A VAS ÉS SALAK KÉNTARTALMÁNAK OXIGÉNNEL TÖRTÉNŐ OXIDÁCIÓJA

A MAGYAR TUDOMÁNYOS AKADÉMIA
KOHÁSZATI MUNKAKÖZÖSSÉGÉNEK 45 SZ. KÖZLEMÉNYE

SIMON SÁNDOR,
A MŰSZAKI TUDOMÁNYOK KANDIDÁTUSA
és
BENKŐ GYULÁNÉ

Oxigénes acélgyártás feltételei mellett, mivel nemcsak a salak- és a gázfázis, hanem a fém- és gázfázis érintkezésének a lehetősége is fennáll, a kén közvetlenül a vasfürdőből is oxidálódik. Az oxidáció sebessége — azonos feltételek mellett — nagyobb, mint a salakból történő kénoxidációé. A kén oxidációja fémből és salakból a folyékony és gázfázis határfelületén megy végbe, sebessége — megfelelően nagy reakciófelület esetén — az olvadék kéntartalmával egyenesen arányos. A kalciumszulfát keletkezésének és bomlásának nincs lényeges szerepe a kén gázfázison keresztül történő eltávozásában. A kalciumszulfát keletkezésének kicsi a valószínűsége, a vasfürdő és a salak állandó keveredése, valamint a gázatmoszféra szénmonoxidtartalma miatt; bomlásának pedig más a kinetikai lefolyása, mint a bázikus salakból történő kénoxidációé. A vasszulfid oxidációjának molekuláris mechanizmusára vonatkozóan négylépcsős reakciósorozatot tételeztünk fel. Az oxidáció az adszorpciós rétegben megy végbe, és a gázfázisban levő oxigénatomok indítják meg.

Általánosan elfogadott elmélet szerint a kéntelenítés a klasszikus acélgyártó eljárások során úgy megy végbe, hogy a salak a fém kéntartalmának egy részét valamilyen állandó vegyületben megköti. Laboratóriumi vizsgálatok és üzemi tapasztalatok alapján megállapítható, hogy a salakkal való kéntelenítés hatásfoka függ a salak bazicitásától, FeO-aktivitásától, a hőmérséklettől és a salak—fém érintkezési felülettől. A tapasztalat szerint az oxigénes acélgyártási eljárások kéntelenítésének hatásfoka jobb, mint a klasszikus eljárásoké. Ezt azzal magyarázzuk, hogy a kéntartalom egy része kéndioxid formájában eltávozik, tehát kisebb vagy nagyobb mértékben a kén oxidációja is végbemegy.

A következőkben azokról a kísérletekről számolunk be, amelyeket a vas és salak oxigénnel történő fúvatásával végeztünk.

A kén oxidációjára vonatkozó, korábbi munkánkban [1] közölt termodinamikai számításainkat újabb adatokkal kiegészítve az I. táblázat tartalmazza.

A táblázat adataiból megállapítható, hogy az acélgyártás hőmérsékletén valamennyi reakció lefolyása termodinamikai szempontból lehetséges. Idézett munkánkban [1] már foglalkoztunk azzal a feltételezéssel, hogy a kén oxidációja az (1) reakcióegyenlet szerint mehet végbe. Az (1) reakciót az acélnyersvas kéntelenítésére vonatkozó kinetikai vizsgálataink is igazolták. A szakirodalomban hasonló megállapításokkal ez ideig nem találkoztunk.

I. táblázat

Sorszám	Reakcióegyenlet	Termodinamikai normálpotenciál 1527 C°-on, kal/mol
1.	$[S] + O_2 = SO_2$	—33 206
2.	$3FeS + 5O_2 = Fe_3O_4 + 3SO_2$	—249 650
3.	$3MnS + 5O_2 = Mn_3O_4 + 3SO_2$	—239 770
4.	$FeS + 3/2O_2 = FeO + SO_2$	—75 250
5.	$MnS + 3/2O_2 = MnO + SO_2$	—79 640
6.	$CaS + 3/2O_2 = CaO + SO_2$	—76 040
7.	$FeS + 3Fe_2O_3 = 7FeO + SO_2$	—28 750
8.	$MnS + 3Fe_2O_3 = MnO + SO_2 + 6FeO$	—33 140
9.	$CaS + 3Fe_2O_3 = CaO + SO_2 + 6FeO$	—29 540

Számításaink és kísérleteink alapján feltételezzük, hogy az oxidáció a folyékony fázis és a gázfázis határfelületén megy végbe, és általánosan a következő reakcióegyenletekkel írható le:

$$[S] + O_2 = SO_2 , \tag{1}$$

$$(S^{2-}) + 3/2\ O_2 = SO_2 + (O^{2-}) , \tag{10}$$

$$6\ (Fe^{3+}) + (S^{2-}) + 2\ (O^{2-}) \rightleftharpoons 6\ (Fe^{2+}) + SO_2 . \tag{11}$$

Megállapítottuk azt is, hogy a nyersvasnak oxigénnel történő fúvatásakor a kénoxidáció sebességére sokkal nagyobb befolyással van a szénoxidáció sebessége, mint a kén termodinamikai aktivitása.

Az utóbbi időben sok kutató [2—6] foglalkozott a kén oxidációjának tanulmányozásával. Többnyire elfogadják, hogy a kénoxidáció felületi jelenség, és azt tartják, hogy oxigénfúvatással csak a salak kéntartalma oxidálódhat. A reakció mechanizmusára vonatkozóan a (10) és (11) egyenlet mellett — a salak szulfáttartalmát számításba véve — még az alábbi egyenleteket adják meg [2—4]:

$$CaSO_4 \rightleftharpoons CaO + SO_2 + 1/2\ O_2 , \tag{12}$$

$$CaSO_4 + Fe_2O_3 \rightleftharpoons CaFe_2O_4 + SO_2 + 1/2\ O_2 . \tag{13}$$

A felsorolt munkák közül részletesebben vizsgáljuk és értékeljük NEUHAUS és munkatársai [2, 3], valamint LOOSE és OJKSZ [4] kísérleteit, akik a miénkhez hasonló módon tanulmányozták a kén oxidációjának időbeli lefolyását salak, salak—fém rendszer, valamint nyersvas oxigénes fúvatásakor.

