

# Az üstmetallurgiai kéntelenítés elméleti alapjainak fejlődése

## Evolution of the kinetic foundations of ladle desulphurisation

DR. HÁRI LÁSZLÓ PHD

metallurgus üzemmérnök

*A nemzetközi és a hazai kohászati oktatás kiemelt részét képezi a különböző szennyezők, elsősorban a kénnek az acélból való eltávolítása. A kéntelenítés feltételeinek ismerete és a mindennapi gyakorlati életben való alkalmazása már jóllehet rutinná vált, mégis érdemesnek tartjuk a nemzetközi irodalom alapján az utóbbi 40 év eredményeit összefoglalni.*

*The continuous improvement in steel quality has been made possible by the thermodynamic and reaction kinetic studies carried out over the last 100 years, both in factories and in research institutes and universities. University education, trade journals, and plant and conference publications and textbooks have played a major role in the dissemination of knowledge. Of these, books are the slowest and conference publications are perhaps the fastest.*

*Over the last 30–40 years, the slag systems used in ladle metallurgy have been studied in detail, the most important of which are the various variants of the  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  system. Among the research areas, the melting point, viscosity and sulphur distribution constants have been studied.*

*It is clear from ternary systems the slag region with the highest sulphur distribution is not located in the area of the lowest melting point, but on the boundary between the curved line  $a_{\text{CaO}} = 1$  and the 100% melt to the right of it.*

*No more CaO than this, i.e. about 60%, can dissolve in the slag. In the concentration area to the left of the saturation line, solid CaO,  $3\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$  and  $2\text{CaO-SiO}_2$  and melt are found in the slag system. This adverse phenomenon, which occurs in practice, is due both to the slow spread of slag science and, consequently, to inappropriate slag formation that neglects solubility. One characteristic of this harmful phenomenon in practice is the wasteful use of lime to create a high basicity, and another is the highly viscous, almost solid slag. Given that the solid CaO or Ca-silicate formed by oversaturation is desulphurisation ineffective, such practices are characterised by low desulphurisation capacity.*

*The previous 50 years were characterised by a strong, almost exclusive, application of thermodynamic principles in desulphurisation. In this context, useful insights have been gained into the importance of the sulphur balance, including the role of the distribution constant and the amount of slag. The study of the slag systems and the application of thermodynamic knowledge have made it possible to improve the quality and quantity of slag formation.*

*The competition for quality required further clarification of the driving force of desulphurisation and its time course. The inclusion of reaction kinetics criteria, based on a sound thermodynamic basis, has been branching out in many directions, depending on the method of desulphurisation. The theoretical work of the last decades has clarified that from a kinetic point of view, desulphurisation consists of sub-processes such as reagent feed, diffusion, convection and chemical reaction. Of all these, the slowest step is the decisive one in terms of overall process speed.*

*By comparing the extended conditions of desulphurisation conditions, the role of kinetic and equilibrium ranges has been clarified, i.e. it can be determined which types of desulphurisation parameters are effective or ineffective in reducing sulphur content in a given case.*

*In recent decades, studies have focused on the determination of the rate constant of the desulphurisation process, the first step of which is to calculate the specific mixing energy ( $\epsilon$ -point). In the practice of gas injection, the introduction of the concept of specific mixing energy has significantly contributed to the modification of the concept of the desulphurisation mechanism for plant operators, as it has gradually shifted the attention from simple interfacial reaction to film diffusion and then to steel convection.*

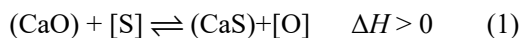
*By around 2000, many plants had already developed quantitative plant desulphurisation models for their own technology, allowing the sulphur content to be monitored over time.*

## 1. A kéntelenítés termodinamikai vizsgálata

### 1.1. A kéntelenítési folyamat alapjai

Az ipari forradalom óta kiépült kohászat utolsó 100 évének története alapján megállapíthatjuk, hogy a minőség alakulása területén egyre inkább elterjedt az egyre kisebb kéntartalmú acélok gyártása. A piacokért és a profitért folytatott verseny megköveteli a kéntelenítési folyamatok és a végső kéntartalom reprodukcióját. Az ide vonatkozó nemzetközi tapasztalatokat a szakirodalom alapján foglaljuk össze.

Az űstmetallurgiai kéntelenítés hagyományos reakcióegyenlete



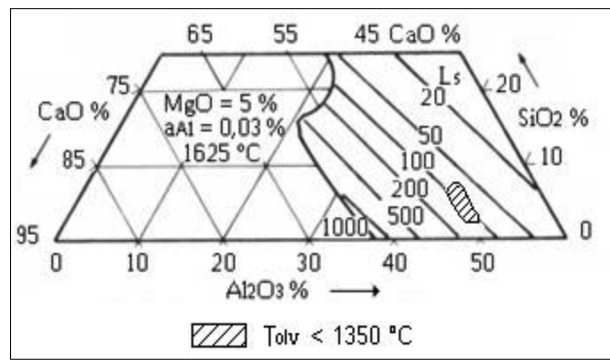
alakú, ahol a (CaO) és a (CaS) a salakban oldott CaO, és CaS vegyületeket jelöli, az [S] és [O] pedig az acélban oldott kén- és oxigéntartalom, a  $\Delta H$  pedig a reakció entalpiaváltozása. A képlet szerint csak a salakban oldott CaO-tartalom vesz részt reakcióban.

A reakció, a tömeghatás törvényszerűségével kiegészítve, alkalmas a kéntelenítési folyamat egyensúlyi feltételeinek megállapítására és a kéntelenítés irányába ható termodinamikai feltételek célszerű változtatási irányának megadására. Ezek az egyszerű, de mindenesetre nélkülözhetetlen szempontok az utóbbi 50–60 évben már lényeges szerepet kaptak a hazai felfőttatás kéntelenítési oktatásában [1–4].

### 1.2. A kéntelenítéshez szükséges salakismeretek kialakulása

Az utóbbi 30–40 évben részletes tanulmányozásra kerültek az űstmetallurgiában használatos salakrendszerek, melyek közül a legfontosabbak a CaO- $\text{AlO}_3$ - $\text{SiO}_2$  rendszer különböző változatai. A kutatási területek közül kiemelkedett az olvadáspont, a viszkozitás és a kénmegoszlási állandó kutatása.

Az 1. ábra alapján tisztázható, hogy a legnagyobb kénmegoszlást biztosító salakterület nem a legkisebb olvadáspont területén helyezkedik el, hanem az ábrán végig húzódó görbe alakú  $a_{\text{CaO}} = 1$ -es vonal és a tőle jobbra elterülő 100% olvadék határvonalán. Ennél, azaz kb. 60%-nál több CaO-tartalom már nem tud a salakban oldódni. A telítési vonaltól balra elterülő koncentrációs területben szilárd CaO,  $3\text{CaO} \cdot \text{AlO}_3$  és  $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ , valamint olvadék található a salakrendszerben. Ez a káros jelenség egyrészt a salaktudományok lassú terjedésének, másrészt ebből fakadóan az oldhatósági viszonyokat elhanyagoló helytelen salakképzésnek köszönhető. A fenti gyakorlatban tetten érhető káros jelenség egyik jellemzője a nagy bázisosság megvalósításán alapuló mézspazarlás, a másik következmény az erősen viszkózus, majdnem szilárd salak. valamint a kis olvadékmennyiség. Tekintve,



1. ábra. A kénmegoszlási állandó értékei a  $\text{CaO} + \text{MgO} + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2$  salakrendszerben [5]

hogy a túltelítés révén kialakult szilárd CaO vagy a Ca-szilikát kéntelenítési szempontból hatástalan, az ilyen gyakorlatra a kis értékű kéntelenítőképesség a jellemző. A káros gyakorlatból való kilépés termodinamikai alapjait a hőmérséklet emelésében, salakfolyósítók használatában és a CaO oldhatóságát növelő további komponensek adagolásával lehet biztosítani. Mindhárom módszer alkalmazásával az olvadékfázis mennyiségének növelését segítjük elő.

