



Dr. Farkas Ottó - Móger Róbert

VASMETALLURGIA ALAPJAI

Miskolci Egyetem 2012/13

Nemzeti Fejlesztési Ügynökség www.ujszechenyiterv.gov.hu 06 40 638 638





A projekt az Európai Unió támogatásával, az Európai Szociális Alap társfinanszírozásával valósul meg. Dr. Farkas Ottó műsz. tud. doktora, Dr.h.c. professor emeritus Móger Róbert okl. kohómérnök főosztályvezető

VASMETALLURGIA ALAPJAI

-

A digitális tananyag a TÁMOP-4.1.2.A/1-11/1-2011-0071 számú, Kompetencia alapú, korszerű, digitális komplex tananyagmodulok létrehozása és on-line hozzáférésük megvalósítása fémtechnológiákhoz kapcsolódó felsőfokú műszaki képzési területeken című projekt keretében készült

Lektorálta:

Dr. Tóth Lajos Attila a műszaki.tudományok kandidátusa ny. egyetemi docens

TARTALOMJEGYZÉK

TARTALOMJEGYZÉK	3
ELŐSZÓ	7
1. A vasmetallurgia helve, szerepe és jelentősége az acéltermelési	
vertikumban	7
1.1. A világ acél- és nyersyas-termelésének időbeni változása és irányai	
1.2. A Fe-O- és a Fe-C-rendszer ábrái, mint a vas- és acélmetallurgiai	
alapfolvamatok sematikus bázisai	9
1.3. Vas- és acélmetallurgiai termelési rendszerek, s azok anvag-, illetve	
energiahordozó árama	10
1.4. Az acéltermelés és fémbetét-ellátás technológiai és mennyiségi viszonyai	11
2. A nagyolvasztói nyersvasgyártásnak, mint az acélgyártás alapvető	
fémbetét-ellátó technikai-technológiai rendszerének főbb iellemzői	12
2.1. A nagvolvasztó alapfelszereltsége	12
2.2. A nagvolvasztó belső tartománvainak főbb iellemzői	13
3. Hőt és redukálógázt feilesztő folyamatok a nagyolyasztóban	14
3.1. A C-O-rendszer	15
3.1.1. A C-oxidáció alternatívái és azok termodinamikai iellemzői	15
3.1.2. A Boudouard-reakció saiátosságai és ielentősége	15
3.1.2.1. A folyamat egyensúlyi törvényszerűségei	15
3.1.2.2. A folyamat sebességi viszonyai	17
3.2. Tüzelőanyagok oxidációs és disszociációs folyamatai a nagyolvasztóban	18
3.2.1. Az oxidációs zóna és jelentősége	18
3.2.2. Szilárd tüzelőanyagok karbonjának parciális oxidációja	19
3.2.3. A földgáz parciális oxidációja	20
3.2.4. Az olaj parciális oxidációja	21
3.2.5. A szénhidrogének termikus disszociációinak hőtani következményei	22
3.2.6. A medencegáz-összetétel kialakulása és változása póttüzelőanyagok	
hatására	23
3.2.7. A medencegáz-, ill. az elméleti égéshőmérséklet	25
4. A Fe-O-rendszer és sajátosságai	25
4.1. A hematit jellemzői	27
4.2. A magnetit jellemzői	
4.3. A wustit jellemzoi	28
5. A vas-oxidok CO-dal és H ₂ -nel lejátszódó indirekt redukciójának	
metallurgiai és energetikai jellemzői	29
5.1 Redukciós folyamatok termodinamikai feltételrendszere	30
5.1.1. Szabadentalpia- és standard szabadentalpia-változás	30
5.1.2. Standard szabadentalpia-változás és az egyensúlyi állandó kapcsolata	30
5.1.3. Oxidok képződésének ⊿G° = f (T) diagramja	31
5.1.4. Komplex folyamatok standard szabadentalpia-változása és egyensúlyi	<u> </u>
allandoja	34
5.1.5. A Vas-oxia-reaukcio termoainamikai teitetelei	37
J.Z. A Fe-U-L renaszer es inairekt-reaukcios tolyamatal	చర ఎం
J.2.1. A renaszer egyensulyi viszonyai az olanatosag tigyelembevetele helkül	38

5.2.2. A rendszer egyensúlyi viszonyai az oldhatóság és a CO-kihasználás figyelembevételével	40
5.2.3. A vas-oxid-redukciós folyamatok egyensúlyi reakcióegyenletei	41
5.2.4. A Fe-O-C-rendszer háromdimenziós ábrázolása	42
5.3. A Fe-O-C-rendszer egyensúlyi és tényleges nagyolvasztói gázösszetételi	
viszonyai4	44
5.4. Az indirekt és direkt redukciós tartományok a nagyolvasztóban a hőmérséklet	
és a CO-kihasználás változásaival összhangban4	45
5.5. A CO kémiai kihasználása és annak jelentősége4	47
5.5.1. A szénmonoxidos redukció mértéke és a szénmonoxid-kihasználás	
közötti kapcsolat4	47
5.5.2. A CO-kihasználás hatása a fajlagos elgázosított C-mennyiségre	47
5.5.3. A CO-kihasználás hatása a fajlagos kokszfogyasztásra	48
6. A Fe-O-C-rendszer alapján szerkeszthető RIST-diagramok a	
technológiai fejlesztés szolgálatában5	j 0
6.1. A RIST-diagram általában	50
6.2. A működési diagram 950°C-os és 670°C-os indirekt redukciós viszonyokra 5	52
6.3. A gáz/wüstit egyensúly hatása a működési vonal helyzetére	54
6.4. Az érc redukálhatóságának és a koksz reakcióképességének hatása a	
működési eredményekre5	56
7. A hidrogénnel végbemenő vas-oxid-redukció feltételrendszere,	
közvetlen és közvetett metallurgiai, illetve energetikai hatásai5	57
7.1. A C-O-H-rendszer	58
7.2. A Fe-O-H-rendszer5	59
7.3. A hidrogénes redukció mértéke és a H ₂ -kihasználás	50
7.4. A Fe-O-C és Fe-O-H-rendszer összehasonlítása6	51
7.5. Az adott H2-tartalmú gázkeverékre kombinált Baur-Glaessner diagram	52
7.6. A működési (RIST)-diagram, H2-tartalmú redukáló gáz használatakor6	53
7.7. A működési (RIST)-diagram, H₂-tartalmú, elgázosítással előállított redukáló	
gáz befúvása esetén	54
8. Vas-oxidok redukciójának reakciókinetikai viszonyai6	6
8.1. Az indirekt vas-oxid-redukció mechanizmusa6	56
8.2. A Fe-termékréteg porozitásának jelentősége6	57
8.3. Az indirekt vas-oxid-redukció sebessége6	57
8.3.1. A kémiai reakció sebessége6	57
8.3.2. A diffúzió sebessége6	59
8.4. Vasérc-zsugorítványok redukciós sebességi vizsgálata a hőmérséklet és a	
gázösszetétel függvényében7	71
9. A C-nal történő direkt vas-oxid-redukció metallurgiai és energetikai	
jellemzői7	'2
9.1.A karbonos vas-oxid-redukció termodinamikai tulajdonságai	72
9.2.A direkt redukció hőmérséklet-határai, részesedési mértéke és energetikája 7	74
9.3.A direkt vas-oxid-redukció mechanizmusa és sebessége	74
10. A vas-oxid-redukciós folyamatok redukciós C-szükségletének	
függősége, optimalizálása	'5
10.1. A direkt és az indirekt redukció C-igénve	76
10.2. Az ideális direkt redukció és az indirekt redukció részesedésének	-
meghatározása	77
10.3. A redukcióhoz szükséges CO-mennyiség meglétének ellenőrzése	78

11. Kulonbozo vas-oxid-redukcios (CO-dal, H ₂ -nel es C-nal) folyamatok	
térbeli kapcsolatrendszere, anyagáram-sémája	80
12. A vas karbonizációs folvamatai	81
12.1. Indirekt karbonizáció	81
12.2. Direkt karbonizáció	83
12.3. A nversvas C-tartalmára ható ténvezők	83
13. A vasmetallurgia három- és négvalkotós salakrendszerei	
13.1. Fémkarbonátok termikus disszociációia	
13.1.1. A disszociáció termodinamikai feltételei	84
13.1.2. A disszociáció sebessége	87
13.2. A primer salak kialakulása	88
13.3. A nyugyósalak és medencesalak kialakulása	90
13.3.1. A CaO-SiO ₂ -Al ₂ O ₃ -salakrendszer ásvánvtani iellemzői	91
13.3.2. A CaO-SiO ₂ -Al ₂ O ₃ -salakrendszer homogén és heterogén tartománvai	92
13.3.2. A CaO-SiO ₂ -Al ₂ O ₃ -rendszerbe tartozó nagyolvasztósalakok metallurgiai	
jellemzői	93
13.4. A négyalkotós CaO-MgO-SiO ₂ -Al ₂ O ₃ -salakrendszer	93
13.4.1. A négyalkotós salaktetraéder és 5% Al ₂ O ₃ -tartalomra vonatkozó metszete	93
13.4.2. 10 % Al ₂ O ₃ -tartalmat képviselő CaO-MgO-SiO ₂ salakháromszög	95
13.5. Salakszámok, salakösszetételek	97
13.6. A nagyolvasztósalak viszkozitása	99
13.6.1. A salakviszkozitás változása a bázikusság függvényében	99
13.6.2. A salakviszkozitás függése a hőmérséklettől	. 100
14. A nyersvas Si-, Mn- és P-tartalmát meghatározó SiO ₂ , MnO ₂ és P ₂ O ₅	
oxidok redukciós folvamatainak törvényszerűségei	101
14.1. A nversvas kémiai összetétele	. 101
14.2. A nversvasat alkotó főbb komponensek aktivitásainak meghatározási	
lehetőségei	. 102
14.3. A szilíciumdioxid redukciója	. 104
14.3.1. A SiO ₂ -redukció termodinamikai feltételei	. 104
14.3.2. A Si és a SiO₂ aktivitása	. 105
14.3.3. A szilícium-megoszlás és függőségei, határai	. 105
14.3.4. A nagy Si-tartalmú nyersvasak gyártásproblémái	
111 A managéndia vid radukaiéja	. 106
14.4. A mangandioxid redukcioja	. 106 . 107
14.4. A mangandioxíd redukciója 14.4.1. Magasabb fokozatú mangánoxidok termikus disszociációja és CO-os	. 106 . 107
14.4. A mangandioxid redukcioja 14.4.1. Magasabb fokozatú mangánoxidok termikus disszociációja és CO-os redukciója	. 106 . 107 . 107
14.4. A mangandioxid redukcioja 14.4.1. Magasabb fokozatú mangánoxidok termikus disszociációja és CO-os redukciója 14.4.2. A MnO redukciójának termodinamikai feltételei	. 106 . 107 . 107 . 107
14.4. A mangandioxid redukciója 14.4.1. Magasabb fokozatú mangánoxidok termikus disszociációja és CO-os redukciója 14.4.2. A MnO redukciójának termodinamikai feltételei 14.4.3. A Mn és a MnO aktivitása	. 106 . 107 . 107 . 107 . 108
14.4. A mangandioxid redukcioja 14.4.1. Magasabb fokozatú mangánoxidok termikus disszociációja és CO-os redukciója 14.4.2. A MnO redukciójának termodinamikai feltételei 14.4.3. A Mn és a MnO aktivitása 14.4.3. A Mn-megoszlás és kapcsolatrendszere	. 106 . 107 . 107 . 107 . 107 . 108 . 109
14.4. A mangandioxid redukcioja 14.4.1. Magasabb fokozatú mangánoxidok termikus disszociációja és CO-os redukciója 14.4.2. A MnO redukciójának termodinamikai feltételei 14.4.3. A Mn és a MnO aktivitása 14.4.4. A Mn-megoszlás és kapcsolatrendszere 14.4.5. A szilíciumos MnO-redukció	. 106 . 107 . 107 . 107 . 108 . 109 . 110
 14.4. A mangandioxid redukciója	. 106 . 107 . 107 . 107 . 108 . 109 . 110 . 111
 14.4. A mangandioxid redukcioja	. 106 . 107 . 107 . 107 . 108 . 109 . 110 . 111 . 111
 14.4. A mangandioxid redukcioja	. 106 . 107 . 107 . 107 . 108 . 109 . 110 . 111 . 111 . 112
 14.4. A mangandioxid redukciója	. 106 . 107 . 107 . 107 . 108 . 109 . 110 . 111 . 111 . 112 . 112
 14.4. A mangandioxid redukciója	. 106 . 107 . 107 . 107 . 108 . 109 . 110 . 111 . 111 . 112 . 112 . 112
 14.4. A mangandioxid redukciója	. 106 . 107 . 107 . 107 . 108 . 109 . 110 . 111 . 111 . 112 . 112 . 112 . 112
 14.4. A mangandioxid redukciója	. 106 . 107 . 107 . 107 . 108 . 109 . 110 . 111 . 111 . 112 . 112 . 112 . 112 . 114
 14.4. A mangandioxid redukcioja	. 106 . 107 . 107 . 107 . 108 . 109 . 109 . 110 . 111 . 111 . 112 . 112 . 112 . 114
 14.4. A mangandioxid redukciója	. 106 . 107 . 107 . 107 . 108 . 109 . 110 . 111 . 111 . 112 . 112 . 112 . 112 . 114 . 114 . 117

14.6.2.4. A salak kénkapacitása	. 119
14.6.2.5. S-megoszlás a salak és a nyersvas között	. 120
14.7. Összefüggések a nyersvasat alkotó főbb (Fe-melletti) komponensek %-os	
mennyiségei között	. 122
15. A vasmetallurgia alapjait képező metallurgiai folyamatok, valamint a	
kapcsolódó hőmérsékleti és anyagáramlási viszonyok térbeli	
megjelenésének és összhangjának összefoglaló áttekintése	.124
16. A nagyolvasztó nyersvastermelő képessége és a termelésnövelés	
lehetőségei	.125
16.1. A termelőképesség meghatározása	. 125
16.1.1. Az elégethető napi kokszmennyiség	. 126
16.1.2. A fajlagos kokszfogyasztás beszámítása	. 127
16.2. Nyersvastermelés a medenceátmérő függvényében	. 127
16.3. A nagyolvasztók fajlagos és egyedi termelőképessége	. 129
16.4. A nyersvastermelés növelési lehetőségei	. 129
16.4.1. A nagytoroknyomás hatása a termelésre	. 130
16.4.2. Az oxigéndúsítás hatása a termelésre	. 131
16.4.3.A nyersvastermelés növelési lehetőségeinek technológiai rendszere	. 132
ÁBRA-SZÓJEGYZÉK	.134
IRODALOMJEGYZÉK	.137

ELŐSZÓ

A vasmetallurgia alapvetően extraktív metallurgia, minthogy vasércekből vasat, illetőleg nyersvasat vagy vasszivacsot (DRI-terméket) állít elő. A lényegében C-bázisú metallurgiai folyamatok során nagymértékű hőmérséklet- és nyomásváltozások kíséretében és hatására, a rendszerbe vezetett anyagok (főleg vasércek, koksz, salakképzők, levegő), a kb. 6-8 órás tartózkodási időtartam alatt, alapos kémiai és fizikai állapotváltozásokon mennek keresztül. Ennek következtében új minőségükben jelennek meg, s nagyhőmérsékletű (~1500 °C-os) nyersvasolvadék és salakolvadék, valamint – viszonylag kishőmérsékletű (~180 °C) – gáz formájában távoznak a metallurgiai rendszerből.

A vasmetallurgia messze kiemelkedően legjelentősebb termelő objektuma a folyékony nyersvasat előállító nagyolvasztómű, melynek különböző nagyságú, 800-5000 m³ belső térfogatú aknás kemencéje foglalja magában és működteti mindazokat a – természettudományi törvények által vezérelt – erőforrásokat, melyek eredő hatásainak eredményeként az említett termékek kialakulnak, létrejönnek.

A metallurgiai folyamatokat alakító természettudományi törvények – ilyen hatalmas méretű, nehezen áttekinthető termelő rendszerben kialakuló – működésének, hatásmechanizmusának, kölcsönös egymásra hatásának megismerésére fordított permanens, időben és témaköreiben egyaránt nagyon kiterjedt és gazdag elméleti és ipari kutatási tevékenység és teljesítmény teszi lehetővé a vasmetallurgia elméleti alapjainak egyre elmélyültebb feltárását, ismertetését, illetőleg tananyaggá rendszerezését.

A szakirodalmi hivatkozások az érdeklődőket segítik egyes részletek alaposabb megismerésében, további kutatómunkák kezdeményezésében.

Szívélyes köszönetemet nyilvánítom Farkas Ottóné, dr. Mayr Klára nyugalmazott egyetemi docensnek, a ME Tüzeléstani Tanszéke volt vezetőjének, aki a tananyag hőtani vonatkozásaiban nyújtott kiterjedt és elmélyült segítsége révén a jegyzet csendes szerzőtársává vált.

Hálás köszönettel tartozom volt közvetlen munkatársamnak Dr. Tóth Lajos Attila nyugalmazott egyetemi docensnek alapos és gondos opponensi tevékenységéért és Dr. Harcsik Béla munkatársamnak a tananyagmodul SCORM rendszerű megjelentetésében kifejtett gondos, odaadó munkájáért.

Miskolc, 2012. december

Prof. Dr. h.c. Farkas Ottó professor emeritus

1. A vasmetallurgia helye, szerepe és jelentősége az acéltermelési vertikumban

1.1. A világ acél- és nyersvas-termelésének időbeni változása és irányai

A világ gazdasági fejlődése szoros és kölcsönös összefüggésben van az acéltermelés mennyiségével és egyre inkább minőségével is. Ezt bizonyítja az előző évszázadban kialakult gazdag, hatalmas vas- és acéliparral rendelkező országok fejlődéstörténelme és az utóbbi évtizedekben, illetve években nagyütemben gazdagodó, ipart fejlesztő, intenzíven növekvő acéltermelést produkáló, ún. fejlődő országok gazdasági térhódítása is.

Az 1. ábra [1] tanúsítja, hogy a világ acéltermelésének a második világháború befejeződését (1945) követő években – az 1975-1995 közötti két évtizedben kisebb termelési intenzitását nem számítva – nagy ütemben növekedett, s 2011-ben már 1,49 Gt éves termelést ért el. (Magyarország ugyanebben az évben 1,73 Mt acélt termelt). Ez a kiemelkedő eredmény nagy jelentőségű még akkor is, ha tudjuk, hogy a termelésnövekedés mögött ma már nem a nagyiparú államok (Amerikai Egyesült Államok, Németország, Japán stb.) állnak, hanem főleg a feltörekvő Kína, Dél-Korea és India.



1. ábra A világ nyersvas és acéltermelésének változása [1]

Az egy főre vonatkoztatott acéltermelést az említett aposztrofált államokban a 2. ábra [2] szemlélteti. Feltűnik, hogy ebben a vonatkozásban Dél-Korea áll az első helyen ~1000 kg/fő acéltermeléssel, Kína pedig túlszárnyalta az Amerikai Egyesült Államokat. (Magyarország 170 kg acélt termelt egy főre, 2011-ben).

A vezető vas- és acélipari országok metallurgiai fejlesztési törekvései ma már korántsem a mennyiség, hanem a minőség és a környezetvédelem fokozódásának vonzásában fejlődve érnek el nagyszerű, az oktatási folyamatba is beépítendő eredményeket.

Ez utóbbi célkitűzés ad növekvő értelmet és jelentőséget az alap- és alapozó tudományok, valamint a vas- és acélmetallurgiai szaktudományok kölcsönös irányú áramlása gazdagításának és fokozásának.



2. ábra A világ egy főre vonatkoztatott acéltermelése (hengerelt acélmennyiség), kg-ban, évente, logaritmus értékekben [2]

1.2. A Fe-O- és a Fe-C-rendszer ábrái, mint a vas- és acélmetallurgiai alapfolyama-

tok sematikus bázisai

A vas- és acélmetallurgia különböző technológiai útvonalait szemlélteti a Fe-C- és a Fe-Orendszert a hőmérséklet-változással összefüggésben bemutató, kombinált 3. ábra [3]. Látható, hogy a ~30 % O₂-t tartalmazó oxidos vasércek (ore) oxigéntartalmának eltávolításával (redukció), ~1500 °C-os, ~4,7 % C-tartalmú olvadt állapotú nyersvas (hot metal, HM) állítható elő, vagy közvetlenül az érc-nagyolvasztó (Blast Furnace), vagy az érc-vasszivacs (Direct Reduced Iron, DRI) – olvadékredukció (Smelting Reduction, SR) – útvonalon. A nyersvas-olvadékból oxigénbefúvással (a Ctartalom csökkentésével) és a salak egyidejű elkülönítésével bázikus oxigénes kemencében (Basic Oxygen Furnace, BOF), azaz oxigénes konverterben gyártanak acélt (steel) ~1600 °C-os hőmérsékleten.

Az acélgyártási folyamat másik lehetséges útvonalán elektromos acélgyártó kemencét (Electric Arc Furnace, EAF) használnak, melynek fémbetét-anyaga elsősorban az acélhulladék (scrap), illetőleg DRI-termék, mely utóbbiban lévő, a vasércből származó meddőanyag, salakként különül el az olvadt acéltól a kemencében.

A DRI szilárd állapotban elsősorban gázredukcióval, maximálisan 1000 °C-os hőmérsékleten előállított <3 % C-t tartalmazó, ~94 % Fe-tartalmú, gyakorlatilag homogén és ötvöző anyagoktól (Cr, V, W, Ti stb.) mentes Fe-hordozó betétanyag.



3. ábra Az acélgyártás alternatív útjai [3]

1.3. Vas- és acélmetallurgiai termelési rendszerek, s azok anyag-, illetve energia-

hordozó árama

A 3. ábrán bemutatott vas- és acélmetallurgiai, elméleti technológiai útvonalakra épül a vas- és acélgyártási folyamat teljes rendszere, melyet a 4. ábra [4] szemléltet. A séma a nyersacél (crude steel) -termelés négy és azon belül két-két technológiai alternatíváját mutatja be oxigénes konverteres és elektromos ívkemencés (electric arc furnace) acélgyártási módozatokkal.



4. ábra Vas- és acélmetallurgiai, termelési rendszerek [4]

A vertikális irányban összetartozó technológiai folyamatok kiinduló nyersanyaga (raw materials) a különböző szemnagyságú (darabos illetve finom) vasérc (iron ores) vagy az acélhulladék (scrap). A termelés első lépése általában a finom szemcsézetű ércek darabosítása/rostálása (agglomeration/screening), azaz vasérczsugorítványok (sinter), illetve pelletek készítése, vagy az acélhulladék csoportosítása. Ide sorolható a szénből (coal) készülő koksz (coke) gyártása is.

A rendszer következő láncszeme az érc vas-oxid-tartalmának redukciója útján folyékony nyersvas vagy vasszivacs (hot metal; DRI) előállítása. A nyersvasat csaknem kizárólag a nagyolvasztóban (blast furnace) ércféleségek és koksz, esetleg salakképzők beadagolása és póttüzelő, ill. redukáló anyagok, valamint forró levegő, esetleg (dúsítás céljából) oxigén befúvása révén termelik. A nyersvas nagyon kis hányada – előredukciót is működtető – olvadék-redukciós eljárással készül, előredukált vasérc és széndara beadagolásával és oxigén befúvásával.

A nagyolvasztóban vagy az olvadékredukció útján gyártott folyékony nyersvas olvadt állapotban kerül – kisebb mennyiségű acélhulladék kíséretében – a konverterbe, ahol a befújt oxigén hatására oxidálódó és távozó nyersvas-karbon következtében a nyersvas acéllá változik.

Az elektroacélgyártás vasbetét igényének biztosítása érdekében az acélhulladékot részben pótló vasszivacsot (DRI) gyártanak, szilárd állapotban végzett u.n. direkt redukciós (DR) eljárásokkal, melyek az aknás kemencés (shaft furnace) és fluid-ágyas (fluidized bed) módozataikban – többnyire földgázból (natural gas) előállított – redukáló gáz, míg a forgócső-kemencés (rotary kiln) eljárásban szilárd szén a redukáló szer. A DRI-terméket – az acélhulladék mennyiségéhez viszonyított – kü-lönböző részesedési arányokban adagol(hat)ják az acélgyártó elektromos ívkemencéhez.

A szóban forgó ábrán bemutatott rendszerezésben a vasmetallurgia működési területe a vasércek agglomerálását (zsugorító pörkölés, azaz zsugorítvány-gyártás és pelletezés), a nagyolvasztói és olvadékredukciós nyersvasgyártást, valamint a DRI-t termelő különböző (aknás kemencés, forgó-cső-kemencés és fluidágyas) eljárásokat foglalja magában.

1.4. Az acéltermelés és fémbetét-ellátás technológiai és mennyiségi viszonyai

A nyersvas az acélgyártás fémbetét-anyagának kiemelkedően legnagyobb tétele. Az 5. ábra [3] tanúsága szerint a világ 2010. évi 1414 Mt acél termeléséhez (oxigénes konverteres acélgyártás 70 %, elektroacélgyártás 28,9 %, egyéb 1,1 %) 1575 Mt fémbetét-anyagra volt szükség, melyben 65,6 %, azaz 1033 Mt volt a nyersvasigény. Ebből következően a nyersvas/acél termékhányados 1033/1414=0,73 volt. Az 1. ábra mutatja, hogy a két acélgyártó eljárás termelési részesedési arányainak az utóbbi félévszázadban – némi ingadozással – kialakult, gyakorlatilag konstans termelési részesedése következtében, a világ nyersvas/acél termékhányadosa 0,70-0,73 között helyezkedik el.



5. ábra A világ acéltermelése és fémbetét-anyagai, 2010 [3]

2. A nagyolvasztói nyersvasgyártásnak, mint az acélgyártás alapvető fémbetét-ellátó technikai-technológiai rendszerének főbb jellemzői

A vasmetallurgia meghatározó technológiai, ipari folyamata a nagyolvasztói nyersvasgyártás, minthogy a vasércfeldolgozás újabb technológiai rendszere, azaz a vasszivacsgyártás (DR-eljárások) termelési teljesítménye még csak ~7 %-a (~70 Mt/a) a nyersvasgyártás-termelésnek (~1 Gt/a), s az utóbbi folyamat ~99,4 %-a a nagyolvasztóban megy végbe.

2.1. A nagyolvasztó alapfelszereltsége

A nagyolvasztó egy aknás kemence, melynek nagysága 800-5000 m³ között változva, 6-15 m közötti medence-átmérővel és 22-34 m között változó, belső és hasznos magassággal rendelkezik. Kemenceprofiljáról és alapfelszereltségéről a 6. ábra [5] nyújt tájékoztatást.



6. ábra Nagyolvasztó technológiai alapfelszereltsége [5]

A megfelelő alap- és vázszerkezetre, illetőleg közé épített nagyolvasztó medencéje és annak oldalfala, kerámia-béléssel ellátott karbontéglákkal van bélelve. A felette, kívül lévő körvezetékhez csatlakozó fúvókákon át áramlik a forró levegő és az esetleg injektált, kokszot részben helyettesítő tüzelőanyag a fúvósíkba. A falazat hűtőlapokkal vagy -szekrényekkel és belső torokvédő páncélzattal van ellátva. Elegy alatti és feletti gázmintavételre és hőmérsékletmérésre szolgáló berendezések működtethetők bevezetéssel vagy folyamatosan. Szabadon álló munkapódiumok veszik körül a páncélozott nagyolvasztót. A szilárd anyagok (vasércek, koksz, salakképzők) beadagolását forgósurrantós (nem harangkúpos) adagoló rendszer végzi. A nagyolvasztóban képződő torokgáz felszálló gázvezetékeken keresztül távozik a nagyolvasztóból és áramlik a gáztisztító berendezésekhez.

2.2. A nagyolvasztó belső tartományainak főbb jellemzői

A nagyolvasztó belsejében a fúvósíkban keletkező, felfelé áramló gáz és a vele ellenirányban az anyagszinttől (stock line) a szilárdanyag-zónájában (stack zone) süllyedő szilárd (érc, koksz, salakképzők), majd plasztikus (kohézív zóna), végül csepegő (dripping zone) olvadt állapotú anyagok kölcsönös sokrétű egymásrahatásában, különböző metallurgiai és hőtani folyamatok eredményeként alakul ki a folyamat fő terméke a *nyersvas*, amint azt a 7. ábra [6] szemlélteti. (A deadman-ről ké-sőbb lesz szó)



7. ábra A nagyolvasztó belső részének sematikus ábrázolása [6]

A metallurgiai folyamatokat alkotó disszociációs, redukciós, salakreakciós stb. folyamatok elméleti alapjait, termodinamikai és reakciókinetikai feltételeit ismerni kell ahhoz, hogy azok kapcsolatrendszerében el lehessen igazodni, s hogy lejátszódásuk mértéke, sebessége, hatékonysága befolyásolható legyen.

Ahogy valamennyi extraktív, azaz fémkinyerő metallurgiának, úgy a vasmetallurgiának is az az alapvető feladata, hogy a vasat érceiből és a kohósítható, Fe-tartalmú ipari melléktermékekből, a lehető legnagyobb hatásfokkal és sebességgel, előírt minőségben és mennyiségben, a lehető legkisebb energiafogyasztással előállítsa. Minthogy a vas az érceiben, illetőleg az abban lévő vastartalmú ásványokban oxidos vagy könnyen oxiddá alakuló állapotban fordul elő, a vaskinyerés, vagyis a vasmetallurgia legalapvetőbb folyamata a vashoz kötött oxigén eltávolítása, azaz a szilárd és folyékony halmazállapotban végbemenő *redukció*.

Ebből következik, hogy a vaselőállítás metallurgiai és gazdasági szempontból vett hatékonysága – adott betétviszonyok esetén – főként a vas-oxidok redukciós folyamatainak, a legkisebb energia-fogyasztás mellett történő végbemenetelét biztosító feltételek ismeretén és teljesülésén nyugszik.

A továbbiakban, az itt főleg nagyolvasztói nyersvasgyártásra vonatkoztatott vasmetallurgiai elméleti alapismeretek, természetesen érvényesek más vaskohászati eljárások megfelelő fázisaira is.

3. Hőt és redukálógázt fejlesztő folyamatok a nagyolvasztóban

3.1. A C-O-rendszer

3.1.1. A C-oxidáció alternatívái és azok termodinamikai jellemzői

A C-O-rendszer a vasmetallurgia egyik alapvető kémiai rendszere, nemcsak a metallurgiai folyamatokhoz szükséges hőfejlesztés, hanem a különböző fémoxidok oxigéntartalmának elvonása, redukciója szempontjából is.

A karbon az oxigénnel közvetlenül a következő reakciókban vesz részt:

$$\begin{array}{ll} C + 0,5 \ O_2 = CO & \Delta G^\circ_T = - \ 110 \ 173 - 87,65T & J/mol \\ \Delta H^\circ_{298} = - \ 110 \ 615,25 \ J/mol = - \ 9217,94 \ kJ/kg\cdot C \\ \Delta H^\circ_{1673} = - \ 117 \ 230,40 \ J/mol = - \ 9768,20 \ kJ/kg\cdot C \\ C + O_2 = CO_2 & \Delta G^\circ_T = - \ 393 \ 042 - 0,77T & J/mol \\ \Delta H^\circ_{298} = - \ 393 \ 768,54 \ J/mol = - \ 32 \ 814,04 \ kJ/kg\cdot C \\ \Delta H^\circ_{1673} = - \ 409 \ 469,04 \ J/mol = - \ 34 \ 122,42 \ kJ/kg\cdot C \end{array}$$

A fenti reakciók alapján:

 $CO + 0.5 O_2 = CO_2 \quad \Delta G^{\circ}_{T} = -282\ 869 + 86.88T \quad J/mol$ $\Delta H^{\circ}_{298} = -283\ 153.29\ J/mol = -23\ 596.11\ kJ/kg\cdot C$ $\Delta H^{\circ}_{1673} = -292\ 238.63\ J/mol = -24\ 353.22\ kJ/kg\cdot C$

Az adatok mutatják, hogy a C parciális oxidációja, azaz CO-dá égése során fejlődő hő csupán 28 %-a, a CO CO₂-dá égésekor keletkező hő pedig csak 72 %-a annak a hőnek, mely akkor szabadul fel, amikor a C közvetlenül CO₂-dá ég el.

3.1.2. A Boudouard-reakció sajátosságai és jelentősége

3.1.2.1. A folyamat egyensúlyi törvényszerűségei

A CO₂ kellő stabilitással rendelkezik nagy hőmérsékleten akkor, ha nincs jelen karbon. 2000 °C-ig, légköri nyomáson termikus disszociációjának mértéke legfeljebb 2 %. Karbon jelenlétében azonban nagy hőmérsékleten stabilitása megszűnik és CO-dá alakul a következő reakció szerint:

 $CO_{2} + C = 2 CO \qquad \Delta G^{\circ}_{T} = + 172 \ 696 - 174,53T \qquad J/mol$ $\Delta H^{\circ}_{298} = + 172 \ 538,02 \ J/mol = + 14 \ 381,66 \ kJ/kg \cdot C$ $\Delta H^{\circ}_{1673} = + 168 \ 728,04 \ J/mol = + 14 \ 067,55 \ kJ/kg \cdot C$

$$\lg K = -\frac{9018}{T} + 9,11$$

Az egyensúlyi állandó értéke 697 °C-nál 1.

Látható, hogy a *Boudouard-reakciónak* nevezett folyamat erősen endoterm a felírt irányban és egyben jelentős mennyiségű karbont fogyaszt.

A 8.ábrán [8], amely a *Boudouard-reakció* egyensúlyi viszonyairól nyújt tájékoztatást – látható, hogy a $CO_2 + C = 2$ CO reakció kb. 1000 °C-nál nagyobb hőmérsékleten (részben a nyomás függvényében) teljes mértékben létjogosult, s ezért nagy energiamennyiséget igényel, különösen a nagyolvasztó alsó harmadában.



8.ábra A C-O-rendszer egyensúlyi viszonyai [8]

A diagrammezőben elhelyezkedő egyensúlyi görbék a területet két részre osztják. A bal oldali területrészen elhelyezkedő, például *a* ponttal jelölt gázösszetétel az adott hőmérsékleten nincs egyensúlyban, mivel az egyensúlyi értéknél több CO-ot, ill. kevesebb CO₂-ot tartalmaz. Ezért ezen a területrészen a CO-tartalom csökkenésének, ill. a CO₂-tartalom növekedésének irányában játszódik le a *Boudouard-reakció*, vagyis

$$2 \text{ CO} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{C}$$
 $\Delta \text{H}^\circ_{298} = -172\ 538,02\ \text{J/mol}$

Ugyanakkor a jobb oldali területrészen pl. *b* ponttal jelzett gázösszetétel azért nincs azon a hőmérsékleten egyensúlyban, mert kevesebb a CO- és több a CO₂-tartalma, mint amennyit az egyensúlyi állapot megkövetel. Ezért ezen a területrészen a rendszer úgy törekedhet az egyensúly elérésére, hogy a reakció ellenkező, vagyis

$$CO_2 + C \rightarrow 2 CO$$

irányban játszódik le.

Minthogy a reakciók két oldalán a gázmólok száma nem azonos, így a folyamat függvénye a nyomásnak. A nyomás növekedése a térfogatcsökkenés irányába ható reakciót segítve azt eredményezi, hogy változatlan hőmérsékleten nagyobb lesz a gázkeverék CO_2 - és kisebb lesz a CO-tartalma. Ebből következik, hogy a nyomás fokozódásával az *egyensúlyi izobárok* jobbra tolódnak el a diagrammezőben. Az általános nagyolvasztói gyakorlatban a $CO + CO_2$ átlagos együttes parciális nyomása 40-70 kPa, s a gáz $CO + CO_2$ -tartalma 40-42 % körül ingadozik atmoszférikus fúvószél esetén, de kismértékben növekszik a fúvószél oxigéntartalmának függvényeként.

A szóban forgó *ábrából*, ill. a 2 CO \rightarrow CO₂ + C folyamat exoterm voltából következik, hogy a CO stabilitása csökken a hőmérséklet csökkenésével és a nyomás növekedése is ebbe az irányba hat.

Legkisebb a stabilitás 600-800 °C között, amire az egyensúlyi görbék meredek lejtése utal. A reakció sebessége ugyanakkor 400 °C-nál kisebb hőmérsékleten olyan kicsi, hogy a CO-nak csupán elhanyagolhatóan csekély mennyisége alakul át CO₂-dá és szénné. Katalizátor jelenlétében a 2 CO \rightarrow CO₂ + C folyamat jelentősen felgyorsul. A katalizátor szerepét a redukálódott vas, ill. a vasoxidok egyaránt betölthetik, így a folyamat a nagyolvasztóban 500-550 °C-on éri el a maximális sebességét. A C-kiválás inkább káros, mint hasznos a nagyolvasztói folyamatokban, amelyekről a vonatkozó fejezetek a későbbiekben szólnak.

3.1.2.2. A folyamat sebességi viszonyai

A CO₂ + C \rightarrow 2 CO reakció sebessége a nyersvasmetallurgiai folyamatok energifogyasztására ható egyik jelentős paraméter. Az időegységben és térfogategységben átalakult C-mólok mennyiségét a

$$\frac{\mathrm{d}n_{\rm C}}{\mathrm{d}t} = k_{\rm eff} (c_{\rm CO_2} - c_{\rm CO2}^{\rm e}) \, \mathrm{mol/(cm^3 \cdot s)}$$

kifejezés adja, amelyben

 $k_{\text{eff}} = a \text{ CO}_2 + C = 2 \text{ CO}$ folyamatnak a reakciótér térfogategységére vonatkoztatott effektív sebességi állandója, 1/s

 c_{CO_2} = a gázfázis pillanatnyi CO₂-koncentrációja, $c_{\text{CO}_2}^e$ = a gázfázis egyensúlyi CO₂-koncentrációja, mol/cm³

mol/cm³

Az effektív sebességi állandó az alábbi összefüggéssel fejezhető ki:

$$k_{\rm eff} = k_{\rm m} \cdot M_{\rm c} \cdot \eta$$
 1/s

ahol

 $k_{\rm m}$ = a CO₂ + C = 2 CO folyamatnak 1 g kokszra vonatkoztatott effektív sebességi állandója, $cm^3/(g\cdot s)$

 $M_{\rm c}$ = a reakciótér térfogategységére vonatkoztatott kokszmennyiség, g/cm³

 η = póruskihasználási tényező.

Ha tehát 1 cm³ reakciótérfogatban 1 g koksz van, akkor $\eta k_m = k_{eff}$. A· k_m értéke a hőmérséklet növekedésével nő, a koksz minőségével változik és általában $0.5-2.5 \text{ cm}^3/\text{g}\cdot\text{s}$.

Nyilvánvaló, hogy a hőmérséklet (és az említett néhány koksztulajdonság) mellett a Boudouardreakció sebességére a gáz áramlási sebessége, a tartózkodási idő, a kokszréteg üregtérfogata, granulometriai összetétele és fajlagos felülete stb. szintén hatást gyakorol.

A CO₂ + C = 2 CO reakció adott kokszra vonatkoztatott sebessége a koksz – metallurgiai szempontból – nagyon fontos tulajdonságát, az ún. reakcióképességét szabja meg. Minél kisebb a koksz reakcióképessége, annál kevesebb CO2-ot képes C-fogyasztás és hőfogyasztás közben CO-dá alakítani adott körülmények között, tehát - mind a zsugorító pörkölés, mind a nyersvasgyártás CO-os redukciós folyamataiban – ebből a szempontból, annál kedvezőbb.

3.2. Tüzelőanyagok oxidációs és disszociációs folyamatai a nagyolvasztóban

3.2.1. Az oxidációs zóna és jelentősége

A nagyolvasztóba adagolt koksz C-tartalmának, a fajlagos C-fogyasztástól függő mennyisége, általában 70-75 %-a, míg a befúvott szénhidrogén, vagy szénpor teljes mennyisége a fúvókák előtt kialakult égési térben, az ún. *oxidációs zónában, parciálisan oxidálódik*. Az oxidációs zóna a nagyolvasztó működése szempontjából kiemelkedő jelentőségű, mert

- itt keletkezik a nyersvasgyártás folyamataihoz szükséges hőmennyiség csaknem teljes mennyisége,
- itt fejlődik a nagyolvasztóban áramló gáz gyakorlatilag teljes mennyisége, mely fizikai és kémiai hatások eredményeként előmelegíti, ill. felhevíti az anyagoszlopot, előkészíti az ércet a redukcióra és redukál,
- az oxidációs zóna nagysága, s a fúvósík fizikai állapota nagymértékben meghatározza a felfelé áramló gáz eloszlásának, ezen keresztül az anyagoszlop levonulásának milyenségét és a gáz fizikai és kémiai kihasználásának mértékét.

A nagyolvasztónak ezt a kiemelkedően fontos részét a 9. ábra [7] tárja elénk. A medence felső síkja közelében beépített fúvóformákon át jut be radiális irányban az égési folyamatokhoz szükséges forró levegő a nagyolvasztóba 200 m/s-ot meghaladó sebességgel. A képződött gáz, azaz a formagáz vagy medencegáz – a fúvóforma-szájhoz közeli térségben – szintén ilyen sebességgel érkezik a nagyolvasztóba.



9. ábra Sematikus ábrázolása a cirkulációs zónának és a "halott ember"-nek [7]

A fúvóformák – megfelelő kialakítással – lehetőséget biztosítanak a kokszot részben helyettesítő póttüzelő, ill. – redukáló anyagok (olaj, földgáz, szénpor stb.) befúvására is.

Az égési folyamat a fúvóformák előtt kialakuló – az ábrán bekeretezett zónában –, az un. cirkulációs vagy oxidációs zónában játszódnak le, melynek eredményeként ~2200 °C-os elméleti égéshőmérséklet jön létre. A forró medencegáz a felülről süllyedő anyagoszlopon át fölfelé haladva hőtartalmának jelentős részét (~90 %) átadja az anyagoszlopnak, s redukáló kapacitásának ~50 %-át érvényesítve távozik a nagyolvasztóból.