NEUHAUS és munkatársai a szulfátképződésen keresztül történő kéndioxid keletkezését tételezték fel. Abból indultak ki, hogy a salak kéntartalma

10^{-4} at parciális oxigénnyomás felett főleg szulfát alakban van jelen. Az erre vonatkozó irodalmi adatok [7—9] elsősorban $CaO—SiO_2—Al_2O_3$-tartalmú salakokra vonatkoznak. Nagy vasoxidtartalmú és kb. 10%-nál kevesebb CaO-t tartalmazó salakokban már nem képződik szulfát még oxidáló atmoszférában sem; 10%-nál több CaO-t tartalmazó salakokban a szulfátkén főleg a kalciumhoz kötődik [9].

Az irodalmi adatokat elfogadva azt várhatjuk, hogy minél bázikusabb a salak, annál inkább megvan a $CaSO_4$ képződésének a lehetősége, és azonos feltételek mellett annál nagyobbnak kell lennie a kénoxidáció sebességének. NEUHAUS kísérleti eredményei ezzel szemben azt igazolják, hogy minél bázikusabb a salak, annál kisebb a gázfázison keresztül történő kéntelenedés sebessége. Ez az egyik ellentmondás abban a feltételezésben, hogy a kén gázfázison keresztül történő eltávozásában $CaSO_4$ képződésének és bomlásának van a legfontosabb szerepe.

A kénoxidáció a salak- és gázfázis határfelületén valószínűleg a (10) egyenlet szerint folyik le, és ha a salak bázikussága elég nagy, akkor a SO_2 savanhidrid tulajdonságánál fogva megkötődik:

$$CaO + SO_2 = CaSO_3 . \qquad (14)$$

Ha az oxidáló gázatmoszféra biztosított, akkor a 4 vegyértékű kén tovább oxidálódhat az alábbi egyenlet szerint:

$$CaSO_3 + 1/2\ O_2 = CaSO_4 . \qquad (15)$$

A $CaSO_4$ termikus bomlása csak 1500—1600 C° körüli hőmérsékleten következik be a (12) egyenletnek megfelelően. A $CaSO_4$ keletkezésének és bomlásának lehetősége az oxigénes acélgyártás bázikus salakjainál is fennállhat, de a kénoxidáció sebességét meghatározó folyamat ebben az esetben is a kéndioxidnak a fázisok határfelületén való keletkezése. Kis bázikusságú salakban a SO_2 nem kötődik meg, hanem a gázfázison keresztül eltávozik a rendszerből. Ezért a gázfázison keresztül történő kéntelenedés sebessége savanyúbb salakok esetében nagyobb.

A szulfátképződésnek a salak bázicitása mellett még az is feltétele, hogy a salaktakaró felső rétege ne érintkezzék a vasfürdővel. Az oxigénfúvás azonban a fém és salak intenzív keveredésével jár együtt, tehát a $CaSO_4$ megmaradásának nagyon kicsiny a valószínűsége. A $CaSO_4$ ugyanis vassal a következő egyenlet szerint redukálódik [10]:

$$CaSO_4 + 4\ Fe = (Ca, Fe)\ S + (Ca, Fe)\ O + 3\ FeO . \qquad (16)$$

Ez a reakció OELSEN vizsgálatai alapján [11] már 650 C°-on megkezdődik, és nagy hőfejlődéssel megy végbe.

Meg kell még említenünk, hogy ST. PIERRE és CHIPMAN [9] Fe_2O_3—FeO—CaO—SiO_2 salakrendszer egyensúlyi szulfid-szulfáttartalmát vizsgálva, a CO—SO_2 ($SO_2/CO = 34{,}1$) gázatmoszférának kitett salakokban szulfátot nem találtak. Az SO_2 és CO megadott arányából látható, hogy már minimális mennyiségű CO megakadályozza a $CaSO_4$ képződését.

Számításaink alapján a CO az acélgyártás hőmérsékletén a SO_2-ot redukálja, kísérleteink azonban azt bizonyították, hogy ez a redukció nem teljes, mert abban az esetben is mértünk kismértékű SO_2 fejlődést, amikor a gáz nagyobb mennyiségű CO-ot tartalmazott [1].

NEUHAUS és munkatársai CO_2—CO atmoszférával is végeztek kísérleteket, különböző CO_2 : CO arányú keverék ($CO_2/CO = 0{,}5$—$2{,}5$) alkalmazásával. Minden esetben tapasztaltak kéndioxidfejlődést és a kénoxidáció sebessége a CO_2/CO aránnyal együtt növekedett.

A kén oxidációját CO-tartalmú gázban nem lehet a $CaSO_4$ bomlásával magyarázni, mivel a szénmonoxid jelenléte a szulfátképződést kizárja.

A kén oxidációja feltételezésünk szerint a megfelelő oxidációs fokozatokon keresztül a következő sorrendben megy végbe:*

$$\overset{-2}{S^{--}} \rightarrow \overset{+2}{SO} \rightarrow \overset{+4}{SO_2} \rightarrow \overset{+6}{SO_4^{--}} . \qquad (17)$$

A CO jelenlétében +6 vegyértékig nem oxidálódhat a kén, növekvő CO-tartalom mellett pedig a +4 vegyértékig történő kénoxidáció mértéke is csökken. Erősen redukáló atmoszférában a −2 értékű kénion stabil.

