, data regresionom jednačinom:

$$D = 18,666 + 2,464 \cdot \eta_S \quad (3)$$

Konstanta ravnoteže reakcije desumporacije K<sub>S</sub> izražava se jednačinom

$$K_S = \frac{a_{S-2} \cdot [O]}{a_{O-2} \cdot [S]} \quad (4)$$

koja uzima u obzir ne samo reakciju desumporacije



već i proces raspodele kiseonika i sumpora između faza [1]. Računajući, da su aktiviteti anjona sumpora i kiseonika jednaki proizvodu njihovih jonova adekvatnih koeficijenata aktiviteta, za ravnotežni koeficijent raspodele sumpora  $\eta_S^*$  može se napisati jednačina

$$\eta_s^* = K'_s \frac{\gamma_{O-2} \cdot n_{O-2}}{\gamma_{S-2} \cdot [O]}, \quad (6)$$

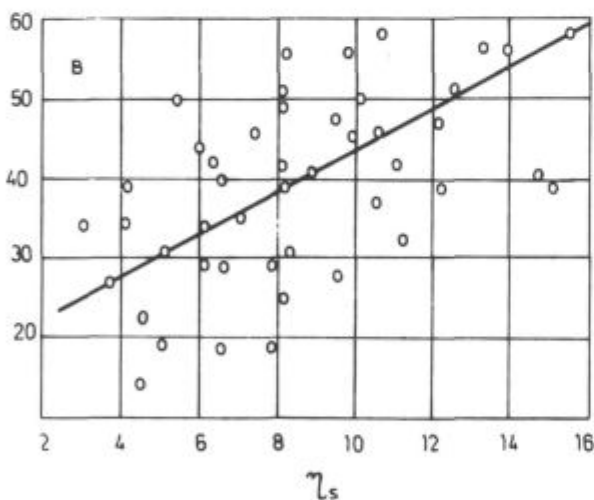
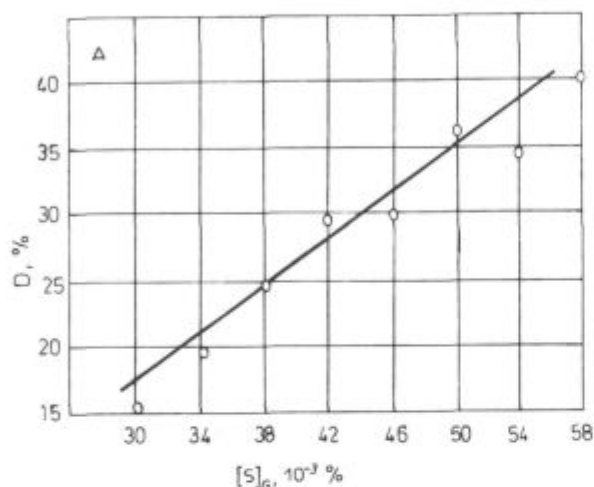
gde je  $K'_s = 32K_s$ ,

$\gamma_{O-2}, \gamma_{S-2}$  — koeficijenti aktiviteta anjona kiseonika i sumpora,

$n_{O-2}$  — količina gram-jona kiseonika u 100 g troske, odnosno gram-molekuli adekvatnih oksida,

$$n_{O-2} = n_{CaO} + n_{MgO} + n_{MnO} + n_{FeO} + 3n_{Fe_2O_3} - 2n_{SiO_2} - n_{Al_2O_3} - 3n_{P_2O_5}$$

$[O]$  — koncentracija kiseonika u metalu, %.