A salakutatások egyik eredményét, az izo- $L_S$  vonalakat láthatjuk 1. ábrán, mely az oldhatósági görbétől jobbra (a tisztán olvadékból álló salakterületben) megadja az adott összetételhez tartozó  $(S)/[a_S] = L_S$  képletből meghatározható kénmegoszlási állandó különböző értékeit. Az itt bemutatott  $L_S$  egy termodinamikai mutató, melynek értékeit az alábbi egyenletből határozzák meg:

$$\log L_S = -\frac{21920 - 5460\Lambda}{T} + 34,6\Lambda - 23,9 - \log[a_{\text{O}}], \quad (2)$$

ahol  $T$  az acél és salak határfelületén érvényes hőmérséklet (K),  $f_{[\text{S}]}$  és  $a_{[\text{O}]}$  a kén Henry-féle aktivitási együtthatója, illetve az oxigén aktivitása az acélban, a  $C_S$  pedig a szulfidkapacitás, amelynek az általános alakját a (2.1) képlettel jellemzik a salak ( $S\%$ ) kéntartalma, valamint a gázfázis  $p_{\text{O}_2}$  és  $p_{\text{S}_2}$  parciális nyomása alapján.

$$C_S = (S\%) \left( \frac{p_{\text{O}_2}}{p_{\text{S}_2}} \right)^{1/2}. \quad (2.1)$$

Az acélgyártásban a fenti képlet helyett a salak-fém reakciókban jobban használható (2.2) képlet terjedt el, melynek alakja

$$C'_S = (S\%) \frac{[a_{\text{O}}]}{[a_{\text{S}}]}. \quad (2.2)$$

A  $C'_S$  meghatározására több mérést végeztek, melynek egyik alakja a [8] szerinti (3) képlet:

$$\log C = \frac{21690 - 5460\Lambda}{10} + 43,6\Lambda - 25,2, \quad (3)$$

ahol a  $\Lambda$  a salak optikai bázikussága, melyet az olvadt salak kémiai összetételéből és az egyes oxidok jellemző sajátosságaiából határoznak meg. Az  $L_S$  és a  $C_S$  mutatókat az  $(S)/[a_S] = L_S$ , valamint a (3) képlettel definiáljuk. Az  $L_S$  a gyakorlatból jól ismert  $(S\%)/[S\%]$  kénmegoszlási állandótól kissé eltérően az egyensúlyi kénmegoszlási állandónak nevezhető termodinamikai paraméter, a  $C_S$  és  $C'_S$  pedig a salak kénfelvevő képességét jellemző szulfidkapacitás. Az előbbi dimenziómentes szám, az utóbbi mértékegysége m/m%.

Ez a mutató a 80-as évek közepétől használatos a hagyományos bázikusság helyett a salakok jellegének megítélésére az alábbi képlet szerint [8]:

$$\Lambda = \frac{\sum_i x_i \Lambda_i n_{O_i}}{\sum_i x_i n_{O_i}}, \quad (4)$$

ahol  $x_i$  az egyes oxid móltörtje,  $\Lambda_i$  az egyes oxid optikai bázikussága és  $n_{O_i}$  az egyes oxidokban levő oxigénatomok száma. A  $\Lambda_i$  értékek az egyes atomok Pauling-féle elektronegativitásából számítható, melyeket úgy rangsoroltak, hogy a  $\Lambda_{CaO}$  értéke 1,0 legyen. Néhány  $\Lambda_i$  érték az 1. táblázatban található:

**1. táblázat.** Az egyes oxidok Pauling-féle elektronegativitáson alapuló optikai bázikussága [8]

Oxid	$\Lambda_i$	Oxid	$\Lambda_i$
K <sub>2</sub> O	1,40	MnO	0,59
CaO	1,00	FeO	0,51
MgO	0,78	SiO <sub>2</sub>	0,48
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,605	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,40

Léteznek egyéb sorrendek is, melyek pl. az MnO és az FeO értékeit az Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-é elé teszik. A (2) képlet újból összefoglalja a kéntelenítés metallurgiai feltételeit, a nagy hőmérsékletet, a bázikusságot (itt most  $C_S$ ), a kénhez nagy affinitást mutató elemek jelenlétét (melyre az  $f_{[S]}$  tag utal), valamint a kis oldott oxigéntartalmat, mely egyben megerősíti azon klasszikus tapasztalatot is, hogy a jó kéntelenítés feltétele az előzetes jó dezoxidáció.

Az űstmetallurgia gyakorlatában már nemcsak jól megbecsülhető a salakkal való űstmetallurgiai kéntelenítés eredménye, hanem kiválaszthatók a legpraktikusabb kéntelenítési operatív paraméterek is. Az üzemi kísérletek alapján a gyakorlatban is megvizsgálták a jól kéntelenítő salakok tulajdonságait. Ennek alapján a következőket állapították meg:

- CaO + MgO-tartalom  $\approx$  61%,
- MgO < 8%,
- SiO<sub>2</sub> < 15%, alumíniumos dezoxidáció esetén,
- SiO<sub>2</sub> < 10% csak Si-os dezoxidáció esetén.

Külön meg kell említeni a CaF<sub>2</sub> szerepét, mely igen hatékony folyósítószer, és amelynek ajánlott mennyisége 10–20%. A tapasztalat szerint a folyópát mennyiségét nem kell beszámítani a salakmennyiségbe, így annak összetételét a CaO + MgO + SiO<sub>2</sub> + Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 100% bázisra vonatkoztatva kell megadni, figyelembe véve a falazatra való hatását is.

### 1.3. A kéntelenítés mérlegmódszerei

Az utóbbi évtizedek elméleti acélméltallurgiai ismeretei között idővel megjelentek a mérlegmódszerek is, melynek alapján megbecsülhető az adott kénartalmú betét és fajlagos salakmennyiség esetén az acél S-tartalma. Az általános érvényű statikus S-mérleg a  $B$  tömegű betét,  $A$  tömegű acél és  $M$  tömegű salak között a betét  $S^0$ , valamint az acélban oldott  $[S]$  és a salakban oldott  $(S)$  jelű, m/m%-ban kifejezett kénartalmakkal az alábbi módon írható fel, ha feltesszük, hogy a betét kénartalmának  $g$  hányada a gázfázissal távozik.

$$B \cdot S^0 = A \cdot [S] + M \cdot (S) + B \cdot S^0 \cdot g. \quad (5)$$

Ha alkalmazzuk a  $(b)$  fajlagos betét,  $(m)$  fajlagos salak és az  $L$  kénmegoszlási állandó fogalmakat, és bevezetjük a  $b = B/A$ ,  $m = M/A$  és az  $L = (S)/[S]$  jelöléseket, akkor az  $A \cdot [S]$  taggal való osztás után megkapjuk az acél kénartalmát.

$$[S] = \frac{b \cdot S^0}{1 + mL} (1 - g). \quad (6)$$

A  $b = 1$  és a  $g = 0$  feltételek mellett kapott egyszerűsítéssel az egysalagos eljárás S-tartalmát kapjuk:

$$[S] = \frac{S^0}{1 + mL}. \quad (7)$$

Kétsalagos eljárás esetén az acél kénartalma:

$$[S] = S^0 \frac{(1 + L_1 m_2)}{1 + L_1 (m_1 + m_2)} \cdot \frac{1}{1 + L_2 (m_2 + m_3)}, \quad (8)$$

ahol  $m_1$  és  $m_2$  az első periódusban leengedett, illetve megmaradt fajlagos salakmennyiség,  $m_3$  pedig a második periódus fajlagos salakmennyisége és  $L_1, L_2$  pedig a két periódusra jellemző megoszlási állandó. Tekintve, hogy a mérlegmódszer alkalmazása időben megelőzte az elmélyült ismeretekre épülő  $L_S$  mutató kialakulását, a (6)–(8) képletekben szereplő  $L$  még a hagyományos, a salak- és fémelemzésekre épülő kénmegoszlási állandót jelenti.

