

## Sulfur Removal from Steel Using CaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Slag

Sanee SAENGSR<sup>1</sup>, Charkorn JARUPISITTHORN<sup>2</sup>, and Chatchai SOMSIRI<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Engineer, Technical Section, Thailand Smelting and Refining Co.Ltd.

<sup>2</sup>Department of Metallurgical Engineering, Faculty of Engineering, Chulalongkorn University

### Abstract

The experiments were conducted to investigate the effectiveness of slag containing 70%CaO-10%SiO<sub>2</sub>-20%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> for removing sulfur from liquid steel melted in an induction furnace at 1,600°C. The synthetic slag was added in amounts ranging from 1.5 to 3.0 percent of the weight of steel being treated.

The data showed that sulfur removals of 20 to 40 percent were achieved within 15 minutes depending on the weight of the slag added. Initial sulfur content of 0.041 percent was reduced to 0.024 percent and sulfur distribution ratio was determined to be 23.5. The high oxygen content in steel (about 140 ppm) may result in relatively low sulfur removal in this study.

## การขจัดกำมะถันในเหล็กกล้าโดยใช้สแลก CaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

เสนีย์ แสงศรี<sup>1</sup>, ชคร จารุพิสิษฐ<sup>2</sup>, และฉัตรชัย สมศิริ<sup>2</sup>

<sup>1</sup>วิศวกรฝ่ายเทคนิค บริษัท ไทยแลนด์สเมลติง แอนด์รีไฟนิง จำกัด

<sup>2</sup>ภาควิชาวิศวกรรมโลหการ คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

### บทคัดย่อ

การทดลองนี้ได้ศึกษาความสามารถในการขจัดกำมะถันในน้ำเหล็กด้วยสแลกที่มีส่วนผสม CaO 70%-SiO<sub>2</sub> 10%-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 20% ที่อุณหภูมิ 1,600 องศาเซลเซียส ในเตาเหนี่ยวนำไฟฟ้า โดยใช้ปริมาณสแลกตั้งแต่ 1.5-3.0% ของน้ำหนักโลหะ พบว่าในเวลาประมาณ 15 นาที สแลกดังกล่าวสามารถขจัดกำมะถันได้ 20-40% ขึ้นกับปริมาณของสแลกที่ใช้ กำมะถันในเหล็กลดลงจาก 0.041% เหลือ 0.024% และได้อัตราการกระจายตัวของกำมะถันประมาณ 23.5 คาดว่าออกซิเจนที่เหลือในน้ำเหล็กประมาณ 140 ppm อาจมีผลให้ปริมาณการขจัดกำมะถันที่ได้ค่อนข้างต่ำ

## คำนำ

กระบวนการผลิตเหล็กกล้าขั้นทุติยภูมิ (Secondary Steelmaking) เป็นกระบวนการหนึ่งที่ได้รับการพัฒนามากที่สุดในการผลิตเหล็กกล้า กระบวนการดังกล่าวมีวัตถุประสงค์ในการลดเวลาที่ต้องคงน้ำเหล็กไว้ในเตาผลิตเหล็กกล้า (เช่น เตาเบสิกออกซิเจน, BOF) หรือในเตาหลอม (เช่น เตาอาร์คไฟฟ้า, EAF) และจัดการกับน้ำเหล็กกล้าสุดท้ายในถังรับน้ำเหล็ก (Ladle) ก่อนที่จะหล่อน้ำเหล็ก ซึ่งรู้จักกันในชื่อต่าง ๆ ว่า Ladle Metallurgy, Secondary Metallurgy เป็นต้น

เตา BOF เหมาะสำหรับการลดปริมาณคาร์บอน ฟอสฟอรัส และควบคุมปริมาณไนโตรเจน ถ้าความต้องการที่จะลดมลทินเหล่านี้ไม่เข้มงวดเกินไป เนื่องจากเตา BOF สามารถลดคาร์บอนและไนโตรเจนได้ในปริมาณจำกัด ไม่สามารถลดไฮโดรเจนและจำเป็นต้องมีการปรับปรุงความสะอาดของน้ำเหล็กด้วย ดังนั้นกรรมวิธี Ladle Metallurgy สามารถนำมาใช้เพื่อช่วยแก้ไขข้อจำกัดเหล่านี้ได้