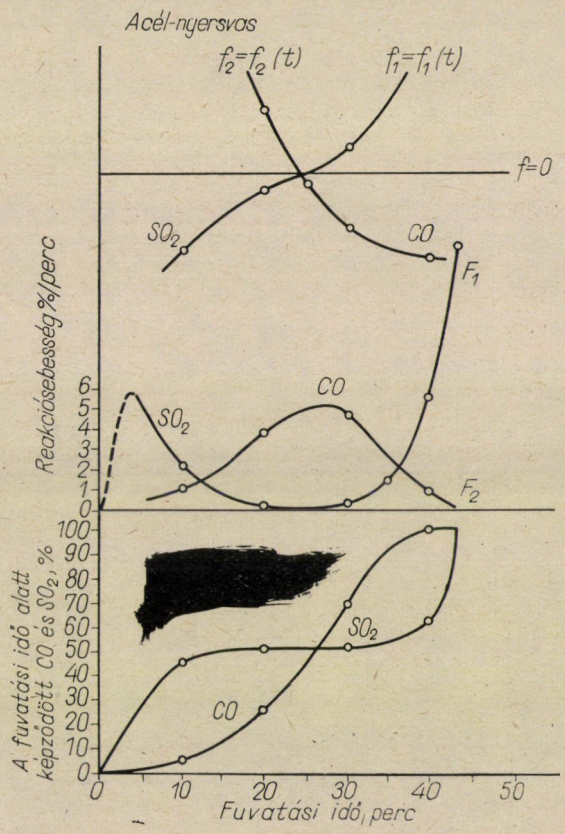
A kutatók általában nem veszik figyelembe a fémfürdő és a gázfázis oxigéntartalma között lejátszódó reakciókat, pedig NEUHAUS és munkatársai mérései alapján a bázikus salak folyékony fémrendszer oxigénes fúvatásakor — a salak megolvadása előtt — oxidálódott az összes S 25%-a. A salak megolvadása előtt az oxigén közvetlenül érintkezett a fémfürdővel, ezért a két fázis közti reakciók lehetősége fennállott. Salakképző hozaganyagok nélkül végzett kísérleteink az említett kutatók kísérleteihez hasonló eredményt adták. Éppen ezért a reakciómechanizmus tárgyalásában levő ellentmondások arra késztettek, hogy adataikat az általunk használt értékelési módszer szerint is feldolgozzuk. Az így kapott diagramokat az 1. és 2. ábrán, kísérleteink eredményét pedig a 3. ábrán [1] mutatjuk be.

A görbék jellege reakciókinetikai vonatkozásban csaknem azonos a kísérleteink alapján nyert görbékkel. Bizonyos eltérés azért jelentkezik, mert mi csak a szennyezők oxidációjából származó salakkal dolgoztunk. NEUHAUS és társai pedig salakképző hozaganyagokat is adagoltak. A Thomas-nyersvassal végzett kísérleteik során az intenzív karbonoxidáció periódusa a foszfor kiégése után következik be (2. ábra). A többi elemek oxidációjával egy időben a kén

* A vegyjel felett feltüntetett számok a kén vegyértékállapotát jelölik.

oxidációja is intenzíven, zavartalanul folyik, és csak a hőmérsékletnövekedés következtében fokozódó karbonoxidáció idején kezd csökkenni.

A karbon intenzív oxidációja periódusában — függetlenül a bázikus salak jelenlététől — a kénoxidáció sebessége minimumra csökken, éppen úgy, mint az acélnyersvas salak nélkül történő fúvatásával végzett kísérleteink



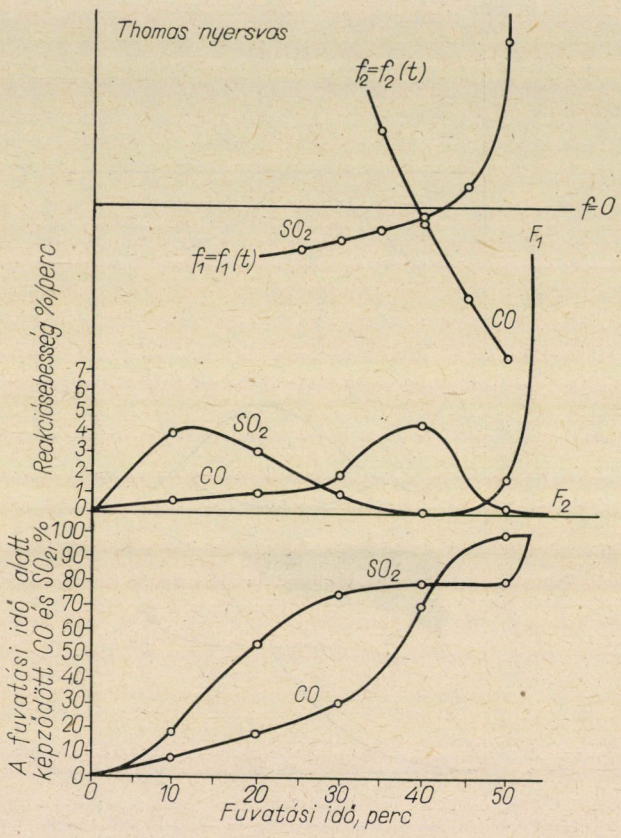
1. ábra. A szén- és kénoxidáció lefolyása bázikus salak-acélnyersvas oxigénnel történő fúvatásakor (NEUHAUS kísérletei [2] nyomán)

során (3. ábra). A görbék jellegének hasonlósága olyan nagy, hogy azok minimum- és maximumpontjai is ugyanúgy, bizonyos időkülönbséggel jelentkeznek (ezek az ábrák felső részén feltüntetett differenciálhányadosok zérus helyeiből láthatók).