Az ipari esetekben az  $L$  és  $m$  segítségével kialakított (7) képlet megfelel az egyes acéladagok kénartalmának beállítására, mivel általában ismertek a megoszlási állandó növelését lehetővé tevő bázikus-ság, FeO-tartalom és hőmérséklet hatásai.

Meg kell vizsgálni a kéntelenítési folyamat két fontos mutatóját, az acélba és a salakba történő kénkihozatalt. A kénkihozatal ( $k$ ) az a mutató mely megad-

ja, hogy a betét S-tartalmának hányad része kerül az acélba vagy a salakba, illetve a gázfázisba a kéntelenítési folyamat végére. Ez a (7) képletből származtatható:

$$k_a = \frac{1}{1 + mL}. \quad (9)$$

Ugyancsak a (7) képletből eredeztethető a salakba történő kénkihozatal ( $k_s$ ) is, mely megadja, hogy a betét S-tartalmának hányad része került a salakba. Ennek képlete:

$$k_s = \frac{S^0 - [S^0/(1 + mL)]}{S^0} = \frac{mL}{1 + mL}. \quad (10)$$

Mivel a  $g$  az üstmetallurgiai kéntelenítési folyamatokban általában zérus, a (9) és (10) képletekből, valamint a kén tömegeloszlásának értelméből adódik, hogy a salakba történő kénkihozatal az tulajdonképpen a kéntelenítés hatásfoka ( $\eta_s$ ):

$$k_s = 1 - k_a = \eta_s. \quad (11)$$

A (9)–(11) képletben kifejezett mutatók, természetesen százalékban is megadhatók. Látható, hogy mind a három képletben alapvető szerepet játszik az  $L$ , illetve az  $mL$  csoport.

## 2. A kizárólag termodinamikai szempontokon alapuló kéntelenítés jellemzői

Az előbbi képletekben szereplő mutatók időbeliségüket tekintve statikusak, függetlenek az időtől, vagy egy időszakot vizsgálnak, ebből következően az időben lejátszódó kéntelenítési folyamat pontosságára, illetve reprodukálhatóságára csak a *ceteris paribus* elv korlátai között utalhat. A fentiekből is kiderül, hogy az utóbbi időkben a termodinamikai szempontok megtartása mellett egyre fontosabbá vált a folyamat időbeli leírása, azaz a reakciókinetikai szempontok és eszközök alkalmazása a kéntelenítési folyamat reprodukálható kivitelezésének biztosításában.

Az egyoldalú, az egyensúlyokra és annak hiányában a kvázi egyensúlyokra és jórészt a tapasztalatokra támaszkodó kéntelenítési gyakorlat az alábbi problémákkal nézett szembe:

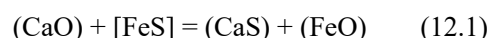
- ❑ Túlbiztosítás lép fel, vagyis a kívántnál jóval kisebb kéntartalmú adagok eseti gyártása lép fel, ami egyértelműen többlet anyag-, energia- és időráfordítást jelent.
- ❑ A fentiekkel együtt jár az időbeli bizonytalanság, mely termelési zavart okoz.
- ❑ A termodinamikai szemlélet dominanciája az egyre erősebb kéntelenítőszer keresése és alkalmazása felé irányította a figyelmet, melynek alkalmazása – a kinetikai szempontok mellőzése esetén – általában nem hozta a várt sikert.

- ❑ Jellemző hátránya a hagyományos kéntelenítésnek a folyamatra ható kinetikai paraméterek hiányos vagy teljes ismeretlensége
- ❑ Összhangban a salakban megjelenő szilárd összetevőkre vonatkozó korábbi megállapításokra, meg kell állapítani, hogy a heterogén salakokban mért átlagos összetétel nem tükrözi az olvadékfázis összetételét, így abból a megoszlási állandóra hamis következtetések vonhatók le. Félrevezetnek az erre alapozott regressziós egyenletek is. A fenti esetekre, az olvadékfázisra vonatkozó  $L_S$  értékeket a szakirodalom tanúsága szerint a szulfidkapacitás ( $C_S$ ), az acélösszetétel és a hőmérséklet alapján állapítják meg.
- ❑ A kinetikai szemléletet mellőző kéntelenítési gyakorlat jellemzője az elméletileg elérhető legkisebb (egyensúlyi) kéntartalomra vonatkozó ismeretek hiánya. Az erre vonatkozó ismeretek kutatása a reakciókinetikai ismeretekkel párhuzamosan kezdődött el.
- ❑ A hagyományos szemlélet a kéntartalom alsó határáról nem tud mit mondani. Elvileg ez az egyensúlyi kéntartalom, melyre vonatkozó (7) képlet helyett célszerűbb az összes salak helyett az olvadt salak fajlagos tömegével számolni az alábbi képlet szerint:

$$S_e = \frac{S^0}{1 + m_{olv}L_S}. \quad (12)$$

Ha figyelembe vesszünk egy  $m_{olv} = 0,005$  t/t értékű folyékony salakmennyiséget és egy  $L_S = 1000$  értékű kénmegoszlási tényezőt, akkor az egyensúlyi S-tartalom értékére  $\approx 0,003\%$  adódik, vagyis kellően hosszú idő után ehhez a kéntartalomhoz közeledik aszimptotikusan az acél S-tartalma.

A fenti nehézségek részbeni elhárítására az üzemi gyakorlatnak voltak bizonyos válaszai, melyek sokszor hasznosak voltak. Ezek közül meg kell említeni a dezoxidáció és a kéntelenítés közötti összefüggés felismerését, melynek értelmében jó kéntelenítés csak jól dezoxidált acéllal és salakkal érhető el, és aminek következménye volt, hogy a dezoxidáció végrehajtásával mindig megelőzték a kéntelenítést. Az ilyen esetekben az erősebb dezoxidálószer alkalmazásához is a kisebb kéntartalmú acélok gyártásához is. A felismerés alapvetően az egyensúlyi viszonyok megértéséről és jó gyakorlati alkalmazásáról tanúskodik, mivel egyértelművé vált, hogy a kéntelenítési reakcióra jellemző egyensúlyi és pillanatnyi állandók ( $K$  és  $I$ ) egymáshoz való aránya más kis és nagy FeO-tartalom esetén. Ezt jól mutatja a



reakció, melynek alakja szemléletesen mutatja az FeO-tartalom hatását a kéntelenítés egyensúlyára.