A beáramló nagysebességű forrószél, majd a képződő formagáz, kinetikai energiájának megfelelő radiális kiterjedésében hozza létre az oxidációs zóna hosszát (az ábrán világossárga színnel jelölt tartomány). Melynek nagysága egyben meghatározza a fúvósíkban és a medencében elhelyezkedő, a forrószél O₂-tartalmával már nem érintkezve, az égési folyamatban részt nem vevő, helytelenül inaktív kokszoszlopnak, majd (és napjainkban is) "halott ember"-nek (Toten Mann, ill. dead man) nevezett koksztömeg nagyságát.

A szóban forgó ábra érzékelteti, hogy a medence alsó részén (itt a baloldalon) kialakított csapoló nyíláson távozó nyersvas és a salak zavarmentes és kellő sebességű lecsapolásának egyik feltétele a "halott ember" jó olvadék-permeabilitása.

Az egyes oxidációs zónák oxidációs gyűrűvé formálódó felületének optimális nagysága (a medencefelület 60 %-a) egyik feltétele az ideális gázáram-eloszlásnak.

3.2.2. Szilárd tüzelőanyagok karbonjának parciális oxidációja

A nagyolvasztó tüzelőanyaga gyakorlatilag a koksz. Részbeni helyettesítésére több nagyolvasztóban használnak porszeneket.

A koksz parciális oxidációja, a koksz C-jának viszonylag kis égési sebessége, s a beáramló forrószél nagy térfogatsűrűsége következtében fellépő nagy oxigénfelesleg eredményeként, a karbon először a

C + O₂ = CO₂
$$\Delta H^{\circ}_{298} = -32.814,04 \text{ kJ/kg} \cdot \text{C}$$

 $\Delta H^{\circ}_{1673} = -34.122,42 \text{ kJ/kg} \cdot \text{C}$

folyamat szerint oxidálódik annak ellenére, hogy az ott uralkodó kb. 2000 °C-os hőmérsékleten a keletkezett CO_2 kémiailag instabil. A fúvókaszájtól távolodva csökken a gázkeverék oxigénkoncentrációja, s a szükséges reakcióidő is rendelkezésre áll, így fokozatosan érvényre jut a *Boudouard-reakció*, azaz a

$$C + O_2 = CO_2$$
,ill. $CO_2 + C = 2 CO$ $\Delta H^{\circ}_{298} = + 14 \ 381,66 \ kJ/kg \ C$ $2 \ C + O_2 = 2 \ CO$ $\Delta H^{\circ}_{298} = -9216,54 \ kJ/kg \ C$ $\Delta H^{\circ}_{1673} = -9769,20 \ kJ/kg \ C$

folyamatok eredményeként végül is a koksz C-ja két lépésben parciálisan oxidálódik.

A porszenek oxidációs folyamatai ugyanezen kémiai reakciók révén, de különböző porszenek más-más gyulladási hőmérséklete, égési sebessége és kémiai összetétele következtében, folyamataiban időben és térben kissé eltérő feltételek mellett játszódnak le.

A parciális oxidáció folyamata a levegő oxigénjével:

$$C + 0.5 O_2 + 0.5 \cdot 3.76 N_2 = CO + 1.88 N_2,$$

melynek alapján a folyamat szárazlevegő-szükséglete (101 325 kPa és 0 °C):

$$V_1^0 = \frac{2,38 \cdot 22,41}{12} = 4,44 \text{ m}^3/\text{kg C}.$$

Feltételezve, hogy a szárazkoksz C-tartalma 86%, a fúvósíkban parciálisan oxidálódó kokszhoz szükséges szárazlevegő-mennyiség:

$$V_1^0 = 4,44 \cdot 0,86 = 3,82 \text{ m}^3/\text{kg koksz}$$
.

Szem előtt tartva, hogy a nagyolvasztóba adagolt kokszmennyiségnek csak mintegy 70-75 %-a oxidálódik parciálisan a fúvókák előtt (a többi része részt vesz a direkt redukcióban, illetve karbonizálja a nyersvasat), az összes kokszra vonatkoztatott szárazlevegő-szükséglet (75 %-os részvételnél):

$$V_1^0 = 3,82 \cdot 0,75 = 2,86 \text{ m}^3/\text{kg}$$
 összes koksz

A koksz parciális oxidációja során keletkezett medencegáz-mennyiség (101 325 kPa és 0 °C):

$$V_{mg}^{0} = \frac{2,88 \cdot 22,41}{12} = 5,37 \text{ m}^{3}/\text{kg C},$$

illetve

 $V_{mg}^0 = 5,37 \cdot 0,86 = 4,62 \text{ m}^3/\text{kg koksz}$ (fúvósíkban oxidálódott)

vagy

$$V_{mg}^0 = 4,62 \cdot 0,75 = 3,46 \text{ m}^3/\text{kg}$$
 összes koksz

A medencegáz összetétele a koksz parciális oxidációjából:

$$CO = \frac{1}{2,88} \cdot 100 = 34,7 \%$$
$$N_2 = \frac{1,88}{2.88} \cdot 100 = 65,3 \%.$$

Ha a forrószél oxigénben dúsított, a levegőszükséglet és a keletkezett medencegáz-mennyiség a dúsítás mértékének megfelelően csökken, a gáz CO-tartalma pedig – a N₂-tartalom rovására – növekszik, minthogy ebben az esetben az égési folyamatot a

$$2 \mathbf{C} + \mathbf{O}_2 + n \cdot \mathbf{N}_2 = 2 \mathbf{CO} + n \cdot \mathbf{N}_2$$

reakcióegyenlet, melyben n<3,76, illetve a

$$C + 0.5O_2 + 0.5 \frac{100 - O_2\%}{O_2\%} N_2 = CO + 0.5 \frac{100 - O_2\%}{O_2\%} N_2$$

reakcióegyenlet fejezi ki.

3.2.3. A földgáz parciális oxidációja

Szénhidrogének befúvásakor a kiszámított paraméterek módosulnak. A *földgáz parciális oxidációja* (a földgázt 100 %-ban metánnak tekintve) az alábbi két részfolyamattal írható le:

$CH_4 = C + 2 H_2$	$\Delta H^{\circ}_{298} = +74\ 617,25\ J/mol$
$C + 0.5 O_2 = CO$	$\Delta H^{\circ}_{298} = -110\ 615,25\ J/mol$
$CH_4 + 0.5 O_2 = CO + 2 H_2$	$\Delta H^{\circ}_{298} = -35\ 998\ J/mol = -1606,33\ kJ/m^3\ CH_4$

Levegővel lejátszódó parciális oxidáció esetén a reakcióegyenlet:

$$CH_4 + 0.5 O_2 + 0.5 \cdot 3.76 N_2 = CO + 2 H_2 + 1.88 N_2$$

Ezek szerint a folyamat szárazlevegő-szükséglete:

$$V_1^0 = 2,38 \text{ m}^3/\text{m}^3 \text{ CH}_4$$
, ill. földgáz,

a keletkezett medencegáz-mennyisége:

 $V_{mg}^0 = 4,88 \text{ m}^3/\text{m}^3 \text{ CH}_4$, ill. földgáz,

a medencegáz- összetétele pedig:

$$CO = \frac{1}{4,88} \cdot 100 = 20,5 \%,$$

$$H_2 = \frac{2}{4,88} \cdot 100 = 40,98 \%,$$

$$N_2 = \frac{1,88}{4,88} \cdot 100 = 38,5 \%.$$

Ha feltesszük, hogy 1 m³ standard állapotú földgáz 0,9 kg kokszot helyettesít, akkor minden 1 m³ földgázmennyiség befúvásakor 4,88-0,9·3,46 = 1,766 m³-rel növekszik a medencegázmennyiség, s egyben nő a H₂-tartalma, ill. csökken a CO- és N₂-tartalma.

A földgázbefúváskor jelentkező medencegázmennyiség-növekedés, valamint a parciális oxidációjában felszabaduló, ahhoz képest csekély hőmennyiség az elméleti égéshőmérséklet csökkenéséhez vezet, ha azt a fúvószélhőmérséklet növelésével vagy oxigén-dúsítással (esetleg mind a kettővel) nem kompenzálják.

Oxigénben dúsított fúvószél használata a

$$CH_4 + 0.5O_2 + 0.5\frac{100 - O_2\%}{O_2\%}N_2 = CO + 2H_2 + 0.5\frac{100 - O_2\%}{O_2\%}N_2$$

reakcióegyenlet értelmében a dúsítás mértékének függvényében, természetesen itt is módosítja a levegőszükségletet, ill. a medencegáz-mennyiséget és összetételt.

3.2.4. Az olaj parciális oxidációja

A befúvott olaj – a földgázhoz hasonlóan – először termikusan disszociál, majd parciálisan oxidálódik (az olajat egyszerűség kedvéért – minthogy ilyen vegyület önmagában nem létezik – teljes egészében CH₂-nek tételezve fel):

$$CH_2 = C + H_2$$

$$C + 0.5 O_2 = CO$$

$$CH_2 + 0.5O_2 = CO + 2 H_2$$

$$\Delta H^{\circ}_{298} = -6137,85 \text{ kJ/kg CH}_2$$

A folyamatot levegővel történő parciális oxidáció esetén a

$$CH_2 + 0.5 O_2 + 0.5 \cdot 3.76 N_2 = CO + H_2 + 1.88 N_2$$

reakció jellemzi, melynek alapján a szükséges szárazlevegő-mennyiség:

$$V_1^0 = \frac{2,38 \cdot 22,41}{14} = 3,81 \,\mathrm{m}^3/\mathrm{kg} \,\mathrm{CH}_2$$
, ill. olaj,

a keletkezett medencegázmennyiség

$$V_{mg}^{0} = \frac{3,88 \cdot 22,41}{14} = 6,21 \text{ m}^{3}/\text{kg CH}_{2}, \text{ ill. olaj,}$$

míg a medencegáz- összetétel:

$$CO = \frac{1}{3,88} \cdot 100 = 25,77 \ \%,$$
$$H_2 = \frac{1}{3,88} \cdot 100 = 25,77 \ \%,$$
$$N_2 = \frac{1,88}{3,88} \cdot 100 = 48,46 \ \%.$$

Feltéve, hogy 1 kg olaj 1,2 kg kokszot képes helyettesíteni, a medencegázmennyiség-változás 1 kg olaj befúvásakor 6,21-1,2·3,46=2,07 m³, vagyis az olajbefúvás jelentősen megnöveli a fajlagos medencegáz-mennyiséget. Egyidejűleg növeli a kokszból származó medencegáz H₂-tartalmát és csökkenti CO-, ill. N₂-tartalmát.

Ha az olaj oxigénben dúsított fúvószéllel lép reakcióba, akkor a parciális oxidációt a

$$CH_2 + 0.5O_2 + 0.5\frac{100 - O_2\%}{O_2\%}N_2 = CO + H_2 + 0.5\frac{100 - O_2\%}{O_2\%}N_2$$

reakcióegyenlet írja le, melynek alapján a levegőszükséglet, a medencegáz-mennyiség és – összetétel is módosul az előbb meghatározotthoz képest.

A nagyolvasztó fajlagos levegő-, azaz fúvószéligénye és a képződött medencegáz mennyisége, s annak kémiai összetétele, a felhasznált tüzelőanyagok mennyiségeinek és kémiai összetételének, valamint a fúvószél kémiai összetételének együttes függvénye az előzőekben tárgyaltak alapján.

3.2.5. A szénhidrogének termikus disszociációinak hőtani következményei

A különböző póttüzelőanyagokat alkotó vagy azokban lévő szénhidrogének endoterm termikus disszociációja által okozott lánghőmérséklet-csökkenés mértékeiről a 10. ábra [9], a hőkompenzációhoz szükséges oxigénmennyiségről pedig a 11. ábra [9] nyújt tájékoztatást. Látható, hogy a vizsgált paraméterek értékváltozásai összhangban vannak a fajlagos szénhidrogéntartalmak nagyságával (a földgázban a CH₄ csaknem 100 %)



10. ábra A lánghőmérséklet változása a befújt különböző póttüzelőanyagok mennyiségének függvényében állandó O₂-bevitelnél [9]



11. ábra A hőkompenzációs oxigénigény a befújt különböző tüzelőanyagok mennyiségének függvényében állandó lánghőmérsékletnél [9]

3.2.6. A medencegáz-összetétel kialakulása és változása póttüzelőanyagok hatására

Az előző fejezetben tárgyalt égési folyamat a nagyolvasztó fúvókái előtt kialakult ún. *cirkuláci*ós, illetőleg az azt magába foglaló s radiális irányban csekély mértékben kiterjedtebb *oxidációs zónában* megy végbe, melynek radiális hossza általában 1,2-2,0 m – a nagyolvasztó méreteitől függően – a vízszintes kiterjedése pedig akkora, hogy az egyes fúvókák előtt kialakult oxidációs térségek többnyire érintkeznek egymással, azaz oxidációs gyűrűt alkotnak.

Amint azt a 12. ábra [8] szemlélteti, a koksz karbonjának parciális oxidációja az előzőekben részletezett

$$\mathbf{C} + \mathbf{O}_2 = \mathbf{C}\mathbf{O}_2$$

és a

$$CO_2 + C = 2CO$$

folyamatokkal leírtak szerint két, s egymástól térben is elkülönített lépésben megy végbe.



12. ábra A medencegáz-hőmérséklet és -összetétel kialakulása a parciális oxidáció révén [8]

Látható, hogy az oxigéntartalom fokozatos radiális irányú csökkenése a CO_2 -tartalom egyidejű növekedésével jár együtt, s ez addig tart, amíg a *Boudouard-reakció* belépésére nincs lehetőség. Amint azonban a $CO_2 + C = 2CO$ folyamat érvényre jut a gáz CO_2 -tartalma rohamosan csökken, részben már a kokszoszlop C-tartalmának közreműködése révén. Az oxidációs zóna radiális kiterjedése a gáz CO_2 -tartalmának megszűnéséig tart, s azt a gázmintavétellel ill. gázelemzésekkel állapítják meg.

A fúvósíkban mérhető gázösszetétel-változások természetesen a kombinált fúvószél összetételének függvényében is módosulnak. A földgáz és olaj szénhidrogénjeinek átalakulásai a fúvókákból való kilépés előtt már megindulnak, így a nagyolvasztóba érkező oxigénkoncentráció már nem éri el az eredeti éréket. A gáz CO₂-tartalmának maximuma kisebb és közelebb helyezkedik el a fúvókákhoz, s a CO-tartalom is előbb jelenik meg, mint a csak koksszal működő nagyolvasztókban, jelezve, hogy keletkezése nemcsak a

$$CO_2 + C = 2CO$$

folyamathoz kötött, hanem a

$$CH_4 + 0,5 O_2 = CO + 2H_2$$

reakciókban is biztosított.

Ez utóbbi folyamat eredményeként megjelenik számottevő mennyiségben a hidrogén a medencegázban, de csak olyan távol a fúvókaszájtól, ahol a fúvószél oxigénjével, a

$$H_2 + 0.5 O_2 = H_2O$$

reakció szerint előzetesen vízgőzzé oxidálódott hidrogénnek, a

$$H_2O+C = H_2 + CO$$

folyamat értelmében módjában áll ismét szabaddá válnia, azaz csak ott, ahol az oxigén már elfogyott.

Jelentős eltérés tapasztalható olyan esetekben is, amikor a nagyolvasztó porszénbefúvással dolgozik. Ilyen körülmények között ugyanis a porszén égési folyamata – a kis gyúlási hőmérséklete (220-250 °C) következtében – már korábban megindul, s a fúvókaszájon belépő oxigéntartalom már nem éri el a 21 %-ot. Ennek megfelelően a gáz CO₂-tartalmának maximuma kisebb, ellaposodik, közelebb kerül a fúvókaszájhoz, CO-tartalma pedig hamarabb jelenik meg. Ezek a hatások annál kifejezettebbek, minél nagyobb a befújt porszénmennyiség.

3.2.7. A medencegáz-, ill. az elméleti égéshőmérséklet

Az égési folyamatok eredményeként alakul ki a *medencegáz hőmérséklete* is, értelemszerűen követve az oxidációs folyamatokat. A 12. ábra nyújt tájékoztatást a vonatkozó összefüggésekről is. Egyértelműen megállapítható, hogy a hőmérséklet együtt nő a CO₂-tartalommal és maximumát is gyakorlatilag CO₂-maximumnál éri el. A cirkulációs zóna végéhez közeledve, azaz a kokszoszlop közelében a

CO₂ + C = 2CO $\Delta H^{\circ}_{298} = + 172 538,02 \text{ J/mol} = +14 381,66 \text{ kJ/kg·C}$ $\Delta H^{\circ}_{1273} = + 168 728,04 \text{ J/mol} = +14 067,55 \text{ kJ/kg·C}$

erősen endoterm folyamat nemcsak a gáz CO-tartalmát növeli és csökkenti CO₂-tartalmát, hanem meggátolja a hőmérséklet további növekedését, sőt csökkenti azt, amint a szóban forgó ábra mutatja.

Nemcsak a gázösszetétel-változás, hanem a hőmérsékletváltozás is módosul szénhidrogének, vagy porszén befúvásakor. Éppen annak következtében, hogy ezen póttüzelőanyagok hatására az oxigéntartalom a fúvókaszájtól vett rövidebb távolságon belül fogy el, a fúvósíkban mért hőmérséklet maximuma is közelebb kerül a fúvókaszájhoz.

Az *elméleti égéshőmérséklet* – adott körülményekre érvényes – optimalizálása és konstans értéke, a nagyolvasztó egyenletes járata, a nyersvas kondicionált összetétele és a fajlagos energiafogyasztás szempontjából egyaránt fontos.

4. A Fe-O-rendszer és sajátosságai

A vas a természetben számtalan ásványi alakban előfordul, amelyek közül a hematit (Fe₂O₃), a magnetit (Fe₃O₄, ill. FeO·Fe₂O₃), az ilmenit (FeMgO·TiO₂), a goethit (Fe₂O₃·H₂O), a limonit (2Fe₂O₃·3H₂O), a sziderit (FeCO₃), a pentlandit (Fe, Ni)S, pirrhotit (Fe_xS_y, ahol x=y-1), a kalkopirit (CuFeS₂) és a pirit (FeS₂) a legfontosabbak. A vas harmadik oxidja, a wüstit (Fe_xO) a természetben csak kötött állapotban található.

A vasmetallurgia szempontjából az oxidos ásványfázisok a legjellemzőbbek, egyrészt mert a kellő mennyiségben és gazdaságosan feldolgozható minőségben előforduló vasércek oxidosak, másrészt mert a feldolgozható nemoxidos ércek (szideritek, limonitok) az előkészítés (zsugorítópörkölés, pelletezés) során oxidossá alakulnak.

A vas oxidjainak képződési folyamatait, s azok standard szabadentalpia-változásait az alábbi egyenletek adják:

$Fe(sz) + 0.5 O_2(g) = FeO(sz)$	$\Delta G^{\circ} = -259\ 790 + 62,59\mathrm{T},$	J/mol
$3 \text{ FeO}(\text{sz}) + 0.5 \text{ O}_2(\text{g}) = \text{Fe}_3\text{O}_4(\text{sz})$	$\Delta G^{\circ} = -312419 + 125,18T,$	J/mol
$2 \operatorname{Fe_3O_4}(sz) + 0.5 \operatorname{O_2}(g) = 3 \operatorname{Fe_2O_3}(sz)$	$\Delta G^{\circ} = -249 \ 617 + 140,76 \mathrm{T},$	J/mol

A vas-oxidokra vonatkozó legfontosabb fizikai-kémiai adatokat az 1. és 2. táblázat [8] tartalmazza.

Jellemzők	Fe _{0,95} O	Fe ₃ O ₄	Fe ₂ O ₃
Fe-tartalom, %	76,8	72,36	69,94
O ₂ -tartalom, %	23,2	27,64	30,06
moláris tömeg	68,89	231,55	159,70
ΔG° , kJ/mol (298K)	-245,51	-1014,96	-741,65
ΔG° , kJ/mol (1000K)	-198,03	-787,12	-560,19
ΔG° , kJ/mol (1200K)	-186,10	-731,02	-511,63
ΔH° , kJ/mol (298K)	-266,45	-1119,13	-826,05
ΔH° , kJ/mol (1000K)	-263,10	-974,02	-725,40
ΔH° , kJ/mol (1200K)	-264,35	-933,87	-696,68
olvadási hőm., K	1650	1870	-
$\Delta H^{\circ}_{ m olv}$, kJ/mol	31,35	138,16	-

1. táblázat Vas-oxidok egyes fizikai-kémiai adatai

2. táblázat Vas-oxidok disszociációs oxigénnyomása Pa-ban

Owidfériaals		Hőmérse		
Oxidiazisok	1100	1200	1300	1400
Fe ₂ O ₃ / Fe ₃ O ₄	5,2	$1,6 \cdot 10^2$	$1,4 \cdot 10^{3}$	$1,3 \cdot 10^4$
Fe ₃ O ₄ / FeO	$2,0 \cdot 10^{-6}$	$8,4 \cdot 10^{-5}$	$2,2 \cdot 10^{-3}$	$3,7 \cdot 10^{-2}$
FeO / Fe	$6,0 \cdot 10^{-9}$	$1,3 \cdot 10^{-7}$	$2,0 \cdot 10^{-6}$	$2,1 \cdot 10^{-5}$

4.1. A hematit jellemzői

A 13. ábra [8] a vas-oxigén-rendszer egyensúlyi diagramját mutatja, 10⁵ Pa össznyomásra vonatkozóan. Látható, hogy a hematit, amely 30,06 % oxigént tartalmaz 1457 °C-os hőmérsékleten magnetitre és oxigénre bomlik, a

$$3 \text{ Fe}_2 \text{O}_3 (\text{sz}) \rightarrow 2 \text{ Fe}_3 \text{O}_4 (\text{sz}) + 0.5 \text{ O}_2 (\text{g})$$

$$\Delta G^{\circ}_{T} = +249 \ 617 - 140,76T, \ J/mol$$

reakcióegyenlet értelmében.



13. ábra A vas-oxigén fázisdiagram néhány fontos területrésze [8]

Mivel a hematit p_{O2} értéke meglehetősen nagy, képes könnyen disszociálódni nagy hőmérsékleteken és enyhén redukáló környezetben. Ezzel magyarázható, hogy már a zsugorítási folyamatban a hematit számottevő része alakul át magnetitté, ami azután kisebb hőmérsékleten (400-500 °C), főleg a hűtés során visszaoxidálódik másodlagos hematittá.

A hematit két módosulatban fordulhat elő, különböző rácstípussal. Az α -Fe₂O₃ hexagonális rácsszerkezetben, míg a γ -Fe₂O₃ kocka típusú rácsszerkezetben kristályosodik. Utóbbi vagy a FeOOH, 500 °C-nál kisebb hőmérsékleten bekövetkező dehidratációja

$$2 \text{ FeOOH} = \text{Fe}_2\text{O}_3(\gamma) + \text{H}_2\text{O}$$

révén, vagy a Fe₃O₄ 400°C-nál kisebb hőmérsékleten végbemenő oxidációja

2 Fe₃O₄ (sz) + 0,5 O₂ = 3 Fe₂O₃ (
$$\gamma$$
)

eredményeként jön létre. A γ -Fe₂O₃ ferromágneses tulajdonságú, s az α -Fe₂O₃-tól való megkülönböztetés céljából *maghemitnek* is nevezik. γ -Fe₂O₃-nak α -Fe₂O₃-tá történő átalakulását még nem tapasztalták. Az α -Fe₂O₃ (a továbbiakban Fe₂O₃) peritektikusan képződik 1457 °C-on.

4.2. A magnetit jellemzői

A magnetit vagy ferro-ferri-oxid 1597 °C-on létrejövő primér képződmény, (13. ábra), amely kocka típusú rácsszerkezetben kristályosodik. Sztöchiometriai összetétellel rendelkezik, amikor a wüstittel és az α -vassal egyensúlyban van 575 °C-on. Nagyobb hőmérsékleten szilárd oldatot képez a hematittal, s így az O/Fe hányados meghaladja a sztöchiometriai értéket. Ebből fakadóan vasionhiány lép fel, ami rácshibahelyeket hoz létre, vagyis, amíg az oxigénatomok stabil helyet foglalnak el a magnetitrácsban, néhány hely, amelyet a hiányzó vasionoknak kellene elfoglalniuk üres marad. Ezek a rácsüregek lehetőséget teremtenek vasionok (esetleg hasonló méretű más ionok) bediffundálásra és átdiffundálására.

A magnetit, sőt a hematit is képes a redukcióra vassal a következő reakcióegyenletek szerint:

$$Fe_3O_4 + Fe = 4 FeO$$
 $\Delta H^{\circ}_{298} = 40 \ 193,28 \text{ J/mol}$

ill.

 $Fe_2O_3 + Fe = 3 FeO$ $\Delta H^{\circ}_{298} = 9629,64$ J/mol

Ez utóbbi folyamat a valóságban két lépésben megy végbe, amikor is először a

 $4 \text{ Fe}_2\text{O}_3 + \text{Fe} = 3 \text{ Fe}_3\text{O}_4$

reakció játszódik le. A hematit/magnetitben a további redukció sokkal könnyebb, mint az eredeti magnetit redukciója.

A magnetit olvadási hőmérséklete nagyon nagy (1597 °C). Ezen a ponton 27,64 % oxigént tartalmaz.

4.3. A wüstit jellemzői

A 13.ábrán látható, hogy 1524 °C-os hőmérsékleten (C pont) oxigénnel telített vas (0,16 % oxigén) tart egyensúlyt 22,6 % oxigént tartalmazó vas-oxid elegyíthetetlen folyékony fázisával. Ennek az oxidnak az olvadási hőmérséklete növekvő oxigéntartalommal csökken és minimálisan 1371 °Cot ér el, amikor is oxigénnel telített szilárd γ-vassal van egyensúlyban. Azt követően a vas-oxid olvadási hőmérséklete az oxigéntartalom növekedésével nő.

Látható a szóban forgó *ábrából*, hogy a 22,6 % oxigént tartalmazó sztöchiometrikus vas(II)oxid, a FeO, tulajdonképpen nem létezik (a C pont kivételével). Feltéve átlagosan 23,2 % oxigéntartalmat a 600-1371 °C-os tartományban a vassal telített wüstitre, az összetétel közelítőleg megfelel a FeO_{1,05} vagy a Fe_{0,95}O képletnek. Így a *wüstit* redukciójakor 1000 kg Fe-ra eltávolítandó oxigénmennyiség pontosan 302 kg, a sztöchiometrikus összetétel alapján számított 285 kg helyett.

A wüstitnek a sztöchiometrikus összetételtől eltérő volta abban nyilvánul meg, hogy a rácsszerkezetben az oxigénionok által megkívánt Fe²⁺-ionok mennyisége nem áll rendelkezésre, azaz üres rácshelyek, vakanciák fordulnak elő, amelyeknek részesedése 5-11 % között változik. A wüstit ennek ellenére elektronneutrális, mivel a kialakulását leíró

$$(1-3x)$$
 FeO + x Fe₂O₃ = Fe_{1-x}O

reakció értelmében Fe^{3+} -ionok épülnek a rácsszerkezetbe. (A képletben *x* jelöli a Fe^{2+} -ionhiányok móltörtjét). A beépülő Fe^{3+} -ionok mennyisége nyilvánvalóan 2-szer annyi, mint a Fe^{2+} -vakanciák

száma, mert csak így pótolhatják – iononként egy többlettöltésük révén – a hiányzó Fe^{2+} -ionok töltéseit.

A Fe²⁺-vakanciák lehetővé teszik a rácsszerkezeten belüli vasionvándorlást, az öndiffúziót. A rácshibahelyek ugyanakkor megkönnyítik a redukálószer diffúzióját is, s így kedvezően növelik a redukció sebességét.

A wüstit nem sztöchiometrikus összetétele ellenére minden olyan esetben, amikor az különösebb hibát nem jelent, az egyszerűség kedvéért a wüstitet FeO-val jelöljük.

A wüstit 575 °C-nál kisebb hőmérsékleten nem stabil, s lassú hűlés közben a következő reakcióegyenlet szerint bomlik:

$$4 \text{ Fe}_{x}\text{O} = \text{Fe}_{3}\text{O}_{4} + \text{oxo-ferrit}$$

Az oxo-ferrit 0,94 % FeO-t oldva tartalmazó α-Fe.

5. A vas-oxidok CO-dal és H₂-nel lejátszódó indirekt redukciójának metallurgiai és energetikai jellemzői

A vas-oxidok redukciójának – a legmagasabb oxidfokozatú vas-oxidtól, azaz a hematittól (Fe₂O₃) a folyékony nyersvas (hot metal, HM) megjelenséig lejátszódó – folyamatát a 14. ábra [10] szemlélteti.

A redukció első lépésében a Fe₂O₃, az Fe³⁺ formából részben Fe²⁺ alakba redukálódva magnetitet (Fe₃O₄ = Fe₂O₃ · FeO) képez, melyben tehát a vas Fe³⁺ és Fe²⁺ ionokként vannak jelen. A továbbiak során valamennyi vasion Fe²⁺ alakot alkotva létrejön a wüstit (FeO, ill. pontosan Fe_{0,95}O vagy a FeO_{1,05}). A harmadik lépésben a redukciós folyamat befejeződik és fémvas jelenik meg. Az ábrán feltüntetett metallizáció, azonos a teljes vastartalomhoz viszonyított fémvas %-os mennyiségével.



14. ábra A redukciós folyamat ábrázolása a hematittól a nyersvasig [10]

Végül a képződött vasolvadék a redukálószerből (karbonhordozóból) karbont vesz fel és megközelítően 6,7 % karbont tartalmazó vaskarbidot (Fe₃C) hoz létre. A képződött nyersvas (nagyolvasztói vagy olvadékredukciós eljárásban) ~4-5 % C-t tartalmaz, amint ezt az ábra alsó része sejteti.

Az ábra megadja a redukció során kialakuló kisebb oxidfokozatú vas-oxidok és természetesen a hematit O/Fe hányadosait is, érzékeltetve az oxigénrészesedés csökkenésének mértékét.

5.1 Redukciós folyamatok termodinamikai feltételrendszere

5.1.1. Szabadentalpia- és standard szabadentalpia-változás

Ismeretes, hogy a kémiai reakciók, s ezen belül például a vas-oxid-redukciók végbemenetelének termodinamikai feltétele, hogy a folyamat szabadentalpia-változása (tetszőleges kiinduló és az egyensúlyi állapot között maximálisan munkává alakítható energiamennyiség) negatív értékű, azaz ΔG <0 legyen. A szabadentalpia-változás

$\Delta G = -RT \ln K + RT \ln I = \Delta G^{\circ} + RT \ln I$

képletéből látszik, hogy annak pozitív vagy negatív értékére a kémiai egyensúly (*K*) és a kiindulási pillanatnyi állapotra érvényes aktivitások megfelelő hatványon vett szorzatának hányadosa (*J*) együttesen hatással van. Így egyes olyan esetekben, amikor *J* értéke nagyobb, mint *K* értéke, a ΔG pozitív lesz, vagyis a folyamat lejátszódásának nincs meg a termodinamikai lehetősége akkor sem, ha a ΔG° negatív. Ugyanakkor ΔG° pozitív volta esetén is meg lehet a reakció végbemenetelének termodinamikai valószínűsége akkor, ha *RTlnI* negativitása nagyobb ΔG° pozitivitásánál, vagyis a ΔG értéke negatív.

Ha a folyamat úgy játszódik le a kémiai egyensúlyig, hogy a reakcióban részt vevő minden reagens és termék kiindulási pillanatnyi aktivitásait egységnyinek tekintjük, akkor J=1. Vagyis a szabadentalpia-változás egyenlővé válik a *standard szabadentalpia-változásával* (a standard és az egyensúlyi állapot között maximálisan munkává alakítható energiamennyiség), tehát $\Delta G=\Delta G^{\circ}$. Az így létrehozott azonos referenciaállapot reális lehetőséget teremt arra, hogy az egyes típuscsoportokban lejátszódó reakciókat a ΔG° értékeik alapján összehasonlíthassuk, mind a termodinamikai hajtóerő, mind pedig a vonatkozó vegyületek relatív stabilitása szempontjából. Valamely adott vegyületet annál nagyobb energia-befektetéssel (nagyobb ΔG munkával) lehet felbontani, illetve a vegyületképződési reakciót a bomlás irányába fordítani, minél stabilabb az adott vegyület. Ezért nyilvánvaló, hogy az elemeiből legnegatívabb standard szabadentalpia-változás közben képződő vegyület lesz a legstabilabb, azaz ezen vegyület képződésének legnagyobb a termodinamikai valószínűsége azonos körülmények között.

A gyakorlat szempontjából – amennyiben a reakciók relatív valószínűségét vizsgáljuk – általában elegendő pontosságúak a standard szabadentalpia-változások alapján történő megítélések, s ezért a különböző mérések és számítások eredményeiből az egyes reakciókra létrehozott $\Delta G^{\circ} = f(T)$ függvények igen elterjedtek és nagy jelentőségűek.

5.1.2. Standard szabadentalpia-változás és az egyensúlyi állandó kapcsolata

A standard szabadentalpia-változásnak a hőmérséklettel és az egyensúlyi állandóval, illetve az entalpiával és az entrópiával való kapcsolatát kifejező

$$\Delta G^{\circ} = -RT \ln K = \Delta H - T\Delta S^{\circ}$$

egyenletből ($R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$) következik, hogy

$$\ln K = -\frac{\Delta G^{\circ}}{RT} = -\frac{\Delta H^{\circ}}{RT} + \frac{\Delta S^{\circ}}{R}$$

illetve

$$K = \exp\left(-\frac{\Delta G^{\circ}}{RT}\right) = \exp\left(-\frac{\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S^{\circ}}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H}{RT}\right) \cdot \exp\left(\frac{\Delta S}{R}\right)$$
$$K = \exp\left(-\frac{\Delta G^{\circ}}{RT}\right) = \exp\left(-\frac{\Delta H^{\circ}}{RT} + \frac{\Delta S^{\circ}}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H^{\circ}}{RT}\right) \cdot \exp\left(\frac{\Delta S^{\circ}}{R}\right)$$

Adott hőmérsékleten és nyomáson tehát annál nagyobb a valamely reakcióban részt vevő komponensek közötti *kémiai affinitás*, vagyis annál nagyobb a közöttük végbemenő reakciók hajtóereje, illetve termodinamikai valószínűsége, minél nagyobb azok egyensúlyi állandója.

Az egyensúlyi állandó az előzőek értelmében függ a hőmérséklettől, a

$$\lg K = -\frac{\Delta H^{\circ}}{19,15T} + \frac{\Delta S^{\circ}}{19,15}$$

összefüggés szerint.

Az egyensúlyi állandó *hőmérséklettel* való változásának irányát a reakció exoterm vagy endoterm volta szabja meg. *Exoterm folyamatoknál* ($\Delta H^{\circ} < 0$) a hőmérséklet növekedésével a $\Delta H^{\circ}/T$ hányados értékének negativitása, s ezzel az egyensúlyi állandó is csökken, míg *endoterm reakcióknál* ($\Delta H^{\circ} > 0$) a hőmérséklet növekedése az egyensúlyi állandó értékének növekedéséhez vezet, állandó nyomás esetén. Ebből fakad, hogy – adott gázösszetétel és nyomás esetén – pl. a Fe₃O₄ + CO = 3 FeO + CO₂ redukciós reakció egyensúlyi állandója a hőmérséklet növekesével nő, míg a FeO + CO = Fe + CO₂ folyamaté csökken, amint az a Fe-O-C rendszer tárgyalásakor látható lesz.

Az egyensúlyi összetétel nemcsak a hőmérsékletnek, hanem a *nyomásnak* is függvénye a reakciókban. Sztöchiometria alapján a termékek összes térfogata nem azonos a reagensek összes

térfogatával. Minél nagyobb a közöttük lévő különbség, annál nagyobb a nyomás növekedésének hatása, s a térfogatcsökkenés irányába végbemenő reakciót segíti (pl. 2 CO = CO₂ + C), a térfogatnövekedés irányába lejátszódó folyamatokat (pl. CaCO₃ = CaO + CO₂) pedig fékezi adott hőmérsékleten.

A vasmetallurgiai folyamatok vizsgálata szempontjából fontos fémoxid-képződés

$$2 \text{ Me} + \text{O}_2 = 2 \text{ MeO}$$

általános reakcióegyenletére

$$\Delta G^{\circ} = \Delta H^{\circ} - T \Delta S^{\circ} = -RT \ln K = -RT \ln \frac{a_{MeO}^2}{a_{Me}^2 \cdot p_{O_2}}.$$

A kiinduló szilárd anyagok egységnyi aktivitását feltételezve:

$$\Delta G^{\circ} = -RT \ln K = -RT \ln \frac{1}{p_{O_2}} = RT \ln p_{O_2} \qquad J/mol$$

amelyben p_{O2} az oxigén parciális nyomása.

5.1.3. Oxidok képződésének $\Delta G^{\circ} = f(T)$ diagramja

A nyersvasmetallurgia szempontjából fontos *fémoxidok képződésének* $\Delta G^{\circ} = f(T)$ összefüggéseit – 1 mol oxigénre és 10⁵ Pa nyomásra – a 15. ábra [8] szemlélteti. Látható, hogy az egyes $\Delta G^{\circ} = f(T)$ függvényeket a

$$\Delta G^{\circ} = \Delta H^{\circ} - T \Delta S^{\circ}$$

összefüggés értelmében egyenesek fejezik ki. Ez természetesen csak akkor lehet teljesen helyes, ha elhanyagoljuk a reakció entalpiaváltozásának és entrópia változásának általában kismértékű és gyakorlatilag egymást megközelítően kiegyenlítő hőmérsékletfüggését. Ebben az esetben a felírt összefüggés olyan egyenes egyenlete, amely a nulla kelvinnél emelt ordinátát ΔH° magasságban metszi, iránytangense - ΔS° .



15. ábra Oxidok képződésének standard szabadentalpia-változása a hőmérséklet függvényében [8]

Az ábrán látható, hogy valamennyi fémoxid ΔG° -a hőmérséklet növekedésével nő, vagyis az oxidok stabilitása nagyobb hőmérsékleten csökken, azaz disszociációjuk lehetősége növekszik. A különböző oxidok egymáshoz viszonyított disszociáció lehetősége a

sorrendnek megfelelően növekszik.

Az egyeneseken jelentős irányváltozás tapasztalható minden olyan ponton, ahol a reakcióval járó entrópiaváltozás valamely komponens gőz állapotba kerülése miatt erősen megváltozik, s a $\Delta G^{\circ} = \Delta H^{\circ} - T\Delta S^{\circ}$ értelmében az egyenes iránytangense is változik.

Minthogy az *entrópia* nagysága a rendszer rendezetlenségének mértékével arányos, a gázhalmazállapotú anyagok entrópiája sokkal nagyobb, mint a kondenzált fázisban lévő anyagoké. Így a reakció entrópiáját, vagyis a $\Delta G^{\circ} = f(T)$ egyenesek iránytangensét a reagensek és a termékek gázhalmazállapotú anyagainak egymáshoz viszonyított mennyisége határozza meg. Minél nagyobb a gáztermékek összes térfogata a reagensek összes gáztérfogatához képest, annál nagyobb a folyamat entrópiaváltozása, illetőleg az arra jellemző $\Delta G^{\circ} = f(T)$ egyenes hajlásszöge. Ha a gázmólok száma a reakcióban nem változik, akkor $\Delta S^{\circ} \cong 0$, s így tg $\alpha \cong 0$.

Látható az ábrán, hogy a C + O₂ = CO₂ reakció ΔG° -értékét a hőmérséklet függvényében ábrázoló egyenes gyakorlatilag vízszintes marad, ugyanakkor a 2C + O₂ = 2CO reakció ΔG° -ja hőmérséklet növekedésével egyre kisebbé válik, az entrópiában bekövetkező növekedés miatt. Ebből következik, hogy a CO stabilitása annál nagyobb, minél nagyobb a hőmérséklet. Mivel a folyamat egyensúlya függ a nyomástól a ΔG° értékei is változnak a CO parciális nyomástól, amint azt a szóban forgó ábra is jelzi.

Nagyolvasztókban a CO parciális nyomása a toroknyomás függvényében változik. Nagytoroknyomás nélkül dolgozó nagyolvasztókban p_{CO} =40-50 kPa, nagytoroknyomás esetén viszont annak arányában nagyobb.

A 15. ábra kapcsán eddig leírtakból következik, hogy a diagramban alacsonyabb helyet elfoglaló oxidok kisebb egyensúlyi oxigénnyomással és az oxigénhez való nagyobb affinitással rendelkeznek. Így elméletileg minden olyan elem képes redukciót végezni, amelynek oxidképződését negatívabb standard szabadentalpia-változás kíséri, mint a redukálandó oxid képződését adott hőmérsékleten, vagyis amelynek $\Delta G^{\circ} = f(T)$ egyenese alacsonyabban helyezkedik el a redukálandó oxid ugyanezen egyeneséhez képest a diagrammezőben. Ennek megfelelően például a wüstit C-nal történő redukciója a

 $2 \operatorname{Fe} + \operatorname{O}_{2} = 2 \operatorname{FeO} \qquad \Delta G^{\circ}_{\operatorname{FeO}} < 0$ $2 \operatorname{C} + \operatorname{O}_{2} = 2 \operatorname{CO} \qquad \Delta G^{\circ}_{\operatorname{CO}} < 0$ $2 \operatorname{FeO} + 2 \operatorname{C} = 2 \operatorname{Fe} + 2 \operatorname{CO}$

bruttó reakcióegyenlet szerint akkor játszódik le, ha $\Delta G^{\circ}_{\text{FeO}} > \Delta G^{\circ}_{\text{CO}}$.