Ebből is feltételezhetjük azt, hogy a kén oxidációjában közbenső $CaSO_4$ képződésének kicsi a valószínűsége, mert mindkét kísérleti rendszer kinetikai görbéi hasonlóak, pedig a salakképző hozaganyagok nélkül végzett acélnyersvas fúvatáskor $CaSO_4$ nincs a rendszerben.

A kénoxidáció mechanizmusára vonatkozóan helyesnek bizonyult az alábbi feltételezés [12], amelyet újabb kutatásaink is megerősítettek.

A kén oxidációja oxigén fúvatásakor a folyékony acélban keletkező buborékok felületén megy végbe. A gázbuborék és a folyékony fém között kialakul egy igen vékony monomolekuláris adszorpciós hártya. A gázbuborék

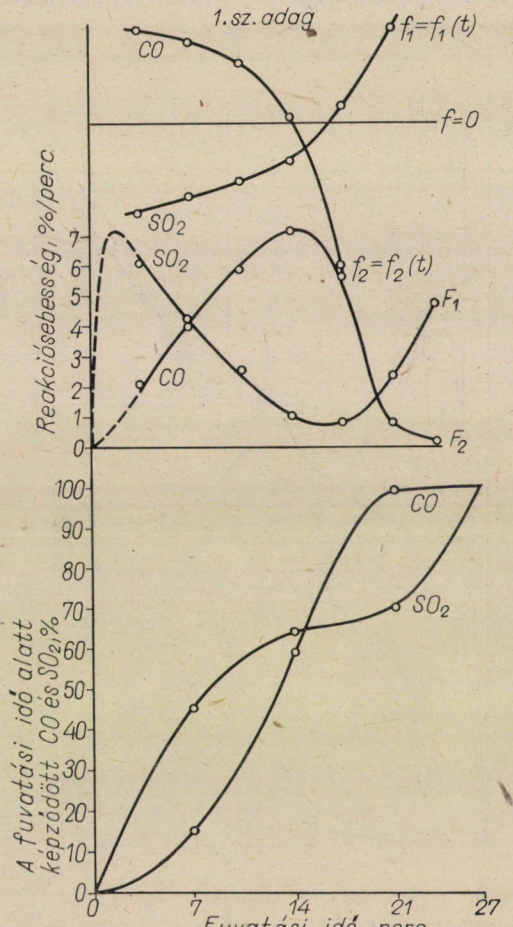


2. ábra. A szén- és kénoxidáció lefolyása bázikus salak Thomas-nyersvas oxigénnel történő fúvatásakor (NEUHAUS kísérletei [3] nyomán)

oxigénje először a hártyát kialakító elemeket oxidálja. Annak ellenére, hogy a gázbuborékban oxigénfelesleg van, a monomolekuláris fémhártya elemeinek oxidációja szelektív — az összetételi, hőmérsékleti és viszkozitási viszonyoktól függően. Az oxidáció során keletkező kéndioxid és szénmonoxid a gázbuborékba kerül. A felszálló gázbuborék felületén újabb és újabb részecskék adszorbeálódnak, és a kén oxidációja mindaddig folytatódik, amíg a gázbuborékokban annyi oxigénfelesleg van, ami a SO_2 és CO képződése mellett a szénmonoxidnak széndioxiddá történő oxidációjához is elegendő volna.

Amikor a gázbuborékból elfogyott a szabad oxigén, akkor a kén már nem oxidálódik, sőt a SO_2-ból a kén visszaredukálódhat a vasfürdőbe.

Ez a reakciómechanizmus nem zárja ki, hogy a salak szulfid-kéntartalma a felületen kéndioxiddá oxidálódjon a (10) reakció egyenlet szerint. Nagy



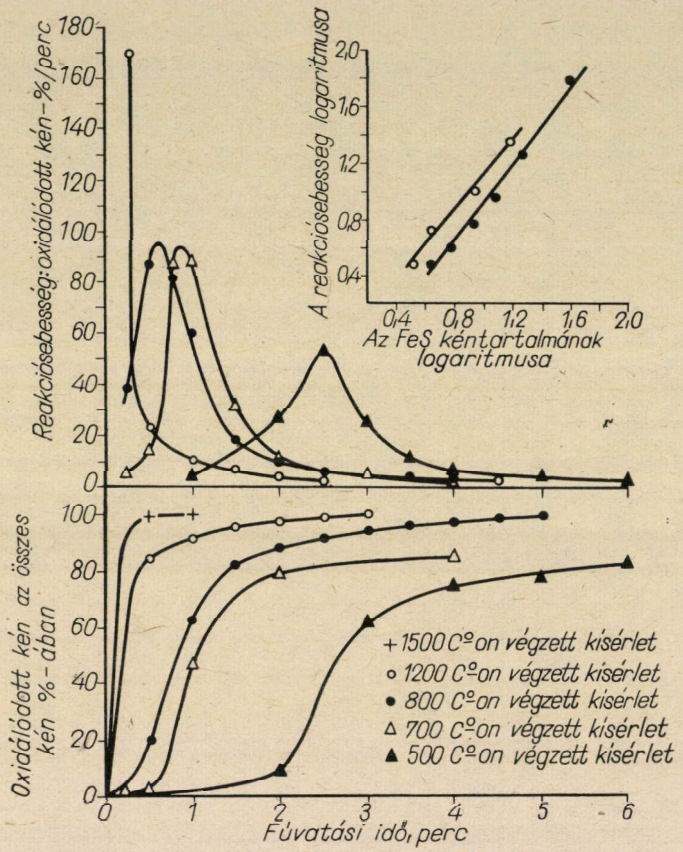
3. ábra. A szén- és kénoxidáció lefolyása acélnyersvas oxigénnel történő fúvatásakor [1]

Fe_2O_3-tartalmú salakokban a Fe^{3+} is oxidálhatja a ként (11. reakcióegyenlet). Elvetettük azonban a reakció mechanizmusára vonatkozóan azt a feltételezést, hogy a $CaSO_4$ bomlásának van döntő szerepe a kén gázfázison keresztül történő eltávozásában.