A fenti eredményeken túl, a kisebb kéntartalmú acélok gyártását szolgálták a technológiai utasítások, mely az emberi tényezőtől adódható hibák kizárására részletes leírásokkal szolgált, kihasználta a tipizálás lehetőségeit, előírt idejű műszeres méréseket használt fel, adatbázisokat állított fel, statisztikai értékeléseket alkalmazott és élt az analógiák lehetőségével.

A kéntelenítési folyamatok mélyebb megértésében nagy előrelépést jelentett a 80-as években megjelenő a reakció kinetikai szemlélet terjedése, valamint ezután a kéntelenítés egyensúlyi és kinetikai feltételeinek egy modellbe való ötvözése és a vele elért eredmények általánosítása [6]. Az új szemlélet lehetővé tette a kéntelenítési folyamatok mélyebb megértését, mivel hozzájárult, hogy egy állapot szempontú statikus szemléletről át tudjunk térni egy folyamat alapú szemléletre.

### 3. A reakciókinetika felhasználása a kéntelenítési folyamatok vizsgálatában

#### 3.1. A reakciókinetika általános leíró eszközei

A reakciókinetikai eszközök alkalmazása és a kéntelenítési folyamat egyre pontosabb leírása fokozatos fejlődésen ment keresztül, melynek fő lépései az alábbiak voltak.

A kéntelenítés kezdeti és végállapota között átmeneti állapotban a kéntelenítés sebességét leíró elsőrendű differenciálegyenlet annak megállapításán alapul, hogy kéntelenítés sebessége arányos a pillanatnyi és a végső kéntartalom közötti különbséggel. Az arányossági tényező a  $k$ , melyet a kéntelenítés sebességi állandójának nevezünk.

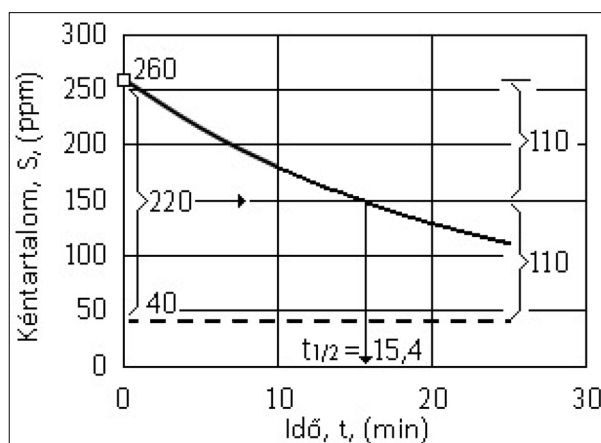
$$-\frac{dS}{dt} = k(S - S_e), \quad (13)$$

$$-\ln \frac{S - S_e}{S^0 - S_e} = kt, \quad (14)$$

$$S = S_e + (S^0 - S_e) \exp(-kt), \quad (15)$$

A (13) egyenlet lehetővé teszi, hogy a kezdeti és az egyensúlyi kéntartalom ( $S^0$ ,  $S_e$ ), valamint a  $k$  sebességi állandó (1/s vagy 1/min) segítségével meghatározzuk a pillanatnyi kéntartalom értékeit, illetve a kéntelenítés időszükségletét. Ezt illusztrálja általánosságban a 2. ábra. Természetesen – más oldalról közelítve – több  $S-t$  adatpárból meghatározható a  $k$  sebességi állandó értéke is.

Az ábrán bejelölésre került a kéntelenítési folyamat felezési ideje ( $t_{1/2}$ ), melyet úgy kell értelmezni, mint a kezdeti és az egyensúlyi kéntartalom különbségének megfeleléséhez szükséges idő. Első-



2. ábra. A kéntartalom időfüggésének görbéje 260 ppm kezdeti, 40 ppm egyensúlyi kéntartalom és  $k = 0,045$  1/min sebességi állandó esetén

rendű reakciót feltételezve a felezési időt az alábbi módon számíthatjuk ki:

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}. \quad (16)$$

Mivel a felezési idő a sebességi állandó egyértelmű függvénye, ez is épp olyan fontos és egyértelmű mutatója lehet a kéntelenítésnek, mint a  $k$ . A (15) egyenlet mutatja, hogy a kéntartalom görbéje aszimptotikusan tart az egyensúlyi kéntartalomhoz.

A kéntelenítés sebességét a (15) egyenlet idő szerinti deriválásával kapjuk.

$$v_s = -\frac{dS}{dt} = \frac{d}{dt} [S_e + (S^0 - S_e) \exp(-kt)], \quad (17)$$

$$v_s = -k(S^0 - S_e) \exp(-kt). \quad (18)$$

A továbbiakban a felezési idő (16) képletét a (18)-ba helyettesítve és a logaritmus azonosságait alkalmazva kapjuk, hogy az acél %/min-ben kifejezett kéntelenítési sebessége

$$v_s = -k(S^0 - S_e) \left(\frac{1}{2}\right)^\tau. \quad (19)$$

ahol  $\tau = t/t_{1/2}$ , vagyis a dimenziómentes idő, amely az eltelt idő és a felezési idő hányadosa. A (17)–(19) képletek kifejezik, hogy a kéntelenítés sebessége arányos az aktuális és az adott állapotra jellemző egyensúlyi kéntartalom különbségével. A negatív előjel arra utal, hogy az idő múltával a sebesség csökken. A kéntelenítés sebességét a felezési idővel kifejezve a (19)-nek megfelelően azt kapjuk, hogy kéntelenítés sebessége a  $\tau = 0$  időpillanatban a legnagyobb, az egységnyi felezési időnél már csak a fele, a kétszeres felezési idő elmúltával pedig csak a negyede a kezdeti értéknek, majd az egyensúlyi kéntartalom képzeletbeli elérésekor zérussá válik. Ez utóbbi abból következik, hogy a hajtóerő zérussá válik. A (15) és (19) képleteknek a gyakorlat számára való üzenete az, hogy az alacsony

kéntartalom eléréséhez nemcsak elegendő időt, hanem elsősorban nagy sebességi állandót is biztosítani kell, aminek záloga a reakcióképes aktív salak.

### 3.2. A kéntelenítés kinetikai összetevőinek vizsgálata

Az eddigiek alapján megállapíthatjuk, hogy a kéntelenítés hatásmechanizmusának kutatása párhuzamosan haladt a sebességi állandó folyamatos értelmezésének bővítésével. A 60–70-es években kialakított (13)–(17) képletekkel jellemzett modellekben szereplő  $k$  sebességi állandót effektív sebességi állandónak nevezzük. Az effektív jelzővel utalunk annak az adott körülmények között megállapított és a gyakorlatban többnyire érvényesülő jellegére anélkül, hogy annak eredetéről, mélyebb tartalmáról, kiváltó okáról, természettudományos alapjairól mélyebb tudásunk lenne. A  $k_{\text{eff}}$  kialakulását a gyakorlat és az elmélet közötti összhangnélküliség és mindenekelőtt a nem kellő mélységű szakismeret hiánya hozta létre egy olyan korszakban, amikor a gyakorlat megelőzte az elméletet.