การผลิตเหล็กกล้าสมัยใหม่ประกอบด้วยกระบวนการสองขั้นตอน ขั้นตอนแรกจะทำการผลิตเหล็กกล้าปฐมภูมิในเตา BOF หรือเตา EAF เพื่อผลิตเหล็กกล้าดิบ ซึ่งจะผ่านกระบวนการทำให้บริสุทธิ์ขึ้นในขั้นตอนที่สองด้วยกรรมวิธีต่าง ๆ การทำสองขั้นตอนควบคู่กันทำให้สามารถใช้งานเตาปฐมภูมิได้เต็มที่และสามารถผลิตเหล็กคุณภาพได้หลายเกรด สามารถแยกปฏิกิริยาออกซิเดชัน (การลดคาร์บอน การลดฟอสฟอรัส) ออกจากปฏิกิริยรีดิวซ์ (การลดกำมะถัน การลดออกซิเจน) ปัจจุบันโรงเหล็กเกือบทั้งหมดใช้เตาปฐมภูมิสำหรับการหลอมและการควบคุมส่วนผสมต่าง ๆ เท่านั้น การปรับส่วนผสมสุดท้ายจะกระทำในถังรับน้ำเหล็ก (Ladle)

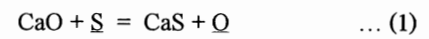
ค่าใช้จ่ายในการผลิตขึ้นกับราคาวัตถุดิบและสถานะของแต่ละพื้นที่ (Lange, 1988) สารลดกำมะถันในน้ำเหล็กมีราคา ประสิทธิภาพและการกัดกร่อนวัสดุทนไฟแตกต่างกัน ตัวอย่างเช่น ผงฟลักซ์  $\text{CaO-CaF}_2$  มีราคาแพงทำปฏิกิริยาได้เร็ว กัดกร่อนวัสดุทนไฟมากและใช้ปริมาณเพียงเล็กน้อย ในขณะที่ผง  $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  มีราคาถูก

เกิดปฏิกิริยาช้า กัดกร่อนวัสดุทนไฟน้อยกว่า แต่ต้องใช้ปริมาณมากกว่า ปัญหาที่คือสารลดกำมะถันตัวใดที่จะช่วยให้กรรมวิธีที่ใช้มีราคาถูกที่สุดภายใต้สถานะของพื้นที่นั้น ๆ

รายงานวิจัยนี้จะกล่าวถึงผลการทดลองใช้ฟลักซ์ซึ่งประกอบด้วย  $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  ในการขจัดกำมะถันออกจากน้ำเหล็กกล้าที่อุณหภูมิประมาณ 1,600 องศาเซลเซียส

## ทฤษฎี

การขจัดกำมะถันออกจากน้ำเหล็กโดยใช้ฟลักซ์ที่มีปูนขาวเป็นองค์ประกอบ สามารถแทนได้ด้วยสมการ



ค่าคงที่สมดุลของสมการ (1)

$$K = \frac{a_{\text{CaS}}h_o}{a_{\text{CaO}}h_s} \quad \dots (2)$$

เมื่อ  $a_{\text{CaO}}$ ,  $a_{\text{CaS}}$  แทนแอกทิวิตีของ CaO และ CaS ในสแลกตามลำดับ

$h_o$ ,  $h_s$  แทนเฮนเรียนแอกทิวิตีของออกซิเจนและกำมะถันในน้ำเหล็ก

สมการที่ (2) ซึ่งว่าการขจัดกำมะถันจะทำได้ดีเมื่อสแลกมี CaO มาก ( $a_{\text{CaO}}$  สูง) และในน้ำเหล็กมีปริมาณออกซิเจนต่ำ ( $h_o$  ต่ำ) ดังนั้นก่อนลดกำมะถันจะต้องพยายามลดออกซิเจนในน้ำเหล็กให้ต่ำลงก่อนโดยการเติมสารลดออกซิเจน

รูปที่ 1 แสดงอัตราการกระจายตัวของกำมะถันในสแลกและในเหล็กภายใต้สแลก  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$  ที่อุณหภูมิ 1,500 และ 1,650 องศาเซลเซียสที่ปริมาณอะลูมิเนียมในน้ำเหล็กต่าง ๆ (ปริมาณอะลูมิเนียมในน้ำเหล็กยิ่งสูง หมายถึงปริมาณออกซิเจนในน้ำเหล็กยิ่งต่ำ) รูปที่ 1 ซึ่งอัตราส่วนของกำมะถันในสแลกและโลหะ,  $\frac{(\%S)}{[\%S]}$  เพิ่มขึ้นตามปริมาณ

