MINISTRY OF MINES AND METALS
NATIONAL IRANIAN STEEL CO

AHWAZ
SHAHID CHAMRAN
UNIVERSITY.

9 – 15 MARCH 1991

DESULPHURIZATION BY THE SHAKING LADLE

Dr. K. Sadrnezhaad
M. Soltanieh

SHARIF UNIVERSITY OF TECHNOLOGY
I. R. OF IRAN

WITH COOPERATION OF:

IRAN UNIVERSITY
OF SCIENCE AND TECH

SHAHID CHAMRAN
UNIVERSITY.

SHARIF INDUSTRIAL
UNIVERSITY

TEHRAN UNIVERSITY

بسمه تعالی

گوگرد زدائی به روش پاتیل لرزان

دکتر خطیب الاسلام صدرنژاد - مهندس منصور سلطانیه

دانشگاه صنعتی شریف

Abstract

In this study the desulphurization of pig iron with 0.05% sulphur by calcium carbide was investigated, and effects of the amplitude, the shaking time, and the percentage of desulphurization reagent was studied.

Desulphurization by the shaking ladle is done by a metal renewal process and the secondary object of the study was to stablish a kinetic equation for this condition.

چکیده

در این تحقیق گوگرد زدائی چدن خام با ۰٫۰۵% گوگرد، بروش پاتیل لرزان بررسی شده است. در این رابطه تاثیر دامنه ارتعاش، زمان لرزش و مقدار عامل گوگردزدا (کاربید کلسیم) بر راندمان گوگردزدائی مورد مطالعه قرار گرفته و شرایط بهینه برای گوگردزدائی بدست آمده است.

گوگردزدائی در این روش در اثر پدیده جابجائی و تعویض فلز انجام می گیرد و مطالعات چندی برای بدست آوردن معادله سینتیکی این فرآیند صورت گرفته است.

مقدمه

در سالهای اخیر بهم‌زدن و مخلوط کردن مذاب بجهت تسریع واکنشهای متالورژیکی و کاهش غیر یکنواختی مذاب از نظر ترکیب شیمیائی و درجه حرارت، کاملاً مورد توجه قرار گرفته است[۱]. در بسیاری از موارد برقراری شرایط ترمودینامیکی برای انجام شدن واکنشها کافی نمی‌باشد بلکه سرعت انجام واکنشها نیز حائز اهمیت است.

برای تسریع در انجام واکنشها، افزودن یا خارج کردن عوامل واکنش کننده از منطقه واکنشها با سرعتی مناسب، ازاهمیت بسزائی برخوردار است، که این عمل معمولاً با ایجاد تلاطم در مذاب صورت می گیرد.

یکی از روشهائی که از چند دهه پیش برای گوگرد زدائی مطرح بوده، گوگرد زدائی بروش پاتیل لرزان است. هدف از بکارگیری این روش ایجاد تماس بیشتر بین عوامل گوگرد زدا با مذاب می‌باشد. البته این روش برای بار آرائی مذاب و افزودن عناصر آلیاژی، مخصوصاً کربن دهی به چدن مذاب نیز استفاده می شود[۲].