A feltételezett reakciómechanizmus tisztítására további kinetikai vizsgálatokat végeztünk tiszta salakképző vegyületek, majd 0,65% S-tartalmú armco vas, végül 0,32% kéntartalmú bázikus salak oxigénáramban történő

hevítésével. A salak összetétele a következő volt: SiO_2 18,02%, CaO 47,99%, MgO 8,35%, FeO 16,13%, MnO 9,35%. Mivel valamennyi szerző [1—6] véleménye megegyezik abban, hogy a kén oxidációja felületi jelenség, a felsorolt vegyületeket felületegységre eső azonos súlyban [g/cm²] adagoltuk.

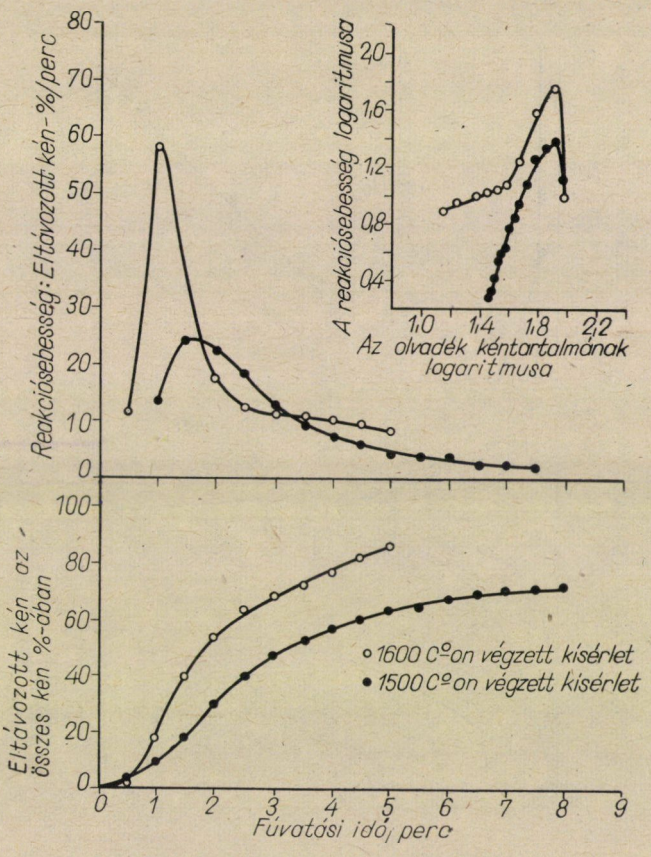
A felületi oxidációt akartuk megvizsgálni, és a diffúzió hatását kiküszöbölni, ezért végtelen vékony rétegnek tekinthető felülettel (0,04 g/cm²) végeztük



4. ábra. Kénoxidáció vasszulfidból oxigén áramban történő hevítés során

a méréseket. Az elemzési adatok pontosságának növelésére a salak és fém kéntartalmát 35S radioaktív izotóppal jeleztük, és az eltávozott SO_2 mennyiségét aktivitásméréssel határoztuk meg. A kísérleteket csőkemencében végeztük, és az átáramló O_2 mennyiségét állandónak tartottuk. A kapott értékek alapján először megállapítottuk a kéndioxid képződésének időbeli lefolyását, és a megszerkesztett koncentráció-idő görbékből a kénoxidáció sebességét grafikus differenciálással határoztuk meg. Mérési eredményeinket és a reakció sebességének értékeit a 4—7. ábrák mutatják be.

A legelső, amit a mérési adatokból leolvashatunk az, hogy a vizsgált reakciók között leggyorsabb a vasszulfid oxidációja, a leglassúbb pedig a $CaSO_4$ termikus bomlása. A vasszulfid oxidációja már 500 C°-on is jól mérhető sebességgel ment végbe, és 1500—1600 C°-on a reakció annyira gyors, hogy a bemért összes kén fél perc alatt oxidálódott.



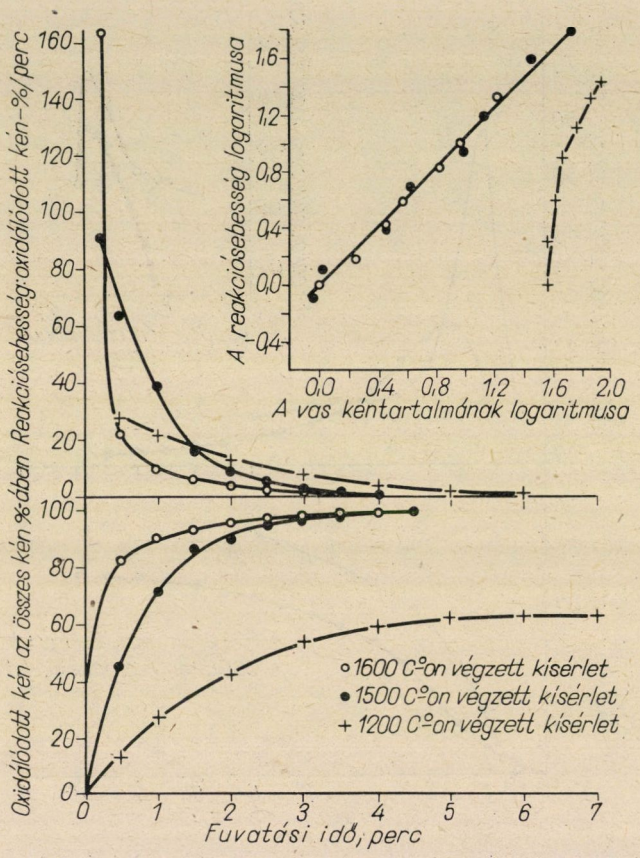
5. ábra. Kalciumszulfát termikus bomlása oxigénáramban

A koncentráció-idő görbe lefutásából is látható, hogy pl. 1200 C°-on már az első fél percben oxidálódott a rendszer kéntartalmának 84,4%-a (a reakciósebességet %/perc egységben adtuk meg, ezért adódik az első fél perc középsebességére 170 %/perc érték). A $CaSO_4$ bomlása 1200 C°-on még nem kezdődik meg, és 1500 C°-on is lassú folyamat.