ของ CaO ในสแลก และปริมาณอะลูมิเนียมที่เหล็กในน้ำเหล็ก นอกจากนี้อัตราส่วนดังกล่าวที่อุณหภูมิต่ำจะมีค่าสูงกว่าที่อุณหภูมิสูง หมายความว่าภายใต้เงื่อนไขเดียวกันกำมะถันสามารถละลายเข้าไปอยู่ในสแลกได้ดีกว่าหรือการขจัดกำมะถันกระทำได้ดีกว่าที่อุณหภูมิต่ำ

### Sulfur Removal from Steel Using CaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Slag.

สำหรับการศึกษานี้ได้ทดลองใช้สแลกที่มีองค์ประกอบเป็น CaO 70%-SiO<sub>2</sub> 10%-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 20% เพื่อหาความสามารถในการกำจัดกำมะถันจากเหล็กของสแลกดังกล่าว

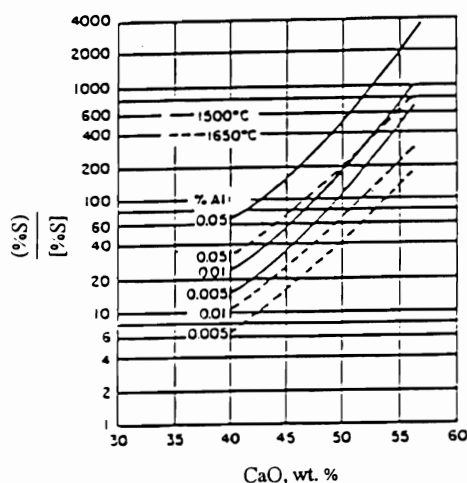
#### วัตถุประสงค์และวิธีการทดลอง

##### วัตถุประสงค์

วัตถุประสงค์ที่ใช้ประกอบด้วยเศษเหล็กกล้า ปูนขาว (CaO) ผงทราย (SiO<sub>2</sub>) และผงอะลูมินา (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) ปริมาณที่ใช้เป็นไปตามตารางที่ 1

##### วิธีการทดลอง

เริ่มจากการหลอมเศษเหล็กในเตาเหนี่ยวนำไฟฟ้า เมื่อโลหะหลอมละลายหมดแล้ว พยายามรักษาอุณหภูมิของน้ำเหล็กไว้ที่ประมาณ 1,600 องศาเซลเซียส จากนั้นจึงผสมฟลักซ์ในปริมาณที่กำหนดลงไปน้ำเหล็ก เมื่อสแลกละลายหมดแล้วจึงชักตัวอย่างน้ำเหล็กตามเวลาที่กำหนดแล้วเทลงในแบบขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 15 มิลลิเมตร ความยาว 40 มิลลิเมตร เพื่อนำไปวิเคราะห์หาปริมาณกำมะถัน คาร์บอนในเหล็กที่ได้ด้วยเครื่อง Spectrolab และวิเคราะห์หาปริมาณออกซิเจนในเหล็กด้วยเครื่อง Leco Oxygen Determinator



รูปที่ 1 อัตราการกระจายตัวของกำมะถันระหว่างสแลกและโลหะสำหรับโลหะเหล็ก-อะลูมิเนียม ที่อยู่ในสมดุลกับสแลก CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Szekely, *et al.* 1989)

ตารางที่ 1 แสดงปริมาณของวัตถุดิบที่ใช้

การทดลองครั้งที่	น้ำหนักวัตถุดิบ (กิโลกรัม)			น้ำหนักรวม (น้ำหนักรวมสแลก) กิโลกรัม	น้ำหนักรวมเป็นร้อยละของน้ำหนักเหล็ก
	CaO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		
1	0.315	0.045	0.090	0.450	1.5%
2	0.420	0.060	0.120	0.600	2.0%
3	0.525	0.075	0.150	0.750	2.5%
4	0.630	0.090	0.180	0.900	3.0%

น้ำหนักเศษเหล็กเริ่มต้น 30 กิโลกรัม

## ผลการทดลอง

ในการจัดกำมะถันในน้ำเหล็กที่อุณหภูมิ 1,600 องศาเซลเซียสด้วยสแลกที่มี CaO 70%-SiO<sub>2</sub> 10%-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 20% โดยใช้น้ำหนักสแลกคิดเป็นร้อยละ 1.5-3.0 ของน้ำหนักโลหะ ปรากฏผลตามตารางที่ 2 ซึ่งแสดงผลวิเคราะห์ของกำมะถันที่เหลืออยู่ในน้ำเหล็กที่เวลาต่าง ๆ