Vagy például látható, hogy a Si-SiO₂ vonal 1550°C-ig a $p_{CO}=10^5$ Pa-ra érvényes C-CO vonal alatt helyezkedik el. 1550°C-nál a két egyenes metszi egymást, azaz a SiO₂- és a CO-képződés ΔG° -a egyenlővé válik. A C csak a hőmérséklet további növekedésekor tudja a SiO₂-ot redukálni. Nyilvánvaló, hogy minél nagyobb a különbség a két ΔG° érték között, azaz minél nagyobb a magasságkülönbség az adott két oxid $\Delta G^{\circ} = f(T)$ egyenesének helyzete között valamely hőmérsékleten, annál nagyobb lesz a redukció termodinamikai hajtóereje.

Észrevehető az *ábrán*, hogy a C-CO₂ és a C-CO egyenesek kb. 700 C°-nál metszik egymást. Így a C + O₂ = CO₂ folyamat viszonylag kedvezőbb helyzetbe kerül 700 °C-nál kisebb hőmérsékleten, míg ennél nagyobb hőmérsékletnél a 2 C + O₂ = 2 CO folyamat szerint a CO a főtermék a C két oxidja közül. Ebből következik, hogy C-nal a fémoxidok vagy a

$$2 \text{ MeO} + \text{C} = 2 \text{ Me} + \text{CO}_2,$$

vagy pedig a

$$2 \text{ MeO} + 2 \text{ C} = 2 \text{ Me} + 2 \text{ CO},$$

reakcióegyenlet szerint redukálhatók, feltéve, hogy érvényes a $\Delta G^{\circ}_{CO} < 0$ egyenlőtlenség.

Mindemellett létezik egy harmadik folyamat is, amely a

$$2 \text{ CO} + \text{O}_2 = 2 \text{ CO}_2$$

reakció értelmében meghatározza a gázfázis – adott hőmérsékleten érvényes – CO/CO₂ arányát. Ennek a reakciónak a $\Delta G^{\circ} = f(T)$ vonala szintén kb. 700 °C-nál metszi a C-CO₂ és a C-CO egyeneseket. Ebből következik, hogy a CO csak 700 °C-nál kisebb hőmérsékleten rendelkezik a C-énál nagyobb redukálóképességgel, s így a

$$MeO + CO = Me + CO_2$$

folyamattal leírt redukciós munkája sokkal kevesebb fémoxidra terjed ki, amennyiben a standard körülményeket vesszük alapul.

A vízgőzképződés $\Delta G^{\circ} = f(T)$ egyenesének helyzetéből hasonló megállapítás tehető a

$$MeO + H_2 = Me + H_2O$$

redukciós folyamatokra is, bár láthatóan a H_2 nagyobb hőmérsékleten redukálóképesebb, mint a CO.

5.1.4. Komplex folyamatok standard szabadentalpia-változása és egyensúlyi állandója

Komplex folyamatoknál, amelyeknél a bruttó reakció több részreakció eredménye, *a bruttó folyamat standard szabadentalpia-változása és egyensúlyi állandója* egyértelmű kapcsolatban van a részreakciók ugyanezen termodinamikai jellemzőivel. Így például a nyersvasmetallurgia alapvetően fontos alábbi reakciórendszerében

1. $3 \text{ Fe}_2 \text{O}_3 + \text{CO}$	$= 2 \operatorname{Fe}_3 O_4 + CO_2$	ΔG°_{1}
2. $2 \text{ Fe}_3\text{O}_4 + 2\text{CO}$	$= 6 \text{ FeO} + 2 \text{ CO}_2$	$\Delta G^{\circ}{}_{2}$
3. 6 FeO + 6CO	$= 6 \text{ Fe} + 6 \text{ CO}_2$	ΔG°_{3}
4. $3 \text{ Fe}_2 \text{O}_3 + 9 \text{CO}$	$= 6 \text{ Fe} + 9 \text{ CO}_2$	ΔG°_{4}

a 4. bruttó reakció az első három részreakció-egyenlet összeadásának eredménye.

Ennek megfelelően a bruttó folyamat standard szabadentalpia-változása

$$\Delta G^{\circ}_{4} = \Delta G^{\circ}_{1} + \Delta G^{\circ}_{2} + \Delta G^{\circ}_{3},$$

illetve

-
$$RT \ln K_4 = -RT \ln K_1 - RT \ln K_2 - RT \ln K_3$$
,

amiből

$$K_4 = K_1 \cdot K_2 \cdot K_3$$

vagyis a részreakció-egyenletek összeadásából származó bruttó reakció standard szabadentalpiaváltozása egyenlő a részreakciók ΔG° -ainak összegével, egyensúlyi állandója pedig a részfolyamatok *K*-értékéinek szorzatával.

Ha pedig a bruttó reakcióegyenlet az egyik részreakció-egyenletnek (B) a másikból (A) törénő kivonásával jelenik meg, akkor a bruttó folyamat standard szabadentalpia-változása:

$$\Delta G^{\circ} = \Delta G^{\circ}_{\mathrm{A}} - \Delta G^{\circ}_{\mathrm{B}},$$

illetőleg

$$-RT\ln K = -RT\ln K_{\rm A} + RT\ln K_{\rm B}$$

alapján a bruttó reakció egyensúlyi állandója:

$$\mathbf{K} = \frac{\mathbf{K}_{\mathrm{A}}}{\mathbf{K}_{\mathrm{B}}} \,.$$

Például a vas-oxidok redukciója szempontjából fontos FeO + CO = Fe + CO₂ reakció standard szabadentalpia-változása az alábbi részfolyamatok ΔG° -ának kivonásából adódik:

		600 °C	800 °C	1000 °C	
2 Fe $+O_2 = 2$ FeO	$\Delta G^{\circ} =$	- 410,31	-385,18	-360,06	J/mol
$2 \text{ CO} + \text{O}_2 = 2 \text{ CO}_2$	$\Delta G^{\circ} =$	- 414,49	-381,00	-343,32	J/mol
$2 \operatorname{FeO} + 2 \operatorname{CO} = 2 \operatorname{Fe} + 2 \operatorname{CO}_2$	$\Delta G^{\circ} =$	- 4,18	+4,18	+16,74	J/mol
$FeO + CO = Fe + CO_2$	$\Delta G^{\circ} =$	- 2,09	+2,09	+8,37	J/mol
$K = \frac{p_{CO_2}}{p_{CO}} = \exp\left(\frac{-\Delta G^{\circ}}{RT}\right) =$		1,3	0,8	0,46	

A magnetit és a vas reakciójával létrejövő wüstit képződési standard szabadentalpia-változása pedig a következő reakciókra jellemző ΔG° -értékek kivonásával számítható:

		500 °C	600 °C	
$2 \text{ Fe} + O_2 = 2 \text{ FeO}$	$\Delta G^{\circ} =$	- 422,87	- 410,31	J/mol
$6 \text{ FeO} + \text{O}_2 = 2 \text{ Fe}_3 \text{O}_4$	$\Delta G^{\circ} =$	- 431,24	- 406,12	J/mol
$2 \operatorname{Fe} + 2 \operatorname{Fe}_3 \operatorname{O}_4 = 8 \operatorname{FeO}$	$\Delta G^{\circ} =$	+ 8,37	- 4,19	J/mol
ill.				
$Fe + Fe_3O_4 = 4 FeO$	$\Delta G^{\circ} =$	+ 4,19	- 2,09	J/mol

Láttuk korábban - és ezek az adatok alátámasztják -, hogy a wüstit 575 °C-nál kisebb hőmérsékleten nem stabil, vagyis a választott 500 °C-on Fe-ra és Fe₃O₄-re bomlik, míg 600 °C-on a folyamat már negatív ΔG° -sal rendelkezik, vagyis a wüstit-képződés irányába játszódik le.

Az összefüggésekből, valamint a bemutatott példákból következik, hogy a 15. ábrán látható ΔG° = f(T) diagramok alapján a komplex reakciók – adott hőmérsékletre érvényes – standard szabadentalpia-változásai grafikusan is meghatározhatók, s azok ismeretében a

$$K = \exp(\frac{-\Delta G^{\circ}}{RT})$$

szerint a bruttó folyamat egyensúlyi állandója is számítható.

A redukciós folyamat standard szabadentalpia-változásának ismeretében lehetőség van annak megállapítására is, hogy az adott fém oxidálódni, vagy oxidja redukálódni fog adott CO₂/CO, ill. H₂O/H₂ arányú gázkeverékben, meghatározott hőmérsékleten. Ha ugyanis a hányados nagyobb az egyensúlyi értéknél, akkor a fém fog oxidálódni, ha pedig kisebb, akkor a fémoxid fog redukálódni. A MnO H₂-nel történő redukcióját vizsgálva példaként:

$2 \text{ MnO} = 2 \text{ Mn} + \text{O}_2$	$\Delta G^{\circ} = +769\ 952 - 144,99$ T, J/mol
$2 H_2 + O_2 = 2 H_2O$	$\Delta G^{\circ} = -487\ 888 + 107.27$ T, J/mol

A két reakció összeadásával

$$2 \text{ MnO} + 2 \text{ H}_2 = 2 \text{ Mn} + 2 \text{ H}_2\text{O}$$
 $\Delta G^\circ = +282 \ 064 - 37,72\text{ T}, \text{ J/mol}$

illetve

$$MnO + H_2 = Mn + H_2O$$
 $\Delta G^\circ = +141\ 032 - 18,85T, J/mol$
A Mn és a MnO aktivitásait egységnyinek véve a folyamat egyensúlyi állandója

$$K = p_{H_2O} / p_{H_2}$$

Feltételezett 1500 K hőmérsékleten

$$\Delta G^{\circ} = 141\ 032\text{-}18,85\text{\cdot}1500 = -RT\ln K = -19,15\text{\cdot}1500\text{\cdot}\lg\frac{p_{H_2O}}{p_{H_2}},$$

amiből $p_{H_2O} / p_{H_2} = 1,18 \cdot 10^{-4}$. Ez a hányados nagyon kicsi, s ebből következik, hogy a hidrogén gyakorlatilag nem képes a MnO-ot redukálni.

Valamely redukciós folyamat azon hőmérséklet fölött indul, melynél az egyensúlyi állandó értéke 1, tehát $\Delta G^{\circ} = 0$. A

 $\Delta G^{\circ} = \Delta H^{\circ} - T \Delta S^{\circ} = -RT \cdot ln \ K = 0$

összefüggés alapján tehát a redukció kezdőhőmérséklete

 $T = \Delta H^{\circ} / \Delta S^{\circ}$

5.1.5. A vas-oxid-redukció termodinamikai feltételei

A termodinamikai standard szabadentalpia-változás alapján az

$$Fe_xO_y + y (C, CO, H_2) = x Fe + y (CO, CO_2, H_2O)$$

általános reakcióegyenlettel leírt vas-oxid-redukció termodinamikai feltételét a

$$\Delta G^{\circ}$$
 (CO, CO₂, H₂O) < ΔG° (Fe_xO_y)

egyenlőtlenség fejezi ki.

A redukció feltétele természetesen a parciális oxigénnyomások alapján is megfogalmazható. Eszerint a redukció a leírt folyamat értelmében csak olyan körülmények között mehet végbe, ahol a redukálószer oxidjainak képződésére vonatkozó egyensúlyi parciális oxigénnyomás kisebb, mint a redukálandó vasoxid képződésére vonatkozó egyensúlyi parciális oxigénnyomás, azaz

$$p_{O2}$$
 (CO, CO₂, H₂O) < p_{O2} (Fe_xO_y).

Amennyiben

$$p_{O2}$$
 (CO, CO₂, H₂O) = p_{O2} (Fe_xO_y),

úgy egyensúlyról beszélünk, vagyis sem a redukció, sem az oxidáció feltételei nem adottak (lásd a későbbiekben gáz/wüstit egyensúly),

$$p_{O2}$$
 (CO, CO₂, H₂O) > p_{O2} (Fe_xO_y)

esetén pedig a vas oxidálódik (pl. a fúvósíkban).

A nyersvasmetallurgiában a C, a CO és a H₂ együttesen, de részben eltérő hőmérséklet- és tértartományban redukál. A C zömében koksz formájában, a gázállapotú redukálószerek pedig a rendszerben kialakuló CO-CO₂-H₂-H₂O-N₂ gázkeverékben vannak jelen. A C-nal végbemenő redukciót közvetlen vagy direkt, a gázzal végzett redukciót pedig (a H₂-re nézve tulajdonképpen helytelenül) közvetett vagy indirekt redukciónak nevezzük.

5.2. A Fe-O-C rendszer és indirekt-redukciós folyamatai

5.2.1. A rendszer egyensúlyi viszonyai az oldhatóság figyelembevétele nélkül

A *Fe-O-C rendszer* a vas-oxidok CO-os redukciójának egyensúlyi viszonyairól nyújt tájékoztatást, s így a folyamat szempontjából alapvető jelentőségű. A rendszer egyensúlyi viszonyait a 16. ábra [8] szemlélteti, amely magában foglalja a vas-oxidok CO₂/CO gázkeverékben különböző hőmérsékleten mutatott egyensúlyainak BAUR-GLAESSNER által meghatározott ún. villásgörbéjét és az ismert *Boudouard-görbét*. Ily módon az ábrából megállapíthatók a különböző oxidfokozatú vasoxidoknak a gázösszetétel és a hőmérséklet függvényében változó stabilitási területei. Az ábrán a ferri-oxid redukálódásának egyensúlyi görbéje nem látható, mivel az már kis hőmérsékleten is nagyobb parciális oxigénnyomással rendelkezik, mint a levegő oxigénje, s így a

$$3 \text{ Fe}_2\text{O}_3 = 2 \text{ Fe}_3\text{O}_4 + 1/2 \text{ O}_2$$
 $\Delta H^\circ_{298} = +13 557 \text{ kJ/kg O}_2$

reakciónak megfelelően elbomlik, ill. már csekély mennyiségű CO jelenlétében a

3 Fe₂O₃ + CO = 2 Fe₃O₄ + CO₂

$$\Delta G^{\circ} = -31\ 201 - 83,89T\ J/mol$$

 $\Delta H^{\circ}_{298} = -4186,80\ kJ/kg\ O_2$
 $lg\ K = lg\ \frac{p_{CO_2}}{p_{CO}} = -\frac{1735}{T} - 2,82$

folyamat szerint redukálódik. Ezért az egyensúlyi viszonyait feltüntető görbe gyakorlatilag egybeesik az abszcisszával.



16. ábra A Fe-O-C-rendszer egyensúlyi viszonyai [8]

Az ábrából – a legkisebb kényszer elvének alkalmazásával – kiolvasható, hogy a nagyobb hőmérsékleten nagyobb egyensúlyi állandójú CO-képződés és a Fe_3O_4 -redukció endoterm, míg a FeOés az 575 °C alatt közvetlenül vasat előállító Fe_3O_4 -redukció exoterm folyamat.

A villásgörbe egy-egy pontja megadja, hogy adott gázösszetétel, ill. hőmérséklet mellett milyen szilárd fázisok tartanak egymással egyensúlyt. Ennek megfelelően az egyensúlyi görbék által három mezőre osztott diagram legfelső részében a színvas, a középsőben a FeO, az alsóban a Fe₃O₄ stabi-

lis. Az adott rendszerben lejátszódó folyamatokat és az azok irányát – állandó nyomáson – a gázösszetétel és a hőmérséklet határozza meg.

Ha pl. a kiinduló állapotra 600 °C és 10 % CO-tartalom jellemző, azaz az állapotot meghatározó *a* pont a Fe₃O₄ stabilitási területében helyezkedik el, akkor – mivel a diagram szerint a gázfázis kevesebb CO-ot tartalmaz, mint amennyi az egyensúlyi állapotnak megfelel – a

CO₂ + C = 2 CO
$$\Delta G^{\circ}$$
 = + 172 696 - 174,53T J/mol
H^o₂₉₈ = + 168 728.04 J/mol = +14 067,55 kJ/kg C

folyamat értelmében mindaddig CO képződik, amíg a gázösszetétel el nem éri az egyensúlyi, azaz az a_1 ponttal jelölt helyzetet. Mivel továbbra is a Fe₃O₄ stabilitási területében helyezkedik el a rendszer állapotát jellemző pont, redukció nem játszódik le.

A b ponttal jellemzett helyzetben, tehát változatlan gázösszetételnél, 680 °C-os hőmérsékleten a

$$CO_2 + C = 2 CO$$

folyamat szintén lejátszódik. Mivel azonban a gázfázis összetétele – CO-tartalmának növekedése közben – a Fe₃O₄ és FeO stabilitásterületét elválasztó görbéhez ér (b_1), ill. azon túljut, a b_1 pontnak megfelelő CO-tartalomnál több CO keletkezésének pillanatában a

Fe₃O₄ + CO = 3 FeO + CO₂
$$\Delta G^{\circ} = +35\ 070 - 41,49T\ J/mol$$
$$\Delta H^{\circ}_{298} = +2267,15\ kJ/kg\ O_{2}$$
$$lg\ K = lg\ \frac{p_{CO_{2}}}{p_{CO}} = -\frac{1834}{T} + 2,17$$

reakció szerint a ferro-ferri-oxid redukálódni kezd. A keletkezett CO_2 a *Boudouard-folyamat* értelmében CO-dá alakul, s a két folyamat egymás mellett játszódik le mindaddig, amíg az összes Fe₃O₄ FeO-té redukálódik. A redukció befejezése után a gázfázis összetétele *Boudouard-folyamat* szerint addig dúsul, amíg a b_2 pontot el nem éri.

Az ábrából megállapítható, hogy a Fe₃O₄-et csak 697 °C-nál nagyobb hőmérsékleten lehet színvassá redukálni. Ennek értelmében a kiinduló helyzetet pl. a *c* pontban kell felvenni. Az eddig elmondottak értelmében a gáz CO-tartalmának lényegesen nagyobb mértékben kell növekednie. Amint a gázösszetétel eléri, ill. minimálisan túlhaladja a c_1 pontot, a

és a
$$Fe_{3}O_{4} + CO = 3 FeO + CO_{2}$$
$$CO_{2} + C = 2 CO$$

folyamat egymás mellett játszódik le az FeO-té történő teljes redukálásig. Mivel a gáz CO-tartalma akkor még nem érte el az egyensúlyi helyzetet, a $CO_2 + C = 2$ CO folyamat továbbra is végbemegy, s amikor a gázban már annyi CO van, hogy a c_2 pontot túlhaladja, a

FeO + CO = FeO + CO₂
$$\Delta G^{\circ} = -17\ 478 + 20,98T\ J/mol$$

 $\Delta H^{\circ}_{298} = -1071,812\ kJ/kg\ O_2$

$$lg K = lg \frac{p_{CO_2}}{p_{CO}} = +\frac{914}{T} - 1,097$$

reakcióegyenlet szerint a wüstit is redukálódik. A keletkezett CO_2 – az egyensúlyra törekvés közben – ismét CO-dá alakul, s így a két folyamat az összes FeO redukálódásáig együtt játszódik le.

A redukció teljes befejezése után a gázfázis még nincs egyensúlyban, tehát a $CO_2 + C = 2 CO$ reakció mindaddig lejátszódik, amíg a gázösszetétel a c_3 pontot el nem éri.

Mások az egyensúlyi viszonyok, ha a kiinduló állapotot a *d* pont helyzetében képzeljük el. Ebben az esetben a gázfázis CO-tartalma lényegesen nagyobb, mint az egyensúlyi állapotnak megfelelő CO-tartalom, ezért – amennyiben az egyébként igen lassan bomló CO bomlását katalizátorok (pl. vas) segítik – a *Boudouard-reakció*, a

$$2 \text{ CO} = \text{CO}_2 + \text{C}$$

folyamat irányában játszódik le. A gázösszetétel a d_1 ponthoz érve, ill. azt minimálisan túlhaladva az összes vasat Fe₃O₄-té oxidálja. A gáz CO₂-tartalma csak az oxidáció befejezése után növekszik és éri el az egyensúlyi helyzetet (d_2).

A *Boudouard-görbe* bal oldalán feltüntetett látszólagos egyensúlyi görbék azért nem jelenthetnek valódi egyensúlyi helyzetet, mert a gázfázis egyensúlyára utaló *Boudouard-görbe* ezek alatt helyezkedik el, s így a

$$Fe_{3}O_{4} + 4 CO = 3 Fe + 4CO_{2}$$

folyamathoz szükséges CO-tartalom elméletileg nem állhat rendelkezésre. A magnetit redukcióját közvetlenül vassá kinetikai tényezők is gátolják, mert csekély a valószínűsége annak, hogy egyszerre négy CO-molekula lépjen reakcióba egy magnetit molekulával. Mivel a nyomás csökkenése a *Boudouard-egyensúlyt* a CO-képződés irányába, azaz az egyensúlyi görbét balra tolja el, a látszólagos egyensúlyi görbék is fokozatosan valódi egyensúlyokat képviselhetnek. A nyomás növekedése ugyanakkor növeli a látszólagos egyensúlyok hőmérséklet-tartományát.

Ha az egyensúlyi viszonyokat az eddigi állandó hőmérséklet helyett most állandó gázösszetétel mellett vizsgáljuk, további fontos megállapításokat tehetünk. Az *e* ponttal jelzett helyzetből a hőmérséklet növekedésével jobbra haladva 800 °C felett a változatlan összetételű gázelegy a Fe₃O₄-et FeO-té redukálja. Ugyanakkor például az *f* pontból kiindulva, a hőmérséklet növekedése oda vezet, hogy az *f* ponthoz tartozó hőmérsékleten redukáló gáz 800 °C felett a vasat FeO-té oxidálja.

A diagramból kiolvasható, hogy elméletileg legfeljebb 1000°C-os hőmérsékletig lehet vasoxidokat CO-dal redukálni, mert ennél nagyobb hőmérsékleten a keletkező CO₂ nem stabil, s a

$$CO_2 + C = 2 CO$$

reakció szerint, szénfogyasztás és hőfogyasztás közben teljesen CO-dá alakul. A redukció hőmérsékletének felső határa, a *Boudouard-folyamatban* részt vevő koksz reakcióképességének függvényében az 1000 °C-ot meghaladhatja.

Az egyes vas-oxid-fokozatok redukciójára jellemző és megadott $\Delta G^{\circ} = f(T)$ egyenletek, illetve ΔH° -értékek alapján megállapítható, hogy a CO-os vas-oxid-redukció összességében gyengén hőtermelő folyamat.

5.2.2. A rendszer egyensúlyi viszonyai az oldhatóság és a CO-kihasználás figyelembevételével

Az eddigi vizsgálódásaink alapját képező egyensúlyi diagram nem veszi figyelembe az oxidok egymásba való oldhatóságát. A valóságban azonban a FeO és a Fe₃O₄ is elég jól oldódik egymásban, de az α -vas és a γ -vas is képes bizonyos mennyiségű FeO-ot oldani. A γ -vas karbonoldó képessége pedig közismert. A Fe-O-C-rendszer egyensúlyi viszonyait az oldhatóság figyelembevételével a 17. ábra [8] szemlélteti.



17. ábra A Fe-O-C-rendszer egyensúlyi viszonyai az oldhatóság figyelembevételével [8]

A diagram egyes pontjai megadják az adott hőmérsékleten a megfelelő összetételű gázzal egyensúlyban levő szilárd és folyékony fázsi oxigén-, ill. C-tartalmát. Így pl. 1000 °C-on a 40 % CO + 60 % CO₂ összetételű gázelegy – ha C nincs jelen – kb. 23,2 % oxigént tartalmazó wüstittel lesz egyensúlyban. A 80 % CO + 20 % CO₂ összetételű gáz viszont ugyanezen a hőmérsékleten 0,048% C-t tartalmazó ausztenittel tart egyensúlyt. A diagramból látható, hogy a gázösszetétel, ill a hőmérséklet változtatásával a vas C-tartalma is módosul. Az ábrán a szilárd és folyékony fázisok hőmérséklethatárai is megállapíthatók.

A vas-oxidok redukciós egyensúlyi viszonyaira vonatkozó korábbi megállapítások természetesen a *17. ábrából* is kiolvashatók.

A 3 $Fe_2O_3 + CO = 2 Fe_3O_4 + CO_2$ reakció egyensúlyi állandójának számítása azt mutatja, hogy a CO-tartalom a CO + CO₂ egyensúlyi gázkeverékében a nyersvasgyártás hőmérsékletén elhanya-golhatóan csekély, ami azt jelenti, hogy a reakció gyakorlatilag irreverzibilis és teljes mértékben jobb irányba játszódik le.

A Fe₃O₄ + CO = 3 FeO + CO₂ folyamatra vonatkozó egyensúlyi CO-tartalom (az egyensúlyi CO + CO₂ gázkeverékben) 900 °C-on, a 17. ábrából kiolvashatóan >20 %, míg a FeO + CO = Fe + CO₂ reakcióra ugyanezen feltétel mellett <70 %. Ez azt mutatja,, hogy a magnetit teljes átalakulása wüstitté feltételezi, hogy a gázfázis CO/CO₂ aránya nagyobb legyen, mint 0,25, ugyanakkor a wüstit vassá redukálásához ennek az aránynak többszörösen nagyobbnak, azaz 2,3 fölöttinek kell lennie. Más szavakkal ez azt jelenti, hogy az

$$\eta_{CO} = \frac{CO_2\%}{CO\% + CO_2\%} \cdot 100 , \qquad \%$$

kifejezéssel jellemzett CO-kihasználás maximálisan 80 % lehet a magnetit/wüstit egyensúlyban és legfeljebb csak 30 % a wüstit/vas egyensúlyban, 900 °C-on. A hematit/magnetit redukció egyensúlyi gázkihasználása 900 °C-on csaknem 100 %.

5.2.3. A vas-oxid-redukciós folyamatok egyensúlyi reakcióegyenletei

Mind a Fe₃O₄, mind pedig a FeO CO-os redukciójának reakcióegyenlete tehát általánosan a következő:

$$Fe_3O_4 + mCO = 3 FeO + CO_2 + (m-1)CO \Delta H^\circ = (+)$$

és

$$FeO + nCO = Fe + CO_2 + (n-1)CO$$
 $\Delta H^{\circ} = (-)$

A reakcióegyenletek jelzik, hogy az indirekt redukciós folyamat csak a CO parciális felhasználásával közelítheti az egyensúlyi állapotokat, melynek mértéke a redukálandó vas-oxid oxidfokozatának és a hőmérsékletnek a függvénye. A Fe₃O₄, illetve a FeO redukciójára vonatkozó, s a 17. ábrán értelmezhető egyensúlyi CO-kihasználás, azaz

$$\eta_{CO} = \frac{CO_2}{CO_2 + CO}$$

értékeinek ismeretében:

$$Fe_3O_4 + \frac{1}{\eta}CO = 3 FeO + CO_2 + (\frac{1}{\eta}-1) CO$$

illetve

$$\operatorname{FeO} + \frac{1}{\eta} \operatorname{CO} = \operatorname{Fe} + \operatorname{CO}_2 + (\frac{1}{\eta} - 1) \operatorname{CO}$$

Ezeknek megfelelően, minthogy például 900 °C-os hőmérsékleten

$$\eta_{\rm CO}^{{\rm Fe_3O_4/FeO}} = 0,77$$

és

$$\eta_{\rm CO}^{\rm FeO/Fe}=0,32$$

Fe₃O₄ +
$$\frac{1}{0,77}$$
CO = 3 FeO + CO₂ + ($\frac{1}{0,77}$ -1)CO

vagyis

 $Fe_3O_4 + 1,3 CO = 3 FeO + CO_2 + 0,3 CO$

illetve

FeO +
$$\frac{1}{0,32}$$
 CO = Fe + CO₂ + $(\frac{1}{0,32}$ -1) CO

azaz

$$FeO + 3,125 CO = Fe + CO_2 + 2,125 CO$$

A CO-os vas-oxid-redukció folyamatosságához tehát az egyensúlyi állapotokat kielégítő COtartalmakat meghaladó gázösszetételekre van szükség. Ezek szükséges CO-koncentrációja – különösen a FeO-redukcióban – sokkal nagyobb, mint a sztöchiometriai mennyiség, s a hőmérséklet növekedésével, a Fe₃O₄ redukciójához csökken, a FeO redukciójához pedig növekszik, a 17. ábra tanúsága szerint.

5.2.4. A Fe-O-C-rendszer háromdimenziós ábrázolása

A redukciós egyensúlyi feltételek megközelítésében az ellenáramú rendszerben működő nagyolvasztó viszonylag kedvező helyzetben van. A helyzet metallurgiai értelmezését rögzíti a 18. ábra [10], mely a vas-oxidok és a gázösszetételek egyensúlyi viszonyait a hőmérséklet függvényében bemutató és az előzőekben tárgyalt Fe-O-C-rendszert – egy további dimenziónak, mégpedig a vashoz kötött oxigénmennyiségnek (O/Fe) a beépítésével – háromdimenziós, térbeli ábrán mutatja.



18. ábra A Fe-O-, a Boudouard- és a Baur-Glaessner-diagram térbeli kombinációja [10]

Látható, hogy az ordináta (O/Fe) növekedése, csak ebből a szempontból egyben és elvileg a nagyolvasztó magassági viszonyaira utalva jelzi azokat a vas-oxid-redukciós egyensúlyi viszonyokat, melyek eredményeként a nagy oxidfokozatú vas-oxidok (Fe₂O₃, Fe₃O₄), a wüstit (FeO) fázison át, teljesen Fe-sá redukálódnak a redukciós tartomány aljáig érkezve.

A wüstit-redukció térbeli elhelyezkedésére utal az O/Fe = (1,046-1,17)-től, az O/Fe = 0-ig (azaz már csak redukálódott vas) terjedő tartomány, melynek felső részét záró, s a nagyobb O/Fe irányába emelkedő felülete értelemszerűen egyezik a 17. ábra FeO stabilitási területén megadott, növekvő O₂-tartalmakkal.

A wüstit-redukcióra, a Fe-O-C-rendszer síkbeli ábráján meghatározott egyensúlyi viszonyok, s az ezek alapján megállapított gázösszetételi követelmények – a 18. ábrán láthatóan – nagyolvasztó ellenirányú gáz-/vasérc-áramára is természetesen érvényesek, de a FeO-redukciós folyamatok térségében még a CO-ban legdúsabb, legredukálóképesebb nagyolvasztógáz áll rendelkezésre, azaz nincs CO-hiány. S bár a wüstit indirekt redukciója így sem teljes, s az abban elért CO-kihasználás sem lehet 30%-nál nagyobb, a felfelé áramló gáz, az egyensúlyi törvények szerint is lehetővé váló, nagyobb CO-kihasználással redukálja a magasabb régiókban még nagyobb oxidfokozatú vasoxidokat.

A nagyolvasztóból távozó gáz CO-kihasználása így általában megközelíti az 50%-ot, s ennek megfelelően és összességében (figyelembe véve a C-nal lejátszódó és az akkor képződő CO-dal

végbemenő redukciókat is) a vas-oxid-redukció az alábbi bruttó reakcióegyenlettel írható le igen jó közelítéssel is általánosan:

$$Fe_2O_3 + 2C = 2Fe + CO_2 + CO.$$

5.3. A Fe-O-C-rendszer egyensúlyi és tényleges nagyolvasztói gázösszetételi viszo-

nyai

A nagyolvasztóban lejátszódó CO-os redukciós folyamatok tartományok szerinti lefutása és azok megközelítő összehangolása a Fe-O-C-rendszerrel, az utóbbi egyensúlyi viszonyok bemutatásában szokatlan ábrázolási módot igényelt. A 19. ábrán [11] látható, hogy a Fe-O-C-rendszer diagramjának függőleges tengelyei itt a hőmérséklet és a nagyolvasztó-magasság – a hőtartalékzóna miatt pontosan nem összehangolható – változásait jelölik, s a vízszintes tengely mutatja a gáz p_{CO2}/p_{CO} hányadosának logaritmus-értékeit, utalva a CO-kihasználás, balról jobbra irányú növekedésére, az alábbiak szerint:

$\log p_{CO2}/p_{CO}$	CO ₂ %	CO%	CO_2 / CO	$CO_2 / (CO_2 + CO)$
-1	9,091	90,91	0,1	0,091
0	50	50	1	0,5
+1	90,91	9,091	10	0,91



19. ábra A nagyolvasztónak (bal), a kémiai reakcióknak (közép), az egyensúlyi gázviszonyoknak és a nagyolvasztóban áramló gáz CO₂/CO arányváltozásainak sematikus illusztrációja [11]

Az ábra jelképesen (pontozott vonalakkal) megjelöli a 900 °C-os hőmérsékletet, mely az indirekt redukció elméletileg optimális hőmérsékletét jelenti. A Boudouard-görbének ez a szakasza, ebben az egyszerűsített ábrázolásban egyenes, a berajzolt nagyolvasztói gázgörbe (szaggatott vonal) pedig – sajátos lefutást mutatva – természetesen és jelentősen eltér attól, a gázáram iránya értelmében alapvetően a következőkben:

- a nagyolvasztói gázgörbe, az 1000-850 °C-os hőmérséklettartományban (FeO→Fe indirekt redukció <1000-1200 °C-nál játszódik le) még távol van a gáz/wüstit és a Boudouardegyensúlytól is, különösen a nagyobb hőmérsékleteken főleg az utóbbira jellemző viszonylag kis tartózkodási idő következtében;
- a ~850-650 °C-os hőmérséklet-tartományban (a hő- és kémiai tartalékzóna ebben az ábrázolásban még nem látható – nagy, függőleges irányú kiterjedése fölött) viszont megközelítően, vagy teljesen létrejön a tényleges gáz/wüstit egyensúly – azaz befejeződik a FeO→Fe redukció – mely alapfeltétele annak, hogy a nagyolvasztóból távozó torokgáz (top gas), – nagyolvasztó felső részében lejátszódó Fe₂O₃→FeO redukcióval együtt – jó COkihasználást (~50 %) tanúsítson.

Az ábra jelzi, hogy a nagyolvasztóban felfelé áramló gáz – az indirekt redukció hőmérsékletmezejében (<1000-1200 °C) – mindvégig a vas stabilitási területében áramlik, így folyamatosan jelentős redukáló képességgel rendelkezik, még a Fe₃O₄/Fe egyensúly közelében is.

További kapcsolódó kiegészítő ismereteket nyújt a következő fejezet, a hő- és kémiai tartalékzóna megjelenítése és módosító hatásának tárgyalása révén.

5.4. Az indirekt és direkt redukciós tartományok a nagyolvasztóban a hőmérséklet

és a CO-kihasználás változásaival összhangban

A nagyolvasztóban felfelé – a süllyedő vasérccel ellenirányban – áramló redukáló gáz COkihasználásának és hőmérsékletének összehangolt változását az elegyszinttől vett anyagoszlopmélység (kohómélység) függvényében vázlatosan, a 20. ábra [12] szemlélteti. A négy számozott zónára osztott belső magasság hőmérséklet-profilgörbéje (elméleti és idealizált megközelítésben) sematikusan ábrázolja a hőmérséklet rohamos csökkenését a (3) és az (1) zónában, s a két zóna között elhelyezkedő – viszonylag nagy vertikális irányban kiterjedt (itt 10m magas) – hő- és kémiai tartalékzónának csak kismértékben változó hőmérsékletét. Ez utóbbi zóna gyakorlatilag (3) és (1) zónarészre "töri" a 19. ábra 1000-650 °C-os hőmérséklet-tartományú gázgörbéjét.



20. ábra Indirekt és direkt vas-oxid-redukciók valamint a CO-kihasználás-változás tartományai a nagyolvasztóban a hőmérséklet és a kohómélység függvényében [12]

A CO-dal lejátszódó vas-oxid-redukciós folyamatok intenzitása alapvetően és láthatóan jól harmonizál a hőmérsékletváltozásokkal, minthogy az indirekt FeO—Fe redukció fokozatos megszűnését, illetve a direkt redukció azonos mértékű kibontakozását magában foglaló, az ún. átmeneti fázisban (3) a felfelé áramló gáz CO-kihasználása nagy intenzitással növekszik ($\Delta\eta_{CO}=25$ %). Csaknem ilyen ütemben nő, a Fe₂O₃—FeO redukciós zónából (1) távozó gáz η_{CO} értéke is (~22 %). A tartalékzónában (1000-850 °C) (2) – melynek felső részében (~850°C) kezdődik a gáz/wüstit egyensúly hőmérséklet-tartománya –, a viszonylag nagy áramlási úthossz (jelen példában 10m) ellenére a gáz CO-kihasználása csak 55-25-22=8 %-kal lesz nagyobb, az egyensúlyi helyzet közelsége és a gyakorlatilag változatlan hőmérséklet következtében.

Mindez abból következik, hogy a karbon parciális oxidációja a fúvósíkban és fölötte a direkt redukció nagymennyiségű CO-ot termel, ami intenzív redukciós munkára képesen találkozik a nagyjából még redukálatlan wüstittel, így annak a direkt redukcióval (4) nem redukálódó hányadát a (3) zónában, a

$$FeO + 3,3 CO = Fe + CO_2 + 2,3 CO$$

egyensúlyi reakció szerint redukálja. Az ábra szem előtt tartja, hogy a $CO_2 + C = 2$ CO Boudouard reakció C-ra érvényesített határhőmérsékletet (1000 °C) kokszra vonatkozóan 1200 °C.

Ez a redukciós folyamat a tartalékzónában – felfelé haladva – már alig csökkenő hőmérséklet és alig növekvő vas/wüstit egyensúly miatt, csak kismértékű, egészen a gáz/wüstit egyensúly kialakulásának kezdetét jelentő hőmérséklet (850 °C) magasság-pozíciójáig. Ezt követően a gázösszetétel jellemzői az egyre nagyobb CO-kihasználást tanúsító Fe/FeO egyensúlyi görbe szoros közelségébe helyezik a nagyolvasztó gázgörbéjét ~650 °C-ig (lásd a 19. ábrát is), jelezve a gáz/wüstit egyensúly létrejöttét, ill. a Fe₂O₃ \rightarrow FeO redukciót magában foglaló kémiai folyamatok befejeződését.

(Megjegyzést igényel, hogy a Boudouard reakció határhőmérsékletének eltérő (1000 °C, 1200 °C) megjelölése és a nagyolvasztó-magasságok léptékazonosságának hiánya miatt, a 19. és a 20. ábrák adatainak összevetésében diszharmóniák adódhatnak.)

5.5. A CO kémiai kihasználása és annak jelentősége

5.5.1. A szénmonoxidos redukció mértéke és a szénmonoxid-kihasználás közötti kapcsolat

A *CO-os redukció* és a *CO-kihasználás* összefüggésére, a $CO + 0,5 O_2 = CO_2$ reakció szem előtt tartásával, az alábbi kifejezést vezethetjük le:

$$r_{\rm CO} = \frac{O_{\rm CO}}{O_{\rm r}} = \frac{0.5V_{\rm mg} \cdot CO_{\rm mg} \cdot 10^{-2} \cdot \eta_{\rm CO}}{\frac{22.41}{32}O_{\rm r}} = \frac{V_{\rm mg} \cdot CO_{\rm mg} \cdot 10^{-2} \cdot \eta_{\rm CO}}{1.4 \cdot O_{\rm r}},$$

amelyben:

 $r_{\rm CO} =$ a CO-os redukció mértéke $O_{\rm CO} =$ a CO-dal eltávolított O₂-mennyiség, kg/t nyv. $O_{\rm r} =$ a vas-oxidból redukálandó összes O₂-mennyiség, kg/t nyv. $V_{\rm mg} =$ medencegáz-mennyiség, m³/t nyv. $CO_{\rm mg} =$ medencegáz CO-tartalma, %.

Ha a *CO-os redukció mértékét* a gyakorlati szempontból többnyire kedvezőbb összefüggésben az *elgázosított fajlagos karbonmennyiség* felhasználásával fejezzük ki, akkor:

$$r_{\rm CO} = \frac{C_{\rm g} \frac{22,41}{12} \cdot \eta_{\rm CO} \cdot 0,5}{\frac{22,41}{32} O_{\rm r}} = 1,333 \frac{C_{\rm g} \cdot \eta_{\rm CO}}{O_{\rm r}},$$

ahol:

 $C_{\rm g}$ = az elgázosított C-mennyiség, kg/t nyv.

A fajlagos elgázosított C-mennyiség, a koksz C-tartalmának (C_k , %), a fajlagos kokszfogyasztásnak (k, kg/t nyv.) és a nyersvas C-tartalmának (C_{nyv} , %) figyelembevételével, a

$$C_{\rm g} = C_{\rm k} \cdot 10^{-2} \cdot k - C_{\rm nyv} \cdot 10^{-2} \cdot 1000 \text{ kg/t nyv}.$$

egyenlettel számítható.

Változatlan fajlagos CO-gázmennyiség esetén az indirekt redukció arányának növekedése természetesen a gázkihasználás megfelelő növekedésének következménye. Ha azonban a fajlagos redukálógáz-mennyiség – pl. redukálógáz befúvásával vagy egyszerűen a fajlagos medencegázmennyiség megnövekedése révén – megszaporodik, az indirekt redukció arányának javulása nem jár együtt feltétlenül a jobb gázkihasználással.

5.5.2. A CO-kihasználás hatása a fajlagos elgázosított C-mennyiségre

Már az eddigiekből is kiderül, hogy a CO-kihasználás mértéke jelentős hatást fejt ki a nyersvasgyártás tüzelőanyag-fogyasztására. Anyagmérlegek és hőmérleg felhasználásával a fajlagos elgázosított karbonmennyiség (C_g) és a CO-kihasználás, valamint más fontos paraméter közötti elméleti összefüggés meghatározására az alábbi matematikai modell vezethető le [8]:

$$C_g = \frac{O_r \cdot (0,2239T_l - 0,1745T_{tg}) + 69,8S + 420787}{\eta_{CO}(0,2988T_l - 0,2328T_{tg} + 1125,6) + 0,298T_l - 0,355T_{tg} + 459,787}$$

amelyben:

 $C_{\rm g}$ = elgázosított C-mennyiség, kg/t nyv. $O_{\rm r}$ = redukálandó összes O₂-mennyiség, kg/t nyv. T_1 = fúvószél-hőmérséklet, °C $T_{\rm tg}$ = torokgáz-hőmérséklet, °C S = salakmennyiség, kg/t nyv. $\eta_{\rm CO}$ = CO-kihasználás.