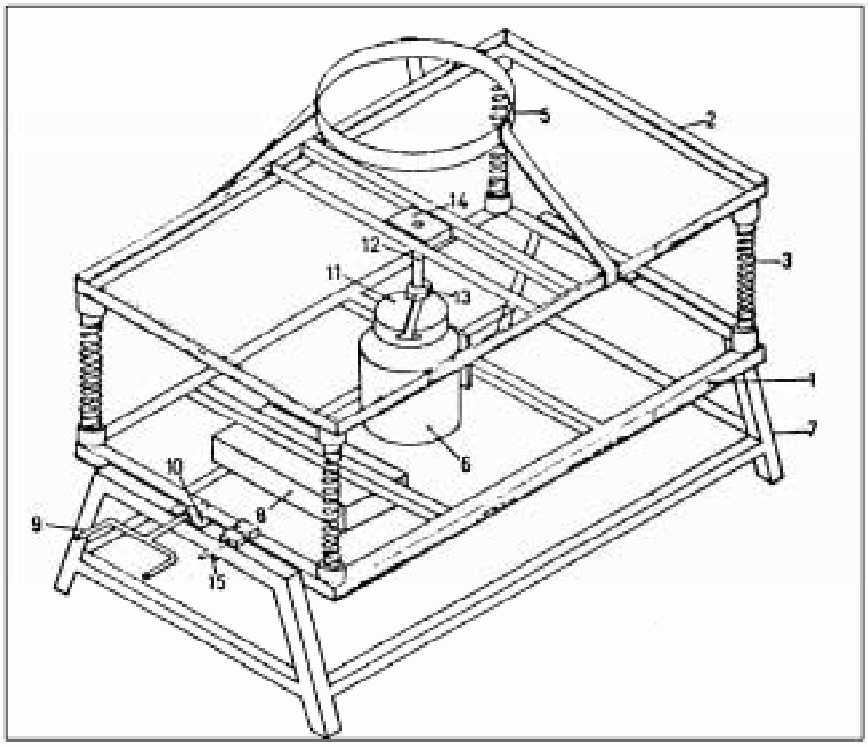
تاکنون این فرآیند صرفاً از جنبهٔ تکنولوژیکی بررسی شده و مقالات منتشره در این مقوله به گزارشهای ارائه شده از سوی کارخانجات سازندهٔ این نوع پاتیلها منحصر می‌شود و فرآیند مذکور از بُعد علمی و نیز تاثیر عوامل مختلف بر روی آن کمتر مورد بحث و بررسی واقع گردیده است[۳ ۴ ۵ ۶].

در این تحقیق ابتدا دستگاهی طراحی و ساخته شد که قادر بود بوته‌ای حاوی ۵۰ کیلو گرم چدن مذاب را با دامنه‌ها و فرکانسهای مختلفی به نوسان و لرزش در آورد. بدنبال آن بر روی مدلهای مشابه، مطالعات چندی صورت گرفت و در دامه، آزمایشهای متعددی بر روی گوگرد زدائی چدن خام انجام شد.

تجهیزات

برای انجام این پروژه در ابتدا میزی طراحی و ساخته شد. اساس کار این میز بصورتی است که تغییر مکان یک شفت (قطعه شماره ۱۲) بر روی یک قطعه کشوئی (قطعه شماره ۱۱) باعث می‌شود دامنه نوسان میز بین صفر تا شش سانتیمتر

تغییر کند.(شکل ۱)



شکل ۱ - دستگاه میز لرزان در مقیاس نیمه صنعتی

۱- میز ثابت ۲- میز متحرک ۳- چهار عدد فنر ٤- بونه ۵- نگهدارنده بونه ۶- الکتروموتور گیربکس ۷- پایه دستگاه ۸- دریچه خروج کننده ۹- فرمان دستگاه ۱۰- پاتاقانهای میز متحرک ۱۱- دستگاه لنگ ۱۲- محور دستگاه لنگ ۱۳- مهره محور دستگاه لنگ ۱٤- [illegible] قرار گرفتن محور لنگ و میز متحرک ۱۵- غلطهای دستگاه.

فرکانس دستگاه، بوسیله دستگاه دیمر تنظیم می‌شود بدینصورت که تغییر در ولتاژ باعث ایجاد تغییر در سرعت دوران الکتروموتور می گردد و آن نیز بنوبه خود، میز را با فرکانسهای مورد نظر به لرزش در می آورد.

برای نمونه گیری از مذاب، تعدادی پیمانه آهنی یکبار مصرف ساخته شد که بوسیله آنها هر بار حدود ۴۰ گرم از

مذاب نمونه برداری می‌شد. درجه حرارت مذاب بوسیله ترموکوپلهای با پروب یکبار مصرف اندازه گیری می گردید و درصد گوگرد بوسیله دستگاه کربن و گوگرد گیری LECO CS-244 تعیین می‌شد.