Ez az időszak a vaskohászatban napjainkban is tart, melynek fő jellemzője egyrészt az ipari termelési adatokra illesztett (diffúzió vagy a makroszkopikus transzportelméleten, anyagmérlegeken, anyagegyensúlyokon alapuló) empirikus modellek kialakítása, illetve másrészt olyan szimulációs kísérletek végzése, melyeknek célja a természettudományos alapokra visszavezethető, olyan hatásmechanizmusokra épülő magyarázó modellek kialakítása, melyek a diffúzió, az egy- és kétfilmelméleten, penetrációs modelleken, felületmegújulási elméleten vagy valamilyen mikrokinetikai modellen alapulnak. A kétoldali közelítés nincs ellentétben egymással, mindkét módszernek megvannak az ipari és kutatóintézeti művelői. A megszülető eredmények hasznélvezője maga a vaskohászat, mely a különböző elméleteket a minőségjavítás, a termékfejlesztés vagy a termelékenység-növelés szolgálatába állítja.

Az utóbbi évtizedek kutatásai nyomán napjainkra az egyensúlyi viszonyok meglehetősen tisztázottnak tekinthetők, és a kutatások a sebességi állandó pontosítására koncentrálnak. Ezekben az esetekben az általános pontosítás már értelmét veszítette, és előtérbe kerültek az olyan munkák, melyek egy-egy berendezéstípusra határozzák meg a sebességi állandót. A munkák sokrétűségére jellemző a sebességi állandó belső tartalmának mélyebb vizsgálata is.

A sebességi állandó tartalmának részekre bontásához az alapvető elméleti alapokat a fizikai kémia adja. Ezek alapján megállapíthatjuk, hogy a vaskohászat fizikai-kémiai folyamatainak zöme olyan összetett folyamat eredménye, mely a megoszlás, a diffúzió, a konvekció, a kémiai reakció, a külső transzport vagy a makroszkopikus anyagszállítás részfolyamaiból stb. tevődik össze. Az elvi útmutatás szerint a rész-

folyamatok párhuzamosan vagy egymást követően (sorosan) játszódnak le. Az ipari eredmények szempontjából az egyes részfolyamatok eredménye a meghatározó, melyben a számos részfolyamatból elég kiemelni az egy vagy két meghatározó tagot. Az egyes részfolyamatokra jellemző sebességi állandók ismeretében a párhuzamos reakciók eredő sebességi állandója ( $k_{\text{er } p}$ ) a következő:

$$k_{\text{er } p} = k_1 + k_2 + \dots \quad (20)$$

Mivel az egyes  $k$  sebességi állandók közötti eltérések igen nagyok is lehetnek ( $k_1 \gg k_2$ ) ebben az esetben az eredő sebességi állandó a nagyobbik részfolyamat sebességi állandóval egyezik.

$$k_{\text{er } p} \cong k_1. \quad (21)$$

Soros részfolyamatokban az eredő sebességi állandót a részfolyamatok reciprokának állandóiból képezzük az alábbi képlet szerint:

$$\frac{1}{k_{\text{er } s}} = \frac{1}{k_1} + \frac{1}{k_2} + \dots \quad (22)$$

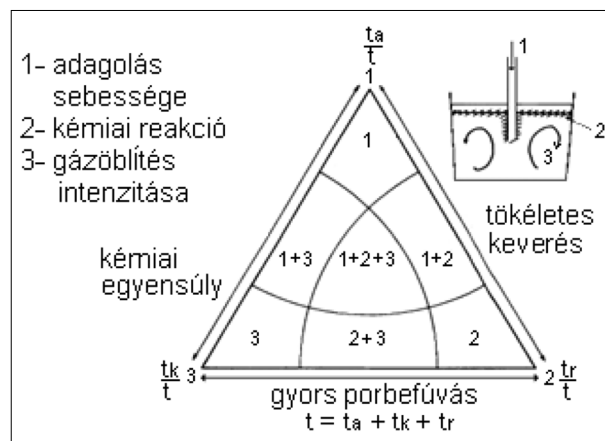
Amennyiben ebben az esetben is fennáll az előbbi ( $k_1 \gg k_2$ ) egyenlőtlenség, írhatjuk, hogy

$$\frac{1}{k_{\text{er } s}} = \left( \frac{1}{k_1} + \frac{1}{k_2} + \dots \right)^{-1} \cong k_2, \quad (23)$$

azaz soros reakciókban a kisebb sebességi állandó a meghatározó. Még általánosabban kifejtve – az elektromos analógiákat alkalmazva – kijelenthetjük, hogy a párhuzamos folyamatokban a konduktanciák, a soros folyamatokban az ellenállások adódnak össze.

A kohászati művelettan rész tudománya (process metallurgy) számára a fenti elméleti alapok hozzávetőleg a 80–90-es évek óta ismeretesek. A porbefúvásos üstmetallurgia kinetikai részfolyamatainak elvi magyarázatára a 3. ábra ad szemléletes képet.

A háromszög sarkain az egyes meghatározó (legkisebb sebességű) térséghez tartozó elvi időszükséglet



3. ábra. A porbefúvásos üstmetallurgia meghatározó kinetikai térségeinek szemléltetése [9]

szerepel, a sarkok szomszédságában, de a háromszög belsejében levő számok pedig azt az elvi területet mutatják, ahol az adott reakciómechanizmus az uralkodó, de nem kizárólagos. Az előbbi esetben a teljes reakcióidőt ( $t$ ) a  $-i$ -edik mechanizmus időszükséglete adja, míg a második esetben az eltelt reakcióidőben bizonyos, de nem meghatározó részt képviselnek az egyéb mechanizmusok is, azaz  $t_i/t \equiv 1$ , illetve  $t_i/t \leq 1$ .

Az így definiált relatív részidővel szemközti oldalon a vizsgált mechanizmus korlátozó jellege elvileg teljesen megszűnik. Ezért találjuk pl. a keverés nélküli állapotra jellemző (3) sarokkal szemben a tökéletesen kevert oldalt, ahol vagy a kémiai reakció, vagy a porbefűvés sebessége a meghatározó folyamat.

Az ábra érvényességét ki lehet terjeszteni egyéb meghatározó részfolyamatok bevonásával is. A technológiai fejlesztéseknek mindig a leglassabb részfolyamatok gyorsítására kell irányulnia, mivel soros metallurgiai folyamatok meggyorsítására ez a leghatékonyabb módszer.

Annak empirikus megbecslése, hogy napjaink üstmetallurgiai folyamataiban mi a meghatározó részfolyamat, egyrészt arra kell gondolni, hogy a szorosabb értelemben vett kémiai folyamatok időszükséglete pl. fémekben oldott atomok között kb.  $10^{-20}$  s, másrészt egy gázzal kevert fém- és salakfürdőben a diffúzió korlátozó szerepétől is el kell tekintetni, arra következtethetünk, hogy a folyamatok sebességét a konvekcióval, vagyis a fürdő átkeverésével gyorsíthatjuk meg.

Ennek megfelelően a 3. ábrán a kis térfogatú gázöblítés végzett üstmetallurgiai kéntelenítés elvi munkapontja a 3-as sarokkal szembeni 1–2 szakaszon valószínű.

### 3.3. A kéntelenítés kinetikai részfolyamatainak vizsgálata

Amint látható, a sebességi állandó és a pontosított salakállapot bevezetésével kapott – a termodinamikai feltételeket is tartalmazó – egyszerű kinetikai modell is már jelentős előrelépést jelent az egyensúlyi modellhez képest, azonban még ez is kevés útmutatást ad a gyakorlat számára.