กับตารางที่ 3 และตารางที่ 4 ซึ่งแสดง % คาร์บอน และ % ออกซิเจน ในเหล็กตามลำดับ ตารางที่ 3 และตารางที่ 4 ซึ่งให้เห็นว่าตลอดเวลาของการทดลองจัดกำมะถัน ปริมาณคาร์บอนและปริมาณออกซิเจนในน้ำเหล็กค่อนข้างคงที่ กล่าวคือมีคาร์บอนในน้ำเหล็กประมาณ 0.14% และออกซิเจนในน้ำเหล็กอยู่ในช่วง 0.011-0.016%

ตารางที่ 2 ปริมาณกำมะถันที่เหลือในเหล็ก (%)

การทดลอง ครั้งที่	เวลา (นาที)							
	0	2	4	6	8	10	12	14
1	0.0414	0.0407	0.0378	0.0394	0.0374	0.0366	0.0348	0.0327
2	0.0414	0.0401	0.0384	0.0380	0.0348	0.0354	0.0302	0.0332
3	0.0414	0.0401	0.0364	0.0352	0.0358	0.0342	0.0359	0.0286
4	0.0414	0.0387	0.0393	0.0336	0.0301	0.0348	0.0285	0.0243

ตารางที่ 3 ผลวิเคราะห์คาร์บอนในเหล็ก (%)

การทดลอง ครั้งที่	เวลา (นาที)							
	0	2	4	6	8	10	12	14
1	0.1408	0.1416	0.1411	0.1402	0.1405	0.1418	0.1413	0.1417
2	0.1408	0.1403	0.1415	0.1405	0.1395	0.1405	0.1413	0.1409
3	0.1408	0.1398	0.1403	0.1410	0.1407	0.1389	0.1403	0.1409
4	0.1408	0.1409	0.1393	0.1409	0.1412	0.1407	0.1401	0.1394

ตารางที่ 4 ผลวิเคราะห์ออกซิเจนในเหล็ก (%)

การทดลอง ครั้งที่	เวลา (นาที)							
	0	2	4	6	8	10	12	14
1	0.0143	0.0127	0.0164	0.0156	0.0145	0.0124	0.0151	0.0143
2	0.0143	0.0148	0.0131	0.0176	0.0166	0.0131	0.0132	0.0143
3	0.0143	0.0165	0.0108	0.0164	0.0187	0.0176	0.0132	0.0143
4	0.0143	0.0131	0.0110	0.0158	0.0152	0.0165	0.0132	0.0161

### Sulfur Removal from Steel Using CaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Slag.

รูปที่ 2 ได้จากการนำข้อมูลในตารางที่ 2 มาพล็อตเป็นกราฟแสดงการเปลี่ยนแปลงของ %S ในโลหะเมื่อเปลี่ยนแปลงเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา

จากรูปที่ 2 พบว่าปริมาณกำมะถันเริ่มต้นที่ 0.0414% จะถูกสแลก CaO-SiO<sub>2</sub>- Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ขจัดออกไปจากน้ำเหล็กได้ โดย [%S] ลดลงตามลำดับเมื่อให้เวลาในการทำปฏิกิริยาระหว่างสแลกกับน้ำเหล็กนานขึ้น ที่ปริมาณสแลก 1.5% ของน้ำหนักน้ำเหล็ก ปริมาณกำมะถันลดลงจาก 0.041% เหลือ 0.032% ในเวลา 15 นาที และเมื่อใช้ปริมาณสแลกมากขึ้น จะสามารถขจัดกำมะถันได้ดีขึ้น เช่นที่ปริมาณสแลก 3.0% ของน้ำหนักน้ำเหล็กจะลดกำมะถันลงเหลือ 0.024% ในเวลา 15 นาที