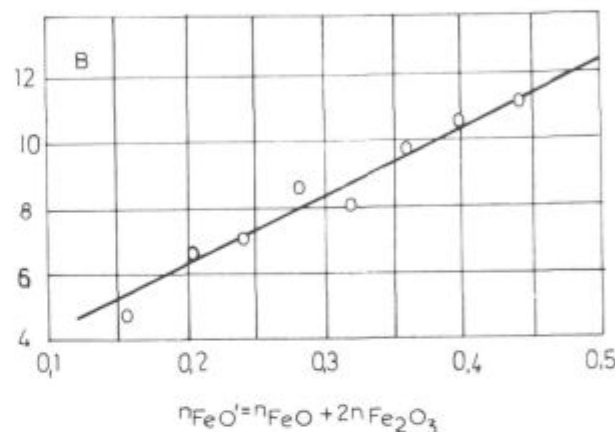
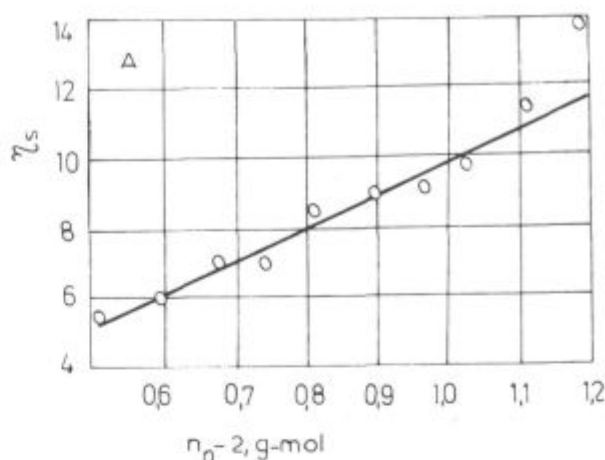
Slika 2.

Zavisnost stepena desumporacije metala D za period produvavanja od sadržaja sumpora u gvožđu (A) i od faktičkog koeficijenta raspodele sumpora između troske i metala (B)

Fig. 2

Variation of the desulphurisation degree for metal D during the blowing period with the sulphur content in pig iron (A) and with the actual partition coefficient of sulphur between slag and metal (B)

U saglasnosti sa jonskom teorijom veličina  $n_{O-2}$  javlja se kao mera baznosti troske. Analiza eksperimentalnih podataka potvrđuje pozitivan uticaj baziciteta troske izražen preko  $n_{O-2}$  na koeficijent raspodele sumpora (sl. 3, A).



Slika 3.

Zavisnost faktičkog koeficijenta raspodele sumpora  $\eta_s$  od baziciteta  $n_{O-2}$  (A) i oksidisanosti troske  $n_{FeO'}$  (B)

Fig. 3

Variation of the actual partition coefficient of sulphur,  $\eta_s$ , with the basicity  $n_{O-2}$  (A) and the oxidation degree of slag  $n_{FeO'}$  (B).

Korelaciona jednačina ima oblik:

$$\eta_s = 0,528 + 9,292 n_{O-2}. \quad (7)$$

Veličina  $n_{O-2}$  zavisi uglavnom od sadržaja oksida železa i kalcijuma u troski, što se može izraziti jednačinom

$$n_{O-2} = 0,211 + 2,007 n_{FeO'} + 0,017 n_{CaO} \quad (8)$$

gde je

$$n_{FeO'} = n_{FeO} + 2n_{Fe_2O_3}.$$

Odstranjivanje troske dovodi do povećanja sadržaja oksida železa. Pri tome se istovremeno smanjuje sadržaj kiselih oksida u troski, a povećava  $n_{O-2}$ .

Količina kiseonika u metalu, negativno utiče na desumporaciju metalne kupke i zavisi od sadržaja (aktiviteta) oksida železa u troski, i može se izraziti sledećom jednačinom

$$[O] = 0,0034 \cdot [C]^{-1} + 0,0948 \cdot L_O \cdot a_{FeO'} + 0,0015, \quad (9)$$

gde je

$[C]$  — sadržaj ugljenika u metalu, %

$L_O$  — koeficijent raspodele kiseonika, izračunat po jednačini Chipman-a:

$$\log L_O = \log \frac{[O]}{a_{FeO'(max)}} = -\frac{6320}{T} + 2,733, \quad (10)$$

gde je  $a_{FeO'}$  — aktivitet FeO, izračunat po kvaziternarnom dijagramu  $FeO' - CaO' - SiO_2$  [2].