شرح روش انجام آزمایشات

ابتدا بر روی مدلهای مشابه، آزمایشهای مختلفی با استفاده از آب انجام شد و مشخص گردید که گوگرد زدائی در این روش در اثر نفوذ عامل گوگرد زدا در مذاب صورت نمی گیرد، بلکه همواره سرباره در سطح مذاب باقی می‌ماند و افزایش راندمان گوگرد زدائی در اثر افزایش سطح تماس بین سرباره و مذاب (جابجائی و تعویض مذاب metal renewal) صورت می گیرد. سپس آزمایشهای متعددی در مقیاس نیمه صنعتی بر روی چدن مذاب انجام گردید. چدن خام حاوی ۰٫۵% گوگرد در کوره‌ای القائی بظرفیت ۵ تن ذوب گردیده و دمای مذاب تا ۱۴۵۰ °C رسانده می‌شد. بموازات آن بوته‌ای که آستر آن از مواد نسوز ریختگی شاموتی (حاوی ۵۶% = Al_2O_3 و ۳۵.۵% = SiO_2 ....) بود، بوسیله یک مشعل گازسوز تا ۸۰۰ °C پیش گرم می‌شد. مذاب از طریق یک پاتیل ۲ تنی داخل بوته ریخته شده، بعد از بستن درب بوته عمل بهم زدن مذاب انجام می گرفت. در زمانهای معینی از طریق محلی که در درب بوته تعبیه شده بود، از مذاب نمونه‌برداری می‌شد. در پایان آزمایش، با کج کردن میز متحرک، مذاب به بیرون تخلیه می گردید.

در این آزمایش فرکانس نوسان ۱۲۵ rpm بود و آزمایشهای گوگرد زدائی در دامنه‌های ۰٫۵، ۱٫۵، ۲٫۲ سانتیمتر و با استفاده از ۱، ۲ و ۳ کاربید کلسیم بعنوان عامل گوگرد زدا انجام شد.

در سری دیگری از آزمایشها، برای آنکه حد گوگرد زدائی بوسیله این روش معلوم شود، از چدن مذاب با مقدار گوگرد اولیه‌ای معادل ۰٫۰۰۴% استفاده شد و آزمایش در دامنه ۱٫۵ سانتیمتر و ۲% کاربید کلسیم انجام گردید.

نتایج آزمایشات

در این آزمایشها همانطوریکه قبلاً ذکر گردید، فرکانس نوسان ۱۲۵ rpm بود. گوگرد زدائی در دامنه‌های ۰٫۵، ۱٫۵ و ۲٫۲ سانتیمتر و با ۱، ۲ و ۳ درصد کاربید کلسیم انجام شد. نتایج این آزمایشها در شکلهای ۲ تا ۵ ارائه شده است.

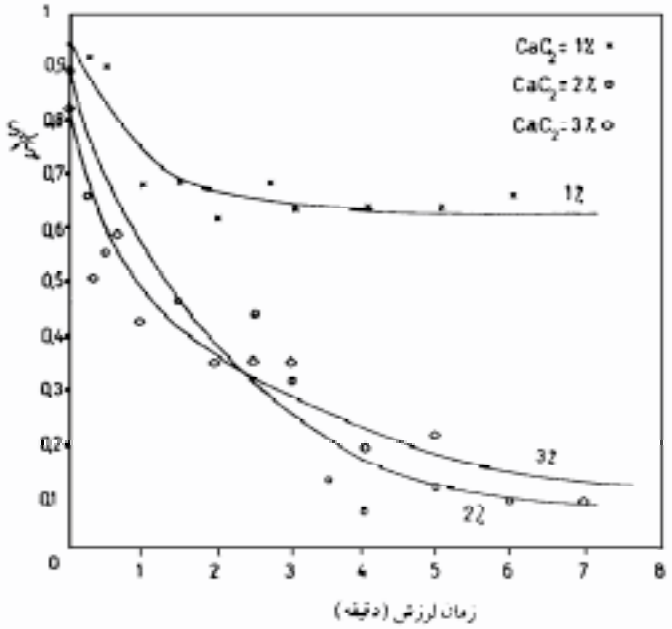
با توجه به سرد شدن مذاب، این آزمایشها حداکثر تا ۸ دقیقه انجام گردید. چنانچه در این شکلها مشاهده می‌شود، تغییرات درصد گوگرد در ابتدا شدید بوده و بمرور از سرعت تغییرات کاسته می‌شود، یعنی منحنیها شکل نمائی (exponentially) دارند.