A képlettel meghatározott elgázosított karbonmennyiség (C_g) alapján a koksz és a nyersvas C-tartalmának ismeretében a fajlagos kokszfogyasztás a

$$k = \frac{C_g + 10C_{nyv}}{C_k \cdot 10^{-2}},$$
 kg/t nyv.

összefüggéssel számítható.

5.5.3. A CO-kihasználás hatása a fajlagos kokszfogyasztásra

A szintén elméleti alapok felhasználásával levezetett megközelítés eredményeit a 21. ábrában [28] rögzített diagram szemlélteti a fajlagos salakmennyiség függvényében, 1000 °C-os fűvószél és 100 °C-os torokgáz-hőmérséklet feltételezésével. Az ábra nemcsak a végső CO-kihsználást ($\eta_{CO}^{Fe_2O_3/Fe}$), hanem a wüstit/vas közbenső helyzetre vonatkozó CO-kihasználást ($\eta_{CO}^{Fe_2O_3/Fe}$) is függet-len változónak tekintve, megjelöli a CO-kihasználási érték – a gyakorlatban nem eltérő – termodinamikai határait is.



21. ábra Az elméleti koszfogyasztás változása a gázkihasználás és a salakmennyiség függvényében [28]

Teljesen konkrét üzemi körülményekre levezetett összefüggést mutat a 22. ábra [29], mely szerint a CO-kihasználás 1 %-os növekedése 4,44 kg kokszfogyasztás-csökkenéshez vezet, az ábrán megadott üzemi paraméter-értékekre vonatkozóan. Kedvezőbb, azaz kisebb torokgáz-hőmérséklet esetén a kokszmegtakarítás kedvezőbb lehetne.



22. ábra A kokszfogyasztás alakulása a CO-kihasználás függvényében, adott feltételeknél [29]

6. A Fe-O-C-rendszer alapján szerkeszthető RIST-diagramok a technológiai fejlesztés szolgálatában

6.1. A RIST-diagram általában

A Fe-O-C-rendszer meghatározott hőmérsékletére vonatkoztatott képzeletbeli metszete révén egy, a vas és vas-oxid fázisok CO/CO₂ gázkeverék függvényében jelentkező egyensúlyi viszonyait bemutató, ún. RIST-diagram jön létre. A 23. ábrán látható RIST-diagram [13] a CO-os vas-oxid-redukció 900 °C-os hőmérsékletére vonatkozóan jelzi a vízszintes tengelyen szereplő atom O/mol C hányados függvényében mutatkozó atom O/mol Fe értékeket, illetve a kapcsolódó egyes vas-oxidok stabilitási területeinek W-vel (wüstit), illetve a M-mel (magnetit) jelzet határpontjait. A hőmérséklet növekedése a W-pontot balra, az M-pontot pedig jobbra tolja.



23. ábra A Fe-O-C-rendszer Rist-diagramja 900°C-ra [13]

A leírtaknak megfelelően:

atom O/mol C =0
$$\rightarrow$$
 CO=0; CO₂=0
= 1 \rightarrow CO
= 2 \rightarrow CO₂
atom O/mol Fe =0 \rightarrow FeO=0; Fe₃O₄=0
= 1,05 \rightarrow FeO
= 1,33 \rightarrow Fe₃O₄
= 1,5 \rightarrow Fe₂O₃

Az alsó ábra origó-pontjában atom O/mol C=1, azaz CO=100%, vagyis megegyezik a felső ábra felső vízszintes tengelyének O/C=1 pontjával. Ugyanígy van azonos helyzetben a 100 %-os CO₂-tartalom az O/C=2 pont helyzetével.

Látható, hogy 900 °C-os hőmérsékleten a wüstit-pont CO=70 % és CO₂=30 %, a magnetit-pont pedig CO=20 % és CO₂=80 % gázösszetételnél helyezkedik el. Ez itt is arra utal, hogy a wüstit folyamatos redukciójához 70 %-nál, a magnetit folyamatos redukciójához pedig 20 %-nál nagyobb CO-tartalmú gázra van szükség.

A kulcskérdés a wüstit-redukció feltételének biztosítása, minthogy a nagyolvasztói vasérc-/gázellenáramban a fúvósíkban képződő CO-ban dús redukálógáz először a már wüstitté redukálódott vas-oxiddal találkozik és a kis CO-kihasználás (~30 %) következtében még feleslegben maradt CO bőven elegendő a nagyobb oxidfokozatú vas-oxidok sokkal nagyobb CO-kihasználású (Fe₃O₄/FeO; η_{CO} = ~77 %) redukciójához. Ezért a piros vonallal jelzett – a továbbiakban részletesen tárgyalt – nagyolvasztói "működési vonal"-nak a wüstit-pontot (W) érintenie kell, függetlenül attól, hogy annak hajlásszögét más – továbbiakban sorra kerülő – technológiai paraméterek hogyan módosítják.

6.2. A működési diagram 950°C-os és 670°C-os indirekt redukciós viszonyokra

Ilyen diagramot mutat a 950 °C-ra vonatkozó 24. és a 670 °C-ra érvényes 25. ábra [8] is. A vízszintes tengely a karbon oxidációjának mértékét jelzi atom O/mol C értékekben, a függőleges tengely pedig a vas oxidációs fokát tünteti fel atom O/mol Fe hányadosokkal pozitív irányban, míg a negatív irányban egyéb redukálandó oxidokból (SiO₂, MnO, P₂O₅ stb.), illetve a fúvószélből származó fajlagos oxigénmennyiségek szerepelnek, az *OU*, illetve az *UD* szakaszokkal jelölve.



24. ábra A nagyolvasztó Rist-diagramja (működési diagram), 950°C-os indirekt redukciós viszonyokra [8] (jelölések értelmezése a szövegben)



25. ábra A nagyolvasztó Rist-diagramja (működési diagram), 670°C-os indirekt redukciós viszonyokra [8] (jelölések értelmezése a szövegben)

A *P* pont helyzete adott üzemi körülmények között konstans, mint a működési vonal lehetséges variációinak fordulópontja. A vízszintes tengely irányában helyzetét csak a fúvószél-paraméterek (hőmérséklet, összetétel), a függőleges irányban pedig a nyersvasösszetétel és a hőtartalékzóna alatti fajlagos hőszükséglet határozza meg.

Mindkét ábrán a *DP* egyenes-szakasz függőleges vetülete jelzi, hogy primer CO keletkezik, a kokszkarbonnak a fúvószél oxigénjével végbemenő parciális oxidációja révén. A *PK* távolság vetülete mutatja a képződött CO azon hányadát, amely a nyersvas kísérő elemeinek direkt redukciójában keletkezik. A *KB* vonalrész vetülete a FeO_x (maradék FeO_x) direkt redukciójának CO-képződésére utal, a *BA* egyenes-szakasz függőleges vetülete pedig a vas-oxidok indirekt redukciójában fejlődő CO₂ mennyiségét jelzi.

A KP és a K'P' egyenes-szakaszok függőleges vetülete – azonos nyersvasösszetétel esetén – egyforma, amihez az UP-egyenesnek lejtenie kell.

A vonalkázott területek a Fe-O-C-rendszer 670 °C -ra (24. ábra), illetve 950 °C -ra (25. ábra) érvényes egyensúlyi határait mutatják, a wüstit (W), magnetit (M), és hematit (H) sarok és a tiszta ferrum helyének (F) feltüntetésével.

A két diagramon megjelölt kiinduló helyzetből (*D* pont) a folyamat akkor a leghatékonyabb és leggazdaságosabb, ha a szóban forgó egyenesek érintik a *W* pontot, vagyis ha a gáz egyensúlyra jut a wüstittel. A C-, ill. a CO-oxidáció mértéke ezekben az esetekben az *A* ponttal jelzett helyzetet éri el.

Az A pont természetesen a torokgázban lévő CO₂ és CO egymáshoz viszonyított mennyiségi arányairól, illetve a CO-kihasználás mértékéről is tájékoztatást ad. Nyilvánvaló, hogy a wüstit vassá redukálásához a *működési vonalnak* el kell érni az A pontot.

A 24. ábra DA egyenese azonos helyzetű a 25. ábra D'A' egyenesével.

Minthogy a CO oxidációja CO₂-dá nem okoz változást a gázmólok számában, az oxigénmérleget egyenes vonal jellemzi, ami egyben az adott nagyolvasztó ún. "*működési vonal*"-a. Az ábrákon látható egyenesek hajlásszögeinek tangensei:

$$tg\alpha = \frac{\operatorname{atom O}/\operatorname{mol Fe}}{\operatorname{atom O}/\operatorname{mol C}} = \frac{\operatorname{mol C}}{\operatorname{mol Fe}},$$

amiből következik, hogy a működési vonal helyzetével jellemzett eljárás fajlagos karbonfogyasztása annál kisebb, minél kisebb a vonatkozó egyenes hajlásszöge.

A 950 °C-ra vonatkoztatott gáz/wüstit egyensúly esetében a *működési vonal helyzete*, s ebből fakadóan a folyamat C-fogyasztása az előbbiek szerint (a W-P pontok között leolvasott, ill. becsült értékek alapján):

$$tg\alpha = \frac{Y_{W} - Y_{P}}{X_{W} - X_{P}} = 1,65 \text{ mol } C / \text{ mol } Fe,$$

vagyis 353,6 kg C/t Fe, azaz – a koksz 86 %-os C-tartalma esetén – 411 kg koksz/t Fe, a nyersvaskarbonizáló C-nélkül.

Ha például a fúvószél-hőmérsékletet megnöveljük, akkor – az arányosan kisebb fajlagos kokszfogyasztás következtében – csökken a fajlagos oxigén-, illetve levegőszükséglet, vagyis a 24. ábrán például a D' kiinduló helyzetbe kerülve, csökken az eredeti UD távolság és a P pont is balra tolódik (P'). Ennek a következménye, hogy a nagyolvasztó működési vonala – a W pontot érintve – kevésbé meredek, ami kisebb fajlagos karbonfogyasztást jelent, nő a torokgáz oxidáltsága AA' arányában, a DD' szakasznak megfelelően csökken a N₂/redukálógáz hányados. Ugyanakkor BB' szerint pedig valamelyest megnő a *Boudouard-reakció* részesedése (a nagyobb égéshőmérséklet, illetve medencegáz-hőmérséklet következtében), az azzal kapcsolatos kismértékű gázmennyiség-növekedéssel együtt.

A hőtechnikailag ellentétes hatások eredője a C-szükséglet csökkenését eredményezi, ami jelen feltételezett esetben

tg
$$\alpha$$
 = 1,35 mol C/mol Fe = 289 kg C/kg Fe,

ami megfelel 336 kg/t Fe, vagyis a kisebb fúvószél-hőmérsékletű üzemmódhoz képest lényegesen kisebb fajlagos kokszfogyasztásnak. (Az értékek a tényleges üzemi körülmények között természetesen jóval nagyobbak).

Az A'D' egyenesek természetesen más szakaszarányokat mutatnak, mint az AD egyenesek. Így például K'B' függőleges vetülete nagyobb, vagyis a vas direkt redukciójában több CO képződik, mint a KB egyenes vetülete esetében. K'P' és KP is eltér, de vetületeik (konstans nyersvasösszetételnél) azonos CO-növekményt mutatnak.

6.3. A gáz/wüstit egyensúly hatása a működési vonal helyzetére

A Fe-O-C-rendszer ismeretében nyilvánvaló, hogy a wüstit CO-os redukciója a

$$FeO + CO = Fe + CO_2$$

reakció egyensúlyi helyzetét adott hőmérsékleten meghatározó CO/CO_2 hányadossal jelzett COkoncentrációnál nagyobb CO-tartalmú redukáló gázra van szükség. Ebből következik, hogy a rendszer egyensúlyi viszonyait bemutató 17. ábra wüstit/vas egyensúlyi görbéjének egy szakaszát ábrázoló 26. ábrán [14] bejelölt üzemi pont (megfelelve a BAT-nagyolvasztó követelményeinek), a legkedvezőbbnek tartott 900°C-os hőmérsékleten, ~ 5%-kal kisebb η_{CO} -nál helyezkedik el.



26. ábra Hagyományos nagyolvasztói eljárás "ideális" működtetése a Baur-Glaessnerdiagram "ideális üzemi pont"-jával jelezve. Ennek pozíciója 50°C-kal kisebb hőmérsékletet, s egyben 5%-kal nagyobb CO-kihasználást jelez [14]

Az ábra ugyanekkor jelzi, hogy a hőmérséklet csökkenésével növekvő CO-kihasználás elvileg lehetőséget nyújt arra, hogy a W/Fe egyensúlyi helyzettől vett, szükséges távolságot megtartva, példaként 50 °C-kal csökkentve a wüstit-redukció hőmérséklettartományát, azaz a munkapontot 850 °C-os hőmérsékleten tartva, ~2 %-kal nagyobb legyen a CO-kihasználás a wüstit-redukcióban, más hatástényezők változatlan érvényre jutása esetén.

Az ezirányú vizsgálatok nemcsak a redukcióhőmérséklet csökkenésének, hanem a nagyolvasztói hő-, s azon belül a kémiai tartalékzóna hőmérsékletének csökkentésére bevezetett technológiai változatoknak hatásait is szem előtt tartották.

Nemcsak a fúvószél-hőmérséklet, hanem a gáz/wüstit egyensúlyt magába foglaló hőtartalékzóna hőmérsékletének változtatása is hatással van a működési vonal helyzetére, illetve hajlásszögére. Ha csökkentjük a hőtartalékzóna hőmérsékletét, – amit például a koksz reakcióképességének növelésével könnyen el lehet érni –, akkor a *W* pont jobbra, az *M* pont pedig balra mozdul el, amint az, a 670 °C-os, csak példaértékűen feltételezett hőmérsékletre vonatkozó 25. ábrán, a 24. ábrával összevetve látható. Ennek következtében a nagyolvasztó működési vonala az új helyzetben, a *DA* egyenesnek megfelelően, nemcsak a *W*, hanem az *M* pontot is érinti.

A *P* pont helyzete az eredeti (előző *ábrán* lévő), itt a *D'A'* egyenesen bejelölt helyen maradt, mivel az arra ható tényezők (fúvószél-hőmérséklet, -összetétel, nyersvasösszetétel stb.) most nem módosulnak.

A 670 °C-ra vonatkoztatott helyzetben a működési vonal hajlásszöge, s így a fajlagos Cfogyasztás:

tg α = 1,41 mol C/mol Fe = 302 kg C/t Fe,

s ez megfelel 351 kg/t Fe kokszfogyasztásnak (a nyersvas C-tartalma nélkül).

A hőtartalékzóna hőmérsékletének csökkentésével elért fajlagos kokszmegtakarítás

 $\Delta k = k_{950} - k_{670} = 411 - 351 = 60 \text{ kg/t Fe}$

vagyis igen jelentős.

Természetesen a várható megtakarítás a nagyolvasztó üzemi körülményitől (fúvószélhőmérséklet, nyersvasminőség, szénhidrogén-befúvás léte vagy hiánya stb.) függ, minthogy ezek a *P* pont helyzetét, s ezáltal a működési vonal hajlásszögét is módosítják.

A hőmérséklet csökkenésének hatására módosult, ideális helyzetű működési vonal – azáltal, hogy érinti az M pontot is – elfedi a 950 °C-os hőmérsékletre érvényes ábrán látható WM egyenest, ami gyakorlatilag olyan E pontra redukálható, amelynek koordinátái X_E =1,55 és Y_E =1,17. Az E pont és bármely működési vonal között lévő függőleges távolság nagysága mérőszáma is lehet az új, ideális helyzettől való eltérés nagyságának.

Így például a 950 °C-on ideális egyenes Z=0,22 atom O/mol Fe értékű eltérést mutat a 670 °Con legkedvezőbb helyzethez képest, jelezve, hogy a hőtartalékzóna hőmérsékletének ilyen mérvű csökkentése mekkora előnnyel járna, ha a redukció feltételei ideálisak maradhatnának.

Meg kell azonban jegyezni, hogy a hőtartalékzóna hőmérsékletének ilyen nagymértékű csökkentése a zóna térbeli kiterjedését számottevően csökkentené, a hőmérsékletprofil nem felelne meg az izotermikus tartományt fenntartó feladatának. A gáz és a betét hőkapacitásának aránya – amely a hőtartalékzónában kiegyenlített és értéke 1 – a hőmérsékletnek és ezáltal a működési vonal hajlásszögének csökkenésével 1-nél kisebb értékeket vesz fel. Ilyen kis hőtartalékzóna-hőmérsékleten a szükséges hőbevitelt csak igen nagy fajlagos gázmennyiséggel lehetne fenntartani.

Hasonló megállapításra jutott a következő vizsgálat is [15].

6.4. Az érc redukálhatóságának és a koksz reakcióképességének hatása a működé-

si eredményekre

A vasérczsugorítvány redukálhatóságának és a koksz reakcióképességének hatását vizsgálta a fajlagos C-fogyasztásra a Rist-diagram segítségével a hivatkozott szakirodalmi tanulmány [15].

A 27. számú ábra [15] szemlélteti, hogy az elegy redukálhatóságának növekedésével az indirekt redukció részesedése fokozódott és a FeO csökkent mértékű direkt redukciója révén keletkezett kisebb CO-mennyiség a működési vonal, – hajlásszögét (és annak tangensét is) csökkentve – érint-kezhetett, az 1000 °C-os hőmérsékletének megfelelő W-ponttal. Ez a csökkent hajlásszög tangensé-nek mérséklődésével arányos C-fogyasztás-csökkenést eredményezett a modellezés szerint.

A koksz reakcióképességének növekedése – erősen endoterm folyamat lévén – jelentősen csökkenti a hőtartalék zóna és az abban elhelyezkedő kémiai tartalék zóna hőmérsékletét is, s így az indirekt redukció is kisebb hőmérsékletű tartományban játszódik le. A szóban forgó ábra jelzi, hogy az 1000 °C-os redukciós tartomány lehűlése 685 °C-ra a W-pontot jobbra helyezve további lehetőséget ad a C-fogyasztás csökkenésének, elméletileg a lehető legminimálisabb értékig, de csak, 42 %-os CO-kihasználásnál.



27. ábra A Baur-Glaessner-, a Boudouard-egyensúlyi- és a RIST működési diagram kombinációja, p=0,1 MPa-ra érvényesen [15]

A C-fogyasztás elméleti minimumra – elsősorban a gáz rövid idejű nagyolvasztói tartózkodása következtében – nem érhető el. Másrészt a redukciós zóna – hűtés következtében – térben csökken, s a redukció sebessége is kisebb lesz.

A vizsgálatok azt mutatták, hogy a koksz reakcióképességének növelésével elért redukcióhőmérséklet-csökkenés csak akkor hasznos a C-fogyasztás mérséklésében, ha a nagyobb reakcióképességet nem a – nagyobb mértékben középre adagolt – koksz, hanem az eleggyel együtt adagolt diókoksz képviseli [15].

7. A hidrogénnel végbemenő vas-oxid-redukció feltételrendszere, közvetlen és közvetett metallurgiai, illetve energetikai hatásai

7.1. A C-O-H-rendszer

A *C-O-H-rendszer* a különböző szénhidrogének nyervasmetallurgiai felhasználása, de emellett a levegőben lévő nedvesség és a koksz H₂-tartalma miatt, valamint a vasmetallurgiai CO₂- emissziójának csökkenése érdekében, fontos résztvevője a metallurgiai folyamatoknak.

A hidrogén az oxigénnel közvetlenül a

$$2 H_2 + O_2 = 2 H_2O$$
 $\Delta G_T^0 = -493 \ 205 + 109,69T$ J/mol

folyamatban vesz részt, amelynél

$$\lg K = \frac{25.755}{T} - 5,73$$

A vízgőz termikus disszociációja a

$$2 H_2O(g) = 2 H_2 + O_2$$

reakció szerint megy végbe, amelynek entalpiaváltozása

$$\Delta H^{\circ}_{298} = +485\ 250,12\ \text{J/mol} = +13\ 395,83\ \text{kJ/kg}\ \text{H}_2\text{O}.$$

A termikus disszociáció egyfelől hőfogyasztó folyamat, másfelől viszont H₂-t és O₂-t visz a rendszerbe. A vízgőz oxigéntartalma 88,9 tömeg%.

A vízgőz H2-tartalma gyakorlatilag mindig C, ill. CO jelenlétében válik szabaddá, részben a

$$C + H_2O(g) = CO + H_2 \qquad \Delta G_T^0 = + 131\ 884 - 141,47T \ J/mol$$
$$\Delta H^{\circ}_{298} = + 132\ 009,80\ J/mol = + 11\ 001,0 \ kJ/kg\ C,$$
$$\Delta H^{\circ}_{1673} = + 136\ 656,12\ J/mol = + 11\ 338,01\ kJ/kg\ C,$$

folyamat értelmében. A reakció, amely a

$$\lg K = -\frac{6887}{T} + 7,39$$

szerint 659 °C-nál nagyobb hőmérsékleten már megindulhat, gyakorlatilag csak 1000 °C-nál nagyobb hőmérsékleten játszódik le. Hőfogyasztó és jellegében hasonló a *Boudouard-folyamathoz* ($CO_2 + C = 2 CO$).

A szénnek vízgőzzel, illetve oxigénnel végbemenő parciális oxidációját összehasonlítva megállapítható, hogy a *vízgőzös oxidáció* kétszer annyi redukálógázt ad, mint a tiszta oxigénes folyamat. Az égési termékek levegőre vonatkoztatott fajlagos összmennyisége a levegő páratartalmának növekedése arányában annak következtében is nő, hogy a vízgőz több oxigént (88,9 tömeg%) tartalmaz, mint a levegő (21 tömeg%). Végeredményben a levegő páratartalmának növekedése fokozza az egységnyi szénre jutó gáztermék-mennyiséget és növeli a gáztermék (CO+H₂)-tartalmát, de egyben növekvő hőfogyasztáshoz vezet.

A CO is képes a vízgőzt redukálni, a következő egyenlettel leírható vízgázreakció szerint:

$$CO + H_2O(g) = CO_2 + H_2$$
 $\Delta G_T^0 = -33745,61 + 30,06T$ J/mol

 $\Delta H^{\circ}_{(1000-1200)} = -32489,57 \text{ J/mol.}$

A folyamat egyensúlyi állandójának logaritmusa, a

 $\Delta G_{\rm T}^0 = -RT \ln K = -19,15T \cdot \lg K$

amiből következik, hogy az egyensúlyi állandó értéke 849°C-on 1, s a hőmérséklet csökkenésével erősen nő (pl. 300°C-on kb. 40). Sebessége azonban csak 450°C-nál nagyobb hőmérsékleten számottevő, vas-oxid-katalizátor és fölöslegben lévő H_2O jelenlétében.

A *vízgázreakciónak* nemcsak a rendszerbe került nedvesség (pl. hidrátok disszociációja) konverziójában, hanem a H₂-es redukcióban keletkező H₂O visszaredukálódásában is szerepe lehet.

7.2. A Fe-O-H-rendszer

A vas-oxidok H₂-es redukciójának egyensúlyi viszonyait az oldhatóság figyelembevételével a 28. ábra [8] szemlélteti. Látható, hogy ebben a rendszerben a színvas képződését, a

$$FeO + H_2 = Fe + H_2O$$
 $\Delta G^{\circ}_{T} = -15\ 814 - 8,95T$ J/mol

és a

$$\lg K = \lg \frac{p_{H_2O}}{p_{H_2}} = -\frac{827}{T} + 0,468$$

egyenletek értelmében a hőmérséklet növekedése segíti, vagyis a folyamat endoterm. De az is ész-revehető, hogy a

Fe₃O₄ + H₂ = 3 FeO + H₂O
$$\Delta G^{\circ}_{T} = + 68 \ 400 - 71,52T$$
 J/mol
lg K = lg $\frac{p_{H_2O}}{p_{H_2}} = -\frac{3577}{T} + 3,74$

egyenletekkel jellemzett magnetit-redukció is kedvezőbb feltételek mellett megy végbe nagyobb hőmérsékleten, vagyis a H₂-es redukció mindkét részlépése hőfogyasztó.





A hematit redukciójára érvényes alábbi egyenletekből

$$3Fe_2O_3 + H_2 = 2 Fe_3O_4 + H_2O$$
 $\Delta G^{\circ}_T = +5684 - 87,00T$ J/mol

$$\lg K = \lg \frac{p_{H_2O}}{p_{H_2}} = -\frac{297}{T} + 4,54$$

következik, hogy a folyamat már rendkívül kis hőmérsékleteken, igen nagy p_{H_2O} / p_{H_2} értékeknél megindul és gyengén exoterm. Ezekkel magyarázható, hogy a redukció egyensúlyi görbéje gyakorlatilag egybeesik a diagram vízszintes tengelyével.

A diagrammező bal oldalán, a wüstit stabilitási hőmérsékleténél (575 °C) kisebb hőmérsékleten, a

$$Fe_3O_4 + 4 H_2 = 3 Fe + 4 H_2O_3$$

redukciós folyamat, kinetikai szempontból itt éppúgy valószínűtlen, mint a Fe-O-C rendszerben. Végül is a teljes mértékű H₂-es redukció a

Fe₂O₃ + 3 H₂ = 2 Fe + 3 H₂O
$$\Delta G^{\circ}_{T} = +$$
 98 864 - 115,46T J/mol
lg K = lg $\frac{p^{3}_{H_{2}O}}{p^{3}_{H_{2}}} = -\frac{5164}{T} + 6,04$

összefüggések értelmében erősen endoterm folyamat, s a hőmérséklet növekedése a folyamatra nagyon kedvező. A nyomás változása a folyamat egyensúlyára hatástalan.

7.3. A hidrogénes redukció mértéke és a H₂-kihasználás

A H_2 -es redukció mértékét a $H_2 + 0.5 O_2 = H_2O$ mólviszonyok figyelembevételével, az

$$r_{H_2} = \frac{O_{H_2}}{O_r} = \frac{V_{mg} \cdot H_{2_{mg}} \cdot 10^{-2} 0, 5 \cdot \eta_{H_2}}{\frac{22,41}{32} \cdot O_r} = \frac{V_{mg} \cdot H_{2_{mg}} \cdot 10^{-2} \cdot \eta_{H_2}}{1,4O_r}$$

összefüggés adja, amelyben:

 $r_{\rm H_2}$ = a hidrogénes redukció mértéke $O_{\rm H_2}$ = a hidrogénnel elvont O₂-mennyiség, kg/t nyv. $O_{\rm r}$ = a vas-oxidból redukálandó O₂-mennyiség, kg/t nyv. $V_{\rm mg}$ = medencegáz-mennyiség, m³/t nyv. $H_{2_{\rm mg}}$ = a medencegáz H₂-tartalma, % $\eta_{\rm H_2}$ = a hidrogénkihasználás mértéke.

A hidrogénes redukció mértéke például 55-90 m³/t földgázmennyiség esetén 8,64-11,44 %, s a földgázmennyiség növekedésével nő.

A hidrogén kémiai kihasználását az

$$\eta_{\rm H_2} = \frac{\rm H_2O\%}{\rm H_2\% + \rm H_2O\%}$$

-- - . .

egyenlet fejezi ki, melynek pontos meghatározását nehezíti, hogy nincs közvetlen lehetőség a betétanyagok nedvességtartalmából és a H₂-es redukcióból származó H₂O elkülönítésére a torokgázban. A pontosság érdekében H₂-mérleget kell készíteni. Jó közelítéssel érvényes az alábbi összefüggés [8]:

$$\eta_{\rm H_2} = 0,8575 \cdot \eta_{\rm CO}^{0,8276}$$

7.4. A Fe-O-C és Fe-O-H-rendszer összehasonlítása

A két rendszer egyensúlyait jellemző görbék – a hematit redukciós folyamatának egyensúlyi görbéivel együtt – a 29. ábrán [8] összevontan láthatók. Mindkét rednszer villásgörbéjének találkozási pontjai természetesen megfelelnek a wüstit stabilitási területét határoló 575 °C-os hőmérsékletnek, de azzal a lényeges különbséggel, hogy amíg a Fe-O-C-rendszerben ez a pont 50 % CO-tartalmú CO/CO₂ gázkeveréknek felel meg, addig a Fe-O-H-rendszerben 78 % H₂-tartalmú H₂/H₂O keveréket képvisel.



29. ábra A Fe-O-C- és a Fe-O-H-rendszer összevetése[8]

Látható, hogy a Fe₃O₄, de különösen a FeO stabilitási területeit határoló görbék eltérő helyzetűek, amiből a CO és H₂ eltérő redukáló-képességére következtetünk. A CO kedvezőbb redukáló hatása azonban 815 °C-ig áll fenn. Ettől nagyobb hőmérsékleten már több szénmonoxid és kevesebb hidrogén szükséges ahhoz, hogy adott hőmérsékleten a redukció meginduljon. A hidrogén termodinamikai értelemben tehát elsősorban nagy hőmérsékleten redukál – a folyamat endoterm volta is ezt indokolja –, s ez igen kedvező, mert a redukáló funkciót 1000 °C felett részben átveszi a nagy hő- és kokszfogyasztással redukáló karbontól. A CO és a H₂ redukáló-képességének összehasonlításakor újabb információhoz jutunk, ha azok molekulakinetikai sajátosságait is figyelembe vesszük. Minthogy a *gázok molekuláinak közepes mozgási sebességét* a

$$v = \sqrt{\frac{3RT}{M}}$$

összefüggés fejezi ki, adott hőmérsékleten annak a gáznak nagyobb a molekulamozgási sebessége, amelynek kisebb a moláris tömege (M). Ennek alapján

$$\frac{v_{H_2}}{v_{CO}} = \sqrt{\frac{M_{CO}}{M_{H_2}}} = \sqrt{\frac{28}{2}} = 3,74$$

amiből látható, hogy a H₂-molekulák mozgási sebessége csaknem négyszer akkora, mint a COmolekuláké, vagyis a redukálandó oxid molekuláinak a H₂-molekulákkel való találkozási gyakorisága sokkal nagyobb, mint a CO-molekulákkal. Ugyanilyen arányban nagyobb a hidrogén diffúziósebessége a szénmonoxidénál. (A H₂-molekulák 1756,7 m/s, a CO-molekulák pedig 471,3 m/s sebességgel mozognak 20 °C-os hőmérsékleten és 101,32 kPa nyomáson.)

Ha emellett szem előtt tartjuk, hogy a H₂ viszkozitása csak fele, molekulájának átmérője pedig csak kétharmada a CO-énak, nyilvánvaló, hogy a hidrogén kedvezőbb redukciókinetikai tulajdonságokkal rendelkezik, mint a szénmonoxid, s ez a képesség azokon a hőmérsékleteken is érvényre jut, amelyeken a termodinamikai feltételek a CO-os redukciónak jobban kedveznek. A hidrogén tehát – ha csökkenő mértékben is, de – a 815 °C-nál kisebb hőmérsékleten is részt vesz a redukcióban, azonban a keletkezett vízgőznek, a

$$H_2O + CO = H_2 + CO_2$$
 $\Delta G^{\circ}_T = -36\ 006 + 32,03T$ J/mol $\lg K = +\frac{1879,78}{T} - 1,672$

vízgázreakció értelmében lehetősége van arra, hogy oxigénjét a szénmonoxidnak átadja, s a 27. ábrán megjelenő egyensúlyi viszonyok jussanak érvényre. Ez a magyarázata annak, hogy a nagyolvasztóban az aknagáz H₂-tartalmának a magasság függvényében vett változását jelző görbék gyakorlatilag függőleges helyzetűek.

7.5. Az adott H₂-tartalmú gázkeverékre kombinált Baur-Glaessner diagram

A különböző és jelentős mennyiségű – kötött vagy szabad állapotban – hidrogént tartalmazó pótredukálóanyagok (földgáz, olaj, kokszkemencegáz) nagyolvasztói felhasználásának hatásvizsgálata szükségessé teheti a két redukálógáz (CO+H₂) együttesen jelentkező redukciós egyensúlyi magatartásának tanulmányozásához szükséges, az adott gázösszetételre viszonyított módosított Baur-Glaessner diagram meghatározását.

A Fe-O-C- és a Fe-O-H-rendszer összehasonlító ábrázolásában megjelenített, kombinált Baur-Glaessner diagramok (fekete és kék színű görbék) mellett a 30. ábrán [13], a 70 % CO-ot, valamint 30 % H₂-t tartalmazó redukálógáz-keverék esetén érvényes piros színű egyensúlyi vonalak is megjelennek. Látható, hogy a kombinált "villásgörbe" a Fe-O-C és a Fe-O-H rendszer egyensúlyi görbéi között helyezkedik el, s az 1000 °C-os hőmérsékletre vonatkoztatott wüstit pont 32 % (CO₂ + H₂O)-, a magnetit-pont pedig 86 % (CO₂ + H₂O)-tartalomnál helyezkedik el, értelemszerűen a két eredeti egyensúlyi állapotjelzők leolvasható, azonos jellemző értékeihez képest. A wüstit-mező, 575 °C-os határhőmérséklete természetesen nem változik.



30. ábra Kombinált Baur-Glaessner diagram [13]

Ilyen esetekben természetesen a gázkihasználás összevont képlete jut érvényre, azaz

$$\eta_{(CO+H_2)} = \frac{CO_2 + H_2O}{CO + H_2 + CO_2 + H_2O}$$

7.6. A működési (RIST)-diagram, H₂-tartalmú redukáló gáz használatakor

Ahogy a Fe-O-C- és a Fe-O-H-egyensúlyi rendszerek összevont egyensúlyi ábrája (28. ábra) megalkotható volt adott gázösszetételre érvényesen, úgy a Rist-diagram is létrehozható a redukáló gázkeverékben lévő hidrogén számításba vételével.

A 31. ábra [13] függőleges tengelye $(O+H_2)$ /Fe változását mutatja a vízszintes tengely $(O+H_2)/(C+H_2)$ változásának függvényében. (Ez utóbbi helyre O/H_2 járulékos beiktatását az teszi szükségessé, hogy a H_2 – eltérően a C-tól – csak egy fokozatban oxidálódik).



31. ábra Rist-diagram a hidrogén figyelembe vételével [13]

A H₂ megjelenése a gázkeverékben megváltoztatja a W-pont és a M-pont helyét egyaránt. Előbbi 32 % ($CO_2 + H_2O$), utóbbi pedig 86 % ($CO_2 + H_2O$) gázösszetételnél helyezkedik el 1000 °C-os hőmérsékleten, összhangban a kombinált Baur-Glaessner-diagrammal (27. ábra).

Az y-tengely pozitív iránya itt is a vas oxidációs fokát jelzi, negatív irányban pedig a különböző redukálandó oxidokhoz kötődő, illetőleg a fúvószéllel bevitt oxigén-, valamint kötött hidrogén-, továbbá a szénhidrogénekkel, vagy közvetlenül bevitt hidrogén-mennyiségek szerepelnek.

A példaként berajzolt működési vonal csaknem érinti a W-pontot és hajlásszögének tangense megadja az általa képviselt virtuális üzemi jellemzőkkel működő, elképzelt nagyolvasztó feltételezett fajlagos C-fogyasztását.

7.7. A működési (RIST)-diagram, H₂-tartalmú, elgázosítással előállított redukáló

gáz befúvása esetén

A témakörben és sorrendben utolsóként aposztrofált vizsgálat feldolgozásában már a H₂ számításba vételével alkotott Rist-diagram játssza a főszerepet [17]. A hivatkozott kutatások – többek között – nem kokszolható szenek elgázosításával nyert forró redukáló gáz (Hot Reducing Gases, HRG) nagyolvasztói felhasználásának várható eredményeit határozták meg a 32. ábrán [17] látható Rist-diagram segítségével.



32. ábra Forró redukáló gáz (HRG) befúvásának hatása a kémiai tartalék zónára [17]

A nagyolvasztói befúvásra előállított gáz kémiai összetétele a következő:

Az ábra megadja, hogy a bázis (HRG befúvás nélküli) állapotban a hőtartalék (benne a kémiai tartalék) zóna hőmérséklete: TRZ=950 °C, a tüzelőanyag-fogyasztás: FR=516 kg/t nyv.; a hőszükséglet: HD=4600 MJ/t nyv.. A vizsgálatban TRZ=792°C; FR=454 kg/t nyv.; HD=4525 MJ/t nyv.; a befújt forró redukáló gáz mennyisége: HRG=150 m³/t nyv. (normál állapotban), hőmérséklete 1000 °C.

Minthogy a HRG nem generál hőfejlesztő égési folyamatokat a fúvósíkban, így üzemi hőmérsékletre hevülése hűtő hatással jár, azaz csökken az elméleti égéshőmérséklet és az indirekt redukciós zóna (kémiai tartalék zóna) hőmérséklete.

Az ábra EP és E'P' vonalai jelzik, hogy primer CO, ill. H₂ keletkezik a parciális oxidáció, ill. termikus szénhidrogén-disszociáció, vagy bevitt szabad H₂ (HRG) révén. PD és P'D' egyenesszakaszok a nyersvas kísérőelemeinek és a maradék wüstit direkt redukciójában képződött COmennyiségre és jelen levő H₂-mennyiségre utalnak. A DW és D'W' egyenesek a wüstit, a WA és W'A' egyenesek pedig a nagyobb oxidfokozatú vas-oxidok indirekt redukciójában képződő CO₂ és H₂O- (H-ben megadva), mennyiségekkel arányosak. A V és V' pontok jelzik azokat a maximális O₂-mennyiségeket (a függőleges tengelyen) melyek a nyersvaskísérő elemek redukciójában alkottak CO-ot vagy H₂O-t.

A meghatározott eredmények szerint a befúvás hatására 950-792=158 °C-ot csökkenő redukciós hőmérséklet jobbra, azaz nagyobb gázkihasználást jelentő pozícióba helyezte a W-pontot, csökkent a hőigény 75 MJ/t nyv. értékkel és a nagyobb gázkihasználás következtében 516-454=62 kg/t nyv. mennyiséggel csökkent a tüzelőanyag-fogyasztás, 5%-os termelésnövekedés mellett.

Megjegyzést igényel, hogy a két technológiai eljárás C-fogyasztásának összevetése a vonatkozó működési vonalak hajlásszögeinek tangensértékei alapján ebben az esetben nem volna releváns, minthogy itt nem üzemi paraméterértékek változtatásának, hanem – a meleg redukálógáz befúvásával – egy olyan új technológiának a hatásvizsgálata volt a cél, melyben a rendszerbe vitt oxigén (CO formában) és H₂ mennyisége jelentősen megnövekedett ($E \rightarrow E'$).

8. Vas-oxidok redukciójának reakciókinetikai viszonyai

Ismertes, hogy a termodinamikai vizsgálódások a kémiai folyamatok mechanizmusát nem tárják fel és nem adnak felvilágosítást a reakció sebességéről, pedig annak ismerete nemcsak az előrehaladás nyomonkövetése, hanem az időegységre vonatkoztatott termelés és a gazdaságosság szempontjából is nagyon fontos. Ezért a nyersvasmetallurgiai folyamatok és ezen belül a vas-oxidok redukciójának reakciókinetikai vizsgálata egyre nagyobb jelentőségű.

A nyersvasmetallurgiában végbemenő folyamatok túlnyomó többsége *heterogén természetű* és különböző fázisok, mint például gáz/érc, gáz/koksz, gáz/folyékony vas, gáz/salak, folyékony vas/folyékony salak között játszódna le.

A heterogén kémiai folyamatokban általában két különböző típusú részfolyamat egyike szabja meg a bruttó reakció sebességét, amelyek közül az egyik kémiai, a másik pedig fizikai természetű. Valamely kémia folyamat nyilvánvalóan csak akkor mehet végbe, ha a reagáló anyagok egyike, valamely fizikai folyamat (diffúzió, lamináris vagy turbulens áramlás) révén a másikkal érintkezésbe kerül.

Valamely fizikai-kémiai folyamatban a folyamat kémiai részét a reagens anyagok koncentrációja, hőmérséklete és nyomása befolyásolja, míg a fizikai részét a szilárd anyagok felületének nagysága, porozitása, áramlási jellemzők, diffúzióképesség stb. determinálja. A bruttó folyamat sebességét minden esetben a legkisebb sebességű részfolyamat fogja meghatározni.

A nyersvasmetallurgiában a legfontosabb heterogén reakciók a vas-oxidok redukciója CO-dal vagy H₂-nel és a koksz-karbon reakciója oxigénnel vagy CO₂-dal.

8.1. Az indirekt vas-oxid-redukció mechanizmusa

A vas-oxidok CO-dal vagy H₂-nel végbemenő redukciójának az oxidfokozatok csökkenésének sorrendjében megjelenő lépései a korábbiak alapján a következők:

 $3 \operatorname{Fe}_2 O_3 + CO (\operatorname{vagy} H_2) = 2 \operatorname{Fe}_3 O_4 + CO_2 (\operatorname{vagy} H_2 O)$ $\operatorname{Fe}_3 O_4 + CO (\operatorname{vagy} H_2) = 3 \operatorname{Fe}O + CO_2 (\operatorname{vagy} H_2 O)$ $\operatorname{Fe}O + CO (\operatorname{vagy} H_2) = \operatorname{Fe} + CO_2 (\operatorname{vagy} H_2 O)$

A hematitszemcse redukciója során tehát kezdetben kialakul egy redukálódott vasréteg, amely érintkezésben van a wüstitréteggel (ez a legvékonyabb réteg), az pedig a még redukálatlan hematitmagot körülvevő magnetitréteggel, amint azt a 33. ábra [8] szemlélteti. Ez a réteges szerkezet a *topokémiai folyamatok* jellemzője, amelyek feltételezik, hogy a reagáló felületek párhuzamosan mozognak az eredeti szilárd felülettel.