Sumarni efekat uticaja FeO na koeficijent raspodele sumpora može se pokazati pomoću ocene znaka parcijalnog izvoda

$$\eta' = \frac{\partial \eta_s}{\partial n_{FeO'}}$$

Nakon zamena u formuli (6) značenja  $n_{O-2}$  i [O] dati izrazima (8) i (9), diferenciranjem se dobija (ako unesemo oznaku  $L_O \gamma_{FeO'} / n_s = k$ ):

$$\eta' = K_s' \cdot \frac{\gamma_{O-2}}{\gamma_{S-2} (0,0015 + 0,0947 k n_{FeO'} + 0,0035 \cdot [C]^{-1})^2} \cdot [2,006(0,0015 + 0,0947 k n_{FeO'} + 0,0035 \cdot [C]^{-1}) - 0,0947 k (0,212 + 2,006 n_{FeO'} + 0,018 n_{CaO})] \quad (11)$$

gde je

$\gamma_{FeO'}$  — koeficijent aktiviteta FeO u troski,  
 $n_s$  — količina gram-molekula oksida u 100 g troske.

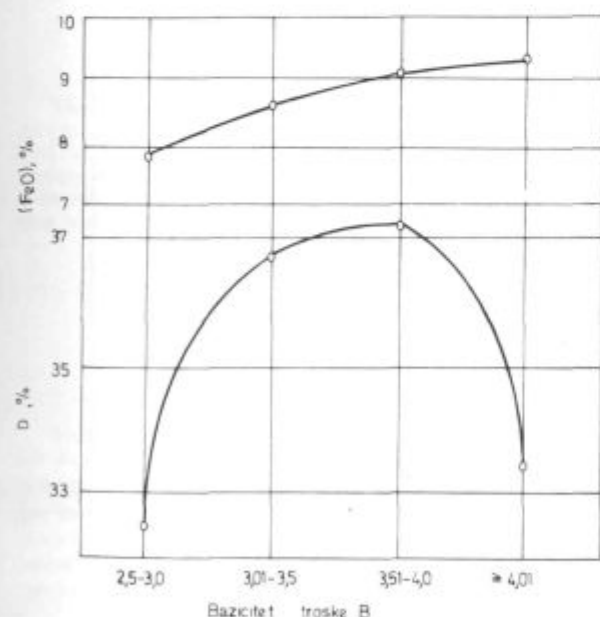
Znak izvoda  $\eta'$  ćemo odrediti znakom izraza, dobijenog nakon transformacije jednačine (11):

$$0,003 + 0,007[C]^{-1} - (0,0201 - 0,0017 n_{CaO})k, \quad (12)$$

no analiza pokazuje, da pri unošenju bilo kojih vrednosti ulaznih parametara, karakterističnih za uslove izrade konvertorske šarže, on ostaje pozitivan. To potvrđuje pozitivan uticaj oksida železa na desumporaciju u konvertoru, što se vidi isto tako i iz dobijenih statističkih podataka (sl. 3, B). Jednačina korelacije ima oblik:

$$\eta_s = 2,328 + 20,114 n_{FeO'}, \quad (13)$$

Pozitivni uticaj oksida železa na desumporaciju čelika u konvertoru objašnjava se porastom faktičkog ba-



Slika 4.

Zavisnost baziciteta troske  $B = CaO/SiO_2$  koja sadrži okside železa od stepena desumporacije metala D

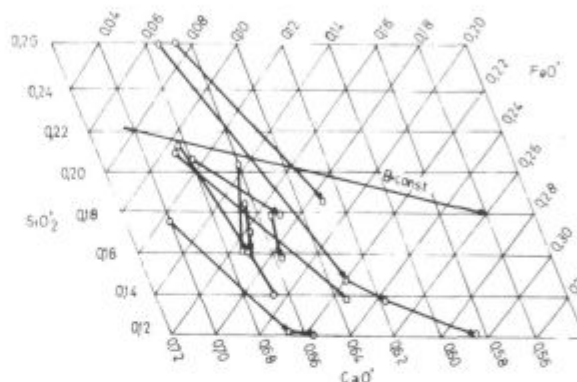
Fig. 4

Variation of the slag basicity  $B = CaO/SiO_2$ , containing iron oxides, with the desulfurisation degree of metal D

ziciteta troske sa povećanjem sadržaja FeO u troski (sl. 4.), pri jednakoj količini uvedenog kreča.

Dobijen kreč u šahtnim pećima ne uspeva za vreme prođuvavanja da se potpuno rastvori zbog njegove relativno niže reakcione sposobnosti i veće brzine konvertorskog procesa.