چنانچه در شکل ۲ ملاحظه می‌شود، در دامنه نوسان ۱٫۵ سانتیمتر، هنگامیکه از ۱% کاربید کلسیم استفاده می‌شود، گوگرد مذاب حداکثر بمیزان ۰٫۰۳۲% می‌رسد (حدود ۳۵% گوگرد زدائی شده است) ولی هنگامیکه در صد

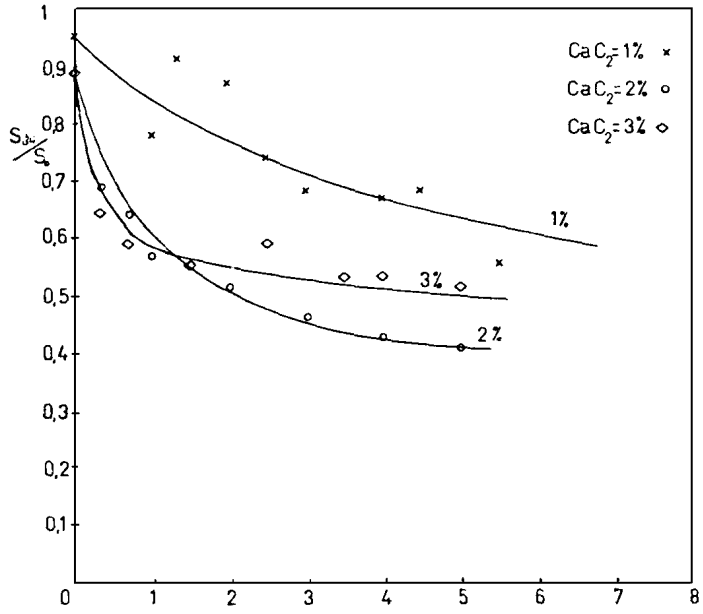
کاربید کلسیم به ۲% افزایش می‌یابد، گوگرد مذاب به ۰٫۰۰٤% تقلیل می‌یابد، (حدود ۹۰% گوگرد زدائی صورت گرفته است) و با افزایش درصد کاربید کلسیم به ۳% تغییرات محسوسی در راندمان گوگرد زدائی مشاهده نمی‌شود.

با توجه به شکل ۳ معلوم می‌شود در دامنه نوسان ۰٫۵ سانتیمتر حتی با مصرف ۳% کاربید کلسیم راندمان گوگرد زدائی از ۵۰% تجاوز نکرده است. (گوگرد نهائی مذاب به ۰٫۰۲۹% تقلیل یافته‌است.)

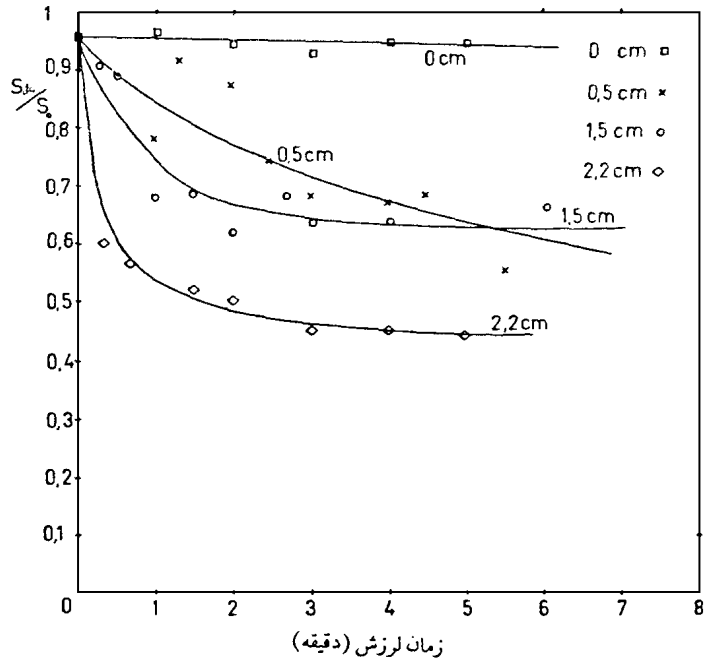
در شکلهای ٤ و ۵ تاثیر مثبت افزایش دامنه نوسان بر راندمان گوگرد زدائی بخوبی مشخص شده است. در هر یک از دو شکل فوق‌الذکر آزمایشهائی در همان شرایط بدون انجام عمل لرزش بعنوان شاهد انجام گردیده است که بخوبی می‌توان تاثیر عمل لرزش بر افزایش راندمان گوگرد زدائی را ملاحظه کرد.