33. ábra A Fe₂O₃-szemcse redukciójának sematikus képe, a redukálógáz lehetséges koncentráció-gradienseinek feltüntetésével [8]

A redukálódott vasréteg első megjelenésétől kezdve a redukálógáz a redukálandó wüstittel csak úgy érintkezhet, ha megvan a lehetősége arra, hogy a vasrétegen keresztül a reakció helyére diffundáljon. Ennek mértéke szoros összefüggésben van a vasréteg porozitásával, s az érc szemnagyságával.

8.2. A Fe-termékréteg porozitásának jelentősége

A 33. ábrán bemutatott kép három különböző esetet szemléltet ebből a szempontból. Az *1*-es görbe nagyon porózus vasréteg kialakulására jellemző, amikor a vas/wüstit határrétegen a redukálógáz koncentrációja egyenlő a gáztérben mérhető koncentrációval ($c_G^0 = c_G$). Ilyenkor nem a gázdíffúzió, hanem a fázishatár-reakció a redukció sebességét meghatározó részfolyamat.

Olyan esetekben viszont, amikor a redukálógáz mennyisége a reakció helyén – a csekély diffúzió következtében – kisebb a szükségesnél, vagyis a kémiai reakció sebessége meghaladja a diffúzió sebességét, a gázdiffúzió válik a redukciós folyamat sebességét szabályozó tényezővé. Ilyen helyzetet mutat a 3-as jelű görbe, amikor is a redukálógáz-koncentráció a reakció helyén csupán annak egyensúlyi értékét éri el ($c_G^0 = c_G^e < c_G$).

A 2-es görbe olyan helyzetet mutat, amikor a redukálógáz koncentrációja a reakció helyén (c_G^0) az egyensúlyi (c_G^e) és a gáztérben mérhető (c_G) koncentráció között helyezkedik el, vagyis a kémiai reakció sebessége és a diffúziós sebesség azonos. Ebben a közbenső, ún. *pórusdiffúziós zónában* a redukció sebességét mind a *fázishatár-reakció*, mind pedig a *diffúzió* szabályozza.

8.3. Az indirekt vas-oxid-redukció sebessége

8.3.1. A kémiai reakció sebessége

Ha a CO és a H_2 szabadon diffundálhat a reakció helyére, akkor az oxigéneltávolítás reakciósebességét – az előzőek értelmében – CO-os redukció esetén a

$$v = -\frac{dn_0}{dt} = F \cdot k(c_{CO} - c_{CO}^e)$$
 mol/s

H2-nel végzett redukcióban pedig a

$$v = -\frac{dn_0}{dt} = F \cdot k(c_{H_2} - c_{H_2}^e)$$
 mol/s

sebességi egyenletek adják. A képletekben:

 $-\frac{dn_0}{dt} = az időegységben eltávolított oxigénmennyiség, mol/s$ $F = a reakciófelület nagysága, cm^2$ k = a reakció sebességi állandója, amely a hőmérséklet és a redukálószer milyenségének függvénye cm/s
c_{co} és c^e_{co},
ill.

 c_{H_2} és $c_{H_2}^e$ = a redukáló CO, ill. H₂ pillanatnyi és egyensúlyi koncentrációja, mol/cm³

A *reakció sebességi állandója (k)* a hőmérséklet függvénye, amit az empirikus úton felállított *Arrhenius-egyenlet* fejez ki:

$$k = A \cdot e^{-\frac{E^{\neq}}{RT}},$$

illetőleg

$$\ln k = \ln A - \frac{E^{\neq}}{RT} \, .$$

Vagy, minthogy az aktiválási energia (E^{\neq}) gázreakciók esetén csak néhány százalékkal, kondenzált fázisú reakciók esetén pedig még kevésbé tér el az *aktiválási entalpia* (ΔH^{\neq}) értékétől:

$$k = A \cdot e^{-\frac{\Delta H^{\neq}}{RT}}$$

illetőleg

$$\ln k = \ln A - \frac{\Delta H^{\neq}}{RT} \, .$$

A kifejezésben *A* a frekvenciafaktor (más néven prexponenciális szorzó, vagy akciókonstans, ill. gyakorisági tényező), amely adott reakcióra és szűk hőmérséklettartományban konstans. Nagy hőmérsékletintervallumban értéke függ a hőmérséklettől, amely függés azonban elhanyagolhatóan kicsi a sebességi állandó aktiválási energiát tartalmazó tagjának exponenciális hőmérsékletfüggése mellett.

A kifejezésből látható, hogy valamely *kémiai folyamat sebességi állandója* (sebessége) annál nagyobb, minél nagyobb a hőmérséklet és minél kisebb az aktiválási energiaigény.

Minthogy gázok esetében a koncentrációk a parciális nyomásokkal helyettesíthetők, p=cRT figyelembevételével írható, hogy

$$v = -\frac{dn_0}{dt} = F \cdot k(p_{CO} - p_{CO}^e) \cdot 10^{-6} \frac{1}{RT}$$
 mol/s

illetve

$$v = -\frac{dn_0}{dt} = F \cdot k(p_{H_2} - p_{H_2}^e) \cdot 10^{-6} \frac{1}{RT}$$
 mol/s

mely esetben a parciális nyomások Pa-ban helyettesítendők (1Pa=10⁻⁶ J/cm³). Látható, hogy a redukció sebessége a parciális és az össznyomás növekedésével fokozódik, ha a folyamatot a kémiai reakció szabályozza.

Ha a redukció sebességét a kémiai reakció sebessége határozza meg, akkor a *lineáris sebességi törvény* értelmében az egységnyi felületre vonatkoztatott oxigénleépítés egyenes arányban nő az idővel valamennyi hőmérsékleten, amint azt a 34. ábra [8] szemlélteti. Ilyenkor a reakciófront is párhuzamosan halad a redukálatlan mag felé, vagyis a folyamat *topokémiai*. Minthogy a kémiai reakció sebességi állandója exponenciálisan nő a hőmérséklettel, a redukció adott mértékéhez szükséges idő a redukció hőmérsékletének növekedésével láthatóan jelentősen csökken.



34. ábra Vas-oxid-lemezek redukciójának lineáris sebességi törvénye [8]

8.3.2. A diffúzió sebessége

A vas-oxidok redukciómechanizmusának tárgyalása során kitűnt, hogy az ércszemcse felületén keletkezett vasrétegen a redukálógáznak át kell diffundálnia a redukció folytatása érdekében. A diffúziós folyamat **Fick** *első törvényét* követi abban az esetben, ha a diffúzió egyirányú és lineáris, vagyis ilyenkor:

$$\frac{\mathrm{dn}_{\mathrm{G}}}{\mathrm{dt}} = -\mathbf{D} \cdot \mathbf{F} \frac{\Delta \mathbf{c}_{\mathrm{G}}}{\Delta \mathbf{x}} \qquad \text{mol/s}$$

a képletben

 $\frac{dn_{G}}{dt} == az időegység alatt átdiffundált gázmennyiség, mol/s$ D = diffúziós együttható, cm²/sF = áramlási keresztmetszet, cm² $\frac{\Delta c_{G}}{dx}$ = a Δx távolságra vonatkoztatott koncentrációváltozás, vagyis a koncentrációgradiens,

mol/cm. A negatív jel utal arra, hogy a koncentráció Δx távolság mentén az áramlás irányába csökken.

A *redukálógáz diffúzióját* a termékréteg egységnyi felületén, ha a gázkoncentráció a szemcsefelületen c_G^0 (mol/cm³), a belső reakciófelületen c_G (mol/cm³), a rétegvastagság pedig x (cm), az alábbi kifejezést adja:

$$\frac{\mathrm{dn}_{\mathrm{G}}}{\mathrm{dt}} = -\mathrm{D}(\mathrm{c}_{\mathrm{G}}^{0} - \mathrm{c}_{\mathrm{G}})\frac{1}{\mathrm{x}} \qquad \frac{\mathrm{mol}}{\mathrm{s}\cdot\mathrm{cm}^{2}},$$

illetőleg a gáz parciális nyomásával kifejezve, minthogy

$$c = p/RT$$
 és 1 Pa=10⁻⁶ J/cm³,
 $\frac{dn_G}{dt} = -D(p_G^0 - p_G) \cdot 10^{-6} \frac{1}{xRT} \frac{mol}{s \cdot cm^2}$

amelyben p_G^0 és p_G a gáz parciális nyomása a szemcse- és a belső reakciófelületen, Pa-ban.

A diffúziós együtthatóra az alábbi közelítő összefüggés írható fel:

$$D = \frac{c\lambda}{3} = \frac{c}{3\sqrt{2}d^2\pi n},$$

ahol *c* a gáz sebessége, λ a közepes szabad úthossz, *d* pedig a molekulák átmérőjének középértéke. A képletből látható, hogy a térfogategységben lévő molekulák számán (*n*) keresztül a *D* fordított irányú függése mellett, a diffúziós együttható értéke annál nagyobb, minél nagyobb az adott *gáz közepes szabad úthossza* és *áramlási sebessége*.

A nyersvasmetallurgia szempontjából fontos gázok közepes szabad úthosszának standard körülményekre (101 325 Pa és 298,15K) érvényes értékeit a következő összeállítás tartalmazza, az értékek csökkenő sorrendjében [8]

H_2	=	$17,8 \cdot 10^{-6} \mathrm{cm}$
O_2	=	$10,0 \cdot 10^{-6} \mathrm{cm}$
N_2	=	$9,5 \cdot 10^{-6} \mathrm{cm}$
CO	=	$9,3 \cdot 10^{-6} \mathrm{cm}$
H_2O	=	$7,2 \cdot 10^{-6} \mathrm{cm}$
CO_2	=	$6,3 \cdot 10^{-6} \mathrm{cm}$

A közepes úthossz fordítottan arányos a gáz sűrűségével, tehát – állandó térfogaton – a gáz nyomásával.

Ha a gáz olyan porózus rétegen diffundál keresztül, amelyben a pórusok nagysága, illetve sugara kisebb, mint a gáz közepes szabad úthossza, a gázmolekulák ütközési gyakorisága sokkal nagyobb, mint a molekulák közötti ütközési frekvencia, ami a diffúziós együttható csökkenéséhez vezet, s egyben függetlenné válik a nyomástól. Így a közepes szabad úthossznál kisebb pórusnagyságnál – a diffúzió által szabályozott folyamatokban – a redukciósebesség nő a nyomás növekedésével.

8.4. Vasérc-zsugorítványok redukciós sebességi vizsgálata a hőmérséklet és a gáz-

összetétel függvényében

A vas-oxid-redukciós folyamatok kinetikai viszonyainak tanulmányozására végzett konkrét vizsgálatában [16], a kísérleti stádiumban lévő oxigénes nagyolvasztó – CO₂-tartalmának leválasztását követően nagyrészt – visszavezetett torokgázának, mint redukáló gáznak felhasználásával vasérczsugorítványt redukáltak.

A redukáló gáz 71 % CO-ot, 15 % H₂-t, 2% CO₂-ot és 12 % N₂-t tartalmazott, a vasérczsugorítvány pedig a következő kémiai összetételű volt: Fe=52,40 %, FeO=9,10 %, SiO₂=6,56 %, CaO=13,18 %, MgO=2,40 %, Al₂O₃=2,05 %, TiO₂=0,192 %, S=0,024 %.

Az 1173 K, 1273 K és 1373 K fokos hőmérsékleteken végzett redukció alaperedményeit a 35. ábra [16] foglalja össze. Látható, hogy növekvő hőmérsékleten nő a redukció sebessége, illetve csökken a teljes redukció időtartamigénye. Észrevehető, hogy a redukció sebessége, a kezdeti állapotból a végállapothoz közeledve fokozatosan csökken, annál inkább, minél kisebb a hőmérséklet.



35. ábra A vasérc-zsugorítvány redukciójának mértéke az idő függvényében, különböző hőmérsékleteken [16]

Megállapítható volt, hogy 1173 K, 1273 K, 1373 K fokos hőmérsékleteken a sebességet meghatározó részfolyamat a kezdeti állapotban, a határfelületi kémiai reakciók, a folyamat végső stádiumában pedig (amikor már a redukálódott vasréteg jelentős vastagságban megjelent), a határfelületi kémiai reakció és a belső diffúzió volt.

A megjelölt növekvő hőmérsékleten a kémiai reakció sebességi állandója fokozatosan növekszik, azaz a kezdeti stádiumában k=0,363; 0,591 és 0,787 cm/s, a végstádiumban pedig 0,541; 0,682 és 0,866 cm/s.

A redukciós reakciók diffúziós együtthatója az adott hőmérsékleteken D=0,463; 1,970 és 2,412 cm²/s. Az 1173-1313 K hőmérsékleteken és a redukció kezdeti stádiumában az aktiválási energia 52,07 kJ/mol, a frekvenciafaktor pedig 77,25 cm/s, míg ugyanezen paraméterek a végstádiumban 31,41 kJ/mol, illetve 13,46 cm/s értékűek voltak, azaz sokkal kisebbek, mint a folyamat kezdetén.

A redukálógáz kémiai összetételének hatását wüstit-pelletek, szintetikus gázzal, modellvizsgálatokkal elemzett, teljes redukciós folyamatának előrehaladásával a 36. ábra [22] szemlélteti, tanúsítva a H₂-koncentráció növekedésének a diffúziót fokozó és ezáltal kedvező hatását a redukció sebességére.



36. ábra A redukáló gázkeverék H₂/CO mólszám-hányadosának ($y_{H_2}^b / y_{CO}^b$) hatása a teljes redukció sebességére (a pellet porozitása 0,4, a hőmérséklet 1073K, szemcseátmérő 0,018 m) [22]

9. A C-nal történő direkt vas-oxid-redukció metallurgiai és energetikai jellemzői

9.1.A karbonos vas-oxid-redukció termodinamikai tulajdonságai

A Fe-O-C rednszerből és a *Boudouard-egyensúlyból* következik, hogy CO-os redukció elméletileg 1000 °C-nál nagyobb hőmérsékleten nem játszódik le, mert a keletkezett CO₂ ott már nem stabil és a CO₂ + C = 2 CO folyamat szerint visszaalakul CO-dá.

A direkt és indirekt redukció alapfolyamatait jelentő oxidációs részreakciók, azaz

C + 0,5 O₂ = CO ΔG° = - 110 173 - 87,65T J/mol és CO + 0,5 O₂ = CO₂ ΔG° = - 282 869 + 86,88T J/mol

reakciók standard szabadentalpia-változásainak összehasonlítása azt mutatja (15. ábra), hogy az előző értéke a hőmérséklet növekedésével negatívabbá, az utóbbié pedig pozitívabbá válik. A két egyenes 970 K-nél, ill. 697 °C-nál metszi egymást, amiből az következik, hogy a direkt redukciónak már 697°C fölött termodinamikai előnye van az indirekt redukcióval szemben.

Az

$$Fe_xO_v + C = Fe_xO_{v-1} + CO$$
általános reakcióegyenlettel leírt direkt redukcióban szerepet játszó

 $2 C + O_2 = 2 CO$

reakcióra érvényes, hogy a nyomás növekedésével a standard szabadentalpia-változásának negativitása adott hőmérsékleten kisebb, azaz egyenesei a vas-oxidok ΔG° -egyeneseit nagyobb hőmérsékleteken metszik, s így a redukció kezdő hőmérsékletei valamelyest növekednek (lásd a 15. ábrát).

Mivel a direkt redukcióban csak a termékek között szerepel gáz, a rendszer össznyomásának növekedése a folyamatot fékezi, ami a nagytoroknyomású nagyolvasztókban különösen érvényre jut.

A vas-oxidok direkt redukciójának kisebb része a 697-1000 (ill. 1200)°C közötti hőmérséklettartományon belül játszódik le, de – a két szilárd fázis (érc, koksz) érintkezési felületeinek korlátai miatt – nem közvetlenül, hanem a CO közreműködésével megy végbe a

$$\begin{array}{c} Fe_xO_y + CO = Fe_xO_{y-1} + CO_2\\ \underline{\text{és a}} \quad CO_2 + C = 2\ CO \\ \hline \text{ill. a} \quad Fe_xO_y + C = Fe_xO_{y-1} + CO \end{array} \quad folyamatok,$$

bruttó folyamat eredményeként azokon a hőmérsékleteket (>1000 °C), ahol a CO₂ stabilitásának már nincs meg, vagy nagyon korlátozottak a feltételei. Ebből következik, hogy a *Boudouard-folyamat* – adott hőmérsékleten megjelenő – mértéke azaz a koksz reakcióképessége szabja meg, hogy a CO-dal végbemenő redukció milyen hányada alakul át direkt redukcióvá.

A direkt redukció folyamatait az alábbi egyenletek jellemzik:

$$\begin{split} 3 \mathrm{Fe}_2 \mathrm{O}_3 + \mathrm{C} &= 2 \ \mathrm{Fe}_3 \mathrm{O}_4 + \mathrm{CO} & \Delta G^\circ_\mathrm{T} &= + 137 \ 830 - 228,47T \ \mathrm{J/mol} \\ \Delta \mathrm{H}_{298} &= + 6330,44 \ \mathrm{kJ/kg} \ \mathrm{O}_2 \\ \mathrm{lg} \ \mathrm{K} &= -\frac{7200}{\mathrm{T}} + 11,95 \\ \mathrm{Fe}_3 \mathrm{O}_4 + \mathrm{C} &= 3 \ \mathrm{FeO} + \mathrm{CO} & \Delta G^\circ_\mathrm{T} &= + 200 \ 632 - 213,89T \ \mathrm{J/mol} \\ \Delta \mathrm{H}^\circ_{298} &= + 12 \ 179,40 \ \mathrm{kJ/kg} \ \mathrm{O}_2 \\ \mathrm{lg} \ \mathrm{K} &= -\frac{10.480}{\mathrm{T}} + 11,18 \\ \mathrm{FeO} + \mathrm{C} &= \mathrm{Fe} + \mathrm{CO} & \Delta G^\circ_\mathrm{T} &= + 148 \ 003 + 150,3T \ \ \mathrm{J/mol} \\ \Delta \mathrm{H}^\circ_{298} &= + 8922,07 \ \mathrm{kJ/kg} \ \mathrm{O}_2 \\ \mathrm{lg} \ \mathrm{K} &= -\frac{7731}{\mathrm{T}} - 7,85 \end{split}$$

A folyamat valamennyi lépésében erősen hőfogyasztó, s így a hőmérséklet növekedése a direkt redukciónak kedvez.

9.2.A direkt redukció hőmérséklet-határai, részesedési mértéke és energetikája

A hőtartalékzóna hőmérsékletén kialakult gáz/wüstit egyensúlyt követő mélyebb, vagyis nagyobb hőmérsékletű zónákban már csak a vas(II)oxid van redukálatlan állapotban a vas-oxidok közül. A maradék wüstitnek azt a hányadát (ez a nagyobb), amely a gáz CO-tartalmával már nem redukálódik vassá, részben a koksz C-tartalma, részben a gáz H₂-tartalma fogja közvetlenül redukálni, gyakorlatilag a salakolvadékból. Így a szilárd C-nal (kis részben hidrogénnel) lejátszódó redukciós folyamat legjellemzőbb reakcióegyenlete a következő:

$$(FeO) + C = Fe + CO.$$

A nagyolvasztóban kb. 1200°C az a maximális hőmérséklet, amely a CO-os redukció és a direkt redukció hőmérséklettartományát (és ezzel térbeli elhelyezkedését is) olyan értelemben elválasztja egymástól, hogy ennél nagyobb hőmérsékleten CO-os redukció nem játszódhat le, de az ennél max. 500 °C-kal kisebb hőmérsékletű zónákban a direkt redukciónak – bizonyos korlátok között – már megvannak a lehetőségei. Létrejön tehát a nagyolvasztóban egy átmeneti redukciós zóna.

A direkt redukció felső hőmérséklethatára a nagyolvasztóban pontosan nem jelölhető meg (a fűvósíkban újraoxidálódott vas direkt redukciója a medencében, a "halott ember" C-jával megy végbe), de a nyugvóban már átlagosan mintegy 90 %-os a redukció mértéke. A medencében bekövetkező másodlagos redukció figyelembevétele nélkül a direkt redukciós folyamatok, s ezzel a teljes vas-oxid-redukció 1350-1400 °C-os hőmérsékletig befejeződik a nagyolvasztóban.

A folyamat minden fokozatában mutatkozó nagy hőfogyasztást összehasonlítva az 5.2. fejezetben tárgyalt indirekt redukció hőtermelésével, valamint figyelembe véve, hogy a direkt redukció nagy hőmérsékletére a reagáló anyagokat fel kell hevíteni, s végül szem előtt tartva, hogy a CO-os redukcióhoz a nagyolvasztóban fölös mennyiségű szénmonoxid áll rendelkezésre, megállapítható, hogy a direkt redukció részesedésének csökkenése – a későbbiekben részletezett optimális mértékig – a nyersvasgyártás fajlagos energiafogyasztásának csökkenését vonja maga után. Ha a direkt redukció részesedése 1 %-kal csökken, a fajlagos kokszfogyasztás ~1,2 %-kal lesz kisebb.

A direkt redukció mértéke a

$$\mathbf{r}_{d} = \frac{0,5(CO_2 + CO) - d \cdot N_2}{CO_2 + 0,5 \cdot CO - d \cdot N_2} 100 \%$$

képlettel számítható, amelyben CO₂, CO, és N₂ a torokgáz alkotói térf.%-ban, *d* pedig a nedves fúvószélben lévő O_2/N_2 arány, amelynek értéke 1 % nedvességtartalomnál 0,272. Napjaink nagyolvasztójában a direkt redukció 30-35 %-ban részesedik a vas-oxidok redukciójából.

Ha a direkt redukciót a nagyolvasztó teljes redukciós munkájára (SiO₂, MnO, P₂O₅ redukciója is) vonatkoztatjuk, akkor részesedése 35-40%-ra módosul.

9.3.A direkt vas-oxid-redukció mechanizmusa és sebessége

A korábban tárgyaltak értelmében a *direkt redukció* jelentős része a *Boudouard-reakció* közreműködésével megy végbe, a

$$Fe_xO_y + CO = Fe_xO_{y-1} + CO_2$$
$$CO_2 + C = 2 CO$$
$$Fe_xO_y + C = Fe_xO_{y-1} + CO$$

folyamatok szerint. Minthogy az első lépésben megjelenő indirekt redukció a *Boudouard-folyamat* következtében alakul át direkt redukcióvá, nyilvánvaló, hogy a bruttó folyamat sebességét a $CO_2 + C = 2$ CO reakció sebessége fogja meghatározni. Az időegységben átalakult C-mennyiséget a

$$-\frac{\mathrm{dn}_{\mathrm{C}}}{\mathrm{dt}} = \mathbf{k} \cdot \mathbf{A}(\mathbf{c}_{\mathrm{CO}_{2}} - \mathbf{c}_{\mathrm{CO}_{2}}^{\mathrm{e}}) \qquad \mathrm{mol/s}$$

sebességi egyenlet adja meg, amelyben c_{CO} és c_{CO}^e a CO₂ pillanatnyi és egyensúlyi koncentrációit jelenti, mol·cm⁻³-ban, A pedig a reakciófelület nagysága cm²-ben.

Ennek alapján az időegységben átalakult C-mennyiség annál nagyobb, minél távolabb van a gáz CO₂-koncentrációja az adott hőmérsékletre érvényes egyensúlyi értéktől.

A koncentrációk ebben az esetben is helyettesíthetők a parciális nyomásokkal a $p=c\cdot R \cdot T$ alapján, vagyis

$$-\frac{dn_{C}}{dt} = k \cdot A(p_{CO_{2}} - p_{CO_{2}}^{e}) \cdot 10^{-6} \cdot \frac{1}{RT} \text{ mol/s}$$

amiből következik, hogy a parciális nyomások, illetve az össznyomás növekedése a folyamat sebességét fokozza abban a hőmérséklet-tartományban, amelyben a kémiai reakció a sebességmeghatározó.

A CO₂ parciális nyomásának vagy az össznyomásnak a növekedésével p_{CO_2} értéke nő ugyan, de a *Boudouard-egyensúly* értelmében a CO₂ egyensúlyi parciális nyomása az össznyomással olyan nagymértékben nő adott hőmérsékleten, hogy a $p_{CO_2} - p_{CO_2}^e$ különbsége számottevő csökkenése, s ezzel a direkt redukciós folyamat sebessége is jelentősen csökken.

Ugyanilyen alapon érvényes ez a megállapítás arra az esetre is, ha a folyamat sebességét a diffúzió és nem a kémiai reakció sebessége szabályozza. A rendszerben uralkodó nyomás növekedése tehát kedvezően mérsékli a direkt redukció részesedését, s ez pl. a nagy toroknyomású nagyolvasztókban hasznosan jut érvényre.

10. A vas-oxid-redukciós folyamatok redukciós C-szükségletének függősége, optimalizálása

A vonatkozó számításokhoz szükség van a vas-oxidokban lévő oxigén, vasra vonatkoztatott mennyiségeinek ismeretére, melyek a következők:

$$O_{2(Fe_{0.95}O)} = \frac{16}{0,95 \cdot 55,847} 1000 = 302 \text{ kg/t Fe}$$
$$O_{2(Fe_{3}O_{4})} = \frac{4 \cdot 16}{3 \cdot 55,847} 1000 = 382 \text{ kg/t Fe}$$
$$O_{2(Fe_{2}O_{3})} = \frac{3 \cdot 16}{2 \cdot 55,847} 1000 = 430 \text{ kg/t Fe}$$

Az adatokból következően a hematit (Fe₂O₃) redukciója során a

$$Fe_2O_3 \rightarrow Fe_3O_4$$
 redukció O_2 eltávolítása = 430-382 = 48 kg/t Fe

 $Fe_3O_4 \rightarrow FeO$ redukció O_2 eltávolítása = 382-302 = 80 kg/t Fe

 $FeO \rightarrow Fe redukció O_2 eltávolítása = 302-0 = 302 kg/t Fe$

Az adatok jelentőségét a nagyolvasztó ellenáramú működését szemléltetve a 37. ábra [8] érzékelteti.



37. ábra A vas-oxidokban kötött O₂-mennyiség [8]

10.1. A direkt és az indirekt redukció C-igénye

A C-szükséglet 100%-os direkt redukciót feltételezve (az endoterm folyamat hőszükségletét fedező C-mennyiség nélkül) a

$$Fe_2O_3 + 3 C = 2 Fe + 3 CO$$

reakcióegyenlet szerint:

$$C_{rd} = \frac{3 \cdot 12}{2 \cdot 56} = 0,321$$
 kg/kg Fe, ill. 321 kg/t Fe.

A 100%-os indirekt redukciót feltételezve a redukció C-igénye, a Fe-O-C-rendszer, 900 °C-ra vonatkoztatott egyensúlyi wüstit-redukcióra az alábbi reakcióegyenlet

$$FeO + 3,3 CO = Fe + CO_2 + 2,3 CO$$

alapján:

$$C_{ri} = \frac{3,3 \cdot 12}{56} = 0,707 \text{ kg/kg Fe, ill. 707 kg/t Fe,}$$

A két különböző redukciós folyamat jelentősen eltérő C-szükségletéből ($C_{ri}=2,2 C_{rd}$), a követ-kezőket kell megállapítani:

- a direkt redukciónak, az indirekt redukcióéhoz képest kisebb C-igénye csak a sztöchiometrikus C-mennyiséget foglalja magában, vagyis az erősen endoterm folyamat C-szükségletét nem veszi figyelembe;
- ugyanakkor ez a C-igény még kisebb is lehet, ha a direkt redukció során képződő CO redukáló munkája is számításba kerül;
- az indirekt redukció igen nagy C-szükséglete (707 kg/t Fe) jóval meghaladja a wüstit/gáz egyensúly nagyon kis (30%) C-kihasználása következtében a gyakorlat, (átlagosan ~480 kg/t Fe) hőszükségletet is fedező C-fogyasztását, vagyis nem a 100 %-os indirekt redukció eredményezi a legkisebb fajlagos C-felhasználását;
- az optimális fajlagos redukciós C-szükségletet az indirekt és direkt redukció számítással meghatározható – ideális részesedési aránya határozza meg.

10.2. Az ideális direkt redukció és az indirekt redukció részesedésének meghatáro-

zása

Az ideális direkt redukció mértéke és ezáltal az ideális indirekt redukció mértéke is ott jelentkezik, ahol a direkt redukcióban képződő CO-mennyiség egyenlővé válik az indirekt redukció COszükségletével. Ennek meghatározását csak a direkt redukcióban résztvevő, illetőleg a legynagyobb CO-koncentrációt igénylő indirekt FeO-redukcióra lehet vonatkoztatni, a következő reakcióegyenletek

$$FeO + C = Fe + CO$$

$$FeO + 3,3 CO = Fe + CO_2 + 2,3 CO$$

alapján készített alábbi CO-mérleg szerint:

Ha a direkt redukció során, wüstitből eltávolítandó oxigénmennyiség x kg/t Fe, akkor a COképződés és a CO-szükséglet egyenlege a következő:

$$x \cdot \frac{22,41}{16} = \frac{3,3 \cdot 22,41}{16}(302 - x)$$

amiből

$x=3,3(302-x)=232 \text{ kg O}_2/\text{t Fe}$

azaz a wüstitből direkt redukcióval elvonandó oxigénmennyiség. Ebből következően a direkt és indirekt redukció optimális mértéke:

$$r_{\rm d} = \frac{232}{430} 100 = 54\%$$
 és r_i=46 %.

A számítások eredményei alapján készült 38. számú ábra [19] mutatja, hogy a direkt redukció C-szükségletét jelző egyenes 321 kg/t Fe C-fogyasztásból indulva fokozatosan csökkenő értékeket mutatva jut el a "O"-pontba az indirekt redukció 100%-os mértékénél. Ugyanakkor az indirekt redukció C-igényét feltüntető egyenes nem az indirekt redukció "O"-pontjából indulva éri el a 707 kg/t Fe C-fogyasztást azért, mert figyelembe veszi, hogy a CO-szükségletének egy részét, a direkt redukcióban képződött CO-mennyiség fedezi, az azzal arányos C-szükséglettel együtt.



38. ábra Összefüggés az 1000 kg vasra vonatkoztatott hematitban lévő 430 kg oxigén eltávolításához szükséges <u>redukciós C-igény</u>, az indirekt redukció részesedése és a wüstithez szükséges CO-kihasználás között. A teljes oxigénmennyiséghez tartozó CO/CO₂ egyenesek szintén láthatók [19]

Így a redukcióformák különböző részesedési variációinál leolvasható redukciós C-szükségletet az a-b-c-egyenesek jelzik, melyek metszéspontja "b" jelenti az indirekt redukció részesedésének optimumát.

A b-c egyenes által, az indirekt redukció C-igényét jelző egyenessel képviselt mennyiség egy meghatározott hányadát a direkt redukcióban képződött CO-mennyiség fedezi, az indirekt redukció részesedésének növekedésével csökkenő mértékben.

Az a-b távolsággal jelzett tartományban – a direkt redukció nagy részesedése következtében CO – "túlkínálat" jelentkezik.

A sugárirányú vonalak utalnak arra, hogy a gázkihasználás növekedésével (a CO/CO₂ hányados csökkenésével) az indirekt redukció CO-, s ezáltal C-szükséglete nyilvánvalóan csökken.

Az indirekt redukció mértékét – a CO-mérlegen túl –, természetesen számos egyéb tényező (redukáló-képesség, gázpermeabilitás, hőmérséklet, nyomás) is befolyásolja.

Az optimális direktredukció-mérték (r_d =54%) előző feltételezése értelmében az ott képződő CO-mennyiség elegendő a wüstithez kötött maradék (302-232=70 kg O₂/t Fe) oxigénmennyiség, sőt a nagyobb oxidfokozatú vas-oxidokból redukálandó oxigénmennyiség eltávolítására is. A feltétel teljesülését a következő fejezet számítása igazolja.

10.3. A redukcióhoz szükséges CO-mennyiség meglétének ellenőrzése

A wüstitből optimálisnak meghatározott mértékű direkt redukcióval redukált 232 kg/O2/t Fe, a

$$FeO + C = Fe + CC$$

reakció értelmében termelt CO-mennyisége (V_{CO})

$$V_{\rm co} = \frac{22,41}{16} \cdot 232 = 324 \text{ m}^3/\text{t Fe}$$

ami valóban és pontosan fedezi a maradék wüstit 70 kg/t Fe oxigénmennyiségének CO-os redukciójának a

$$FeO + 3,3 CO = Fe + CO_2 + 2,3 CO$$

folyamattal meghatározott alábbi CO-igényét (V'_{CO})

$$V'_{CO} = \frac{3, 3 \cdot 22, 41}{16} \cdot 70 = 324 \text{ m}^3/\text{t Fe}$$

A wüstit CO-os redukciója csak az egyensúlyi feltételek miatt igényeli a sztöchiometriailag szükséges CO-mennyiség 3,3-szeresét (ennek nem teljesülése az egyensúlyi helyzetet a Fe-O-C-rendszer wüstit-mezejébe rendeli), a valóságban csak a sztöchiometriai CO vesz részt a folyamatban és alakul át CO₂-dá, amint azt az egyensúlyi reakcióegyenlet is jelzi.

Ennek megfelelően a 70 m³ O_2/t Fe oxigénmennyiség elvonása (98,5 m³ CO-ot fogyasztott), után még kihasználatlanul marad, azaz rendelkezésre áll:

$$V_{\rm CO} = \frac{2,3 \cdot 22,41}{16} \cdot 70 = 225,5 \text{ m}^3/\text{t Fe}$$

A nagyolvasztóban (vagy más hasonló vasmetallurgiai rendszerben) ellenáramban fölfelé áramló gáz a magnetittel (Fe₃O₄), majd pedig a hematittal (Fe₂O₃) találkozva folytatja redukciós munkáját, a még rendelkezésre álló (és más forrásból is származó) CO-tartalommal.

A magnetit redukciójának egyensúlyi feltétele – a Fe-O-C-rendszer egyensúlyi diagramjából kiolvashatóan – már nem olyan szigorú, mint a wüstité, azaz redukciós egyensúlyi reakcióegyenlete:

$$Fe_{3}O_{4} + 1,25 CO = 3 FeO + CO_{2} + 0,25 CO$$

Ebből következően a Fe₃O₄→FeO-redukcióban eltávolítandó 80 kg/t Fe (10. fejezet)

$$V_{\rm co} = \frac{1,25 \cdot 22,41}{16} \cdot 80 = 140 \text{ m}^3/\text{t Fe}$$

CO meglétét teszi szükségessé, amelyből viszont csak

$$V'_{\rm CO} = \frac{22,41}{16} \cdot 80 = 112 \text{ m}^3/\text{t Fe}$$

mennyiséget fogyaszt és

$$V''_{CO} = \frac{0,25 \cdot 22,41}{16} \cdot 80 = 28 \text{ m}^3/\text{t Fe}$$

CO-ot hagy a gázáramban.

A hematit nagyon minimális CO-mennyiség jelenlétében már redukálódik, s redukciós reakcióegyenletének sztöchiometrikus és egyensúlyi változata azonos, vagyis

$$3\mathrm{Fe}_2\mathrm{O}_3 + \mathrm{CO} = 2 \mathrm{Fe}_3\mathrm{O}_4 + \mathrm{CO}_2$$

Az Fe₂O₃→ Fe₃O₄ redukció során eltávozó 48 kg/t Fe oxigénmennyiséghez (10. fejezet)

$$V_{\rm CO} = \frac{22,41}{16} \cdot 48 = 67 \text{ m}^3/\text{t Fe}$$

Összességében megállapítható, hogy a redukciós rendszert, a wüstit indirekt redukciója után szabadon maradt 225,5 m³ CO-ból, a Fe₃O₄/FeO redukció ténylegesen 112m³, a Fe₂O₃/Fe₃O₄ redukció pedig valójában csak 67 m³ CO-ot tett szükségessé 1 t Fe-ra vonatkoztatva, az elvárást teljesítve 225,5-112-67=46,5 m³ CO még "fölösleg"-ként mutatkozott. (A koksz parciális oxidációjával előállított CO hasznosultsága sokkal kisebb).

A direkt/indirekt redukció optimális részesedésének meghatározása és kapcsolatrendszerének ábrázolása (38. ábra), tehát a feltételrendszert kielégítő eredményeket hordozza magában.

11. Különböző vas-oxid-redukciós (CO-dal, H₂-nel és C-nal) folyamatok térbeli kapcsolatrendszere, anyagáram-sémája

A vas-oxid-redukciós folyamatok összefoglaló anyagáramát a 39. ábra [20] sematikusan szemlélteti.



39. ábra A nagyolvasztó vas-oxid-redukciós folyamatainak anyagmérleg-sémája [20]

Az ábra a nagyolvasztót két főrészre, mégpedig felső kemencére és alsó kemencére osztja, melyeket a 900°C-os izoterma helyén megadott 0,31-os CO-kihasználást megjelölő, "3"-vonal választ el egymástól. A felső kemencerészt fölül a torok ("4") zárja, az alsó kemencerész alsó határhelyzetét pedig a gázképző ("2"), illetőleg az oxidációs gyűrűzóna ("1") határolja. A nagyolvasztóba vitt anyagok:

- a torokszinten ("4"): koksz (itt az összes C), elegy (a redukció szempontjából elsősorban Fe₂O₃),
 a fúvósíkban ("1"): forrószél (O₂-, N₂- és H₂O-tartalommal).
 - a torokszinten ("4"): torokgáz (H₂O-, H₂-, CO-, CO₂-, és N₂-tartalommal),
 - a csapoló nyíláson: nyersvas és salak.

A nagyolvasztóba adagolt szilárd anyagok (koksz, elegy, ill. C és Fe₂O₃) fölülről lefelé haladva – redukciós, ill. karbonizációs és más metallurgiai, majd olvadási folyamatok eredményeként – alakulnak nyersvassá, salakká és torokgázzá.

A nagyolvasztóba vezetett forrószél a koksz karbontartalmával ("C_v") (illetve kokszot részben helyettesítő más tüzelőanyag kémiai alkotóival) reakcióba lépve redukáló gázokat képez, illetve szabadít fel (CO, H₂), melyek a N₂-nel együtt, a süllyedő anyagokkal ellenirányban, felfelé áramlás közben végzik el a gázredukciós (indirekt redukciós) feladatokat, a vonatkozó egyensúlyi törvények által meghatározott, – itt nem ismertetett – mértékben a továbbiak szerint.

A szilárd C-nal lejátszódó redukciós folyamatok (ez a redukálószer együtt süllyed a redukálandó oxidokkal) C-szükségletét, a hármas feladat (nyersvaskarbonizáció C_{RE} , hőfejlesztés C_V és redukció C_R) ellátási kötelezettségének direkt redukcióra eső hányada biztosítja.

Az összevont vas-oxid-redukciós folyamat sztöchiometrikus reakcióegyenlete és hőtani jellemzője

$$\begin{array}{ccc} 3 \ C & & \Delta H^\circ = (+) \\ Fe_2O_3 + 3 \ CO = 2 \ Fe + 3 \ CO_2 & & \Delta H^\circ = (-) \\ & 3 \ H_2 & & \Delta H^\circ = (+) \end{array}$$

melyek gáztermékeinek eredményeként alakul ki és távozik a nagyolvasztóból a torokgáz (H₂O, H₂, CO, CO₂, N₂), a 900 °C-os hőmérséklet-izotermánál, azaz a FeO \rightarrow Fe redukcióig elméletileg η_{CO} =31%-os, a Fe₃O₄ \rightarrow FeO redukcióval együtt már elméletileg η_{CO} =61 %-os, (az ipari gyakorlatban minden bizonnyal nem elérhető) CO-kihasználással.

A FeO – indirekt úton nem redukálódott hányada – >1000-1200° C-os hőmérsékleteken, a nagyolvasztó alsó részében redukálódik.

12. A vas karbonizációs folyamatai

A vas különféle módosulatai közül az α-vas 906 °C-ig, a γ-vas 960-1402 °C között, a δ-vas 1402-1534 °C között, a folyékony vas pedig 1534 °C fölött stabil. A Fe-C fázisdiagramból ismert, hogy a vas olvadási hőmérséklete a karbonizáció következtében a C-tartalom növekedésével 1147 °C-ig csökken, amikor is az eutektikus C-tartalom 4,23 %. A gyártott nyersvas C-tartalma általában 4,5 %, olvadási hőmérséklete pedig 1250 °C. Az olvadási hőmérséklet nagymértékű csökkenése teszi lehetővé, hogy a nyersvas a nagyolvasztóból már 1350 °C-on, könnyen lecsapolható. A C-tartalom további növekedése a nyersvas olvadási hőmérsékletét már növeli. *A vas karbonizációja indirekt és direkt úton megy végbe a nagyolvasztóban*.

12.1. Indirekt karbonizáció

Az indirekt karbonizáció egyik változata szerint a folyamat a C-kiválás irányába lejátszódó *Boudouard-reakció* közreműködésével megy végbe az alábbi reakcióegyenletek értelmében:

$2 \text{ CO} = \text{CO}_2 + \text{C}$	
$3 \text{ Fe} + \text{C} = \text{Fe}_3\text{C}$	$\Delta G^{\circ} = + 11535 - 11,11T J/mol$
$3 \text{ Fe} + 2 \text{ CO} = \text{Fe}_3\text{C} + \text{CO}_2$	$\Delta G^{\circ} = -16\ 161 - 163,41T J/mol$

A standard szabadentalpia-változás alapján a felírt karbonizációs folyamat csak 713 °C-nál kisebb hőmérsékleten játszódhat le, s bár a közvetlen vaskarbid-képződés hőfogyasztó, a karbonizáció bruttó folyamata hőtermelő.