U konačnim troskama nerastvorenog kreča je svega 5—10 %, a nadalje, povećanje homogenosti troske, povećanjem sadržaja oksida železa, dovodi do boljeg rastvaranja kreča i povećanja baziciteta. Na sl. 5. prikazana je promena hemijskog sastava troske u procesu duvanja šarže. Kratkovremeno doduvavanje sa ciljem da se razredi troska, oksidira suvišni mangan ili vrši dopunska desumporacija, prati povećanje sadržaja oksida železa i baziciteta troske B (ukoliko se ugao linije ne poklapa sa uglom prave  $B = \text{const.}$ ).



Slika 5.

Promena hemijskog sastava troske u kvaziternarnom dijagramu za vreme procesa doduvavanja šarže ( $FeO' = FeO + 0,9 Fe_2O_3$ ;  $CaO' = CaO + MgO + MnO$ ;  $SiO_2' = SiO_2 + P_2O_5 + Al_2O_3$ ; koncentracija u molovima;  $B = n_{CaO'} / n_{SiO_2'}$  — bazicitet troske)

Fig. 5

Variation of the chemical composition of slag in the quasiternary phase diagram during the blowing period ( $FeO' = FeO + 0,9 Fe_2O_3$ ;  $CaO' = CaO + MgO + MnO$ ;  $SiO_2' = SiO_2 + P_2O_5 + Al_2O_3$ ; concentrations in moles;  $B = n_{CaO'} / n_{SiO_2'}$  — slag basicity)

Pri prelazu od tečne faze ka nerastvorenog kreču sadržaj oksida železa se smanjuje [5]. Što su manje pore u komadima kreča i što je manja energija uzajamnog dejstva između čestica kreča i oksida železa t. j., što je niža reakciona sposobnost kreča, to je veći gradijent koncentracije oksida železa. U praksi to znači da pogoršanje reakcione sposobnosti kreča otežava formiranje troske. Za rastvaranje tvrdog niskoaktivnog kreča potreban je [6] veći sadržaj železa u troski, nego u slučaju mekog visokoaktivnog kreča (adekvatno 18—26 i 16—20 %). Stepens desumporacije je u prvom slučaju mnogo niži.

Na eksperimentalnim šaržama u 90 t-skim konvertorima sa primenom visokoaktivnog mekog poroznog kreča, troska je sa bazicitetom od 3,5—4,0 sadržala 9—10 % FeO (sl. 4.). Pri korišćenju običnog krupnog kreča, pečenog u šahtnim pećima, u troski sa baznošću 2,6 sadržalo se 14—15 % FeO, pri čemu je stepen rastvaranja kreča bio niži.

Poboljšanjem kvaliteta kreča pozitivno se smanjuje i uticaj oksida železa na desumporaciju čelika, jer potpuno rastvaranje kreča biva dostignuto znatno brže i pri manjem sadržaju FeO.

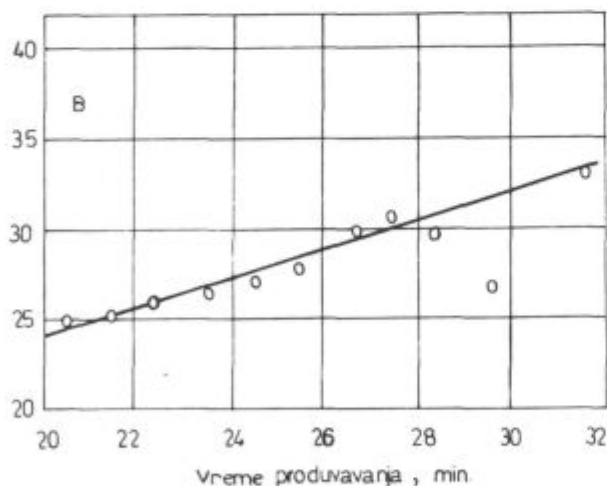
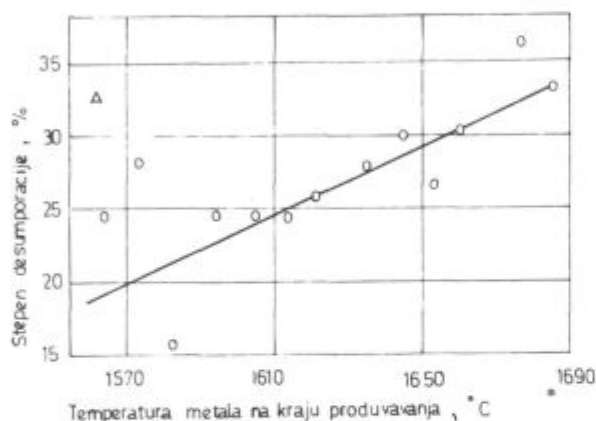
Ukupni uticaj baznosti troske ( $n_{O-2}$ ) i oksidisanosti ( $n_{FeO}$ ) na raspodelu sumpora između faza može biti izražen sledećom jednačinom:

$$\eta_s = 0,592 + 7,219 n_{O-2} + 5,645 n_{FeO} \quad (14)$$

Uticaj temperature na ravnotežnu raspodelu sumpora, saglasno formuli (6), veoma je složen, pošto gotovo sve veličine, koje ulaze u tu jednačinu zavise od temperature. Tako, sa povećanjem temperature konstanta ravnoteže raste [3]:

$$K_s = -\frac{6500}{T} + 2,625, \quad (15)$$

pri čemu se i  $\eta_s$  isto tako povećava. Istovremeno sa rastom temperature povećava se i sadržaj [O], što dovodi do smanjenja  $\eta_s$ . Temperatura utiče isto tako i na količinu gram-jonova  $n_{O-2}$  i na koeficijent aktivnosti jonova, zato tačna zavisnost  $\eta_s$  od temperature ne postoji.



Slika 6.

Zavisnost stepena desumporacije u konvertoru od temperature metala na kraju produvavanja (A) i od vremena produvavanja (B)

Fig. 6

Variation of the desulphurisation degree in converter with the metal temperature at the end of the blowing period (A) and with the blowing time (B)

Tendencija povećavanja stepena desumporacije metala sa povećanjem temperature  $t$  na kraju produvavanja (sl. 6, A) može da bude izražena jednačinom

$$D = -151,86 + 0,11 t. \quad (16)$$

Analogno utiče na stepen desumporacije i vreme produvavanja  $\tau$  (sl. 6, B):

$$D = 7,985 + 0,803 \cdot \tau. \quad (17)$$

Uticaj povišene temperature metalne kupke i duže vreme produvavanja na poboljšanje desumporacije objašnjava se očigledno boljom desumporacionom sposobnošću troske. Svi parametri nemaju podjednako bitan praktičan značaj jer se vrednosti  $t$  mogu menjati samo u relativno uskom dijapazonu, a i posmatra se konstantna tendencija ka skraćivanju vremena produvavanja.

Sadržaj mangana i silicijuma u gvožđu nema bitan uticaj na desumporaciju metala.

Poznato je dosta jednačina, koje daju količinsku zavisnost  $\eta_s^*$  pri ravnoteži od sastava troske i metala i temperature [1, 2, 3]. Podjednako su sve one dobijene za uslove Martinovog procesa i zato njihova primena treba da je oprezna. Tako, upoređenje faktičkog koeficijenta raspodele sumpora sa ravnotežnim, izračunatim po formulama iz rada S. L. Levin-a i I. I. Bornackog [4] je:

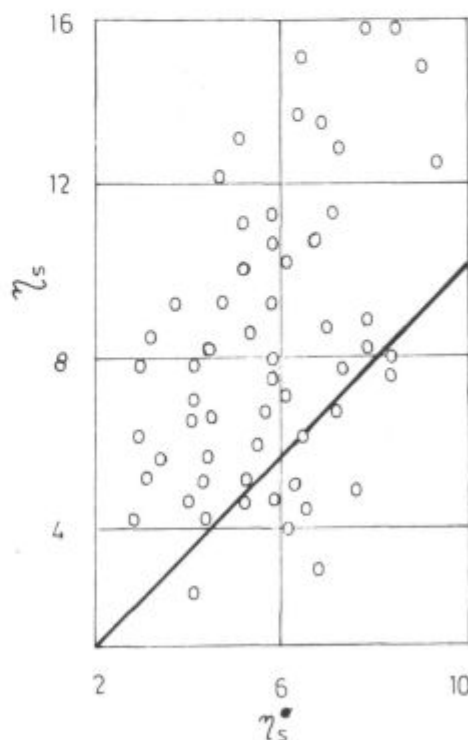
$$\eta_s^* = \frac{32(n_{FeO} + n_{buz.})(n_{FeO} + n_{buz.} - n_{kis.})}{n_{FeO} \cdot K_s \cdot \gamma_s}, \quad (18)$$

gde je

$$n_{buz.} = n_{CaO} + n_{MnO} + n_{MgO}$$

$$n_{kis.} = n_{CaO} + n_{P_2O_5} + n_{Al_2O_3} + n_{Fe_2O_3},$$

pokazuje da u većini slučajeva  $\eta_s > \eta_s^*$  (sl. 7.).