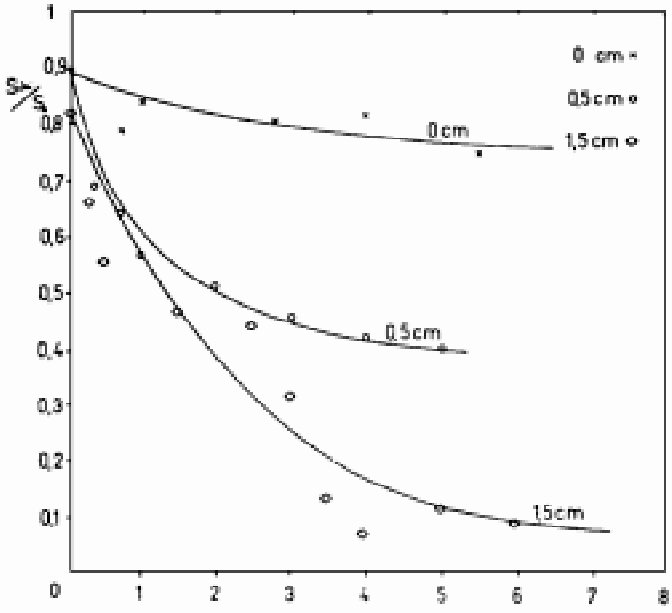
شکل ۲ - تاثیر درصد عامل گوگرد زدا (کاربید کلسیم) بر گوگرد زدائی بوسیله پاتیل لرزان بظرفیت ۵۰ کیلوگرم چدن مذاب با هرکاس ۱۲۵ rpm و دامنه لرزش ۱٫۵ سانتیمتر بازاء ۱ و ۲ و ۳ درصد کاربید کلسیم.



شکل ۳ - تاثیر درصد عامل گوگرد زدا (کاربید کلیسم) بر گوگرد زدائی بوسیله پاتیل لرزان بظرفیت ۵۰ کیلوگرم چدن مذاب با فرکانس rpm ۱۲۵ و دامنه لرزش ۰٫۵ سانتیمتر بازاء ۱ و ۲ و ۳ درصد کاربید کلیسم.



شکل ٤ - تاثیر دامنه لرزش بر گوگرد زدائی بوسله پاتیل لرزان بظرفیت ۵۰ کیلوگرم، با فرکانس rpm ۱۲۵، عامل گوگرد زدا ۱% کاربید کلسیم، دامنه لرزش ۰، ۰٫۵، ۱٫۵ و ۲٫۲ سانتیمتر .



شکل ۵ - تاثیر دامنه لرزش بر گوگرد زدائی بوسله پاتیل لرزان بظرفیت ۵۰ کیلوگرم، با فرکانس ۱۲۵ rpm، عامل گوگرد زدا ۲% کاربید کلسیم، دامنه لرزش ۰،۵، ۱ و ۱،۵ سانتیمتر.

برای اینکه مشخص شود با این روش گوگرد را حداکثر به چه میزان می‌توان کاهش داد، از مذابی با ۰،۰۰۴% گوگرد استفاده شد و در زمانهای مختلف از مذاب نمونه‌برداری شد که نتایج آن در جدول ۱ ارائه شده است.

جدول ۱- گوگرد زدائی در اثر افزودن۲% کاربید کلسیم با فرکانس ۱۲۵ rpm و دامنه ۱،۵ سانتیمتر

زمان‌لرزش(دقیقه)	$S_.$	$S_{نهائی}$	$S_{نهائی}/S_.$	$(\Delta S/S)\times 100$
۰،۵	۰،۰۰۴	۰،۰۰۳۳	۰،۸۰۵	%۱۹،۵
۱	۰،۰۰۴	۰،۰۰۲۸	۰،۶۸۳	%۳۱،۷
۱،۵	۰،۰۰۴	۰،۰۰۳۰	۰،۷۳۲	%۲۶،۸
۵	۰،۰۰۴	۰،۰۰۳۰	۰،۷۳۲	%۲۶،۸

بحث و نتیجه گیری

در شکلهای ۲ و ۳ در حقیقت تاثیر درصد کاربید کلسیم بر گوگرد زدائی بروش پاتیل لرزان بررسی شده است. هنگامیکه کلیه پارامترها ثابت هستند و درصد کاربید کلسیم تغییر می کند، بخوبی مشهود است که ۱% کاربید کلسیم برای گوگرد زدائی کافی نیست و مصرف بیش از ۲% کاربید کلسیم بعنوان عامل گوگرد زدا تاثیر مشهودی بر راندمان گوگرد زدائی ندارد و راندمان گوگرد زدائی بازاء مصرف ۲ و ۳ درصد کاربید کلسیم در یک محدوده می‌باشد.