Mivel az indirekt karbonizációnak ez a változata a CO-bomlásához kötött, a folyamat feltételeit a 2 CO = $CO_2 + C$ reakció körülményei szabják meg. A reakció egyensúlyi állandója



40. ábra A vas karbonizációs egyensúlyai CO₂/CO gázkeverékben a hőmérséklet függvényében [8]

$$V_{\rm CO} = \frac{22,41}{16} \cdot 48 = 67$$
,

amiből a karbon aktivitása

$$a_{\rm C} = \mathbf{K} \cdot \frac{\mathbf{p}_{\rm CO}^2}{\mathbf{p}_{\rm CO_2}}$$

A kifejezésből következik, hogy a karbon annál nagyobb aktivitással rendelkezik, minél nagyobb a reakció egyensúlyi állandója, minél nagyobb a CO és minél kisebb a CO₂ parciális nyomása. A *Boudouard-görbe* – ahol $a_C=1$ – által kettéosztott diagrammező (lásd a 8. ábrát) két tartományában a karbon aktivitása 1-nél annál kisebb, minél távolabb van az adott rendszer az egyensúly-tól.

A gázfázisban megjelenő karbon – aktivitásával arányos mértékben – karbonizálja a redukálódott vasat. Ez a karbonizáció nagy karbonaktivitás esetén karbidképződéshez vezet.

A vas karbonizációs egyensúlyait CO₂/CO gázkeverékben $p_{CO_2} + p_{CO} = 40$ kPa nyomáson, a hőmérséklet függvényében a 40. ábra [8] tünteti fel. Látható, hogy a *Boudouard-görberésztől* balra eső területen, ahol a

$$2 \text{ CO} = \text{CO}_2 + \text{C}$$

folyamat megy végbe, az indirekt karbonizáció Fe₃C kialakulásához vezet (ha a redukcióban már keletkezett vas), ami ott stabil. A *Boudouard-görbétől* jobbra elhelyezkedő tartományban a

$$CO_2 + C = 2 CO$$

folyamat miatt a karbon aktivitása – az egyensúlyi görbétől távolodva – rohamosan csökken, ami a γ -vas C-tartalmának csökkenésében jelenik meg.

Az indirekt karbonizáció másik lehetőségében a gáz CO-tartalma a wüstitet nemcsak redukálja, hanem a keletkezett vasat karbonizálja is a

$$3 \text{ FeO} + 5 \text{ CO} = \text{Fe}_3\text{C} + 4 \text{ CO}_2$$

reakcióegyenlet szerint.

Végeredményben a FeO-ből redukálódott γ -vas indirekt karbonizációból származó C-tartalma annál nagyobb, minél nagyobb a CO/CO₂ hányados és minél kisebb a hőmérséklet, de 0,5%-nál nagyobb nem lehet az adott nyomáson. A nyomás növekedése az utóbbi karbonizációt és a 2 CO = CO₂ + C reakciót segíti, ezért pl. $p_{CO_2} + p_{CO} = 10^5$ Pa esetén a γ -vas indirekt karbonizációból származó C-tartalma max. 1%-ot is elérhet.

12.2. Direkt karbonizáció

700 °C-ot meghaladó hőmérsékleteken a vas karbonizációja a koksz C-tartalmával közvetlenül megy végbe

3 Fe (sz) + C = Fe₃C (sz)
$$\Delta H_{1200}^0 = +11639,3$$
 J/mol

endoterm reakció szerint, amelynek eredményeként a vas C-tartalma a megolvadás előtt kb. 2,0-2,5%-ot ér el. Az olvadt állapotű vas a nagy hőmérsékletű koksszal igen jó érintkezésben van, így a fúvósík felé haladó vas további karbonizációja a

3 Fe (f) + C = Fe₃C (sz)
$$\Delta H_{1600}^0$$
 = + 12 309,2 J/mol

folyamattal írható le.

A fúvósík oxidációs zónáján átcsepegő nyersvas C-tartalmának egy része oxidálódik, s így a hőmérsékletének és kémiai összetételének megfelelő C-tartalmat a medencében, s a szilárd koksszal (koksz-oszloppal) való érintkezéskor veszi fel. A nyersvas csapolási C-tartalma általában ~4,5 %.

12.3. A nyersvas C-tartalmára ható tényezők

A nyersvas C-tartalmára az abban oldott egyéb elemek is hatással vannak. Amint azt a 41. ábra [8] szemlélteti, a szilícium, a foszfor és a kén csökkenti, a mangán és króm növeli a karbon oldhatóságát a folyékony vasban. A szilícium 1 %-nyi növekedése átlagosan 0,3 % C-csökkenést okoz. Ennek ellenére, minthogy nagyobb Si-tartalmat a medencehőmérséklet növelése biztosít (egyébként változatlan körülmények között), s ezzel együtt a karbon oldhatósága is nő, ez eredő hatás nagyon kis változást okoz a nyersvas C-tartalmában.



41. ábra Ötvözőelemek hatása a karbon oldhatóságára folyékony vasban [8]

A foszfor mennyiségi növekedésének hatása láthatóan hasonló a szilíciuméhoz, míg a mangán és króm 1%-nyi növekedése kb. 0,04-0,05 %-kal nagyobb C-tartalomhoz vezet a nyersvasban.

A nyersvas C-tartalma – az összetétel és a hőmérséklet függvényében – a

$$[C] = 1,34 + 2,54 \cdot 10^{-3} \cdot T(^{\circ}C) - 0,35[P] + 0,17 [Ti] - 0,40[S] + 0,04[Mn] - 0,30[Si], \%$$

egyenlet elégíti ki [8], amiből látható, hogy a C-tartalom a hőmérséklet és a karbidképző elemek mennyiségének növekedésével nő, a szennyezők és grafitképzők hatására pedig csökken.

A nyersvas összetételének függvényében változik a C-tartalomra vonatkozó telítési szám is,

ami a

$$T_{\rm C} = \frac{\rm C}{4,23-0,312\rm{Si}-0,33\rm{P}+0,066\rm{Mn}}$$

képlettel fejezhető ki, s a nyersvas tényleges és az adott összetételnek megfelelő eutektikus karbontartalmának hányadosa. $T_C>1$ esetén a nyersvas hipereutektikus, azaz túltelített, s belőle a fölös C habgrafit alakjában könnyen kiválik, míg $T_C<1$ fennállásakor hipoeutektikus nyersvasról beszélünk.

13. A vasmetallurgia három- és négyalkotós salakrendszerei

A nagyolvasztósalak a felhasznált ércek nem redukálódott oxidjainak (lényegében meddőjének), a salakképzők oxidjainak, a kokszhamunak, szénhamunak és a falazatelhasználódásból származó tűzállóanyagnak – adott nagyolvasztó működési viszonyaira jellemző arányú – szilikátoldata. A salak a nyersvasgyártás elkerülhetetlen, s egyben szükséges velejárója, minthogy a kívánt összetételű nyersvas előállításához szükséges egyes metallurgiai folyamatok (kéntelenítés, mangánoxid, szilíciumdioxid és a FeO jelentős hányadának redukciója) csak a salak közreműködésével mennek végbe.

A salak-kialakulás folyamatának első lépése az elegy karbonátjainak termikus disszociációja.

13.1. Fémkarbonátok termikus disszociációja

13.1.1. A disszociáció termodinamikai feltételei

A különböző *fémkarbonátok termikus disszociációja* ma már gyakorlatilag a salakképző anyagokra korlátozódik.

A termikus bomlás

$$Me_xCO_3(sz) = Me_xO(sz) + CO_2(g)$$

alapreakciójának megfelelően

$$\Delta G^{\circ} = -RT \ln K = -RT \ln p_{CO_{\gamma}},$$

s így

$$p_{\rm CO_2} = \exp\left(\frac{\Delta G^0}{RT}\right),$$

amiből következik, hogy annak a fémkarbonátnak kisebb adott hőmérsékleten az egyensúlyi p_{co_1} nyomása, amelyik bomlási reakciójának ΔG° értéke pozitívabb), vagyis amelyik stabilabb.

A nyersvasmetallurgiában előforduló fémkarbonátok képződési folyamatait és azok standard szabadentalpia-változásait az alábbi egyenletek írják le:

$$1/3 \text{ Fe}_{3}\text{O}_{4} + 2/3 \text{ CO}_{2} + 1/3 \text{ CO} = \text{FeCO}_{3}$$

$$\Delta \text{G}^{\circ} = + 73 \ 688 - 156,6\text{T} \quad \text{J/mol}$$

$$\text{MnO} + \text{CO}_{2} = \text{MnCO}_{3}$$

$$\Delta \text{G}^{\circ} = - 113 \ 044 + 174,6\text{T} \quad \text{J/mol}$$

$$\text{MgO} + \text{CO}_{2} = \text{MgCO}_{3}$$

$$\Delta \text{G}^{\circ} = - 117 \ 649 + 170,0\text{T} \quad \text{J/mol}$$

$$\text{CaO} + \text{C} + \text{O}_{2} = \text{CaCO}_{3}$$

$$\Delta \text{G}^{\circ} = - 572 \ 294 + 157,0\text{T} \quad \text{J/mol}$$

A szóban forgó karbonátok képződési ΔG° értékei a hőmérséklet függvényében, a 42. ábráról [8] kiolvashatók. Megállapítható, hogy a megadottak közül a FeCO₃ rendelkezik a legkisebb, a CaCO₃ pedig a legnagyobb stabilitással. Valamennyi karbonát stabilitása a hőmérséklet növekedésével csökken.



42. ábra Karbonátok képződésének standard szabadentalpia-változása a hőmérséklet függvényében [8]



43. ábra Karbonátokból lehasadó CO2 parciális nyomása a hőmérséklet függvényében [8]

Ugyanezen fém-karbonátok bomlásának p_{CO_2} értékei a hőmérséklet függvényében a 43. ábráról [8] olvashatók le. A görbék alapján megállapítható az a hőmérséklet- és nyomásérték, amelynél az adott fém-karbonátra jellemző p_{CO_2} érték egyensúlyban van a környezet nyomásával. Így leolvasható, hogy adott reakciótér-nyomás mellett, mely hőmérséklet felett indul meg a termikus bomlás, s egyben következtetni lehet a karbonátok disszociációjának sorrendjére is, ami a – pl. 10⁵ Panak megfelelő – disszociációs nyomást biztosító hőmérséklet növekedésének függvényében:

FeCO₃ (210 °C); MnCO₃ (377 °C); MgCO₃ (517 °C); CaCO₃ (884 °C)

A fém-karbonátok termikus disszociációja endoterm folyamat. A hőszükséglet a bomlási hőmérséklet növekedésével nő az alábbiak szerint:

FeCO₃ = FeO + CO₂
$$\Delta H_{298}^0$$
 = +506,6kJ/kg FeCO₃
MnCO₃ = MnO + CO₂ ΔH_{298}^0 = +1029,9kJ/kg MnCO₃
MgCO₃ = MgO + CO₂ ΔH_{298}^0 = +1364,9kJ/kg MgCO₃
CaCO₃ = CaO + CO₂ ΔH_{298}^0 = +1815kJ/kg CaCO₃

A felsorolt karbonátok közül a FeCO₃-nak ma már csekély az előfordulási valószínűsége a karbonátos vasércek elhagyása következtében, s a MnCO₃ is csak karbonátos Mn-ércek kohósításakor jelentős.

13.1.2. A disszociáció sebessége

A fém-karbonátok bomlásakor szabaddá váló fémoxidok részvételével végbemenő ásványképződési, illetve salakképződési folyamatok teljessége érdekében fontos, hogy a disszociáció nagy sebességgel játszódjék le. Az időegységben távozó CO₂-mennysiégét a

$$\frac{\mathrm{dn}_{\mathrm{CO}_2}}{\mathrm{dt}} = \mathbf{k} \cdot \mathbf{F} \left(1 - \frac{\mathbf{p}_{\mathrm{CO}_2}}{\mathbf{p}_{\mathrm{CO}_2}^{\mathrm{e}}} \right)$$

sebességi egyenlet adja, amelyben a *F* a karbonát felülete, p_{CO_2} és $p_{CO_2}^e$, pedig a lehasadó CO₂ tényleges és egyensúlyi nyomása. Annak feltételezésével, hogy *F* gyakorlatilag állandó, a sebességi egyenlet a

$$\frac{dn_{CO_2}}{dt} = \frac{k \cdot F}{p_{CO_2}^{e}} \left(p_{CO_2}^{e} - p_{CO_2} \right) = k' \cdot \left(p_{CO_2}^{e} - p_{CO_2} \right)$$

lineáris alakot ölti. (A valóságban természetesen *F* nagysága a reakció előrehaladtával valamelyest változik.) Látható, hogy az egyensúlyi p_{CO_2} növekedése a folyamatnak kedvez, a rendszerben uralkodó CO₂-nyomás pedig fékezőleg hat. Minthogy a nyomás növekedése $p_{CO_2}^e$ – de nagyobb mértékben – p_{CO_2} értékét is növeli, gátolja a disszociációs folyamatot. A karbonát felületének, illetőleg az azzal közel arányos a szemnagyságának jelentős hatását a termikus disszociáció időszükségletére – a mészkőbomlás példáján – a 44. ábra [8] szemlélteti. Kiolvasható, hogy amíg az 1050 °C felületi hőmérsékletű, 10 mm szemnagyságú mészkődarab bomlásideje 3,6 perc, addig a 100 mm-es mészkődarab elbomlásához már 5 óra szükséges. A salakképzőként használatos karbonátok (mészkő, dolomit) szemnagyságát a gyakorlatban ezért is maximálják. Esetenként a nagyolvasztó cirkulációs zónájában is megfigyelhető bontatlan mészkődarab.



44. ábra A mészkő termikus disszociációjának időtartama a szemnagyság függvényében [8]

Ha a disszociáció a hőmérsékletigényét jóval meghaladó hőmérsékleten fejeződik be, a keletkezett CO₂ jelentős mennyisége részt vesz a hő- és C-fogyasztó CO₂ + C = 2 CO folyamatban.

A dolomit disszociációs kezdőhőmérséklete lényegesen kisebb (735°C), mint a CaCO₃-é (890°C), s emiatt a szabaddá váló CO₂ részvétele a CO₂ + C = 2 CO folyamatban csekély. Így a mészkő egy részének helyettesítése dolomittal szintén kokszmegtakarításhoz vezet.

Önjáró zsugorítvány, ill. zsugorítványkeverék vagy pellet használata salakképző-adagolást nem igényel, így azok termikus disszociációjával sem kell számolni a nagyolvasztókba. 1 kg CaCO₃ elmaradása mintegy 0,3 kg koksz megtakarítását jelenti.

13.2. A primer salak kialakulása

A nyersvasmetallurgiában felhasznált anyagok meddőfázisai, valamint a salakképzők sok SiO₂ot, Al₂O₃-ot, CaCO-ot, MgO-ot tartalmaznak. Mindaddig, amíg ezek az anyagok szilárd halmazállapotban maradnak, a kölcsönös reakciók nagyon lassúak. Sőt a nyersvasgyártás nagy hőmérsékletén az Al₂O₃ és SiO₂ vegyületképződési folyamaton esik át, s a kialakult alumínium-szilikátok sokkal stabilabbak, mint a különálló oxidok, így valószínűtlen, hogy az érc meddője számottevő menynyiségű CaO-ot adszorbeálna a folyékony állapot kialakulása előtt.

Kisebb hőmérsékleten ugyanis a CaO adszorpciója (ha a CaCO₃ termikus disszociációja már legalább részben végbement) a diffúziósebesség függvénye, ami azonban nagyon csekély, mivel a mészkő, majd a mész nagyon ki fajlagos felületen érintkezik az érc, illetve az agglomerátum szemcséivel. Ennek következtében az első salak nyilvánvalóan az ércben kialakult alumínium-szilikátok és a még nem redukálódott FeO összeolvadásából alakul ki. Ez a salak azután mészkő-, ill. mészdarabokon és izzó kokszrétegen keresztülhaladva bizonyos mennyiségű CaO-ot vesz fel, FeO-tartalma redukció révén csökken és kialakul az úgynevezett *primer salak*.

Amint az a 45. ábrából [8] látható, a FeO-SiO₂-Al₂O₃-rendszerben a maximálisan 40 % FeO-ot tartalmazó alumínium-szilikátok likvidusz-hőmérséklete nem nagyobb 1200 °C-nál. Ahogy azonban a FeO-tartalom a redukció előrehaladásával csökken, az olvadási hőmérséklet gyorsan növek-szik. A legkisebb olvadási hőmérsékletek azokra a salakmezőkre jellemzők, amelyeket az – FeO-sarkot a 25 % Al₂O₃-ot tartalmazó alumínium-szilikátot jelölő ponttal (SiO₂/Al₂O₃ = 4,0) összekötő – A vonal keresztez. A likvidusz-hőmérséklet a vonal – különösen a nagy Al₂O₃-tartalmat jelentő oldal – irányában gyorsan nő. Ezért a legkedvezőbb olvadási feltételek akkor érhetők el, ha az érc meddőjében a SiO₂/Al₂O₃ arány (2,5-4,0)/1.



45. ábra A FeO-Al₂O₃-SiO₂-salakrendszer, mint a nagyolvasztóban (zsugorítószalagon) kialakuló primersalakok első lépése, amikor a mészkő (CaCO₃) termikus disszociációja még nem ment végbe, s nincs szabad CaO a salakképződéshez [8].

A primer salak olvadási hőmérséklete a FeO-tartalom erős függvénye. Ezért olyan ércek feldolgozásakor, amelyek kis Fe—és nagy meddőtartalommal rendelkeznek, azaz a salak-kialakulás tartományában a rendelkezésre álló alumínium-szilikátok mennyiségéhez képest kevés FeO-ot tartalmaznak, a primersalak-kialakulás befejező hőmérséklete nagy és elérheti az 1350 °C-ot is, 1200-1350 °C közötti hőmérséklettartománnyal. Ez fokozott gázáramlási ellenállást és akadozó nagyolvasztójáratot von maga után.

Dús vasércek kohósításának primer salakja már 1200 °C-on szűk hőmérséklet-határközben kialakul. Összetételéről és viszkozitásáról a 3. táblázat [8] nyújt tájékoztatást.

SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	FeO	Vi	szkozitás, P	a∙s
		%			1250	1300	1350°C
43,2	16,2	23,9	8,8	7,8	7,36	4,05	2,32
31,6	16,0	38,5	7,0	10,3	-	2,50	1,00
30,7	19,3	31,6	5,0	13,5	-	2,20	1,23
27,0	15,0	21,0	4,7	28,4	0,53	0,37	0,25

3. táblázat Primer salakok viszkozitása az összetétel és a hőmérséklet függvényében [8]

13.3. A nyugvósalak és medencesalak kialakulása

A viszonylag kis olvadási hőmérsékletű elsődleges salak, amely végül is a nagyolvasztó aknájának alsó tartományában vagy a szénpohában képződik, amint láttuk, különböző mennyiségű CaOot magában foglaló, FeO-tartalmú szilikátokból és aluminátokból áll. A CaO-tartalom a CaCO₃ termikus disszociációjának előrehaladottságától, illetőleg a felhasznált zsugorítvány bázikusságától függ. Ahogy a salak a nagyolvasztó alsóbb zónáiba jut, a vas-oxidok gyorsan redukálódnak, s a CaO folyamatos abszorpciója következtében az eredeti FeO-SiO₂-Al₂O₃-rendszer gyorsan átalakul CaO-SiO₂-Al₂O₃-rendszerré, az elegy néhány egyéb kísérőjével együtt.

A rendszert bemutató 46. ábrán [24] megjelölt két eutektikus pont (eutekt. 1. olvadási hőmérséklete 1266 °C; eutekt. 2. olv. hőm.-e 1382 °C) közül a nyersvasgyártásban – metallurgiai okokból – az 1. számúnak van jelentősége annak ellenére, hogy a 2. eutektikus pont is rajta van az Al_2O_3 sarkot a CaO·SiO₂ ponttal összekötő CaO/SiO₂=1 – a nagyolvasztó salakkal lényegében megegyező bázikusságot jelölő – egyenesen. (A sárgás színezet a 1650°C-nál kisebb likvidusz-hőméréskletek mezejét jelzi acélgyártási érdekből).



46. ábra Al₂O₃-ot tartalmazó wollasztonit-salak olvadási jellemzői a CaO-Al₂O₃-SiO₂salakrendszerben [24]

Ahogy azonban a primer salak folyékonyságát biztosító FeO a salak lefelé haladása közben kiválik, illetve redukálódik a salakból, egyidejűleg a salak likvidusz-hőmérséklete megnövekszik. Ezért a salaknak a hígfolyósság fenntartása érdekében olyan sebességgel kell a nagyolvasztó alsóbb, mélyebb zónáiba jutnia, amilyen sebességgel növekszik az olvadási hőmérséklete.

Ha a FeO redukciója a fúvókák felett fejeződik be, akkor a kialakult és főleg CaO-SiO₂-Al₂O₃rendszerű nyugvósalak szintén megfelelő folyékonyságú ahhoz, hogy szabadon lefolyhasson a medencébe. Ha azonban *a nyugvóban kialakult salak* viszkozitása nagy, ez gázáramlási ellenállást és járatzavarokat okoz.

A nyugvó salakja rendszerint bázikusabb, mint a medencesalak, illetőleg a végsalak, mert a savanyú kokszhamu csak a fűvósíkban, illetve az alatt adszorbeálódik a salakba.

13.3.1. A CaO-SiO₂-Al₂O₃-salakrendszer ásványtani jellemzői

A kialakult CaO-SiO₂-Al₂O₃-rendszer a nyersvasmetallurgia egyik igen fontos salakrendszere Térbeli képét és annak felülnézetét ábrázoló háromszög-diagramját a 47. ábra [8] szemlélteti. A térbeli ábra éleihez, azaz a háromszög csúcsaihoz csatlakozó *1,2* és *3* felület azokat az összetételeket és hőmérsékleteket jelöli, amelyeknél a ternér olvadékból a csúcsok által jelölt tiszta komponensek kikristályosodnak. A prizma oldallapjához, ill. a háromszög oldalaihoz csatlakozó *4,5* és *6*, valamint a számozással nem jelölt többi felület – nem érintve a tiszta komponenseket képviselő csúcsokat – a komponensek binér vegyületeinek (kalcium-szilikátok, -aluminátok, alumíniumszilikátok) kikristályosodási mezője. A prizma lapjait és a háromszög oldalait nem érintő *7*, *8* felület, a ternér vegyületek (CaO·Al₂O₃·2SiO₂ és 2CaO·Al₂O₃·SiO₂) kristályosodási hőmérsékleteit tartalmazzák.



47. ábra CaO-Al₂O₃-SiO₂-rendszer térbeli (a) és felülnézeti (b) ábrázolása [8]

A 48. ábra [8] feltünteti a CaO-SiO₂-Al₂O₃-rendszer azon 0,8; 1,0 és 1,5 izobázikussági egyeneseit, amelyek tág értelemben meghatározzák a nagyolvasztósalakok összetételének határhelyzeteit. Látható, hogy a nagyolvasztósalakok alkotói a CaO-SiO₂-Al₂O₃-rendszerben a következő primer ásványfázisok lehetnek: CaSiO₃ (pszeudowollastonit), Ca₃Si₂O₇ (kalcium-szeszkviszilikát), Ca₂SiO₄ (kalcium-ortoszilikát), CaAl₂Si₂O₈ (anortit) és Ca₂Al₂SiO₇ (gehlenit).



48. ábra A CaO-Al₂O₃-SiO₂-salakrendszer, mint a FeO redukciója és a mészkőbomlást követő CaO-abszorbciója révén kialakuló salak [8]

13.3.2. A CaO-SiO₂-Al₂O₃-salakrendszer homogén és heterogén tartományai

A salakrendszerekben a *homogén salaktartományokat* telítettségi határfelületek választják el *heterogén tartományoktól*. A CaO-SiO₂-Al₂O₃-salakrendszer homogenitási területei, illetve olvadéktartományai a különböző hőmérsékletekre vonatkozó izotermikus metszetek alapján tanulmányozhatók. A 49. ábrán [8] a konódákkal el nem látott területrészek az egyfázisú folyékony telítetlen rendszereket, míg a csúcsokból, illetőleg a binér és ternér vegyületeket jelző pontokból az adott hőmérsékletnek megfelelő telítési görbékhez húzott konódákkal ellátott mezők, a folyékony-szilárd fázis heterogén tartományait képviselik. A telítési görbék egyes pontjai által jelzett telítési oldatfázis, a megfelelő konódával mutatott tiszta szilárd komponenssel, illetőleg binér vagy ternér szilárd rendszerrel van egyensúlyban a különböző hőmérsékletek szerint.



49. ábra A CaO-SiO₂-Al₂O₃-rendszer olvadéktartományai [8]

Látható az *ábrán*, hogy a hőmérséklet csökkenésével az olvadékfázis egyre kisebb térségbe szorul, s már 1500 °C-os hőmérsékleten SiO₂-ban dús, ill. szegény tartományra esik szét. Ez a kettéválás még 1400 °C-on is megmarad, de jelentősen lecsökkent mennyiségben. A kettévált olvadékfázis a folyékony salak heterogenitását okozza, növelve ezzel a salak viszkozitását.

13.3.2. A CaO-SiO₂-Al₂O₃-rendszerbe tartozó nagyolvasztósalakok metallurgiai jellemzői

Az optimális tulajdonságokkal rendelkező nagyolvasztósalakok összetételét természetesen nemcsak az a követelmény határozza meg, hogy a gyártás hőmérsékletén kellően hígfolyós legyen, hanem az is, hogy a szükséges metallurgiai feladatokat (kéntelenítés, mangánoxidok redukciója, a nyersvas Si-tartalmának beállítása stb.) ellássa. Mindez szükségessé teszi, hogy a salak bázikussága (CaO/SiO₂) általában 1,0-1,1 legyen.

4. táblázat A CaO-SiO₂-Al₂O₃-salakrendszer fontosabb ásványfázisainak összetétele, bázikussága és olvadási hőmérséklete

	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	Olv. hőm.
Asvanyfazisok		tömeg%	$\overline{\text{SiO}_2}$	°C	
CaO·SiO ₂	48,28	51,72	-	0,93	1544
3CaO-2SiO ₂	58,34	41,66	-	1,40	1478
$2CaO \cdot SiO_2$	65,12	34,88	-	1,87	2130
CaO·Al ₂ O ₃ ·2SiO ₂	20,16	43,19	36,65	0,47	1700
$2CaO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2$	40,91	21,91	37,18	1,87	1580

13.4. A négyalkotós CaO-MgO-SiO₂-Al₂O₃-salakrendszer

13.4.1. A négyalkotós salaktetraéder és 5% Al₂O₃-tartalomra vonatkozó metszete

A négykomponensű salakrendszerek tulajdonképpen csak térben, mégpedig tetraéderrel ábrázolhatók. Az izoterm és izobár körülményekre vonatkozó tetraéderes ábrázolás esetén – amint azt példaként nyersvasmetallurgiában alapvető jelentőségű CaO-MgO-SiO₂-Al₂O₃-rendszert bemutató 50. ábra [8] szemlélteti – a tetraéder csúcsai az egyes tiszta komponenseknek felelnek meg, élei a megfelelő binér, lapjai a megfelelő ternér, a tetraéder belsejében lévő pontok pedig a négyalkotós rendszer összetételét jelzik.



50. ábra A CaO-MgO-SiO₂-Al₂O₃-salakrendszert magába foglaló tetraéder [8]

Az ábrán látható tetraéder alaplapja a CaO-MgO-SiO₂ háromalkotós rendszert foglalja magában, a felső csúcsa pedig a 100 % Al₂O₃-ot jelenti. Ennek megfelelően a meghatározott Al₂O₃tartalmat jelentő magasságban az alappal párhuzamosan vett tetraédermetszet olyan CaO-MgO-SiO₂-Al₂O₃ négyalkotós rendszert magában foglaló háromszög, amelynek csúcsai CaO, MgO és SiO₂ alkotók mennyiségének annyival csökkentett értékeit jelentik, amennyi Al₂O₃-tartalmat foglal magában az a magasság, ahol a tetraéder metszése történt. Így pl. az ábrán bemutatott 5 %, 10 % és 15 % Al₂O₃-tartalmat jelentő háromszögsíkok csúcsai 95 %, 90 %, ill. 85 % CaO-, MgO-, ill. SiO₂tartalmat jelentenek.

A 51. ábra [24] a CaO-MgO-SiO₂-Al₂O₃-rendszer tetraéderrészek 5 % Al₂O₃-tartalmat jelző magasságban vett metszetét mutatja példaként quazi-quaternér ábrázolással. Látható, hogy a MgO megjelenésével új fázisok léptek be a rendszerbe, mégpedig a melilit, ami az akermanit (Ca₂MgSi₂O₇) és a gehlenit (Ca₂Al₂SiO₇) szilárd oldata, a merwinit (Ca₃MgSi₂O₈), a monticellit (CaMgSiO₄), a forszterit (Mg₂SiO₄), a piroxén (a diopszid CaMgSi₂O₆ és a klinoensztatit MgSiO₃ szilárd oldata) és természetesen a periklász (MgO), a kalcium-szilikátok mellett.



51. ábra Az 5% Al₂O₃-ot tartalmazó CaO-MgO-SiO₂-rendszer, quázi-quaternér ábrája [24]

13.4.2. 10 % Al₂O₃-tartalmat képviselő CaO-MgO-SiO₂ salakháromszög

A nagyolvasztói gyakorlatban a vasércek meddőjéből fakadóan többnyire 5 %-nál nagyobb Al₂O₃-tartalmú a salak, ezért célszerű a 10 % Al₂O₃-tartalomnak megfelelő salakrendszert is megismerni.

A 52. ábra [8] a CaO-MgO-SiO₂-Al₂O₃ négyalkotós rendszert ábrázoló tetraéder 10 % Al₂O₃tartalomnak megfelelő síkkal történt metszetét és abból a nagyolvasztósalak szempontjából fontos, kinagyított részletét mutatja be. Az így létrejött trapéz alakú ábrából kiolvashatók az azonos olvadási hőmérséklettel rendelkező salakok összetételei, valamint a likvidusz-felületek primer fázisainak előbb megadott nevei.



52. ábra A 10% Al₂O₃-ot tartalmazó CaO-MgO-SiO₂-rendszer, quázi-quaternér ábrája [8]

Látható, hogy a nagyolvasztósalakok szempontjából a melilit mezőnek, esetleg – nagyobb MgO-tartalom esetén – a merwinit mezőnek van elsősorban jelenősége.

A magnéziumoxid egyik jelentős hatása, hogy csökkenti a CaO-MgO-SiO₂ salakok olvadási hőmérsékletét, bizonyos határok között a viszkozitását is, sőt adott összetétel-tartományban a salak kéntelenítőképességét is fokozza. Ezért a nagyolvasztók többsége MgO-tartalmú (5-12%) salakok-kal dolgozik, ami egyben a szóban forgó salakrendszer fontosságát alátámasztja.

A pszeudoternér-rendszernek az a területe a legjelentősebb, amelyben a likviduszhőmérsékletek 1500 °C körül, ill. az alatt vannak. A *dikalcium-szilikát* és a *periklász*, hirtelen csökkenő hőmérsékletű likvidusz-felületeinek lábainál található az a kis likvidusz-hőmérsékletű tartomány, amelyben a *merwinit* (3CaO·MgO·2SiO₂), a *monticellit* (CaO·MgO·SiO₂) és a *melilit* a primer fázisok. Fontosabb jellemzőit az 5. táblázat tartalmazza.

5. táblázat A CaO-MgO-SiO₂-Al₂O₃-rendszer – nagyolvasztósalakok szempontjából fontos – ásványfázisainak jellemzői [8]

Ágyányfágigalt	CaO	MgO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	CaO + MgO	Olv. hőm.
Asvanylazisok		tömeg%			SiO ₂	SiO ₂	°C
$2CaO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2$	40,91	-	21,91	37,18	1,87	-	1580
2CaO·MgO·2SiO ₂	41,14	14,79	44,07	-	0,93	1,27	1350-1400
CaO·MgO·SiO ₂	35,84	25,77	38,39	-	0,93	1,60	1500
3CaO·MgO·2SiO ₂	51,22	12,20	36,58	-	1,40	1,73	

Ebben a területben a salakok – a gyártási feltételek között – olvadt állapotúak és viszonylag kicsi a SiO₂-tartalmuk. A legkisebb SiO₂-tartalom optimális kéntelenítés mellett, természetesen a *dikalcium-szilikát/periklász* határvonal sarkához közel helyezkedik el, ahol CaO=44 %, MgO=14 % és SiO₂=32 %, 10 % Al₂O₃-tartalmú salakokban a 32 %-nál kisebb SiO₂-tartalom már megolvasztá-

si nehézségeket jelent a nagyolvasztóban, és közvetve számottevően, egyben károsan megnöveli a fajlagos salakmennyiséget.

Ha ugyanis a bázikusság további növelése céljából növekszik a salak CaO- vagy MgOtartalma, akkor a salakösszetétel belép a nagy likvidusz-hőmérsékletű tartományba, ahol *dikalciumszilikát* és *periklász* kristályok (egyensúlyban az olvadékkal) jelennek meg és válnak ki az olvadékból mindaddig, amíg az olvadék SiO₂-tartalma 32 %-ra növekszik 1500 °C-os hőmérsékleten. Másfelől ha a kristályok kevesebb SiO₂-ot tartalmaznak, mint a keverék, a jelenlevő olvadék több SiO₂ot fog tartalmazni, mint a keverék, vagyis az előállított salak jelentősen lecsökkenti saját kéntelenítőképességét. A kiváló kristályok egyidejűleg rontják a salak hígfolyósságát és károsan növelik tapadóképességét.

Mindez egyben azt is jelenti, hogy a salakösszetételek kialakításában a *likvidusz-hőmérsékletre* is tekintettel kell lenni, amely a szokásos nagyolvasztósalakokban, CaO+MgO+SiO₂+Al₂O₃ = 100 %-ra vonatkoztatva, 1400 °C körül ingadozik. Értéke a CaO-tartalom minimális növekedésével jelentősen nő, míg a MgO-tartalom növekedésével csak kismértékben lesz nagyobb. A négy főalkotón kívül minden 1 % egyéb salakalkotó kb. 1 °C-kal csökkenti a salak olvadási hőmérsékletét.

<u>A nagyolvasztósalakokban és primer salakokban (továbbá zsugorítványokban) előforduló egyes</u> ásványfázisok képződését az alábbi *entalpiaváltozások* kísérik:

	ΔH°_{298} , J/mol
$CaO + SiO_2 = CaSiO_3$	-88 969,5
$2 \operatorname{CaO} + \operatorname{SiO}_2 = \operatorname{Ca}_2 \operatorname{SiO}_4$	-126 399,5
$MgO + SiO_2 = MgSiO_3$	-36 383,3
$CaO + MgO + 2 SiO_2 = CaMg(SiO_3)_2$	-35 250,0
$2 \text{ MgO} + \text{SiO}_2 = \text{Mg}_2 \text{SiO}_4$	-63 304,4
$Al_2O_3 + SiO_2 = Al_2SiO_5$	-192 383,0
$FeO + SiO_2 = FeSiO_3$	-24 702,0
$2 \text{ FeO} + \text{SiO}_2 = \text{Fe}_2 \text{SiO}_4$	-34 332,0
$MnO + SiO_2 = MnSiO_3$	-24 786,0
$2 \text{ MnO} + \text{SiO}_2 = \text{Mn}_2 \text{SiO}_4$	-49 823,0

13.5. Salakszámok, salakösszetételek

A salakok kémiai jellemzésére – a kémiai összetételen túl – a *salakszámokat* használják, amelyek a salak tömegszázalékban megadott, *bázikus és savas alkotóinak* egymáshoz viszonyított mennyiségi arányai. Azokat az oxidokat (SiO₂, Al₂O₃), amelyek oxigénanionokat vesznek fel a salakolvadékban és anionkomplexeket hoznak létre, *savas tulajdonságúaknak*, azokat pedig (CaO, MgO, MnO stb.), amelyek disszociációjuk révén oxigénanionokat tesznek szabaddá és ezáltal anionláncokat törnek szét, *bázikus tulajdonságúaknak* nevezzük.

A legerősebb savas alkotó (SiO₂) és a legerősebb bázikus alkotó (CaO) között elhelyezkedő legfontosabb fémoxidok – kémhatásuk egymáshoz viszonyított erősségének sorrendjében – a következők:

mérséklődő savasság →					~	– mérséklő	ódő báziku	sság
SiO ₂ ,	Al_2O_3 ,	TiO ₂ ,	Cr_2O_3 ,	V_2O_3 ,	FeO,	MnO,	MgO,	CaO

A felsorolásból következik, hogy valamely vegyületből a SiO₂ képes kiszorítani a tőle jobbra eső savas, a CaO pedig a tőle balra lévő bázikus alkotót.

A salakokban található szulfidok (CaS, MgS, BaS stb.) *neutrális tulajdonságúak*, s így a salakszámokban nem szerepelnek.

A leggyakrabban előforduló salakszám-variációk a következők:

$$b_1 = \frac{\text{CaO}}{\text{SiO}_2},$$

$$b_2 = \frac{\text{CaO} + \text{MgO}}{\text{SiO}_2},$$

$$b_3 = \frac{\text{CaO} + \text{MgO}}{\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3},$$

$$b_4 = \frac{\text{CaO} + 2/3\text{MgO}}{\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3},$$

$$b_5 = \frac{\text{CaO} + 0.7\text{MgO}}{0.94\text{SiO}_2 + 0.18\text{Al}_2\text{O}_3}$$

A felsoroltakon kívül még számos, elsősorban a tudományos vizsgálódások területén előforduló komplikált salakszámmal lehet találkozni, de azok gyakorisága az itt feltüntettekhez képest elenyésző.

A salakszámok 1-nél kisebb értéke savanyú, 1-nél nagyobb értéke pedig bázikus salakra utal. A neutrális salakok salakszáma szorosan 1 körül ingadozik.

A nagyolvasztósalakok (CaO+MgO+SiO₂+Al₂O₃)-tartalma 95 % körül helyezkedik el, s ezen belül jelentős eltérések mutatkoznak, elsősorban a bázikus alkotók egymáshoz viszonyított arányaiban és a savanyú komponensek relatív mennyiségében, a salaktól várt feladatok függvényében.

Egyes nagyolvasztóművek salakösszetételeit – példaként – a 6. számú táblázat mutatja.

6. táblázat A SSAB Lulea [21], a Tata Steel [23] és a DUANFERR nagyolvasztóinak	sa-
lakösszetételei	

Vámiai alle	atálz	SSAB Lulea		Tata S	Steel	ISD Dunaferr (átlag)
Kellilai aik	OIOK	3.sz. nag	yolvasztó	G.jelű nagy	yolvasztó	I. +II. nagyolvasztó
CaO	%	33,00	33,20	31,50-38,0	35,05	42,21
MgO	%	17,04	17,87	5,8-8,0	6,66	9,10
SiO ₂	%	32,80	32,40	31,4-36,9	34,47	38,78
Al_2O_3	%	12,01	11,90	19,0-22,0	20,17	6,75
MnO	%	0,56	0,33	0,03-0,13	0,06	0,55
P_2O_5	%	0,01	0,01	-	-	-
TiO ₂	%	2,50	2,22	-	-	0,25
V_2O_5	%	0,08	0,64	-	-	-
Na ₂ O	%	0,67	0,54	-	-	0,36
K ₂ O	%	0,46	0,52	-	-	0,65
S	%	1,11	1,44	0,62-1,55	1,2	1,01
Fe _{össz}		0,17	0,11	-	-	0,15
CaO/SiC	\mathbf{D}_2	1,01	1,02	1,0-1,03	1,017	1,09

Látható, hogy a SSAB Lulea művek nagyolvasztósalakjai a viszonylag nagy MgO-tartalommal tűnnek ki, a Tata Steel nagyolvasztóinak salakjaira pedig a nagy Al₂O₃-tartalom jellemző, gyakorlatilag azonos bázikusság (CaO/SiO₂) mellett. Az ISD Dunaferr nagyolvasztói ebből a szempontból középhelyzetben vannak. Nagyobb salak-bázikusságaikat a nagyobb mérvű kéntelenítési feladat indokolja.

Nagyolvasztósalakok fajlagos mennyisége általában 170-300 kg/t nyv. között változik, a vasércmeddő mennyiségének, kémiai összetételének, azaz a szükséges salakképző-mennyiségnek,

vagyis az elegykihozatalnak a függvényében, amire természetesen a salak szükséges bázikussága is hatással van.

13.6. A nagyolvasztósalak viszkozitása

A salakolvadék viszkozitás-viszonyainak ismerete nagyon fontos, mert a viszkozitás

- szabályozza a salak közreműködésével végbemenő folyamatok sebességét a salak/fém reakciófelületről távozó, illetve oda érkező ionok salakrétegben történő diffúziójának elősegítése vagy fékezése révén,
- hatással van a salak- és fémfürdő közötti hőátadásra, mivel a kisebb viszkozitású olvadékokban nagyobb sebességű a konvektív hőátadás,
- meghatározza a salak- és a fémfürdő elkülönülésének mértékét,
- hatást fejt ki a nagyolvasztó működésének egyenletes vagy egyenlőtlen voltára,
- meghatározza a salak csapolhatóságának, öntőcsarnoki kezelhetőségének mértékét.

Mindezek szem előtt tartásával a salakok akkor felelnek meg a feladataiknak, ha a kémiai öszszetételre vonatkozó követelmények teljesülésével a kis viszkozitás is együtt jár.

A salakolvadékok viszkozitásviszonyainak tárgyalásakor általában a dinamikai viszkozitásról beszélünk.

13.6.1. A salakviszkozitás változása a bázikusság függvényében

A legfontosabb szerkezeti elemet alkotó különböző komplex szilikátanionok mérete, illetve polimerizáltságának mértéke az olvadék viszkozitását is meghatározza adott hőmérsékleten. Minél nagyobbak ezek a szilikátegységek, annál nagyobb a salak viszkozitása, annál nehezebben folyik és annál inkább alkalmas szálhúzásra (hosszú salakok). Minthogy a szilikátanionok nagyságát az O/Si viszonyszám, utóbbit pedig a salakolvadék bázikus és savas alkotóinak aránya határozza meg, nyilvánvaló, hogy a *salak kémiai összetétele és viszkozitása* között – adott hőmérsékleten – szoros kapcsolat áll fenn.