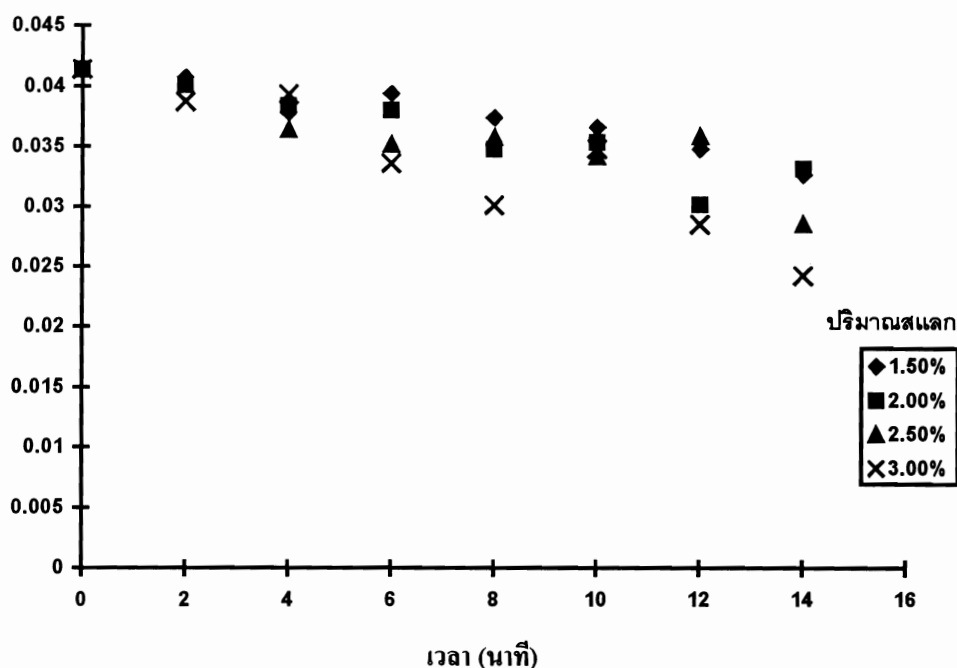
ปริมาณกำมะถันที่ถูกขจัดออกไปสามารถคำนวณได้จากสมการที่ (3)

ปริมาณกำมะถันที่ถูกขจัดคิดเป็นร้อยละ

$$= \frac{\text{น้ำหนักกำมะถันเริ่มต้น} - \text{น้ำหนักกำมะถันที่เหลือ}}{\text{น้ำหนักกำมะถันเริ่มต้น}} \times 100 \dots (3)$$

รูปที่ 3 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างร้อยละของกำมะถันที่ถูกขจัดออกไปกับเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา การใช้สแลก CaO 70% - SiO<sub>2</sub> 10% -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 20% สามารถขจัดกำมะถันได้ประมาณ 20 ถึง 40 % ขึ้นกับปริมาณสแลกที่ใช้ กล่าวคือยิ่งใช้ปริมาณสแลกมากขึ้นก็ยิ่งขจัดกำมะถันได้มากขึ้น อย่างไรก็ตามในการทดลองครั้งนี้ได้ผลการขจัดกำมะถันสูงสุดประมาณ 40% อาจเนื่องมาจากปริมาณออกซิเจนที่เหลือในน้ำเหล็กมีค่าสูง คือประมาณ 140 ppm ทั้งนี้เพราะออกซิเจนเป็นตัวขัดขวางปฏิกิริยาขจัดกำมะถันในน้ำเหล็กตามสมการที่ (1) ดังที่ได้กล่าวมาแล้ว

[%S] ที่เหลือในโลหะ



รูปที่ 2 แสดงการเปลี่ยนแปลงของ (%S) ในน้ำเหล็กตามเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาที่ปริมาณสแลกต่างๆ อุณหภูมิ น้ำเหล็ก 1,600 องศาเซลเซียส

อัตราการกระจายตัวของกำมะถันในสแลกกับในโลหะ,  
 $\frac{(\%S)}{[\%S]}$  สามารถคำนวณได้ดังนี้

$$\text{น้ำหนักกำมะถันทั้งหมด} = \text{น้ำหนักกำมะถันในสแลก} + \text{น้ำหนักกำมะถันในโลหะ} \quad \dots (4)$$

เมื่อแทนค่า น้ำหนักโลหะเท่ากับ 30 กิโลกรัม  
 น้ำหนักสแลกเท่ากับ 0.9 กิโลกรัม (3.0%)  
 $[\%S]$  เริ่มต้น 0.0414%  
 $[\%S]$  ที่เหลือ 0.0243% ในสมการที่ (4) จะได้

$$\frac{0.0414 \times 30.0}{100} = \frac{(\%S) \times 0.90}{100} + \frac{[\%S] \times 30.0}{100}$$