با توجه به تصاویر ٤ و ۵ در حقیقت تاثیر دامنه نوسان بازاء مصرف ۱ و ۲ درصد کاربید کلسیم بر گوگرد زدائی بررسی شده است. چنانچه ملاحظه می‌شود، با افزایش دامنه نوسان راندمان گوگرد زدائی افزایش یافته است. همانطور که قبلاً نیز ذکر شده علت این پدیده اینست که گوگرد زدائی در این فرآیند در اثر جابجائی و تعویض فلز صورت می گیرد (metal renewal). لذا افزایش دامنه نوسان سبب افزایش شدت تلاطم مذاب می گردد و آن نیز به نوبه خود باعث تسریع فرآیند گوگرد زدائی دراثر پدیده مذکور می‌شود.

نکته مهم اینجاست که در حقیقت راندمان گوگرد زدائی را در این شرایط دو مسئله تعیین می‌نماید، ۱- دامنه نوسان و ۲- درصد عامل گوگرد زدا. هنگامیکه درصد عامل گوگرد زدا کم باشد (معادل ۱%) حتی در دامنه نوسان زیاد معادل ۲٫۲ سانتیمتر، باز هم راندمان گوگرد زدائی به بیش از ۵۰% نمی‌رسد (شکل ٤).

در عین حال هنگامیکه دامنه نوسان کم باشد، باوجودیکه مقدار مصرف کاربید کلسیم به ۳% افزایش یافته باز هم راندمان گوگرد زدائی در همان حد ۵۰% می‌باشد (شکل ۳).

بنابراین دامنه نوسان ۱٫۵ سانتیمتر و مصرف ۲% کاربید کلسیم شرایط بهینه برای گوگرد زدائی در این روش می‌باشد. برای آنکه بررسی شود با این روش گوگرد را حداقل تا چه حد می‌توان کاهش داد، گوگرد زدائی بر روی مذابی کم گوگرد انجام شد. طبق جدول ۱ دیده می‌شود که در نهایت گوگرد تا ۰٫۰۰۳% کاهش یافته است. لذا می‌توان نتیجه گرفت با این روش نمی‌توان گوگرد را تا کمتر از ۰٫۰۰۳% کاهش داد.

سینتیک گوگرد زدائی بروش پاتیل لرزان

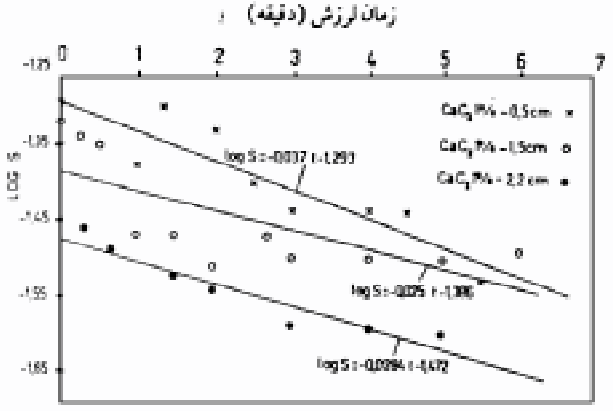
چنانچه در شکلهای ۲ تا ۵ دیده می‌شود، به نظر می‌رسد گوگرد زدائی بروش پاتیل لرزان از یک معادله سینتیکی درجه یک تبعیت می کند. در صورتیکه از معادله درجه یک پیروی کند داریم:

$$-\frac{dS}{dt} = KS \qquad (۱)$$

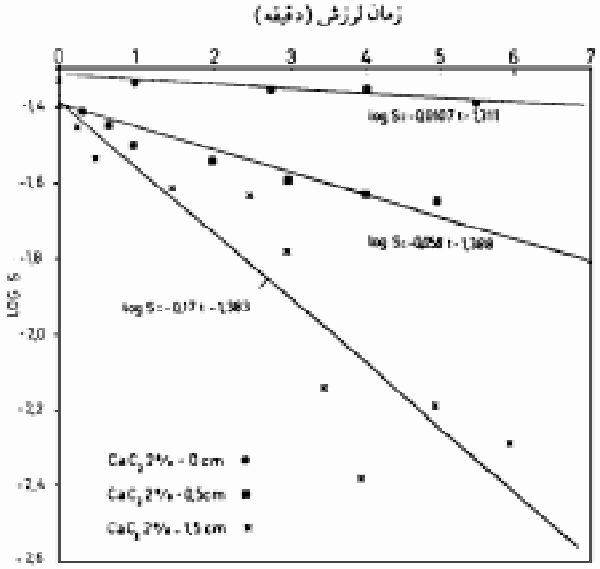
و پس از انتگرال گیری:

$$\log S = -\frac{K}{2.3}t + I$$

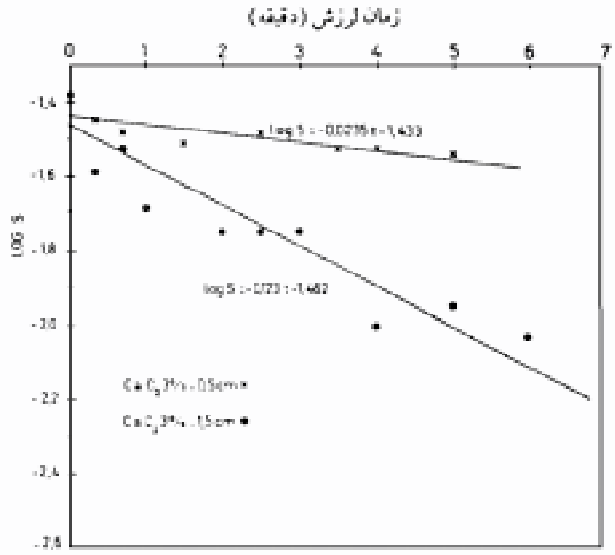
که S درصد گوگرد در هر زمان، t زمان بر حسب دقیقه، K ثابت سرعت و I مقدار ثابت انتگرال گیری است که معادل log S. می‌باشد.



شکل ۶ - مدل سینتیکی گوگرد زدائی بوسیله پاتیل لرزان با استفاده از ۱ % کاربید کلسیم و شرایط لرزش فرکانس ۱۲۵ rpm دامنه ۰٫۵، ۱٫۵ و ۲٫۲ سانتیمتر با فرض درجه یک بودن واکنشها.



شکل ۷ - مدل سینتیکی گوگرد زدائی بوسیله پاتیل لرزان با استفاده از ۲ % کاربید کلسیم و شرایط لرزش فرکانس ۱۲۵ rpm دامنه ۰٫۵۰۰ و ۱٫۵ سانتیمتر با فرض درجه یک بودن واکنشها.



شکل ۸ - مدل سینتیکی گوگرد زدائی بوسیله پالیل لرزان با استفاده از ۳% کاربید کلسیم و شرایط لرزش فرکانس ۱۲۵ rpm دامنه ۰٫۵ و ۱٫۵ سانتیمتر با فرض درجه یک بودن واکنشها

اگر تغییرات log S بر حسب زمان خطی باشد، ثابت می‌شود که تغییرات درصد گوگرد چدن مذاب بصورت معادله سینتیکی درجه یک انجام شده است. برای نشان دادن این مطلب کلیه نتایج آزمایشها بصورت log S بر حسب زمان (t) در شکلهای ۶ و ۷ و ۸ ترسیم شده است و از طریق رگرسیون معادله بهترین خطی که می‌توان بر روی این نقاط منطبق کرد بدست آمده است. با توجه به این شکلها دیده می‌شود جوابها از یک مسیر منطقی تبعیت می کنند. برای ضریب زاویه معادلات سینتیکی حاصله، مقادیر مختلفی پیشنهاد شده است که در ذیل دو مورد آن ارائه می گردد[۷ ۸]:

$$\log S = -\frac{K}{2,3} \cdot \frac{A}{V} \cdot t + \log S_0 \qquad (3)$$

$$\log S = -\frac{D_e}{2,3\delta'_e} \cdot \frac{A}{V} t + \log S_0 \qquad (4)$$

که K ضریب تناسب، A مساحت مرز سرباره مذاب بر حسب cm^2، V حجم مذاب بر حسب cm^3، D_e ضریب نفوذ گوگرد در فلز بر حسب (cm^2/min) و δ'_e که ضخامت لایه مرزی موثر برای گوگرد در فلز بر حسب cm می‌باشد.