Slika 7.

Sravnjenje faktičkog koeficijenta raspodele sumpora  $\eta_s$  sa ravnotežnom izračunatim  $\eta_s^*$  [4]

Fig. 7

Comparison of the actual partition coefficient for sulphur,  $\eta_s$  and the calculated equilibrium one,  $\eta_s^*$  [4]

Očigledno, u konvertorskom procesu desumporaci-ona sposobnost troske je veća nego u Martinovom, t. j. reakcija desumporacije u većem stepenu se približava ravnoteži.

### 3. ZAKLJUČAK

Za dostizanje bolje desumporacije metala u kiseoničnom konvertoru neophodno je poboljšanje kvaliteta kreča, pre svega povećanje njegove reakcione sposobnosti, što obezbeđuje brzu asimilaciju kreča troskom, bez značajnog povećanja sadržaja oksida železa u njoj. Primena lako topivih visokoaktivnih sintetskih materijala (aglomerata, briketa) isto tako značajno povećavaju stepen desumporacije čelika.

### Literatura

1. O. A. Esin, P. V. Geljd: Fizičeskaja himija pirometalurgičeskijh procesov, č. 2., Metallurgija, 1966, s. 477—520.
2. G. Husson: Revue de métallurgie, 1962, v. 59, № 7—8, p. 603—630.
3. P. Gerasimenko: Ionna teorija na elektrohimična vzaemodija šlaku i metalu pri virobničtvi stali, Naukova dumka, Kiev, 1966, s. 78—151.
4. S. L. Levin, I. I. Bornackij: Stalj, 1954, № 10, s. 893—899.
5. D. V. Pudikov: Stalj, 1966, № 2, s. 117—120.
6. K. F. Behrens, J. Koenitzer, T. Kootz: Journal of Metals, 1965, v. 17, № 7, p. 776—784.

### ZUSAMMENFASSUNG

Untersuchungen haben ergeben, dass alle Einflussfaktoren die die Geschwindigkeit der Kalkauflösung beschleunigen vergrößern auch den Verteilungs koeffizient beim LD Verfahren. Das Entschwefeln des Metallbades ist hauptsächlich von der schnellen Bildung homogener Schlacke größerer Basizität, Reaktionsfähigkeit und optimaler Viskosität abhängig. Die

Schlacke mit einer Basizität  $B=4$  ist optimal nicht nur für die Entschwefelung sondern auch für das Frischen und den Metallverlust. Größere Kalkzugabe verzögert die Schlackenbildung so, dass am Ende des Prozesses nur schwer homogene Schlacke größerer Basizität und kleiner Viskosität erreicht wird. Dadurch wird die Entschwefelung negativ beeinflusst.

### SUMMARY

The conclusion can be made that all parameters which increase the dissolution rate of lime also increase the partition coefficient in the process. Removal of sulphur from the melt basicaly depends on the rapid formation of homogeneous slag with increased basicity, reactivity, and optimal viscosity. The slag with basicity around 4 is optimal not only for desulphuri-

sation but also for oxidation and metal loss. Addition of greater amounts of lime hinders the formation of slag so that a homogeneous slag with increased basicity and low viscosity can be obtained with difficulty at the end of process. And this has a negative influence on the removal of sulphur.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Можно заключить, что все факты, которые увеличивают быстроту растапливания извести увеличивают также коэффициент распределения серы в процессе удаления серы из стали LD-способом. Удаление серы из расплава зависит главным образом от быстроты образования гомогенного шлака с увеличенной основностью, реакционной способностью и оптимальной вязкости. Шлак основности

около 4 не только оптимален для удаление серы, но также для окисления и потери металла. Увеличенная добавка извести замедляет образование шлака так, что в конце процесса весьма трудно получить гомогенный шлак увеличенной основности и незначительной вязкости. Это же отрицательно влияет на удаление серы.