Kismértékben eltérő olvadási hőmérsékletű, de bázikusságukban jelentősen eltérő nagyolvasztósalakok viszkozitásairól nyújt tájékoztatást az 53. ábra [8], a megadott hőmérsékleten. A CaO-Al₂O₃-SiO₂-rendszer kiterjedt salakösszetételeire vonatkozó izoviszkozitási görbék pedig az 54. ábrán [24] láthatók. Feltűnik a viszkozitás nagymértékű növekedése a nagyobb SiO₂-tartalom, illetve a kisebb bázikusság irányában.





53. ábra A nagyolvasztósalak viszkozitásának változása a bázikusság függvényében [8]

54. ábra Viszkozitás-hőmérséklet diagram a CaO-Al₂O₃-SiO₂ rendszer 1500 °C-os olvadékaira [24] (A dinamikai viszkozitás Si-egységének jele: Pa.s 1P=0,1 Pa.s)

13.6.2. A salakviszkozitás függése a hőmérséklettől

A kondenzált rendszerek viszkozitásának a hőmérséklet függvényében tapasztalt változását kifejező

$$\eta = A \exp\left(\frac{\Delta E^{\neq}}{RT}\right) \approx A \exp\left(\frac{\Delta H^{\neq}}{RT}\right)$$

összefüggés értelmében a *hőmérséklet növekedésével a viszkozitás exponenciálisan csökken*, minthogy exponenciálisan nő a hőmérséklettel azon mozgó egységek (atom, molekula, ion stb.) száma, amelyek rendelkeznek a viszkózus folyás aktiválási energiájával (ΔE^{\neq} , J/mol), illetve aktiválási entalpiájával (ΔH^{\neq} , J/mol). Az összefüggés logaritmált alakja

$$\lg \eta = \lg A + \frac{\Delta H^{\neq}}{RT} \lg e = \lg A + 0,052 \Delta H^{\neq} \frac{1}{T},$$

olyan érvényes egyenes egyenlete, amelynek $0,052\Delta H^{\neq}$ az iránytangense. Így az összefüggés érvényessége esetén lg $\eta = f(1/T)$ ábrázolása a mért értékek alapján egyenest ad.

Ismeretes azonban, hogy a szóban forgó egyenlet csak egyszerű oldatokra, vagyis olyanokra érvényes teljes megbízhatósággal, amelyek szerkezete a hőmérséklettel nem változik. A salakolvadékok azonban bonyolult kémiai rendszerek, amelyek egyes alkotói között hőmérsékletfüggő kölcsönhatások lépnek fel, amik vegyületek kialakulásához, illetve szerkezetmódosulásokhoz vezetnek.

A kölcsönhatások eredményeként változó olvadékszerkezet következtében a salakokra érvényes lg $\eta = f(1/T)$ ábrázolása nem ad egyenest, amint azt a különböző MgO-tartalmú nagyolvasztósalakok viszkozitásmérési eredményeit tartalmazó 55. ábra [8] tanúsítja. Látható, hogy a nagyobb hőmérsékleteknél húzható érintők iránytangense, vagyis – a tg $\alpha = 0,052\Delta H^{\ddagger}$ egyenlőség alapján – a *viszkózus folyás aktiválási entalpiája* egyre csökken, azaz a nagyobb hőmozgás következtében kisebb egységekre töredező szilikátláncolatok eredményeként a viszkózus folyásnak annál kisebb gátlóerőt kell legyőznie, minél nagyobb a hőmérséklet.



55. ábra CaO=43,78 %, SiO₂=40,00 %, Al₂O₃=4,46 %, FeO=1,25 %, MnO=2,32 %, BaO=1,41 % összetételű és különböző MgO-tartalmú nagyolvasztósalakok viszkozitásának változása a hőmérséklet függvényében [8]

Mindebből következik, hogy a hőmérsékletnövekedés hatására bekövetkező viszkozitáscsökkenés mértékének meghatározására, a viszkozitás hőmérsékletfüggését kifejező

$$\eta = A \exp\left(\frac{\Delta H^{\neq}}{RT}\right)$$

tapasztalati összefüggéssel kapott eredmények, a salakokra csak közelítésként fogadhatók el.

14. A nyersvas Si-, Mn- és P-tartalmát meghatározó SiO₂, MnO₂ és P₂O₅ oxidok redukciós folyamatainak törvényszerűségei

14.1. A nyersvas kémiai összetétele

A vas-oxidok redukciós reakciói mellett végbemenő különböző metallurgiai folyamatok szabaddá teszik azokat az elemeket, melyek a vasolvadékban oldódva, illetőleg azzal ötvözeteket alkotva létrehozzák a folyékony nyersvasat (forró vas , hot metal, HM).

A nyersvas kémiai összetételét – az annak szabályozására irányuló törekvés érvényre jutását szolgáló intézkedésekkel összhangban –, a rendszerbe vitt anyagok (vasércek, agglomerátumok, salakképzők, vastartalmú ipari melléktermékek, mangánércek, koksz, szénpor, olaj, földgáz,

kokszkemencegáz, kátrány, LD-konvertergáz) mennyiségi arányai és kémiai összetételei, valamint a kapcsolódó metallurgiai és hőtani folyamatok határozzák meg.

A nyersvas Fe-tartalma általában 94 %, C-tartalma pedig 4,5 % körül ingadozik kis mértékben. A nyersvas összetételéről, példákként a 7. táblázat nyújt tájékoztatást.

Kémiai	Tata Steel	Oxelös	sund, 4.	Lule	ea, 3.	ISD Dunaferr (átlag)
alkotók	G	a.)	b.)	a.)	b.)	I. +II.
Fe	94,62	94,06	93,94	94,56	94,42	93,76
С	4,21	4,55	4,55	4,41	4,45	4,41
Si	0,767	0,51	0,617	0,25	0,254	0,831
Mn	0,051	0,30	0,309	0,37	0,376	0,789
S	0,055	0,056	0,041	0,06	0,056	0,018
Р	0,227	-	0,038	-	0,035	0,070
V	-	0,28	0,278	0,29	0,29	-
Ti	0,068	0,14	0,16	0,06	0,064	0,032
Cr	-	-	0,038	-	0,027	0,081
Ni	-	-	0,022	-	0,031	-
Cu	-	-	0,05	-	-	0,08
Mo	-	-	0,0008	-	-	-
Hőm., °C	1497	-	1496	-	1478	1480

7. táblázat A Tata Steel [23] SSAB Oxelösund és Lulea [21], valamint a DUANFERR nagyolvasztóinak nyersvasösszetételei példákként

14.2. A nyersvasat alkotó főbb komponensek aktivitásainak meghatározási lehetőségei

Az egyes alkotó elemek nyersvasba jutásának termodinamikai vizsgálata során a vonatkozó – például redukciós – folyamat egyensúlyi viszonyainak ismeretére is szükség van. Így valamely fémoxid redukcióját a

$$Me_xO_y + y C = x Me + y CO$$

általános egyenlettel felírva, a folyamat kémiai egyensúlyát a

$$K = \frac{a_{Me}^{x} \cdot p_{CO}^{y}}{a_{Me_{x}O_{y}} \cdot a_{C}^{y}}$$

képlet határozza meg.

A reakcióban résztvevő gáz kivételével a szilárd vagy oldott, illetőleg kötött állapotban lévő anyagok aktivitásának ismeretére van szükség a konkrét számításokhoz. Az aktivitás, az anyag kémiai koncentrációjának és a vonatkozó aktivitási koefficiens ismeretében, az

$$a_i = f_i(\% i)$$

szorzattal kiszámítható, melyben [21]

$$\log f_{i} = \sum_{j=2}^{k} \mathbf{e}_{i}^{j} \left[\% j\right].$$

Az összefüggésben:

- $a_i =$ az i komponens aktivitása;
- f_i = az i komponens aktivitási együtthatója;
- (%i) = az olvadékban lévő i komponens kémiai koncentrációja tömeg%-ban;
- $-e_i^j = a j$ komponens i komponensre vonatkozó kölcsönhatási együtthatója;
- k = a rendszerben lévő komponensek száma.

Az egyes komponenseknek más komponensekre vonatkozó kölcsönhatási együtthatóit a 8. táblázat foglalja össze, a gyakorlatban elemzett komponensekre. A táblázat adatainak és az utóbbi képletnek a felhasználásával, a nyersvasban lévő (vagy előfordulható) komponensek aktivitási koefficienseit a megadott nyersvasra érvényesen az 56. ábra [21] szemlélteti. (A látható különbségeket okozó másmás számítási módozatok, az adatbázisok, illetve azok feldolgozási eltéréseiben nyilvánulnak meg.)

8. táblázat Kölcsönhatási együttható 1600°C-os hőméréskleten [21] (részlet)

e_i^{j}	С	Si	Mn	Р	S
С	0,124	0,08	-0,012	0,051	0,046
Si	0,18	0,11	-	0,11	0,056
Mn	-0,07	-	-	-0,035	-0,048
Р	0,13	0,12	-	0,062	0,028
S	0,11	0,063	-0,026	0,29	0,028



56. ábra Nagyolvasztói nyersvasak komponenseinek, különböző számítási módszerekkel meghatározott aktivitási együtthatói, a SSAB Oxelösund 4.sz. nagyolvasztójának, 52521. csapolási számú nyersvasára érvényesen; a referencia-állapot 1 tömeg%. [21]

14.3. A szilíciumdioxid redukciója

14.3.1. A SiO₂-redukció termodinamikai feltételei

A nyersvas Si-tartalma az elegy SiO₂-tartalmának részbeni (2-6 %-os) redukciója révén alakul ki. A SiO₂ a nyersvasmetallurgiában *csak direkt úton redukálódik*, például a következő reakció-egyenlet szerint:

$$SiO_2(sz) + 2C = Si(sz) + 2CO$$
 $\Delta G^\circ = +468536 - 356,71T$ J/mol.

A folyamat elméleti kezdőhőmérséklete $p_{CO}=101$ 325 Pa esetén:

$$T = \frac{468.536}{35.671} = 1818K = (1545^{\circ}C)$$

A redukálódott Si azonban nem alkot önálló fázist, hanem oldódik a folyékony vasban a

Si (f) = [Si]
$$\Delta G^{\circ}$$
 = - 119 324 - 25,50T J/mol,

hőtermelő folyamat szerint, sőt a SiO₂ is csak részben, a salakképződést megelőző hőmérsékleteken jelenik meg tiszta szilárd állapotban.

A SiO₂ erősen savas tulajdonsága következtében, a CaO-dal kalciumszilikátokat hoz létre a redukció hőmérsékletének eléréséig, így a bruttó redukciós folyamatot a

$$(CaSiO_3) + 2C = (CaO) + [Si] + 2CO$$

reakcióegyenlet írja le.

A salak SiO₂-tartalma természetesen a medencesalakkal érintkezésben lévő, ill. azon áthaladó folyékony vas C-tartalma és a koszoszlop ("halott ember") C-tartalma révén is redukálódik, az oldódási viszonyokat figyelembe vevő

$$(SiO_2) + 2C = [Si] + 2CO$$

reakcióknak megfelelően. A folyamat standard szabadentalpiaváltozása

$$\Delta G^{\circ} = 592\ 537 - 391,80T = -RT \ln K$$
 J/mol,

amiből

$$\ln K = -\frac{592.537}{RT} + \frac{391.80}{R} = -\frac{71.720}{T} + 47,12$$

illetve

$$\log K = -\frac{30\,946}{T} + 20,46$$

Megállapítható, hogy a kisebb hőmérséklet kisebb egyensúlyi állandóhoz, azaz a nyersvas mérsékeltebb Si-tartalmához vezet. 1300 °C-nál kisebb hőmérsékleten a nyersvas Si-tartalma csak nagyon minimális lehet. A hőmérséklet minden 100 °C-os növekedése mintegy tízszeresére növeli az egyensúlyi állandó értékét, illetőleg a SiO₂ 4-5-szörösen nagyobb redukciósebességéhez vezet.

14.3.2. A Si és a SiO₂ aktivitása

A SiO₂-redukciós folyamat egyensúlyi állandóját a

$$\mathbf{K} = \frac{\mathbf{a}_{[\mathrm{Si}]} \cdot \mathbf{p}_{\mathrm{CO}}^2}{\mathbf{a}_{(\mathrm{SiO}_2)} \cdot \mathbf{a}_{\mathrm{C}}^2}$$

képlet írja le.

A szilícium aktivitása a

$$a_{[Si]} = [\%Si] f_{Si}$$

egyenlettel számítható, melyben a szilícium aktivitási együtthatóját a

$$\log f_{Si} = e_{Si}^{Si} [\%Si] + e_{Si}^{Mn} [\%Mn] + e_{Si}^{C} [\%C] + e_{Si}^{P} [\%P] + e_{Si}^{S} [\%S]$$

összefüggés adja. Ez utóbbi képletben szereplő kölcsönhatási együtthatók (e) értékei 8. táblázatban – egy kivételével – megtalálhatók.

A SiO2 aktivitásának számítására a szakirodalom [23], a

$$\log a_{(SiO_2)} = 0,036(\% MgO) + 0,061(\% Al_2O_3) + 0,123(\% SiO_2) - 0,595\frac{(\% SiO_2)}{(\% CaO)} - 6,456$$

egyenlet ajánlja, 1600°C-os hőmérsékleten.

Az egyensúlyi állandó kifejezéséből megállapítható, hogy a szilícium aktivitása, azaz redukált mennyisége annál nagyobb

– minél nagyobb az egyensúlyi állandó, vagyis a hőmérséklet;

a SiO₂ aktivitása, azaz a salak savanyúsága

a C aktivitása

minél kisebb a CO parciális nyomása (kis toroknyomás).

14.3.3. A szilícium-megoszlás és függőségei, határai

A *szilícium-megoszlás* változását a bázikusság és a hőmérséklet függvényében a 57. ábra [8] szemlélteti. Látható, hogy a bázikusság csökkenésének és a hőmérséklet növekedésének szilícium-megoszlást növelő hatása (állandó p_{CO} mellett) teljesen egyértelmű és kifejezett, s a kapott eredmények alátámasztják a termodinamikai fejtegetésekből levont következtetéseket.



57. ábra A Si-megoszlás változása a salakbázikusság függvényében különböző hőmérsékleteken, grafittal telített nyersvasolvadék és 10-20 % Al₂O₃-tartalmú nagyolvasztósalak között [8]



58. ábra Egyensúlyi Si-megoszlás a nyersvas és a 10-20% Al₂O₃-tartalmú, CaO-SiO₂-Al₂O₃ rendszerű salakok között a salakbázikusság függvényében [8]

A *nyomás hatásának* érzékeltetése érdekében, a karbonnal telített nyersvas egyensúlyi Sitartalmát, a CaO-SiO₂-Al₂O₃ salakok és a CO különböző parciális nyomására érvényesen, a 58. ábra [8] adja meg. Kiderül, hogy az egyensúlyi Si-tartalom (4-10 %, amikor $p_{CO}=10^5$ Pa, CaO/SiO₂=1,0-1,5, SiO₂=36-44 % és a hőmérséklet 1500 °C) többszöröse az acélnyersvasban szükséges leggyakoribb Si-tartalomnak (0,3-0,8). Nyilvánvaló, hogy a nagyolvasztói nyersvas Si-tartalma messze elmarad az előző reakcióegyenlet szerinti egyensúlytól.

Feltéve, hogy a

$$(SiO_2) + 2C = [Si] + 2CO$$

reakció szabályozza a nyersvas Si-tartalmát, az egyensúlytól való nagymértékű elmaradás alapvetően azzal magyarázható, hogy a reakció sebessége nagyon kicsi, csupán 10⁻⁵ mol/(cm²·min) 1600 °Con, s az egyensúly eléréséhez 28 órára van szükség. Ez abból fakad, hogy a salakban lévő különböző szilikátionok (SiO₄⁻⁴,Si₂O₇⁶⁻,Si₃O₉⁶⁻, stb.) nagyon stabilak, mert a felbontásukhoz igen nagy aktiválási energiára (420-540 kJ/mol) van szükség. Így nem meglepő, hogy a *szilícium-megoszlás* tényleges üzemi eredményei csak – a nagyolvasztó számára irreálisan nagy – p_{CO} =2,5·10⁵ Pa-ra meghatározott egyensúlyi értékekhez közelítenek.

14.3.4. A nagy Si-tartalmú nyersvasak gyártásproblémái

A Si-ban dúsabb, azaz öntészeti nyersvasfélék előírt S-tartalma miatt a nagyolvasztó savanyú salakkal általában nem dolgozhat, ezért a salak megfelelő összetételét az Al_2O_3 -tartalom növelésével lehet elérni. Az Al_2O_3 ugyanis megnöveli a bázikus salakban a SiO₂ aktivitását, mivel a SiO₂ az anortit (CaO · $Al_2O_3 · 2SiO_2$) kötésben kevésbé stabil vegyületet képez, mint a wollasztonitban (CaO · SiO₂), annak ellenére, hogy mindkét ásványfázis SiO₂-tartalma közel azonos.

A SiO₂ redukciójának nagyon lassú folyamata következtében a nagy Si-tartalmú nyersvasfajták (öntödei vasak) gyártása hosszabb áthaladási időt igényel, s így termeléscsökkenéssel jár.

Mivel a Si-redukció a

$$SiO_2 + 2C = Si + 2CO$$
 $\Delta H^{\circ}_{298} = +16733,43 \text{ kJ/kg Si}$

értelmében erősen hőfogyasztó, a Si-ban dúsabb nyersvasak gyártása természetesen nagyobb fajlagos energiafogyasztást kíván, valamint a nyugvó és a medence falazatának nagyobb igénybevételét jelenti. Ez az oka annak, hogy az öntészeti szürke nyersvasak gyártását több nagyolvasztóműben igyekeznek szintetikus úton, acélnyersvasba FeSi-adagolásával megoldani.

14.4. A mangándioxid redukciója

14.4.1. Magasabb fokozatú mangánoxidok termikus disszociációja és CO-os redukciója

A nagyobb oxidfokozatú mangánoxidok $p_{O_2} = 0.21 \cdot 10^5$ Pa nyomáson, a megadott hőmérsékleteken disszociálnak, a következő reakcióegyenletek szerint:

$2 \text{ MnO}_2 = \text{Mn}_2\text{O}_3 + 0.5 \text{ O}_2$	>460 °C
$3 Mn_2O_3 = 2 Mn_3O_4 + 0.5 O_2$	>930 °C
$Mn_3O_4 = 3 MnO + 0.5 O_2$	>1172 °C.

A nyersvasmetallurgiában uralkodó gázfázis nagyon csekély p_{o_2} értéke miatt a nagyobb oxidfokozatú mangánoxidok termikus bomlása a levegőn lejátszódó bomlásra megadott hőmérsékleteknél kisebb hőmérsékleteken végbemegy.

A disszociációs folyamatokat egyetlen lépésben képzelve el felírható, hogy

$$MnO_2 = MnO + 0.5 O_2$$
 $\Delta H^0_{298} = + 8478.27 \text{ kJ/kg }O_2$

A disszociálódó mangánoxidok természetesen könnyen redukálódnak CO-dal az alábbi folyamatok értelmében:

$3 \text{ MnO}_2 + 2 \text{ CO} = \text{Mn}_3\text{O}_4 + 2 \text{ CO}_2$	$\Delta H_{298}^0 = -195 \ 360,27 \ \text{kJ/kg CO}$
$Mn_3O_4 + CO = 3 MnO + CO_2$	$\Delta H_{298}^0 = -51 857,70 \text{ kJ/kg CO}$

illetve - ha a folyamatot egy lépésben tételezzük fel -:

$$MnO_2 + CO = MnO + CO_2$$
 $\Delta H^0_{298} = -147\ 526,08\ kJ/kg\ CO$

A mangánoxidok indirekt redukciója MnO fokozatig tehát hőtermelő, míg disszociációja hőfogyasztó folyamat.

A MnO további disszociációja azonban – a nyersvasmetallurgiában uralkodó hőmérsékleteken – már gyakorlatilag nem jelenik meg, a CO-os redukciójához pedig arra volna szükség, hogy a gázfázis CO₂-tartalma 0,01 %-nál kisebb legyen. Ilyen kis CO₂-tartalom a kokszra vonatkoztatott *Boudouard-egyensúly* értelmében csak kb. 1200 °C-nál nagyobb hőmérsékleten lehetséges, ahol azonban a CO-os redukciónak már nincs létjogosultsága. Így a MnO redukciója csak a MnO képződési standard szabadentalpia-változásánál negatívabb ΔG° -értékű oxidképződéssel járó elemekkel, például C-nal vagy Si-mal mehet végbe.

14.4.2. A MnO redukciójának termodinamikai feltételei

1250°C-nál nagyobb hőmérsékleten a MnO a

MnO + SiO₂ = (MnSiO₃)
$$\Delta H_{298}^0$$
 = - 24 786 J/mol, esetleg a

$$2MnO + SiO_2 = (Mn_2SiO_4)$$
 $\Delta H^0_{298} = -49\ 823\ J/mol$

reakcióegyenleteknek megfelelően mangán(II.)-szilikátokat képez és elsalakul. A mangán(II.)-szilikátok közvetlen redukciója a

$$(MnSiO_3) + C = Mn + (SiO_2) + CO$$

reakció szerint igen nehezen, csak 1460°C-nál nagyobb hőmérsékleten végbemenő folyamat. MnOnál erősebb bázis, pl. CaO vagy MgO jelenlétében azonban a MnO a salakban szabaddá válik a következő reakció szerint:

$$(MnSiO_3) + (CaO) = (CaSiO_3) + (MnO).$$

A salakbázikusság növekedése tehát kedvez a folyamatnak.

Ha ezek alapján feltételezzük, hogy a kétértékű mangánoxidok redukciója akkor következik be, amikor a C-nal telített vascseppek keresztülhaladnak a folyékony salakrétegen (hasonlóan a SiO₂ redukciójához), a vonatkozó reakcióegyenlet a következő:

$$(MnO) + [C] = [Mn] + CO$$
 $\Delta G_x^o = 289\,098 - 210,18T$ J/mol

A folyamat egyensúlyi állandója:

$$K = \frac{a_{[Mn]} \cdot p_{CO}}{a_{(MnO)} \cdot a_{[C]}}; \qquad \qquad \frac{a_{(MeS)}}{a_{[FeS]}} = K \cdot \frac{a_{(MeO)}}{a_{[FeO]}}$$

amiből következik, hogy az 1102 °C-os hőmérsékleten kezdődő redukció annál nagyobb mértékű, minél nagyobb a nyersvasba oldott C aktivitása és minél kisebb a CO parciális nyomása adott hőmérsékleten. A nyomás növekedése tehát a folyamatot fékezi.

Minthogy

$$-RT \cdot \ln K = 298\ 098 - 210,18T$$
,

így

$$\ln K = -\frac{289.098}{RT} + \frac{210,18}{R}$$

és

$$\lg K = -\frac{15\ 099}{T} + 10,97$$

Látható, hogy az egyensúlyi állandó hőmérsékletfüggése nem olyan erős, mint a SiO₂ redukciója esetében, s értéke minden 100°C-os hőmérsékletnövekedéssel kb. 3-4-szeresére nő. A nyomás változásának hatása sem olyan nagy, mint SiO₂ redukciójakor, amit mutat, hogy a MnO redukciójának egyensúlyi állandójában p_{CO} az első, míg a SiO₂ redukciója esetében a második hatványon szerepel. Mindamellett, amíg az a_{SiO_2} a salak bázikusságának növekedésével csökken, az a_{MnO} értéke növekszik, vagyis az MnO-redukció fokozódik.

14.4.3. A Mn és a MnO aktivitása

Az egyensúlyi állandót kifejező képletben szereplő aktivitások közül a mangán aktivitása az
$$a_{[Mn]} = f_{[Mn]} \cdot [\% Mn]$$

kifejezéssel számítható.

A mangán aktivitási együtthatójának függőségeire – hasonlóan a szilícium aktivitási koefficienséhez – felírható, hogy

$$\log f_{Mn} = e_{Mn}^{Mn} [\% Mn] + e_{Mn}^{Si} [\% Si] + e_{Mn}^{C} [\% C] + e_{Mn}^{P} [\% P] + e_{Mn}^{S} [\% S]$$

melyhez tartozó kölcsönhatási együtthatókat a 8.táblázat nagyrészt tartalmazza.

A mangánoxidul aktivitása az

$$a_{(MnO)} = 10^{-3} (\% MnO) \cdot [1,6+5,9 \cdot \frac{(CaO) + 1,4 \cdot (\% MnO)}{(\% SiO_2)}$$

kifejezéssel számítható, a szakirodalmi [23] tájékoztatás szerint.

14.4.4. A Mn-megoszlás és kapcsolatrendszere

Az eddigiekből összefoglalóan következik, hogy a *MnO redukciójának feltételeit* biztosítja, ill. mértékét fokozza:

- a nagy hőmérséklet, illetve hőmennyiség,
- a nagy $a_{(MnO)}$, illetve salakbázikusság,

- a nagy $a_{[C]}$,

- a kis salakviszkozitás,
- a kis $p_{\rm CO.}$

Az összefüggéseket az 59. ábra [8] mutatja. Látható, hogy a bázikusság növekedésének hatása a hőmérséklet növekedésével nő, s az azonos hőmérsékletnövekedés is hatásosabb nagyobb hőmérsékleteken.



59. ábra A Mn-megoszlás változása a salakbázikusság függvényében különböző hőmérsékleteken, grafittal telített nyersvasolvadék és 10-20 % Al₂O₃-tartalmú nagyolvasztósalak között [8]

A CO parciális nyomásának szerepét vizsgálva, a mangánmegoszlás változását 10 %, ill. 20 % Al₂O₃-tartalmú CaO-SiO₂-Al₂O₃ rendszerű salakokban, a bázikusság függvényében, különböző p_{CO} -értékeknél, 1500 °C-os hőmérsékletre a 60. ábra [8] szemlélteti. Megállapítható, hogy a bázi-kusság növekedésével növekvő egyensúlyi mangánmegoszlás értékei sokkal nagyobbak a tényleges üzemi eredményeknél, azaz a nyersvasak Mn-tartalmai sokkal kisebbek (0,4-0,8 %) az egyensúlyi értékeknél. Az üzemi adatok csak a nagyolvasztó számára irreálisan nagy $p_{CO} = 2,5 \cdot 10^5$ Pa feltétele-zésével számított egyensúlyi értékekhez közelítenek. A MnO redukciójának egyensúlya a nagyolvasztó ban tehát nem jön létre (1500 °C-on 18-20 óra kell az egyensúlyhoz).



60. ábra Egyensúlyi Mn-megoszlás a nyersvas és a 10-20 % Al₂O₃-tartalmú, CaO-SiO₂-Al₂O₃ rendszerű salak között a salakbázikusság függvényében [8]

Mivel a mangánoxid redukciója bázikusabb salakok esetén tökéletesebb, a salak MnO-tartalma ilyen salakokban kisebb. A tényleges Mn-veszteség a salak bázikusságával és ezáltal mennyiségével minimumos görbe szerint változik.

A MnO-redukció mértéke acélnyersvas gyártásakor kb. 50-60 %.

A MnO-redukció a

$$MnO + C = Mn + CO$$
 $\Delta H_{298}^0 = +4976,07 \text{ kJ/kg Mn}$

reakció szerint jelentős hőmennyiséget igényel – amihez a bázikusabb és ezáltal több salak nagyobb hőigénye is hozzájárul –, így nagy mennyiségű mangán(II)oxid redukálása számottevő hőterhelést, növekvő tüzelőanyag-fogyasztást (esetleg rövidebb kampányidőt) von maga után. Egyes vizsgálatok azt mutatták, hogy a nyersvas mangántartalmának 0,1%-os növekedése a kokszfogyasztást 0,4±0,1%-kal növeli, a termelékenységet pedig 0,3±0,1%-kal csökkenti.

14.4.5. A szilíciumos MnO-redukció

Minthogy a SiO₂-képződés standard szabadentalpia-változása adott hőmérsékleten a

Si (sz) + O₂ = SiO₂ (sz)
$$\Delta G_T^0 = -872 \ 110 + 181,29T$$
, J/mol

egyenletek szerint kisebb, mint a MnO-képződésé, ezért a MnO-t a szilícium is redukálhatja, például a

$$2 \text{ MnO}(\text{sz}) + \text{Si}(\text{sz}) = 2 \text{ Mn}(\text{f}) + \text{SiO}_2(\text{sz})$$
 $\Delta G_T^0 = -101 \ 316 - 46,67T, \text{J/mol}$

reakcióegyenlet értelmében.

A folyamat termodinamikai feltételei természetesen módosulnak az oldódási viszonyok figyelembevételével, amely esetben a reakcióegyenlet:

$$2 (MnO) + [Si] = (SiO_2) + 2 [Mn]$$

Ez a redukciós folyamat a nagyolyasztóban nem lehet nagymértékű, mert csekély a termodinamikai valószínűsége annak, hogy a SiO₂ redukciója megelőzi a MnO-redukciót.

14.5. A P₂O₅ redukciója

14.5.1. A P₂O₅-redukció termodinamikai feltételei

A foszfor két oxidja (PO, P₂O₅) közül a vaskohászat szempontjából a sokkal stabilabb P₂O₅ jelentős. A foszfor-pentoxid redukciója C-nal a

$$P_2O_5(g) + 5 C = 2 P(g) + 5 CO$$
 $\Delta G_T^0 = +998 251 - 962,86T,$ J/mol

folyamat szerint megy végbe.

A redukcióra felírható, hogy

$$\Delta G_T^o = -RT \ln K = -RT \ln \frac{p_P^2 \cdot \frac{5}{CO}}{p_{P_2O_5}} \cdot \frac{1}{a_C^5},$$

amelynek értelmében, egységnyi $a_{\rm C}$ és a parciális nyomásokat tartalmazó hányados egységnyi értékének feltételezésével, a folyamat

$$T = \frac{998\ 251}{962,86} = 1037\ \text{K-nél}, \qquad \text{ill. 764°C-nál}$$

nagyobb hőmérsékleteken mehet végbe jelentős hőfogyasztás közben.

Megállapítható, hogy minél nagyobb $p_{P_2O_5}$, tehát minél kevésbé van kötött állapotban a P_2O_5 , és minél kisebb a $p_{\rm P}$, vagyis minél több P oldódik a vasban a P₂O₅ redukciója annál könnyebb. A redukálódott foszfor a vasban a következő hőtermelő folyamat szerint oldódik:

$$0.5 P_2 (g) = [P] \quad \Delta G_T^0 = -122 \ 254 - 19,26T \qquad J/mol$$

A foszfor a vassal több vegyületet hozhat létre, amelyek közül a vas-foszfid képződése a legfontosabb:

3 Fe (sz) + 0,5 P₂ (g) = Fe₃P (sz)
$$\Delta G_{T}^{0}$$
 = - 213 527 + 47,31T J/mol.

A standard szabadentalpia-változást kifejező egyenlet mutatja, hogy a folyamat hőtermelő.

14.5.2. A P₂O₅ redukciója salakfázisból

A P_2O_5 nem fordul elő a betétanyagokban szabad állapotban, hanem esetenként *vivianitban* (Fe₃P₂O₈), de többnyire *apatitban* (Ca₃P₂O₈) jelenik meg. Utóbbi redukciója a

$$2/5 \text{ Ca}_{3}\text{P}_{2}\text{O}_{8} + 2 \text{ C} = 6/5 \text{ CaO} + 2 \text{ CO} + 2/5 \text{ P}_{2}$$

reakcióegyenlet szerint – a keletkezett *foszforgőz* 101.325 Pa parciális nyomásán – csak 1360 °Cnál nagyobb hőmérsékleten indulhat meg.

SiO₂ jelenléte a P₂O₅ redukcióját azáltal könnyíti, hogy szabaddá teszi az apatit-kötésből, azaz elősegíti $p_{P_2O_2}$ növekedését. Ebben az esetben a redukció a

$$2/5 \text{ Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8 + 3/5 \text{ SiO}_2 + 2 \text{ C} = 3/5 \text{ Ca}_2\text{SiO}_4 + 2 \text{ CO} + 2/5 \text{ P}_2$$

reakcióegyenlet szerint megy végbe, s a foszforgőz $0,001 \cdot 10^{-5}$ Pa nyomása esetén kezdőhőmérséklete ($p_{CO}=0,5 \cdot 10^{-5}$ Pa feltételezésekor) 1080°C.

Ha a redukciós folyamatban a keletkezett foszfor oldódását a vasban, illetőleg a Fe₃P-képződést, a P_2O_5 kötött voltát, s a SiO₂ jelenlétét együttesen szem előtt tartjuk, akkor a folyamatot a következő reakcióegyenlet írja le:

$$2/5 \text{ Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8 + 2 \text{ C} + 12/5 \text{ Fe} + 3/5 \text{ SiO}_2 = 3/5 \text{ Ca}_2\text{SiO}_4 + 2 \text{ CO} + 4/5 \text{ Fe}_3\text{P}$$

Ebben az esetben – $p_{CO}=0.5 \cdot 10^{-5}$ Pa feltételezésével – a *redukció kezdőhőmérséklete* 860°C. A tárgyaltak értelmében a szabaddá tett a P₂O₅ redukcióját alapvetően a

$$P_2O_5(g) + 5 C = 2 P(g) + 5 CO$$
 $\Delta H_{298}^0 = +31 941,32 kJ/kg P$

folyamat írja le, s elősegíti:

- a nagy $p_{P_2O_5}$,
- a kis $p_{\rm P}$,
- a SiO₂ jelenléte, ill. a savanyú salak,
- a nagy hőmérséklet, ill. hőmennyiség.

A P_2O_5 redukciójának feltételei a nagyolvasztóban teljes mértékben adottak, ami a rendszer P_2O_5 -tartalmának gyakorlatilag teljes mértékű redukciójához vezet. A salak csak hidegjárat esetén tartalmaz P_2O_5 -ot. A betétanyag P-tartalma tehát meghatározza a nyersvas P-tartalmát.

14.6. A nyersvas-kéntelenítés feltételrendszere

A nyersvasmetallurgiában a salak közreműködésével végbemenő legfontosabb folyamat a nyersvas kéntelenítése, amelynek során a kéntartalom nagymértékben csökken, javítva ezzel a nyersvas és az abból készült acél minőségét. A kéntelenítési folyamatot a kénbevitel meghatározott hányadának nyersvasban való oldódása előzi meg.

14.6.1. Kénforrások és – megoszlások a nagyolvasztóban

A nagyolvasztó betétanyagaiban a kén túlnyomórészt *szulfid*, kisebb részben pedig *szulfát* alakban található. Minthogy nyersércet a nagyolvasztók csak ritkán használnak, a zsugorítópörkölés vagy a pelletezés során pedig az elegyalkotók S-tartalma mintegy 80-85 %-ban eltávozik, így a nagyolvasztó kénbeviteleinek legynagyobb képviselőja a koksz, amelyben a kén FeS alakban van jelen. A nagyolvasztóba kerülő *1 t nyersvasra vonatkoztatott S-mennyiség* a különböző anyagok fajlagos mennyiségének és S-tartalmának a függvénye, s 5-10 kg között változik. A koksz részesedése a S-bevitelben 70-90 %, attól függően, hogy mennyi a koksz S-tartalma, ill. fajlagos mennyisége. Olajbefúvás esetén a S-források részesedésében az olaj is jelentős helyet (25-30 %) foglalhat el. Az eleggyel bevitt kénmennyiség általában 5-10 %-ban részesedik a teljes S-bevitelben.

Az ISD DUNAFERR 1.számú nagyolvasztójának S-beviteléről a 61. ábra ad tájékoztatást.



61. ábra A II.sz. nagyolvasztó kénbevitelének százalékos megoszlása (DV) [26]

A koksz kéntartalmának jelentős részét a fúvószél oxigénje égeti el, a

$$3 \text{ FeS} + 3 \text{ O}_2 = 2 \text{ FeO} + 2 \text{ SO}_2$$

reakcióegyenlet szerint. A keletkezett kéndioxidot a koksz karbonja a

$$SO_2 + 2C = 2CO + S$$

folyamat értelmében bontja. A gázhalmazállapotú kén (2000°C felett atomos, alatta molekuláris állapotban van) – áramlás közben – részben a nyersvasba, részben a salakba kerül.

A kén eloszlásáról a betétanyagok és a termékek között, adott nagyolvasztó különböző magasságaiban a 62. ábra [8] nyújt tájékoztatást. Látható, hogy a kénátmenet folyamatai a folyékony fázis megjelenésének pillanatától és a nagy hőmérséklet hatására erőteljesebbé válnak.

A nagyolvasztóban kialakuló S-forgalmat a 63. ábra [8] szemlélteti. A S-mennyiség ~1,8-2,0 %-a a torokgázzal és annak portartalmával,~6-7 %-a a nyersvassal és 91-92 %-a a salakkal távozik a nagyolvasztóból.



62. ábra A nagyolvasztóbetét S-tartalmának megoszlása a betétanyagok és a termékek között [8]

1 - zsugorítvány, majd vas, 2 - mészkő, 3 - salak, 4 - gáz, 5 - koksz



63. ábra A S-mérleg alakulása a nagyolvasztóban [8]

14.6.2. A kéntelenítés metallurgiája

14.6.2.1. Fémszulfidok képződésének standard szabadentalpia-változása a hőmérséklet függvényében

A kén oldódását a vasban a

$$0.5 S_2 (g) = [S]$$
 $\Delta G^0 = -131 968 + 22.06T J/mol$

reakcióegyenlet, a vas(II)-szulfid-képződést pedig a

Fe (sz) + S) (sz = FeS (sz)
$$\Delta G^0 = -95\ 878\ -22,40T$$
 J/mol

illetve a

$$Fe(\gamma) + 0.5 S_2(g) = FeS(f)$$
 $\Delta G^0 = -113462 + 26.46T J/mol$

reakcióegyenlet írja le.

A vasban oldódó vas(II)-szulfid az alábbi, általános kéntelenítő reakcióban vehet részt:

$$[FeS] + (MeO) = [FeO] + (MeS),$$

amelynek egyensúlyi állandója:

$$\mathbf{K} = \frac{\mathbf{a}_{(\text{MeS})} \cdot \mathbf{a}_{[\text{FeO}]}}{\mathbf{a}_{[\text{FeS}]} \cdot \mathbf{a}_{(\text{MeO})}}, \qquad \text{amiből} \qquad \frac{\mathbf{a}_{(\text{MeS})}}{\mathbf{a}_{[\text{FeS}]}} = \mathbf{K} \cdot \frac{\mathbf{a}_{(\text{MeO})}}{\mathbf{a}_{[\text{FeO}]}}.$$

Ebből következik, hogy a kéntelenítés akkor hatásos, ha a MeS jól oldódik a salakban, a MeO aktivitása nagy, a FeO aktivitása pedig csekély.

A kéntelenítési folyamatban minden olyan elem elvileg kéntelenítőnek számit, amelynek *szul-fidképződési standard szabadentalpia-változása* negatívabb, mint a FeS képződéséé.

A 64. ábra [8] a nyersvasmetallurgiában számításba vehető szulfidképző elemek szulfidképződési standard szabadentalpia-változását tünteti fel a hőmérséklet függvényében. Látható, hogy a *szulfidok stabilitása* a hőmérséklet növekedésével csökken (kivételt képez a SiS, a CS és a CS₂), s a nyersvasmetallurgiában fontos hőmérséklet-tartományban a legfontosabb szulfidok közül a CaS a legstabilabb, a többi fémszulfid stabilitása pedig a MgS, MnS, FeS sorrendben csökken. Így a Fe mellől a Ca, a Mg és a Mn is képes a ként elvenni.



64. ábra Fémszulfidok képződésének standard szabadentalpia-változása a hőmérséklet függvényében [8]

Ez utóbbi elemek szulfidjainak képződésére az alábbi egyenletek érvényesek:

Mn (f) + 0,5 S₂ (g) = MnS (sz)
$$\Delta G_{\rm T}^0$$
 = - 289 726 + 80,30*T* J/mol
Mg (g) + 0,5 S₂ (g) = MgS (sz) $\Delta G_{\rm T}^0$ = - 554 751 + 197,78*T* J/mol
Ca (f) + 0,5 S₂ (g) = CaS (sz) $\Delta G_{\rm T}^0$ = - 553 076 + 108,48*T* J/mol

A nyersvasmetallurgiában a kalcium a leghatásosabb és a legnagyobb mennyiségben jelen lévő kéntelenítő elem, amely azonban nem elemi, hanem oxid alakban található a salakban. Így a kéntelenítési folyamat első megközelítésben a

$$[FeS] + (CaO) = (CaS) + [FeO]$$

reakcióegyenlettel írható le. Ez a reakció csak akkor mehetne végbe, ha a

$$(\Delta G^{0}_{(CaS)} + \Delta G^{0}_{(FeO)} - \Delta G^{0}_{(FeS)} - \Delta G^{0}_{(CaO)}) < 0$$

egyenlőtlenség a reakcióhőmérsékleteken fennállni. A legfontosabb kéntelenítő elemek oxidjainak és szulfidjainak képződési standard szabadentalpia-változását bemutató 65. ábrán [8] látható, hogy mindhárom elem oxidképződése negatívabb standard szabadentalpia-változással jár, mint a szulfid-képződésé. Ez a különbség a Ca esetében ugyan a legkisebb, de még elegendő ahhoz, hogy a felírt kéntelenítési folyamat standard szabadentalpia-változását a folyamat hőmérsékletein – például 1700 K-en – pozitívvá ($\Delta G_{1700}^0 = 1716$ J/mol) tegye.