ملاحظه می گردد که با افزایش دامنه لرزش، شدت تلاطم زیاد می‌شود، لذا مساحت تماس سرباره مذاب افزایش

یافته (A) بنابراین شیب خط نیز زیاد می‌شود. بعلاوه با افزایش شدت تلاطم، ضخامت لایهٔ مرزی مؤثر گوگرد کمتر می‌شود (δ'_e) در نتیجه این نیز بنوبهٔ خود سبب افزایش شیب می گردد. افزایش درجه حرارت نیز باعث افزایش ضریب نفوذ گوگرد در فلز می‌شود (D_e) که این نیز سبب افزایش شیب خط می‌شود.

خلاصه

۱ - گوگرد زدائی در این روش از طریق جابجائی و تعویض مذاب (metal renewal) صورت می گیرد و تسریع گوگرد زدائی در این فرآیند در اثر نفوذ سرباره به مذاب انجام نمی‌پذیرد.

۲ - با توجه به شرایط آزمایش دیده می‌شود، برای گوگرد زدائی مؤثر حداقل دامنه نوسان در فرکانس ۱۲۵ rpm، باید ۱٫۵ سانتیمتر باشد.

۳ - در صورتیکه از کاربید کلسیم بعنوان عامل گوگرد زدا استفاده شود، حداقل مقدار آن برای گوگرد زدائی موثر باید ۲% مذاب باشد.

٤ - در شرایط مساعد از نظر دامنهٔ نوسان و درصد عامل گوگرد زدا، می‌توان مقدار گوگرد را بعد از حدود ٤ دقیقه از ۰٫۰۵% به ۰٫۰۰٤% تقلیل داد، یعنی تا حدود ۹۲% مذاب را گوگرد زدائی کرد.

۵ - با این روش کاهش درصد گوگرد مذاب، کمتر از ۰٫۰۰۳% در مدت زمانهای تا حدود ۵ دقیقه بسیار مشکل بوده و حتی می‌توان ادعا کرد غیر عملی است.

٦ - گوگرد زدائی در این فرآیند از واکنشهای درجه اول سینتیکی تبعیت می کند و ثابت سرعت آن، متناسب با (A/V) . $(D_e/2,3\delta'_e)$ - می‌باشد.

تقدیر و تشکر

بر خود لازم می‌دانیم از مدیریت و پرسنل محترم کارخانه لوله و ماشین‌سازی ایران بویژه آقای مهندس شریعتی مدیر تولید آن کارخانه که با در اختیار قرار دادن امکانات کارخانه ما را در انجام این پروژه کمک کردند، قدردانی و تشکر کنیم.

REFERENCES

1. J.Szekely, and N.El-Kaddah, Iron and Steelmaker 11(1),P.22 ,(1984)

2. S.Eketorp, Journal of Metals,Jan (1960)

3. I,Henych,K.Gut,UK Patent Application (19) GB, (11) 2 185 096 (13) A , 8 Jul 1987

4.L.Hohle ,Proc. Conf. on Choice of Iron-Foundry Melting Plant 1973,195-199

5.T.Okuro, H.tomomatsu, U.Iihama, N.Hayashi, Tetsu-TO-Hagane V52,No2,Feb 1966, P 120-139

6.K.Jakob, Muller Erich H K, Giesserei V52, No15, July 22, 1965, P 457-461

7.J.C.Fulton and J.Chipman "Kinetic Factors in the Desulphurization of Pig Iron by Blast Furnace Type Slags".

8. G.F.Londefeld and S.Katz, International Iron and Steel Congress Vol.69, Washington Dc 1986. Vol 3.

وزارت
معادن و فلزات
شرکت ملی فولاد ایران

اهواز
دانشگاه شهید چمران

۱۸ تا ۲۴ اسفند ۱۳۶۹

گوگرد زدائی به روش پاتیل لرزان

دکتر خطیب الاسلام صدرنژاد
مهندس منصور سلطانیه

دانشگاه صنعتی شریف
جمهوری اسلامی ایران

با همکاری :

دانشگاه علم و صنعت ایران
دانشگاه شهید چمران
دانشگاه صنعتی شریف
دانشگاه تهران