Az újabb szakirodalmi vizsgálatok a sebességi állandó összetett voltáról tájékoztatnak. A francia vasipari kutatóintézetben kidolgozott kéntelenítési modell alapegyenlete szerint a kéntelenítés sebességét a (13)-hez hasonló alábbi differenciálegyenlet adja:

$$\frac{d[S]}{dt} = -k_s \frac{A}{V} \left( [S]_t - \frac{(S)_t}{L_s} \right), \quad (24)$$

ahol  $k_s$  a folyamatra jellemző kinetikai együttható (m/s),  $A$  az acél–salak fázisok érintkezési felülete,  $V$  az acél térfogata,  $A/V$  a fajlagos felület,  $[S]$  és  $(S)$  az acél és a salak kéntartalma m%/%,  $L_s$  pedig a (2) képlet alapján adódik. [7] A modell jól használható  $S < 0,050\%$  kéntartalom esetén az olyan rendszerben,

amikor a salak nagyrészt olvadt és a fürdő is teljes térfogatában homogén, illetve a homogenizálási (keverési) idő kisebb, mint a folyamat teljes időszükséglete.

A folyamatra jellemző  $k_s$  kinetikai együttható értékét a diffúzió és a konvekció alakítja ki az alábbi féldeterminisztikus jellegű képlet szerint:

$$k_s = \beta \sqrt{D_s \frac{Q}{A}}, \quad (25)$$

ahol a  $D_s$  a két diffúziós tényezője az acélban, (1625 °C-on:  $4,56 \cdot 10^{-9}$  m<sup>2</sup>/s),  $Q$  az  $A$  érintkezési felületen áthaladó öblítőgáz üzemi mennyisége (m<sup>3</sup>/s),  $\beta$  pedig egy kísérletileg meghatározható tényező ( $\beta = 500$  m<sup>-0.5</sup>).

A konstansokat összevonva, a  $k_s$  értéke a normál állapotú gázáramból ( $Q_0$ ) az alábbi módon adódik.

$$k_s = 8,90 \cdot 10^{-2} \sqrt{\frac{Q_0}{A}}, \quad (26)$$

$$(S)_t = \frac{[S]^0 - (S)_t}{m} + (S)_0 \quad (27)$$

alakú kém mérlegnek a (24) jelű kinetikai egyenletbe való helyettesítésével és az  $L_s$  állandóságának fenn tartásával az [5] szakirodalom szerint a (28) jelű kinetikai egyenletet kapjuk.

$$k_{st} = -\frac{mL_s}{1 + mL_s} \ln \left[ 1 - \eta \frac{1 + mL_s}{mL_s} \right], \quad (28)$$

melyben az  $\eta$  a kéntelenítés időfüggő hatásfokát a (29) képlet fejezi ki:

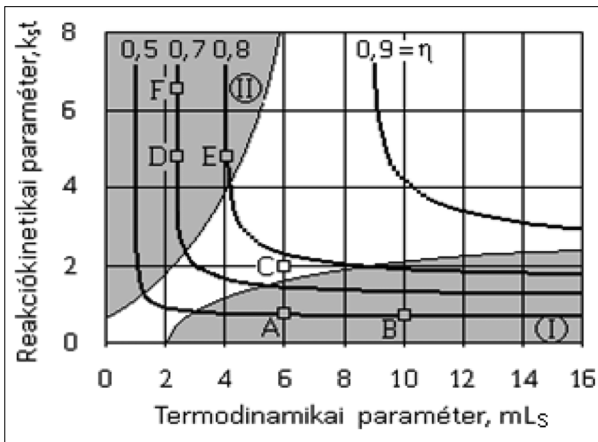
$$\eta = \frac{[S]^0 - [S]_t}{[S]^0}. \quad (29)$$

A (25)–(27) képletekben az  $[S]^0$ ,  $[S]_t$ ,  $(S)^0$   $(S)_t$  az acél és a salak kezdeti és a  $t$  idő múlva értelmezett kéntartalmát jelenti. A továbbiakban a független változónak az  $mL_s$  tagot véve, a kéntelenítés  $\eta$  hatásfokát paraméternek tekintve, ábrázolhatjuk a  $k_{st}$  változót, mely a 4. ábra függőleges tengelyén látható.

Az ábra elve és ilyen módon való megszerkesztése igen nagy előrehaladást jelent a bonyolult kéntelenítési folyamat megértésében. A 4. ábrán három jól elkülöníthető terület található, mindegyik egy-egy kinetikai térséget mutat. A jobb alsó (I) sötétített területben vízszintes vonalak ábrázolják az  $\eta$  kéntelenítési hatásfokot.

Látható, hogy egy képzeletbeli  $A$  pontból az  $mL_s$  (egyébként kedvezőtlen értékű) paraméter bármely tagját hiába növelnénk pl. a  $B$  pontig, a kéntelenítési hatásfok csak kis mértékben javulna.

Észre kell vennünk, hogy az utóbbi növeléséhez, pl. a  $C$  pontba való eljutáshoz a legcélszerűbb a  $k_{st}$  paraméter növelése. A meghatározó paraméter tehát



4. ábra. A kéntelenítési hatások ábrázolása az  $mL_S$  termodinamikai és a  $k_{st}$  kinetikai paraméter függvényében

ebben az esetben a reakciókinetikai tag, minek alapján az I területet kinetikai tartománynak nevezzük.

A bal felső (II) sötétített területben egészen más viszonyok uralkodnak. Egy képzeletbeli  $D$  kezdeti pontot felvéve, a hatásfokot már nem tudjuk hatékonyan javítani a  $k_{st}$  paraméter további növelésével és az  $F$  pontba való eltolásával, mivel az (egyébként kedvezőtlen) egyensúly már beállt. Ebben az esetben a  $D-E$  irányú eltolás a helyes megoldás, ami a salakmennyiség vagy a megoszlási állandó növelésével érhető el. Az adott területben a hatásfok javítása az  $mL_S$  tényező növelésével valósítható meg, ezért a területet termodinamikai tartománynak nevezzük.

A két terület között egy vegyes tartomány található, melyben a  $k_{st}$  és az  $mL_S$  paraméterek egyaránt, kifejtik hatásukat. A (26) egyenletnek és az ebből szerkesztett 4. ábrának a gyakorlati jelentősége abban van, hogy komponenseire szétválasztva, de egységes szerkezetben kezeli a kéntelenítésre ható termodinamikai és kinetikai tényezőket. Ennek ismeretében egy adott üzemre vonatkoztatva kialakítható a leghatékonyabb és leggazdaságosabb kéntelenítési technológia.

A fenti ábrából a gyakorlat számára levonható következtetés szerint azonos hatású a  $k_S$  és a  $t$  azonos arányú növelése, mégis mindkettőnek megvannak a korlátai. A gyakorlati 15–20 perc öblítési idő mellett tág határ van a gázáram térfogatáramának szabályozására. Ebben az esetben a felső határt az angol nyelvű szakirodalomban „szem”-nek nevezett salakmentes fürdőfelszín megjelenése jelenti, ami utat nyitna a reoxidációnak. Az acélfelület kivillanásának feltételei elsősorban a felfelé szálló fáklya sebességétől, azaz a gáz térfogatáramától és az üst magasságától függ.

A gyakorlatban a folyamat sebességi állandójának meghatározására a fizikai modellezést használják melynek első lépése a fajlagos keverési energia ( $\dot{\epsilon}$ ) meghatározása, melyre szolgáló empirikus képlet,  $p$  nyomáson az alábbi:

$$\dot{\epsilon} = 6,18 \frac{QT}{M} \ln \left( 1 + \frac{h\rho g}{p} \right), \quad \left[ \frac{W}{t} \right], \quad (30)$$

ahol  $Q$  az argonbefúvás térfogatárama ( $m^3/min$ ),  $T$  az abszolút hőmérséklet (K),  $h$  az acélfürdő befúvási mélysége (m),  $M$  az acél tömege (t),  $p$  a nyomás az acélszint felett [10].