65. ábra Egyes fémszulfidok és fémoxidok képződési standard szabadentalpia-változása a hőmérséklet függvényében [8]

14.6.2.2. A redukció szerepe a kéntelenítésben

Ahhoz, hogy a kéntelenítési reakció végbemehessen, a keletkezett FeO-nak redukálódnia kell, hogy – az előző megfogalmazás értelmében – $a_{[FeO]}$ minél kisebb legyen. Így a folyamatot elsősorban az endoterm

$$[FeS] + (CaO) + C = (CaS) + [Fe] + CO$$
 $\Delta H_{298}^0 = 140\ 149$ J/mol,

illetőleg, ha a folyékony nyersvashoz CaO-ot adunk, a

$$[S] + CaO(sz) + [C] = CaS(sz) + CO \qquad \Delta G_{T}^{0} = 115\ 137 - 113,67T \qquad J/mol$$

reakcióegyenlet írja le, amelynek standard szabadentalpia-változása 1013 K fölött negatív és amely szerint

$$\mathbf{K} = \frac{\mathbf{a}_{\text{CaS}} \cdot \mathbf{p}_{\text{CO}}}{\mathbf{a}_{\text{CaO}} \cdot \mathbf{a}_{\text{[S]}} \cdot \mathbf{a}_{\text{[C]}}}; \qquad \frac{\mathbf{a}_{\text{CaS}}}{\mathbf{a}_{\text{[S]}}} = \mathbf{K} \cdot \frac{\mathbf{a}_{\text{CaO}} \cdot \mathbf{a}_{\text{[C]}}}{\mathbf{p}_{\text{CO}}}$$

és

$$\lg K = -\frac{6010}{T} + 5,93.$$

A felírt összefüggések értelmében a növekvő salakbázikusság, hőmérséklet és C-aktivitás (azaz redukáló körülmény) a kéntlenítés endoterm folyamatát segíti, míg a CO parciális nyomásának növekedése gátolja ezt. (A nagytoroknyomás péládul fékezőleg hat a kéntelenítésre.) A salak viszkozitásának csökkenése – mint minden salak/fém reakciót – a kéntelenítési folyamatot is segíti.

Azt tapasztalták, hogy a

$$[S] + (CaO) + C = (CaS) + CO$$

reakcióval leírt kéntelenítési folyamat 1500°C-on 2 óra alatt egyensúlyra jut.

A kéntelenítési folyamatban a *redukálószer szerepét* a szilícium és a mangán (esetleg más dezoxidáló elem) is betöltheti. Ilyen esetekben a folyékony nyersvas és a salak érintkezésében végbemenő kéntelenítési reakciók a következők

$$[S] + 0.5 [Si] + (CaO) = (CaS) + 0.5 (SiO_2)$$
$$[S] + [Mn] + (CaO) = (CaS) + (MnO)$$

14.6.2.3. A salakbázikusság és a hőmérséklet hatása a kéntelenítésre

A salakbázikusság és a hőmérséklet változásának hatását a kénmegoszlásra a 66. ábra [8] szemlélteti. Látható, hogy a bázikusság növekedésének egyre erőteljesebb hatása növekvő hőmérsékleten kifejezettebb, s annál erőteljesebb, minél nagyobb a CaO-tartalom a salakban, azonos (CaO + MgO)-tartalmon belül.

A kéntelenítésre – az előzőekben megállapítottak szerint – a CO parciális nyomása is hatást fejt ki. A kénmegoszlás változását a salak bázikusságának függvényében, különböző p_{co} -értékeknél, 1500 °C-os hőmérsékleten a 67. ábra [8] tünteti fel. Egyértelműen kiderül, hogy az üzemi kénmegoszlási adatok kisebbek, mint a bázikusság növekedésével nagyobbodó egyensúlyiak, azaz a nyersvas tényleges S-tartalmai nagyobbak (0,03-0,05 %) a $p_{co} = 10^5$ Pa-ra meghatározott egyensúlyi értékeknél. Csak a $p_{co} = 2,5 \cdot 10^5$ Pa esetére számított egyensúlyi adatok közelítenek az üzemi eredményekhez. Ilyen nagy p_{co} -értékek azonban a nagyolvasztóban nincsenek.



66. ábra A kénmegoszlás változása C-nal telített vasolvadék és 10-20 % Al₂O₃-tartalmú nagyolvasztósalakok között, adott CaO-tartalom mellett, a bázikusság függvényében[8]



67. ábra A kénmegoszlás változása C-nal telített vasolvadék és nagyolvasztósalakok között a bázikusság függvényében, adott CaO-tartalom, p_{CO} és hőmérséklet mellett, [8]

14.6.2.4. A salak kénkapacitása

A salakok kéntelenítőképességének megítélésre a kénkapacitás fogalmát vezették be. A

$$(CaO) + 0.5 S_2 = (CaS) + 0.5 O_2$$

reakcióegyenlet alapján felírt

$$K = \frac{a_{(CaS)}}{a_{(CaO)}} \cdot \frac{p_{O_2}^{0,5}}{p_{S_2}^{0,5}}$$

egyensúlyi állandó értelmében a salak kénkapacitását ($C_{\scriptscriptstyle S}$) a

$$C_{s} = (S) \cdot \frac{p_{O_{2}}^{0,5}}{p_{S_{2}}^{0,5}}$$

kifejezés adja.

A *salakok kénkapacitásának* változására a salakösszetétel függvényében a 68. ábrán [8] látható izo-kénkapacitási görbéket határozták meg. Az azonos kénkapacitásokat jelző görbék helyzete gya-korlatilag hasonló a CaO-telítési görbék lefutásához, amiből következik, hogy a kénkapacitást alapvetően a bázikusság határozza meg.



68. ábra CaO-SiO₂-Al₂O₃ rendszer izo-kénkapacitási vonalai [8]

Kimutatták, hogy a kénkapacitás logaritmusa igen jól korrelációban van a salak bázikusságával és a hőmérséklettel az alábbi egyenlet szerint [8]:

$$\log C_{\rm s} = -5,57 + 1,39 \cdot \frac{x_{\rm CaO} + 0,5 \cdot x_{\rm MgO}}{x_{\rm SiO_2} + 0,33 \cdot x_{\rm Al_2O_3}} + 1,58 \cdot 10^{-3} \cdot \left[{\rm T}(^{\circ}{\rm C}) - 1500 \right]$$

melyben x az adott fémoxid móltörtje.

14.6.2.5. S-megoszlás a salak és a nyersvas között

A salak és a nyersvas között kialakuló kénmegoszlás számítására számos – a kén aktivitási együtthatóját is figyelembe vevő – matematikai formula született [23; 8], melyek egyike:

$$\log L_{s} = \log \frac{(S)}{[S]} = 1.3 \cdot \frac{\text{CaO} + 0.7 \cdot \text{MgO}}{0.94 \cdot \text{SiO}_{2} + 0.18 \cdot \text{Al}_{2}\text{O}_{3}} + \log f_{s} - 0.43$$

A formulában szereplő kénaktivitási együttható meghatározására szolgáló – a Si és a Mn aktivitási együtthatójának számítására előzőkben már bemutatott – módszer, azaz a

$$\log f_i = \sum_i e_j^i [\% j]$$

összefüggés a 8.táblázat adataival, ebben az esetben is használható. De a 69. ábra [8] megadja a kén – tömeg%-ra vonatkoztatott – aktivitási együtthatójának a folyékony vasban oldott elemek mennyiségének függvényében bekövetkező változásait, s így segíti a *log fs* meghatározását. Az ábra és a 8.táblázat információi természetesen összhangban vannak jelezve, hogy a S aktivitási együtthatóját a C, Si, Al és P növeli, a Cu, Mn és a S pedig csökkenti.



69. ábra A kén aktivitási tényezőjének változása a vas ötvözőelemeinek függvényében [8]

A kénmegoszlás gyakorlati valóságában általában (S)/[S] = ~ 20 körül ingadozik az adott nagyolvasztóra vonatkozó fajlagos bevitt S-mennyiség és a *fajlagos* salakmennyiség függvényében, amint arra a 70. ábra [25] utal, két ugyanazon műben termelő, de eltérő adottságokkal rendelkező nagyolvasztó eredményeit szemléltetve.



70. ábra S-megoszlás két különböző nagyolvasztóban [25]

A nagyolvasztóból távozó kénmennyiség – S-hordozók szerinti – %-os megoszlására mutat példát a ISD DUNAFERR Zrt. Dunai Vasmű vonatkozó adatait feldolgozó 71. ábra [26]. Látható a salak dominanciája a S-eltávolításban.



71. ábra A II.sz. nagyolvasztóból történő kénkiadás %-os megoszlása (DV) [26]

A kéntelenítési teljesítmény, azaz a salak S-tartalmának szükségszerű fokozás esetén, a növekvő salakbázikussággal járó nagyobb fajlagos salakmennyiség, valamint a folyamat

$$FeS + CaO + C = CaS + Fe + CO$$
 $\Delta H_{200}^0 = 4379,65$ kJ/kg S

reakció szerinti jelentős hőszükséglete a fajlagos kokszfogyasztás növekedését vonja maga után, ami pedig a termelés csökkenéséhez vezet.

Ezért nagymérvű, nagyon csekély S-tartalmú nyersvasat produkáló kéntelenítési igény teljesítéséhez, üstmetallurgiai kéntelenítő eljárások (pl. CaC₂, Mg, stb. reagensekkel) is rendelkezésre áll(hat)nak.

Az ISD DUNAFERR Zrt. nagyolvasztóiból csapolt nyersvasak legjellemzőbb S-tartalma 0,01-0,015 %.

14.7. Összefüggések a nyersvasat alkotó főbb (Fe-melletti) komponensek %-os mennyiségei között

A különböző metallurgiai folyamatok eredményeként nyersvasba került, illetőleg nyersvasat alkotó komponensek mennyiségi részesedési aránya egymással közvetett vagy közvetlen – esetenként és részben mindkét minőségű – kapcsolatban állnak egymással természetszerűen. Ebben a kapcsolatrendszerben a metallurgiai törvények jutnak érvényre, s a legjelentősebb összefüggések a nyersvas C-, Si- és S-tartalma között mutatkoznak.

A három részből álló 72. ábra [27] felső tagja (a) arról tanúskodik, hogy a C-tartalom növekedésével a nyersvas Si-tartalma is növekszik. Az összefüggés lényegében sztochasztikus, minthogy a két változó azonos irányú módosulását okozza egy független változó – jelen esetben a hőmérséklet – és így mindkettő ez utóbbival áll függőségi kapcsolatban és nem egymással. Bár kétségtelen, hogy a nagyobb C-aktivitás növeli a SiO₂-redukciójának termodinamikai esélyét.



72. ábra Összefüggés [C] és[Si], [C] és [S] valamint [Si] és [S] között [27]

A b-jelzésű ábrarész szerint a C mennyiségi növekedése a nyersvas S-tartalmának csökkenésével jár együtt, aminek alapvető oka, hogy a hőmérséklet növekedésének következtében a

nyersvasolvadék több karbont képes oldani és egyidejűleg fokozottabban biztosított az endoterm kéntelenítési folyamat hőszükséglete. Ezen túlmenően a nagyobb mennyiségű karbon jelenléte közvetlenül is segíti a kéntelenítő reakciót azáltal, hogy fokozza a reakciótér szükséges redukáló jellegét.

Az alsó ábrarész (c) azt mutatja, hogy a nyersvas S-tartalma annál kisebb, minél nagyobb a Sitartalma. Az összefüggést két valódi hatótényező hozza létre. Az egyik ebben az esetben is a hőfogyasztó folyamat lévén, a hőmérséklet növekedése (vagy csökkenése) mindkét reakciót fokozza (vagy fékezi).

A másik hatástényező közvetlenül hat, azaz a nyersvasban lévő Si – a kéntelenítő reakcióban redukálószerként működhetve – mennyiségi növekedése fokozhatja a kéntelenítés hatékonyságát.

Végülis valószínűsíthető, hogy a nyersvas C-tartalmának növekedése nagyobb Si- és kisebb Startalommal jár együtt, s így a nagyobb Si-tartalmú nyersvas kevesebb kenet tartalmaz.

15. A vasmetallurgia alapjait képező metallurgiai folyamatok, valamint a kapcsolódó hőmérsékleti és anyagáramlási viszonyok térbeli megjelenésének és összhangjának összefoglaló áttekintése

A vasmetallurgia alapjaként tárgyalt metallurgiai folyamatokat, valamint a kapcsolódó hőmérsékleti, fizikai, illetve anyagáramlási viszonyokat a 73. ábra [20] foglalja össze. A működési tématerületek szerinti rendszerezés segítséget nyújt a különböző kémiai reakciók hőmérsékleti és térbeli tartományainak megjelölésében, az egyes térségek működési összhangjának felismerésében és a komplex vasmetallurgia rendszerszemléletű megismerésében.



73. ábra Az egyes reakciók (a), a gáz és szilárd anyag hőmérséklet-profilja (b) és a nagyolvasztó belső állapotának (c) összevont és összefoglaló ábrázolása [20]. (A S-telenítési folyamat megjelölése hiányzik az ábra alsó részéről*) *a szerző megjegyzése.

Látható, hogy a nagyolvasztóban lejátszódó előkészítő (dehidratáló, karbonát-disszociáció), vas-oxid-redukciós (hematit-, magnetit-, wüstit-redukció), Boudouard-, salakképződési-, SiO₂-, P₂O₅- és MnO-redukciós, vaskarbonizációs, nyersvasolvadási, valamint C-elgázosító (parciális oxi-

dáció) folyamatok a szilárd, majd – a koksz kivételével – megolvadt anyagok süllyedése közben, az azokkal ellenáramban, fölfelé áramló – folyamatosan változó kémiai összetételű – gáz közreműködésével fokozatosan, de magassági tartományok szerint jelentősen eltérő intenzitással, lefelé növekvő hőmérsékletű térségekben játszódnak le.

Jól látható, hogy a csökkenő oxidfokozatú vas-oxidok egyre nehezedő redukciója fokozatosan több időt, azaz hosszabb süllyedési útvonalat igényel, s hogy a Boudouard-reakció belépése (teljes mértékben >1000°C-on) a wüstit-redukció nagyobb részét a direkt redukciós tartományba helyezi.

Egyértelmű, hogy a nyersvas egyéb komponenseinek oxidjai (SiO₂, P₂O₅, MnO) csak az olvadt salakból redukálódnak, s a nyersvas karbonizációja is csak olvadt állapotban fejeződik be.

A fúvósík oxidációs zónájában képződő – hőt leadó és redukáló – gáz fölfelé áramlása a szolidusz és a likvidusz hőmérésklet között elhelyezkedő kohézív zóna alatti olvadék – és az afeletti szilárd anyagtartományban gyakorlatilag jó. A kohézív zónában azonban csak a – réteges adagolás révén kialakuló – kokszréteg (kokszablak) biztosít elfogadható gázáramot.

Ez a körülmény részben hozzájárul a nagyolvasztó középső zónájában tapasztalható, s a középső ábrarészen látható, kisebb mértékű hőátadási intenzitás kialakulásához.

A képződött torokgáz a nagyolvasztó felső részén távozik, majd felhasználáshoz tisztítják, a nyersvas és a salak pedig – jelentős sűrűségkülönbségük következtében – jól elkülönülve a medencébe áramlik, ahonnan lecsapolják.

A nyersvasmetallurgia alapvetően C-bázisú technológiával dolgozik. A nagy fajlagos koksz-(esetleg azt részben helyettesítő más tüzelő- ill. redukálóanyag-) fogyasztás, átlagosan ~500-520 kg/t nyv., s minthogy a nagyolvasztóba vitt C-ból a technológiai láncolat során CO₂ lesz, a nagyolvasztó rovására írható CO₂-emisszió ~1680 kg/t nyv., azaz igen nagy.

A fajlagos C-szükséglet és ezáltal a CO₂-emisszió csökkentése érdekében jelentős technikai, technológiai eljárások (pl. oxigénes nagyolvasztó, a H₂-es redukció részesedésének növelése, stb.) születtek és állnak a gyakorlati megvalósítás küszöbén, illetve a továbbfejlesztés folyamatában.

16. A nagyolvasztó nyersvastermelő képessége és a termelésnövelés lehetőségei

A nagyolvasztó méretei, különösen az 1960-as éveket követően gyorsan növekedtek. Ma már néhány helyen 14-15 m medenceátmérőjű, 5000-5500 m³-es nagyolvasztókban 12.000-14.000 t nyersvasat termelnek naponta. A nagyolvasztók méreteinek további számottevő növekedése fizikai, kémiai és mindenekelőtt áramlástechnikai okok miatt nem valószínű.

Valamely ország nyersvastermelési igényéhez tartozó nagyolvasztók nagyságát, ill. számát, a nagyolvasztó – adott körülményekre érvényes – termelőképessége, s ezen belül elsősorban a kohósításra kerülő elegy minősége határozza meg.

16.1. A termelőképesség meghatározása

A nagyolvasztó termelőképessége a fúvósíkban időegység alatt (parciális oxidáció) elégethető tüzelőanyag tömegének és a fajlagos tüzelőanyag-fogyasztásnak a függvénye, azaz

$$P = \frac{K}{k}$$
 t/d

ahol

P = napi nyersvastermelés	t/d
<i>K</i> = napi kokszelégetés	t/d
k = fajlagos kokszfogyasztás	t/t nyersvas.

Póttüzelőanyagok befúvásakor azok mennyiségeit a helyettesítési arány szerint kell figyelembe venni.

Az összefüggésből következik, hogy a napi nyersvastermelés nő, ha

- változatlan k mellett növekszik K,
- változatlan *K* mellett csökken *k*,
- növekszik *K* és csökken *k*,
- K növekedése nagyobb mértékű, mint k növekedése,
- *k* csökkenése nagyobb mértékű, mint *K* csökkenése.

16.1.1. Az elégethető napi kokszmennyiség

A napi kokszelégetés (*K*) meghatározására korábban végzett vizsgálatok azt állapították meg, hogy a fúvósíkban kialakuló *oxidációs zónafelület* minden 1 m²-én optimálisan 30,753 t koksz égethető el naponta. Ennek alapján, s az oxidációs zóna felületének kifejezésével az alábbi össze-függés vezethető le:

$$K = 30,753 \pi l(D_m - l - 2f)$$
 t/d

amelyben

l = az oxidációs zóna körgyűrűs felületének szélessége, azaz radiális kiterjedése, amelynek értékét a nagyolvasztó nagysága alapján kell meghatározni, m

 $D_{\rm m}$ = medenceátmérő, m

f = fúvókabenyúlás a medencefaltól, 0,15 m.

Az értékeket a képletbe behelyettesítve kapjuk a kokszelégetést a medenceátmérő függvényében kifejező Rice-egyenes egyenletét (itt l=1,83 m):

$$K = 177 (D_m - 2,13)$$
 t/d $(D_m = 4-6 \text{ m})$

A különböző medenceátmérő tartományokban alkalmazható további összefüggések [8] növekvő *l*-értékekkel a következők:

$K = 218 \ (D_m - 2,83)$	t/d	$(D_m = 4-8 \text{ m})$
$K = 307 (D_m - 3, 15)$	t/d	$(D_m = 4-9 \text{ m})$
$K = 735 (D_m - 7,25)$	t/d	$(D_m = 10-14 \text{ m}).$

Amint azt a vonatkozó egyeneseket szemléltető 74. ábra [8] mutatja, az elégethető napi kokszmennyiség, növekvő medenceátmérő-tartományban egyre nagyobb hajlásszögű egyenes mentén változik a medenceátmérővel. Ez abból fakad, hogy az oxidációs zóna radiális kiterjedése a medenceátmérő növekedésével nő.

A legáltalánosabban használható összefüggést a medenceátmérő és a kokszelégetés között az alábbi egyenlet írja le:

$$\lg K = 2,59 \lg D_m + 0,73),$$

illetőleg

$$K = D_m^{2,59} \cdot 5,37$$
 t/d.

Az így meghatározott értékek jó egyezést mutatnak az előzőekben tárgyalt, de csak adott medenceátmérő-tartományokra érvényes képletekkel kapott eredményekkel, különösen a 6 m-nél nagyobb medenceátmérőknél, amint az a 74. ábrán [8] látható.



74. ábra Az elégethető napi kokszmennyiség a medenceátmérő függvényében [8]

16.1.2. A fajlagos kokszfogyasztás beszámítása

A nyersvastermelést kifejező P = K/k egyenletben szereplő fajlagos kokszfogyasztás (*k*) meghatározására az alább mutatott számítási lehetőséget (esetleg tényleges üzemi eredményeket) felhasználva, a napi várható nyersvastermelés kiszámítható, a következő összefüggéssel:

$$P = \frac{D_m^{2.59} \cdot 5,37}{470 + 0,167G_a + 0,249M - 1,006Zs - 1,142Pe - 0,093T_l} \quad t/d$$

amelyben:

 $G_e =$ nettó elegy, kg/t nyv. M = mészkő, kg/t nyv. Zs = a bruttó elegy zsugorítványtartalma, % Pe = a bruttó elegy pellettartalma, % $T_1 =$ fúvószél-hőmérséklet, °C

16.2. Nyersvastermelés a medenceátmérő függvényében

A különböző nagyolvasztóknak a medenceátmérő függvényében, Mt/a mértékegységekben megadott nyersvastermelő kapacitásait bemutató 75. ábra [30] feltünteti az egységnyi medencefelületre vonatkozó napi teljesítmények egyes, azonos értékeit hordozó görbéket is. Jól látható, hogy a medenceátmérő, azaz a nagyolvasztó nagyságának függvényében növekvő termelési kapacitásokat fokozatosan emelkedő görbék jellemzik, utalva arra, hogy a termelési kapacitás növekedésének mértéke a nagyolvasztó növekvő medenceátmérőjével egyre fokozódik.



75. ábra Nyersvasgyártó kapacitás a medenceátmérő függvényében, a medencefelületre vonatkoztatott napi termelés különböző értékeinél [30]

Megállapítható, hogy a bemutatott nagyolvasztók ~8 m medenceátmérőig főleg 20-40, 8-11 méter között többnyire 40-70, 11-15 méter között pedig csaknem kivétel nélkül 60-80 t/m².d medencefelületi termelési teljesítményt képviselnek. Az ábrán kiemelkedően nagy számban szereplő japán nagyolvasztók termelési kapacitása eléri a 4,5 Mt/a értéket csakúgy, mint az azonos méretű más nagyolvasztók, például Németországban.

Gyakorlatilag azonos összefüggést mutat a VDEh-tagvállalatai nagyolvasztóinak és az ISD Dunaferr Zrt. két nagyolvasztójának termelési eredményeit szemléltető 76. ábra [31] is, jelezve, hogy a dunaújvárosi 1. és 2. nagyolvasztó teljesítménye a vizsgált nagyolvasztók sorában méltó helyet foglal el.



76. ábra Nyersvastermelés a medenceátmérő függvényében a VDEh-tagvállalatok (Ném., Belg., Finno., Holl., Ausztr.) és z ISD Dunaferr Zrt. nagyolvasztóiban 1999-2003-ban [31]

16.3. A nagyolvasztók fajlagos és egyedi termelőképessége

A nagyolvasztók termelési teljesítményeit többnyire t/m³.üzemnap mértékegységben adják meg, melynek értéke – az adott feltételrendszertől is függően – többnyire 2,0-2,5 t/m³.üzemnap között változik, de vannak ehhez képest elmaradt, vagy kiugróan kedvező eredmények is, mint pl. a svédországi Lulea 3,18 t/m³.üzemnap teljesítménye. Az ISD Dunaferr Zrt. nagyolvasztóinak 2000-2003. évi átlageredménye 1,945 t/m³.üzemnap volt.

Az egyre nagyobb nagyolvasztók (5000 m³-esnél jelentősen nagyobb – technológiai okok miatt – feltehetően nem épül) növekvő teljesítőképessége – adott országon belül – a nagyolvasztók darabszámának csökkenéséhez vezet. Erre utalóan példaértékű a Németországban 1945-2008 évek között változó nagyolvasztó-darabszám és az egy nagyolvasztó átlagos termelő-képessége változásának összevetését szolgáló 77. ábra [32]. Az egy nagyolvasztó átlagosan 10-szeresére növekedett termelő-képessége a működő nagyolvasztók darabszámát (1958-tól) 130-ról 16-ra csökkentette, a jelzett időtartam alatt.



77. ábra Németországi nagyolvasztók termelőképességének és darabszámának változása az időben [32]

16.4. A nyersvastermelés növelési lehetőségei

A termelés – a P = K/k összefüggés alapján – természetesen mindazon paraméterek értékeinek kedvezőbbé tételével növelhető, amelyek a fajlagos kokszfogyasztást, ill. tüzelőanyag-fogyasztást (*k*) csökkentik (elegykihozatal, gázkihasználás, fúvószél-hőmérséklet növelése stb.). Ezért a követ-kező fejezet csak a napi kokszelégetés (*K*) fokozhatóságát szolgáló lehetőségekkel foglalkozik.

A napi kokszelégetésnek az elárasztás, ill. a fluidizáció bekövetkezését előidéző medencegáztérfogatáramsűrűség szab határt. Ebből következik, hogy ha ez a határ térfogatáram-sűrűség megengedhető konstans értéken tartható (esetleg csökkenthető) pl. nagytoroknyomás vagy a fúvószél oxigénben való dúsítása révén, akkor időegységben több koksz égethető el elárasztási problémák nélkül.

16.4.1. A nagytoroknyomás hatása a termelésre

A leírtakból nyilvánvaló, hogy az adott nagyolvasztókban időegységben elégetett kokszmenynyiség, ill. az időegységben befújt levegőmennyiség (bizonyos határokon belül) meghatározza a termelést. A 78. ábra [8] mutatja, hogy a nyersvastermelés és a fúvószél-térfogatáram között az öszszefüggés lineáris, de az utóbbi hatása annál nagyobb, a termelésre, minél nagyobb a *toroknyomás* és minél kisebb a *nyomásesés* a nagyolvasztóban. Adott fúvószél-térfogatáram mellett a nagyobb toroknyomás láthatóan nagyobb termelést von maga után.



78. ábra Összefüggés a fúvószél-térfogatáram és a napi nyersvastermelés között, különböző toroknyomásoknál [8]

Az ábrából kiolvasható, hogy meghatározott termeléshez – változatlan nyomásesés, vagyis változatlan gázáramlási sebesség fenntartásával – milyen toroknyomásra és fúvószél-térfogatáramra van szükség a hivatkozott körülmények között.

A nagytoroknyomás – a kifejtett okok következtében – jelentős termelésnövekedést ($\Delta p_t = +10$ kPa hatására $\Delta P = +1,1\%$ általában) von maga után, amint azt más-más toroknyomással működő, különböző nagyolvasztókban elért termelési eredmények alapján a 79. ábra [8] érzékelteti.



79. ábra A toroknyomás és a nyersvastermelés összefüggése, különböző nagyolvasztóknál [8]

16.4.2. Az oxigéndúsítás hatása a termelésre

Az oxigéndúsítás termelésnövelő hatásának mértékét a járatintenzitás egyidejű növekedésének lehetséges nagysága határozza meg. Ha abból indulunk ki, hogy a medencegáz kémiai és fizikai energiájának hasznosítási foka az oxigéndúsítás következtében nem csökkenhet, akkor nyilvánvaló, hogy a gáz áramlási sebessége sem növekedhet meg a nagyolvasztóban, vagyis az időegységben keletkezett medencegáz-mennyiségnek változatlannak kell maradnia. Ez tehát azt jelenti, hogy a *fúvószél oxigénkoncentrációjának növekedése*, a fajlagos medencegáz-mennyiség csökkenésével arányos mértékű fúvószélmennyiség-növekedést, azaz *termelésnövekedést* tesz lehetővé, konstans gázáramlási sebesség mellett.

A termelésnövekedés várható mértéke az üzemi körülményeknek is függvénye.

A fúvószél O₂-koncentrációjának függvényében konstans elméleti égéshőmérséklet vagy növekvő elméleti égéshőmérséklet, ill. konstans földgázmennyiség mellett elérhető termelésnövekedés között a 80. ábrán [8] látható területtel meghatározott intervallum jelenik meg. Ez az a terület, amelyben a termelésnövekedés várható értéke elhelyezkedik minden olyan esetben, amikor a termelésnövekedésre, a nyersvas minőségére és a fajlagos tüzelőanyag-fogyasztásra vonatkozó mindenkori elvárások függvényében, az elméleti égéshőmérséklet növekedésének kompenzálási mértéke csak részleges. A nagyobb termelésnövekedés előnyei csak akkor érvényesíthetők, ha az elméleti égéshőmérséklet növekedése megengedhető.



80. ábra A fúvószél O₂-tartalmának hatása a nyersvastermelés növekedésére, konstans és növekvő égéshőmérsékletnél, illetőleg növekvő és konstans fajlagos földgázmennyiségnél [8]

Az oxigéndúsítás gyakorlati megvalósítására szolgáló különböző technológiai módozatok és azokon belül pl. az elméleti égéshőmérséklet szükség szerinti beállításának más-más lehetőségei – különösen a nem azonos üzemi adottságok (pl. nagytoroknyomás) között dolgozó nagyolvasztókban – a termelésnövekedés mértékében is eltérő eredményekhez vezethetnek. Ennek megfelelően a különböző szakirodalmi közlemények szerint a fúvószél oxigénkoncentrációjának 1%-os növekedése konstans elméleti égéshőmérséklet esetén 0,9-4,0 %-os (példánkban 2,26 %-os), konstans fajlagos szénhidrogén- és vízgőzmennyiség esetén pedig 2,4-3,5%-os (esetünkben 3,41 %-os) termelésnöve-kedést von maga után. A nyersvastermelés növekedését az O₂-dúsítás függvényében, 1150 °C-os és $25g/m^3$ nedvességtartalmú fúvószél esetén a 81. ábra [33] jelzi, üzemi eredmények alapján. A regressziós egyenlet arra utal, hogy – a vizsgált üzemi adottságok között – a fúvószél O₂-tartalmának 1 %-os dúsítása 85,8 kg-mal növeli a nyersvastermelést naponta és 1m³ hasznos térfogatra vonatkoztatva.



81. ábra A termelékenység növekedése a fúvószél O₂-dúsításának függvényében 1150 °Cos hőmérséklet és 25 g/m³ nedvességtartalom esetén [33]

16.4.3.A nyersvastermelés növelési lehetőségeinek technológiai rendszere

A nagyolvasztó nyersvastermelő képességének növelési lehetőségeit a fajlagos tüzelőanyagfogyasztás mérséklésére, illetve a kokszelégetés fokozására szolgáló beavatkozások szerint csoportosítva, összefoglalásként a 82. ábra [19] szemlélteti és érzékelteti.



82. ábra A nagyolvasztó termelőképességének növelését szolgáló alapvető módszerek logikai rendszere [19]

A 82.ábra hasznos áttekintés keretében összefoglalásként egyben bemutatja a nagyolvasztói nyersvasgyártásnak, a technológiai részlépésel közvetlen és közvetett hatásviszonyai révén kialakuló sokrétű, bonyolult, de logikai rendbe integrálódó termelési rendszerét is.

ÁBRA-SZÓJEGYZÉK

abhängigkeit	-	összefüggés, függőség
abschmelzen	-	megolvadás
access tower	-	szerelő torony
agglomeration	-	darabosító (zsugorító, pelletező) eljárás
average	-	átlagos
basic oxygen furnace (BOF)	-	oxigénes acélgyártó konverter
bearer	-	hordozó, tartalmazó
behaviour	-	viselkedési mód, tulajdonság
beneficiation	-	javítás, kedvezőbbéttétel
best available technology		
(BAT)	-	a rendelkezésre álló legjobb technológia
betreibspunkt	-	üzemi, működési pont
between	-	között
bilanz	-	mérleg
blast air	-	fúvószél
blast furnace (BF)	-	nagyolvasztó
bosh	-	nyugvó
braunkohle	-	barnaszén
bulk	-	tömeg, terjedelem, rakomány
burden preparation	_	elegy-előkészítés
charge/charging	_	adag, adagolás
coal	-	szén
cohesive zone	-	lágyulási, szolidusz-likvidusz zóna
coke	_	koksz
composition	_	összetétel
Corex/Finex	_	ilven nevű olvadék-redukciós eliárás
correlation	_	kölcsönhatás viszonvosság
crude steel	_	nversacél
darstellung	_	ábrázolás megmutatás megjelenítés
derstending		"halott ember", inaktív kokszoszlop (-
dead man	-	réteg)
decreased	-	csökkentett
dearee	-	fok. fokozat. mérték
dilute	_	higít, envhít, tompít
direct reduction (DR)	_	direkt-redukciós eliárás
distribution	-	megoszlás
DRI	-	direkt-redukciós vastermék, vasszivacs
dripping	_	csepegő
durchgasbar	_	gázáteresztő
effect	_	hatás
electric arc furnace (EAE)	_	elektromos ívfényes kemence
enrichment	_	dúsítás
erdas	_	földnáz
feststoff	_	szilárd anyag
fine	_	anró noros
flooding	_	apro, poros eláraeztás
flow	_	áramlás
fluidised bod	_	fluidizált ágy (anyagréteg)
fluxee	_	folyósító salakkénző anyagok
formengegeschwindigkoit	-	fúvóformadáz sebessád
free standing	-	szabadon álló
	-	szabadon allo tüzelő (redukáló) enveg
iuei	-	luzeio (ieuuraio) aiiyay

gasausnutzung - gázkihasználás gas-solid contact - gáz-szilárd anyag érintkezése gesamten - teljes, együttes gestell - medence gestelldurchmesser - medenceátmérő gichtgas - torokgáz gichtgas - torok gleichgewicht - egyensúly haltezone - tartalékzóna hearth - medence height - magasság hot metal (HM) - nyersvas (olvadt állapotban) hot-blast bustle main - forrószél-körvezeték humidified - nedvesített improve - jobbátétel, javítás increased - növelt input - bevétel, bevitel koksfenster - kokszablak, gázáteresztő kokszréteg kokskegel - kokszkúp load - terhelés, teher lower - kevesebb, kisebb, alacsonyabb lump - darabos massenanteile - tömegrészesedés melter - olvasztó menge - mennyiség natural gas - földgáz oberofen - felső kemencerész ofenhöhe - kemence- (nagyolvasztó-) magasság ore - érc (itt vasérc) pad - bélés, tömb path - folyamat, út pellett - érc-agglomerátum (golyósított) pre-fluxed - önjáró, ill. bázikussá tett present - jelenleg profile meter - elegyfelszín-mérő raceway/wirbelzone - cirkulációs (oxidációs) zóna rast - nyugvó rate - mérték, arány raw material - nyersanyag relationship - kapcsolat, összefüggés requirement - szükséglet, igény roheisen - nversvas scrap - acélhulladék screening - rostálás setting - elrendezés, foglalat shaft - akna shaft furnace - aknás kemence sinter - zsugorítvány sizing - méret szerinti osztályozás smelting reduction (SR) - olvadék-redukciós eljárás stack - halom, rakomány, adag, elegyoszlop staves or plate coolers - hűtőszekrények vagy -lapok stock line - anyagoszlop-szint strenght - szilárdság

sub-burden - elegyszint alatti

- teufe mélység
- thouat armor and staves torokvédő fegyverzet, bélés
 - throughput ártbocsátó-képesség, teljesítmény
 - top gas torokgáz
 - top pressure toroknyomás
 - trockenkoksverbrauch szárazkoksz-fogyasztás
 - - trocknung száradás
 - tuyer fúvóforma
 - unterofen alsó kemencerész
 - uptakes felszálló (torokgáz vezeték)
 - übergangsphase átmeneti zóna
 - verlauf lefutás
 - verteilung megoszlás
 - verwendung felhasználás wasserstoff hidrogén
 - - wind fúvószél
 - wirbelschicht cirkulációs (oxidációs) zóna
 - zersetzung szétesés, bomlás
 - zustand állapot

IRODALOMJEGYZÉK

- [1] H.B. Lüngen, M. Peters, P. Schmöle: Eisenerzeugung im Wandel, Stahl und Eisen, 2011, 4., pp. 39-52.
- [2] S, Kämpfer: Global Player nah beim Kunden, Stahl und Eisen, 2012, 5., pp. 96-98.
- [3] P. Schmöle, H.B. Lüngen: From ore to steel ironmaking processes, Stahl und Eisen, 2012, 6., pp. 29-38.
- [4] C.Delwig, W.Hartig, M.Hoffman, H.B. Lüngen: Developments in sinter technology, Stahl und Eisen, 2007, 6/.7., pp. S51-66.
- [5] VAI Davy Blast Furnace Technology: Setting the Standards in Blast Furnace Technology
- [6] H.J.Jin, S.Choi: Numerical analysis of isothermal flow in lowest part of blast furnace considering effect of cohesive zone, Ironmaking and Steelmaking, 2010, 2., pp. 89-97.

[7] J.Buchwalher és társai: Anforderung an Reststoffe für das Einblasen in den Hochofen, Stahl und Eisen, 2003, 1., pp. 29-37.

[8] Farkas Ottó: Nyersvasmetallurgia, Tankönyvkiadó, Budapest 1989

[9] H.B. Lüngen, P. Schmöle: Hochofenbetrieb ohne Koks und Kohlenstoff?, Stahl und Eisen, 2004, 11., pp. 63-72.

- [10] W.L.Kepplinger: Actual state of smelting-reduction processes in ironmaking, Stahl und Eisen, 2009, 7., pp. 43-51.
- [11] T-Rosenqwist: Principles of extractive metallurgy, McGRAW-HILL SERIES IN MATERI-ALS SCIENCE AND ENGINEERING. McGRAW-HILL BOOK COMPANY, 1974.
- [12] E.Beppler, W.Kowalski, M.Peters: Einflussgrössen auf die radiale Durchgasung und ihre Bedeutung für den Hochofengang, Stahl und Eisen, 1993, 6., pp. 93-101.
- [13] T.Tappervier, W.L.Kepplinger, S.Schuster: Modell zur Ermittlung des Reduktionsmittelbedarfs bei der Roheisenproduktion, Stahl und Eisen, 2010, 5., pp. 47.

[14] P. Schmöle, H.B. Lüngen: Roheisenerzengung im Hochofen unter ökologischer Betrachtungsweise, Stahl und Eisen, 2004, 5., pp. 27-34.

[15] A.Babich, D.Senk, H.W.Gudenau: Effect of coke reactivity and nut coke on blast furnace operation, Ironmaking and Steelmaking, 2009, 3., pp. 222-229.

[16] Y.H.Han és társai: Kinetic analysis of iron oxide reduction in top gas recycling oxigen blast furnace, Ironmaking and Steelmaking, 2012, 5., pp. 313-317.

[17] B.Desai, R.V.Ramna, J.M.Sathaye: Effect of hot reducing gas (HRG) injection on blast furnace operational parameters: theoretical investigation, Ironmaking and Steelmaking, 2008, 1., pp. 43-50.

- [18] G.Pillmair, H.Schöllhammer, B.Lackner, F.-J.Irnich: Voeastalpine Stahl Steigert Effizienz der Hochöfen, Stahl und Eisen, 2012, 6., pp. 74-79.
- [19] A.K.Biswas: Principles of Blast Furnace Ironmaking, Cootha Publishing House, Brisbane, Australia
- [20] R.Jeschat, G.Dombrowski: Beurteilung und Bevertung der Nutzung von Kohlenstoff- und Kohlenswasserstoffträgern zur Eisenerzreduktion, Stahl und Eisen, 1996, 8., pp. 81-87.
- [21] J.Gutavsson, M.A.T.Andersson, P.G.Jönsson: Comparison of calculated equilibrium and operation data for blast furnace with focus on silicon, Ironmaking and Steelmaking, 2009, 5., pp. 341-353.
- [22] M.S.Valipour, B.Koshandam: Numerical modelling of non-isothermal reducing of porous wustite pellet with syngas, Ironmaking and Steelmaking, 2009, 2., pp. 91-96.
- [23] A.Shankar: Sulphur partition between hot metal and high alumina blast furnace slag, Ironmaking and Steelmaking, 2006, 5., pp. 413-418.
- [24] H.Jansen: Feuerfestverschleiss durch Korrosion und Oxidation in Stahlerzeugungsprozessen, Stahl und Eisen, 2005, 9., pp. 45-50.

- [25] S.Kallo, E.Pisilä, R.Inkala, J.Joensuu: Blast furnace operational results four years after rebuilding at Rautaruukki Steel, Stahl und Eisen, 2000, 6., pp. 40-45.
- [26] Móger Róbert: A nagyolvasztón kívüli nyersvaskéntelenítés feltételrendszere a Dunaferr Zrt. Nagyolvasztóművében, DUNAFERR Műszaki Gazdasági Közlemények, 2006, 1., pp. 3-10.
- [27] A.J.Andersson, A.M.T.Andersson, G.P.Jönsson: Variation in hot metal and slag composition during tapping of blast furnace, Ironmaking and Steelmaking, 2004, 3., pp. 216-226.
- [28] L.von Bogdandy, G.Lange, P. Heinrich: Entwicklungsanssichten und Grenzen des Hochofens, Stahl und Eisen, 1968, 22., pp. 1177-1188.
- [29] Farkas O. Szücs L., Lehoczki J., Cseh F.: Adagolási rendszer optimalizálása a nagyolvasztóban, a gázkihasználás fokozása éredekében, IX.Anyag- energia- és környezet-gazdálokodás a vaskohászatban. Konferenciakiadvány, Balatonszéplak, 2001.09. pp.6-8.
- [30] H.Hille, W. Lanzer, H.B.Lüngen, R.Sieger: Technisch-wirtschaftliche Betrachtungen zur Entwicklung der Hochofenkapazitäten in der Welt., Stahl und Eisen, 1997., 3., pp. 93-101.
- [31] Farkas Ottó: A Dunaferr nyersvasgyártásának helyzete és helye a világ vaskohászatában., DU-NAFERR Műszaki Gazdasági Közlemények, 2004, 2.
- [32] H.B.Lüngen, M.Peters, P.Schmöle: Eisenerzangung (Ironmaking), Stahl und Eisen, 2010, 4., pp. 36-64.
- [33] Ironmaking Conference, Proceeding 1999., pp. 138.