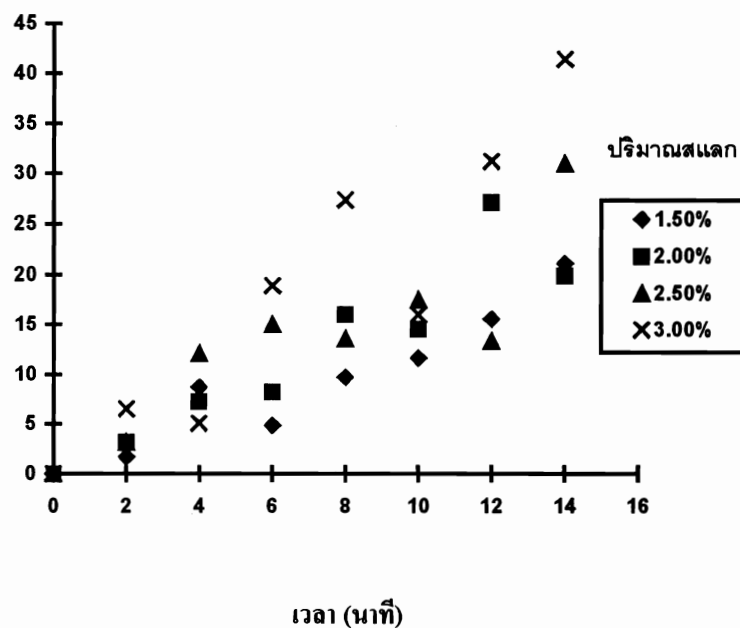
$$\frac{(\%S)}{[\%S]} = 23.5$$

อัตราการกระจายตัวของกำมะถันที่ได้ถือว่าค่อนข้างต่ำ  
 สำหรับการขจัดกำมะถันในถังรับน้ำเหล็ก

### สรุปผลการทดลอง

1. การใช้สแลก CaO 70% - SiO<sub>2</sub> 10% - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 20% สามารถขจัดกำมะถันออกจากน้ำเหล็กได้
2. ปริมาณกำมะถันที่ถูกขจัดออกไปขึ้นกับเวลาที่เกิดปฏิกิริยาและขึ้นกับปริมาณสแลกที่ใช้ กล่าวคือถ้าใช้ปริมาณสแลกเพิ่มขึ้นจะสามารถขจัดกำมะถันได้มากขึ้น
3. ในการทดลองครั้งนี้ ปริมาณออกซิเจนที่เหลือค่อนข้างสูง ประมาณ 140 ppm มีผลให้การขจัดกำมะถันทำได้ไม่คืบหน้าอยู่ในช่วง 20 ถึง 40% ในเวลาประมาณ 15 นาที และได้อัตราการกระจายตัวของกำมะถันระหว่างสแลกกับโลหะประมาณ 23.5 อัตราส่วนนี้สามารถเพิ่มขึ้นได้ หากได้มีการเติมอะลูมิเนียมเพื่อปรับลดปริมาณออกซิเจนตามความสัมพันธ์ที่ได้แสดงในรูปที่ 1

ปริมาณกำมะถันที่ถูกขจัด [%S]



รูปที่ 3 แสดงร้อยละของกำมะถันที่ถูกขจัดออกไปตามเวลาที่ปริมาณสแลกต่างๆ

*Sulfur Removal from Steel Using CaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO***กิตติกรรมประกาศ**

คณะผู้เขียนขอขอบคุณจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ที่ได้ให้ทุนสนับสนุนตามโครงการการเรียนการสอนเพื่อเสริมประสบการณ์ และขอขอบคุณ นายวิชัย สายทอง, นางศิริรัตน์ นิสารัตนพร และนางสาววิณา ขลังธรรมเนียม ครูปฏิบัติการของภาควิชาวิศวกรรมโลหการ คณะวิศวกรรมศาสตร์ ที่ให้ความช่วยเหลือในการทดลองและการวิเคราะห์ตัวอย่างทางเคมี คณะผู้เขียนขอขอบคุณนางสาวนิรมล ลพห้ำ สำหรับงานพิมพ์รายงานวิจัยฉบับนี้

**เอกสารอ้างอิง**

- Lange, K. W. 1988. Thermodynamic and Kinetic Aspects of Secondary Steelmaking Processes. *International Materials Reviews*. **33 (2)** : 53.
- Szekely, J., Carlsson, G. and Helle, L. 1989. *Ladle Metallurgy*. New York, Springer – Verlag Inc : 36.