Az utóbbi 30 évben fordult a figyelem arra az eddig elhanyagolt részlelésre, hogy az üstben makroszkópikus mozgást végző acél a fém–salak fázishatárra szállítja a szennyezőelemeket, és ezzel a kéntelenítés leglassúbb lépését gyorsítja meg. Egyre pontosabb lett az acél mozgása és a sebességi állandó közötti összefüggés, melynek empirikus modelljére már több kutató is ajánlott formulát. A gázbefúvás gyakorlatának, a fajlagos keverési energia fogalmának bevezetése jelentősen hozzájárult az üzemi emberek számára a kéntelenítés mechanizmusáról kialakított fogalmának módosításához, mivel az egyszerű határfelületi reakcióról fokozatosan a filmdiffúzióra, majd az acél konvekciójára terelte a figyelmet. Ezzel párhuzamosan a fajlagos felület nagyságának tulajdonított figyelem is áthelyeződött az öblítőgáz fajlagos térfogatáramára. Gázöblítés nélküli esetekben a nagy fajlagos felületről várt jó kéntelenítési eredmények az utóbbi 20–30 évben rendre elmaradtak, mivel ez csak a fázishatárhoz közeli, a diffúziós folyamatoknak teret adó néhány cm-es acélréteg kéntelenítését tette lehetővé, ugyanakkor a mélyebb rétegek kéntartalma távol maradt a fázishatártól. A jelentős kéntelenítési eredmények akkor jelentkeztek, amikor a konvekció révén a mélyebb zónákban levő kéntartalom is a fázishatár közelébe került. Az utóbbi időkből a diffúzió tényező említése kisebb szerepet kap a hatékony kéntelenítés kinetikájával foglalkozó irodalmakban.

A továbbiakra nézve a (24) jelű képlet jobb oldalán szereplő  $k_S \cdot A/V$  tényezőt jelöljük  $k$ -nak! A  $k$ ,  $k_S$  és az  $\dot{\epsilon}$  közötti empirikus összefüggés meghatározását már több szerző is elvégezte, és ezzel lehetőség nyílt a (13) vagy a (24) képletek szerinti egyenletek konkrét felhasználására. Ezek közül néhány mérés eredménye az alábbiakban látható [11, 12].

$$k_{S1} = 0,013 \dot{\epsilon}^{0,25} \quad [1/min], \quad \text{ha} \quad \dot{\epsilon} < 60 \frac{W}{t}, \quad (31)$$

$$k_{S2} = 8 \cdot 10^{-6} \dot{\epsilon}^{2,1} \quad [1/min], \quad \text{ha} \quad \dot{\epsilon} > 60 \frac{W}{t}, \quad (32)$$

$$k_{S3} = 0,0125 \dot{\epsilon}^{0,817} \quad [cm/s]. \quad (33)$$

A  $k_S$  sebességi állandó matematikai meghatározásával lehetőség nyílik a kéntartalom időbeli lefutásának értelmezésére és a leghatékonyabb operatív paraméterek értékének beállítására.



#### 4. Az eredmények gyakorlati hasznosítása

Az alábbi esetben, üzemi adatok felvételével és az esetlegesen hiányzó adatok valószínű pótlásával bemutatjuk a fenti elmélet hasznosíthatóságát és egy lehetséges üzemi felhasználást. A meghatározó adatokat a Dunaferri acélművének adatbázisából merítjük.

Megállapítható, hogy az idézett üzemben alkalmazott 200 liter/min Ar-áramhoz tartozó 17,5 W/t keverési energia esetén a  $k$  értéke a fenti (33) képlet alapján az alábbi:

$$k_3 = 0,0125 \times 17,5^{0,817} = 0,123 \left[ \frac{\text{cm}}{\text{s}} \right] = 0,074 \left[ \frac{\text{m}}{\text{min}} \right]. \quad (34)$$

Figyelembe véve, hogy egy 150 tonnás acélüstre az  $A/V$  arány kb. 0,35 1/m, a  $k_S$  tényező értéke

$$k_S = 0,074 \frac{\text{m}}{\text{min}} \times 0,35 \frac{1}{\text{m}} = 0,026 \frac{1}{\text{min}}.$$

Ezzel már lehetőség nyílik a (24) jelű képlet alkalmazására, melyben figyelembe vesszük az összes paraméter időfüggését, mely tulajdonképpen hőmérsékletfüggést jelent. Az időfüggés figyelembevétele indokolt, hiszen a kéntartalmat befolyásoló legfontosabb tényezők az űstmetallurgiai kezelés alatt változnak. Ezek közül a legfontosabb a salak hőmérséklete, összetétele, a salakolvadék aránya, a keverési energia és a sebességi állandó.

Az alábbiakban az acél kéntartalmának lefutását három összehasonlítható esetre vizsgáljuk meg, melyek közül az "1" eset a jelenlegi általános esetet

mutatja be, a "2" egy olyan jó salakkal való kezelést mutat be, melyet az 1.2. fejezetben részleteztünk, a "3" pedig a "2" állapothoz képest egy növelt értékű kinetikai paraméterű állapotot mutat.

Az "1" esetre jellemző összes salak fajlagos mennyiségét  $m = 0,005 \text{ kg/kg}$  értékre vesszük fel, a salakok összetételét pedig a 2. táblázat mutatja.

A fentiekkel kapcsolatban meg kell jegyezni, hogy a CaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> rendszerben a vizsgált kéntelenítési salakok összetétele a nagy CaO-tartalmú területbe esik, mely a kezelés 1670 °C-tól az 1610 °C-ig tartó hőmérséklet-intervallumában a heterogén salakterületet képez. Az összetételi pontnak a salakrendszerben elfoglalt helyéből következően a salakban CaO<sub>szil</sub>, 3CaO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>szil és olvadék van jelen. Tekintettel a heterogén viszonyokra, a 2. táblázatban teljes salak összetételéből megbecsültük az olvadt fázis összetételét és relatív mennyiségét is. A számításoknál figyelembe vettük, hogy a kezelés alatt a salakok összetétele megváltozik, ezért a salaktulajdonságokból számított paraméterek is egy kezdeti és egy végső állapot között változnak.

A salakok állapotából és a gázöblítésből fakadó termodinamikai és kinetikai paramétereket a 3. táblázat mutatja, melyeket a (2), (3), (4), (30) és (34) képletekkel számítottunk.

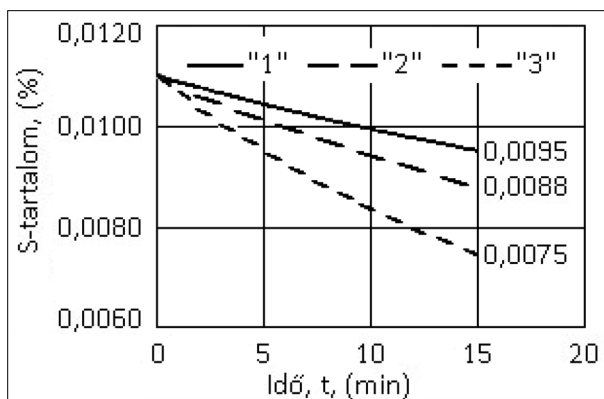
Az acél kéntartalmának alakulását a (24) egyenletre vezetjük vissza, melyben az  $(S)_t/L$  tagot egy „elegendő idő” eltelte utáni acél egyensúlyi kéntartalomnak tekintünk. Ezt az elegendő időt vegyük fel a (16) képletből számított 26,6 perces felezési idő kb.

2. táblázat. A Dunaferri általános gyakorlatában előforduló kezelés előtti és utáni űstsalakok összetétele (m/m%)

Oxid	SiO <sub>2</sub>	CaO	FeO	MgO	MnO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	S	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
Teljes kezdeti	9,6	59,0	7,3	3,3	3,4	16,8	0,14	0,47
Teljes végső	9,4	58,8	5,5	4,3	3,2	18,9	0,19	0,22
Olvadék kezdeti	15,0	46,6	11,4	5,2	5,3	15,6	0,20	0,7
Olvadék végső	14,7	45,7	8,4	6,7	5,0	18,8	0,25	0,3

3. táblázat. A számításokhoz felhasznált 1-es esetre jellemző termodinamikai és kinetikai paraméterek

Idő	Optikai bázikusság	Hőmérséklet	Keverési energia	Olvadék aránya	logC <sub>S</sub>	L <sub>S</sub>	m <sub>olv</sub> L <sub>S</sub>	Sebességi állandó
t [min]	Λ	T [°C]	ε [W/t]	–				k <sub>S</sub> [1/min]
0	0,783	1670	17,8	0,800	-2,192	129	0,852	0,0262
3	0,772	1658	17,7	0,764	-2,247	113	0,712	0,0261
6	0,761	1645	17,5	0,726	-2,308	97	0,584	0,0260
9	0,750	1633	17,4	0,690	-2,365	85	0,483	0,0258
12	0,739	1622	17,3	0,655	-2,418	75	0,404	0,0257
15	0,728	1610	17,2	0,620	-2,476	65	0,332	0,0256



5. ábra. Az acél kéntartalmának változása az üstmetallurgiai kezelés alatt a termodinamikai és a reakciókinetikai tényezők megváltoztatásának hatására, modellszámítás szerint

5-szeresére, ami biztosítja az egyensúlyi érték 97%-os megközelítését! A mellékszámítások elhanyagolásával megállapítható, hogy az acél becsült, egész kezelés alatti egyensúlyi S-tartalma átlagosan az "1" esetben 0,0064%.

Az acél kéntartalmának  $t$  időpontban történő meghatározására a következő képletet javasolja a szerző:

$$[S]_t = [S]_{e_{t-1}} + \left[ [S]_{t-1} - [S]_{e_{t-1}} \right] \exp[-k_{S_{t-1}}(t_{t-1} - t)] \quad (35)$$

Ugyanezt a számítási modellt alkalmaztuk a "2" és "3" esetekre is, azzal a különbséggel, hogy a "2" esetben a salak teljes mennyisége olvadék, az  $m_{olv} \cdot L_S$  tényező értéke átlagosan 1,57, az acél egyensúlyi S-tartalma 0,0041% és a  $k_S$  értéke változatlan.

A "3" esetben a "2"-höz képest a  $k_S$  értéke 0,048-ra nő, a többi faktor értéke változatlan.

A "3" esetben az acél (35) képlettel számolt kéntartalmát az 5. ábra mutatja az üzemi viszonyoknak megfelelő 0,011% kezdeti kéntartalom esetén.

A számítások során kiderült, hogy a kéntelenítő kezelés alatt időről időre valamelyest változnak a kéntelenítés egyensúlyi és reakciókinetikai feltételei. Az előbbi főleg a salak állapotának megváltozásával függ össze, amiben szerepet játszik a bekerült konvertersalak, a kezelés közbeni redukciós viszonyoknak köszönhető FeO-, MnO- és P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-tartalom csökkenése, a szilárd fázisok megjelenése, valamint a hőmérséklet csökkenése. Mindennek hatásai az  $m_{olv} \cdot L_S$  tényező romlásában nyilvánulnak meg. A hőmérséklet-csökkenés a keverési energián keresztül, befolyásolja a kéntelenítés sebességi állandóját is. Mindezek a kéntelenítés alatti romló tényezők a passzív üstmetallurgiai eljárások automatikus velejárói.

### 5. Összefoglaló

Az acélok minőségének javításában az egyik legfontosabb feladat a kéntelenítés. Az egyes acélgyártó üze-

mek előtt álló feladatok közül már régóta napirenden van a kéntelenítés egyensúlyi és kinetikai feltételeit tartalmazó komplex modell kialakítása és alkalmazása. A tesztkísérletek során megállapították, hogy a kén az acéllal és a salakkal az üzemi kéntelenítési viszonyok között nem képez egyensúlyi rendszert, ezért a kéntelenítésre adott egyensúlyi magyarázatok sem voltak kielégítőek. A külföldi tapasztalatok szerint a kéntelenítés sebességét meghatározó legfontosabb tényező a keverési energia. Ennek biztosítása általában Ar-befúvással vagy ritkábban indukciós keveréssel biztosítható. A megfelelő feltételek biztosításával kéntelenítés határfoka – elsősorban a fűtést alkalmazó üstmetallurgiai eljárásoknál – elérheti a 80%-ot, illetve a 0,002% kéntartalmat is.

### IRODALOM

- [1] Simon S., Károly Gy. (1983): Acélkohászat I. Tankönyvkiadó, Budapest, p 137.
- [2] Simon S., Sziklavári J., Szőke L. (1974): Újabb megoldások az acélgyártásban. Műszaki könyvkiadó, Budapest. p 80.
- [3] Szegedi J., Szabó Z. (1980): Acélgyártás II. Tankönyvkiadó, Budapest, p 57.
- [4] Károly Gy. (2013): Az acélmetallurgia alapjai Miskolci Egyetem. Elektronikus jegyzet. p 85.
- [5] Riboud P., Vasse R. (1985): Désulfuration de l'acier en poche: Synthèse des résultats théoriques et industriels. Revue de Métallurgie – CIT, 1985. nov.
- [6] Gaye H., Gatellier C., Riboud P. V. (1988): Physico-Chemical Aspects of the Ladle Desulphurization of Iron and Steel. In: Katz S. et al. (eds.), Foundry Processes © Plenum Press, New York. p. 333–356.
- [7] Yu Yue et al.: Study on Desulfurization Kinetics Model of LF Refining. Advanced Materials Research (Volumes 690–693.) Study on Desulfurization Kinetics Model of LF Refining Scientific.Net
- [8] Sommerville I. D., McLean A. (1988): Signals from slags. A new Approach to Flux Control for Steelmaking and Casting. In: X. Országos Nyersvasgyártó és Acélgyártó Konferencia, Siófok, 1988. szeptember 8–10. III. kötet, p. 215.
- [9] Oghuchi S., Robertson, D. G. (1984): Kinetic model for refining by submerged powder injection. Pt. 2. Bulk-phase mixing. Ironmaking & Steelmaking, 11/5, 274–282.
- [10] Conejo A. N. et al. (2007): Kinetic model of steel refining in a ladle furnace. Steel Research Int., 78/2.
- [11] Asai S. et al. (1983): Proceedings Scanject III, part I, ME- FOS, Lulea, Sweden, p. 12.1
- [12] Qing Cao, Laurentiu Nastac et al. (2018): Numerical investigation of desulfurization kinetics in gas-stirred ladles by a quick modeling analysis approach. Metallurgical and Materials Transactions B, 49/3, 2018 March. DOI: 10.1007/s11663-018-1234-7