Ha a vasból és a salakból való kénoxidáció sebességét összehasonlítjuk, megállapíthatjuk, hogy szennyezőktől mentes vasból a kén nagyobb sebességgel oxidálódik, mint bázikus salakból. Különösen világos ez akkor, ha az

azonos hőfokra kapott kezdeti reakciósebességeket hasonlítjuk össze. A vizsgált reakciók kezdeti sebességének mértéke szerint a sorrend a következő:

1. FeS oxidációja;
2. vasban oldott kén oxidációja;
3. salak kéntartalmának oxidációja;
4. $CaSO_4$ termikus bomlása.

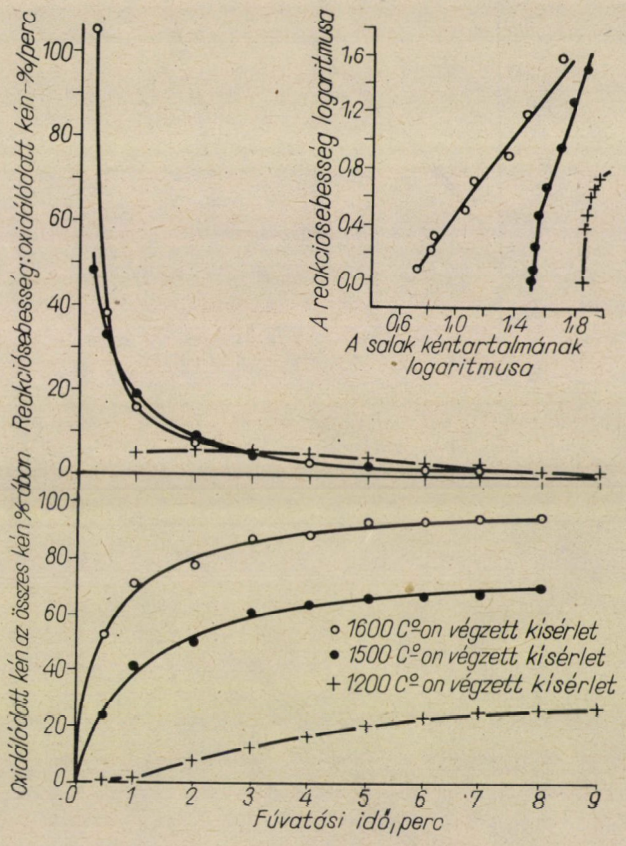


6. ábra. A kénoxidáció lefolyása 0,65% kéntartalmú, egyéb szennyezőktől mentes vas oxigénnel történő fúvatásakor

Joggal feltételezhetjük, hogy a gyorsabb reakció az eredményesebb, tehát amíg a gázfázis és a fürdő között szóba jöhető reakciók lehetségesek, addig az oxidáció elsősorban a fürdő és a gázfázis határfelületén folyik. A salakból való kénoxidáció gyorsabb, mint a $CaSO_4$ termikus bomlása, nem valószínű tehát, hogy a salak szulfátkéntartalma a salakból való kénoxidációban jelentős szerepet kap, már csak azért sem, mert a salakból 1200 C°-on is oxidálódik S, viszont a $CaSO_4$ bomlása még meg sem indul.

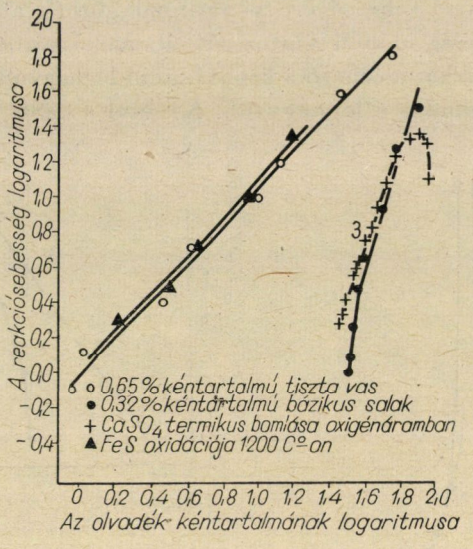
A reakció mechanizmusára vonatkozó következtetésünket még jobban alátámasztja a reakció sebességére vonatkozó görbék alakja.

A reakciósebesség időbeli változását ábrázoló görbékből látható, hogy 1500 és 1600 C°-on akkor mérhető a kénoxidáció legnagyobb sebessége, amikor az olvadék kéntartalma is a legnagyobb. Kivétel a $CaSO_4$ termikus bomlása:

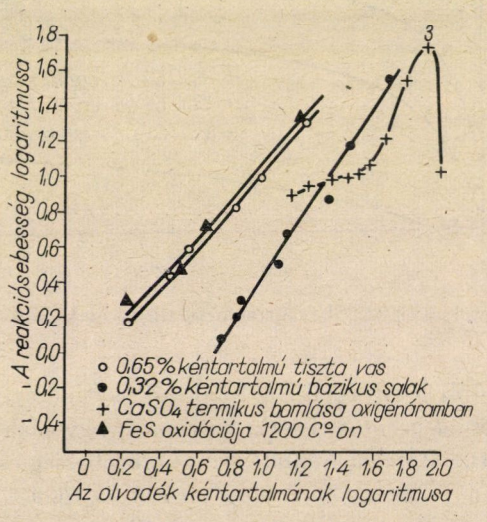


7. *ábra.* A kénoxidáció lefolyása 0,32% kéntartalmú bázikus salak oxigénnel történő fúvatásakor

itt a maximum később jelentkezik. A salakból, vasból és tiszta vasszulfidból történő kénoxidációnak az idővel való változása egymáshoz hasonlóan megy végbe, és a megadott feltételek mellett a reakciósebesség csak az olvadék kéntartalmának függvénye. Ez az összefüggés 1500 és 1600 C°-ra vonatkozóan a 8. és 9. ábra összesített diagramjaiból olvasható le. (Az összesítés a 4—7. ábrák jobb felső részében feltüntetett diagramok alapján történt.) A $CaSO_4$ bomlásának mechanizmusa azonban a salakból, vasból és tiszta vasszulfidból való kénoxidáció mechanizmusától nyilvánvalóan eltérő, mert a bomlási folyamat sebességét nemcsak az olvadék kénkoncentrációja befolyásolja, amint ezt a 8.



8. ábra. Összefüggés az 1500 C°-ra vonatkozó reakciósebesség és az olvadék kéntartalma között, vas, salak, vasszulfid, valamint $CaSO_4$ oxigénnel történő fúvatásakor



9. ábra. Összefüggés az 1600 C°-ra vonatkozó reakciósebesség és az olvadék kéntartalma között, vas, salak, vasszulfid, valamint $CaSO_4$ oxigénnel történő fúvatásakor

és 9. ábra 3 görbéje mutatja. (A 8—9. ábrán a FeS oxidációjára vonatkozóan az 1200 C°-on végzett mérési adatokat tüntettük fel, mert a reakció 1500 C°- és 1600 C°-on a kísérleti feltételek mellett — annyira gyors, hogy a reakciósebesség és a kénkoncentráció összefüggése nehezen állapítható meg.)

A miénkhez hasonló kiértékelési módszerrel dolgoztuk fel NEUHAUS és munkatársai [2], valamint LOOSE és OJKSZ [4] kísérleti adatait a közölt koncentráció-idő görbék alapján. Az eredményeket a 10—11. ábra mutatja be. Minden esetben azt tapasztaljuk, hogy az oxigénfeleslegben keletkezett SO_2 mennyisége — megfelelően nagy reakciófelület esetén — a salak kéntartalmának függvénye (a 10. ábra *1* görbe és a 11. ábra). A $CaSO_4$ bomlására vonatkozóan NEUHAUS és munkatársainak argon atmoszférával végzett mérései alapján a mi kísérleteinkkel megegyezően azt kaptuk, hogy ennek a reakciónak a sebessége nemcsak a salak kéntartalmának függvénye (10. ábra, *2* görbe).

A $CaSO_4$ bomlásának mechanizmusa a fentiekből következtetve nem lehet azonos a salakból való kénoxidáció mechanizmusával.

Érdekes a salakhoz adagolt Fe_2O_3 hatását vizsgáló, argon atmoszférával végzett kísérletük eredménye is. Ez esetben a reakciósebesség logaritmusa és az olvadék mindenkori kéntartalmának logaritmusa között lineáris összefüggés van (10. ábra, *3* görbe). A ferrioxid és vasszulfid között végbemenő reakciók első szakaszára ugyanezt az egyenes arányú összefüggést találtuk (10. ábra, *4* görbe — szaggatott vonallal kihúzott rész). Megnevezett szerzők a reakciót CaO jelenlétében vizsgálták. Az olvadék FeO-tartalma a reakció előrehaladásával növekedett, és ezzel együtt megváltozott a bázicitása és a viszkozitása is. Az olvadék bázikusságának, viszkozitásának és Fe_2O_3-tartalmának a kénoxidáció sebességére gyakorolt hatása még nem eléggé tisztázott ahhoz, hogy a görbe hajlását megmagyarázzuk. Valószínűleg hasonló típusú reakció ment végbe akkor is, amikor Martin-salakhoz Fe_2O_3-ot adagoltak. Ebben az esetben — tekintettel a salak kis kéntartalmára, és az adagolt Fe_2O_3 nagy feleslegére — a kísérlet ideje alatt a salak összetétele és viszkozitása nem változott meg, ezért az eltávozó SO_2 mennyisége csak a salak kéntartalmától függött.

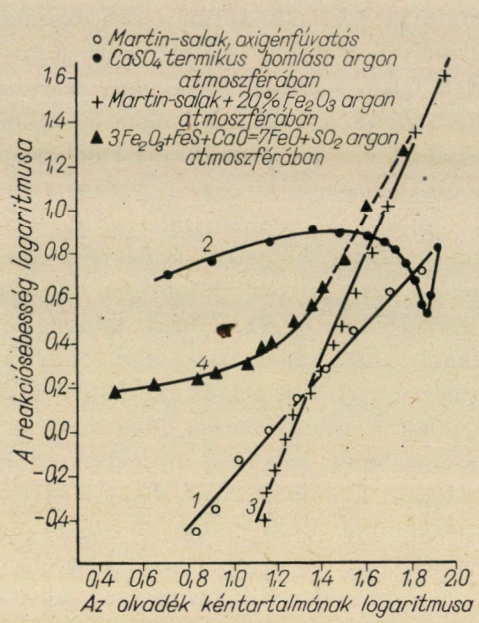
Az eddig lefolytatott kísérleteink alátámasztják feltételezésünket, nevezetesen hogy a kénoxidáció az alábbi reakciókkal írható le:

$$[S] + O_2 = SO_2\,, \tag{1}$$

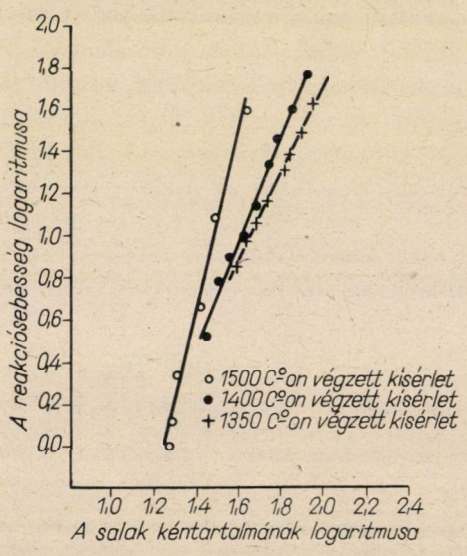
$$(S^{2-}) + 3/2\ O_2 = SO_2 + (O^{2-})\,, \tag{10}$$

$$(6\ Fe^{3+}) + (S^{2-}) + 2\ (O^{2-}) \rightleftharpoons 6\ (Fe^{2+}) + SO_2\,. \tag{11}$$

Az egyenletek azonban csak a kezdeti és a végállapotot jelölik, de nem adnak felvilágosítást az oxicáció valódi, molekuláris mechanizmusára. Kísérleti adataink alapján feltételezzük, hogy az (1) és a (10) reakció molekuláris mechanizmusát helyesen az alábbi reakciók sora írja le:



10. ábra. Összefüggés az 1600 C°-ra vonatkozó reakciósebesség és az olvadék kéntartalma között (NEUHAUS és munkatársainak [2] kísérletei nyomán)

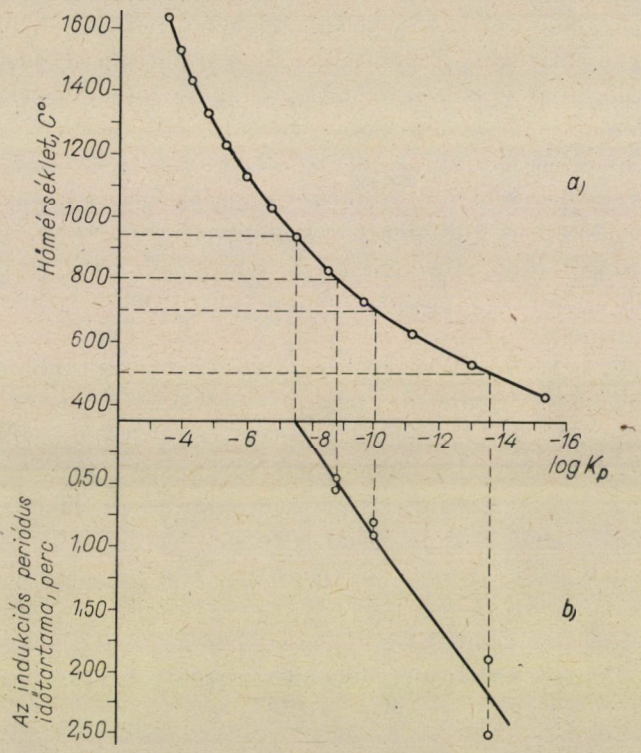


11. ábra. Összefüggés a kénoxidáció sebessége és szintetikus, bázikus salak kéntartalma között (LOOSE és OJKSZ [4] kísérletei nyomán)

1. $O_2 \rightleftharpoons 2\,O$ a gázfázisban;

2. $O + (S^{2-}) = (O^{2-}) + S$
3. $S + O = SO$ } a felületen;

4. $SO + O_2 = SO_2 + O$ a gázfázisban.



12. ábra. Összefüggés az oxigéngáz disszociációs állandója és a vasszulfidból történő kénoxidáció indukciós periódusának időtartama között

Szerintünk az oxigén*atomok* indítják meg a reakciósort. Az oxigén*molekula* ugyanis kémiailag nagyon inaktív. Ezt igazolja, hogy az O=O molekulában levő kettőskötés felszakításához szükséges energia 118 kcal, míg a közönséges —O—O— kötés energiája (pl. H_2O_2-ben) mintegy 50 kcal. Az oxigén*molekula* — nagy reakcióképessége csak látszólagos, mert nem az oxigénmolekulának, hanem az O-*atomnak* az aktivitása biztosítja a lánc kialakulását [13].

A molekuláris oxigén disszociációja (tiszta oxigénben) állandó nyomáson a hőmérséklet függvénye. A disszociáció egyensúlyi állandójának (K_p) ismert értékei különböző hőmérsékletekre vonatkozóan a [14] 12. ábrán láthatók.

Minél nagyobb a hőmérséklet, annál több a disszociált állapotú — ennek megfelelően aktívabb — oxigénatomok száma.

Tiszta FeS-dal, alacsonyabb hőmérsékleten végzett kísérleteink tapasztalata szerint az oxidációnak indukciós periódusa van (4. ábra), amelynek időtartama függ a hőmérséklettől. Alacsonyabb hőmérsékleten az indukciós periódus ideje hosszabb. Az oxigénáram sebessége valamennyi kísérletünk során 2 liter/perc, vagyis a reakciótérben percenként áthaladó oxigénmolekulák száma közel azonos volt. Kisebb hőmérsékleteken azonban ugyanannyi molekulaszám mellett kevesebb aktív oxigénatom van a gázban, s ha az oxigénatomok indítják el a kén oxidációját, akkor összefüggésnek kell lennie az oxigén disszociációjára vonatkozó egyensúlyi állandó (K_p) és a vasszulfid oxidáció indukciós periódusának időtartama között. A 12b. ábrából látható, hogy az indukciós periódus időtartama és a log K_p között lineáris összefüggés van. Az egyenes által az 0 időpontban kimetszett érték 940 C°-nak felel meg, vagyis ennél nagyobb hőmérsékleten a görbének indukciós szakasza nincsen. Ez megegyezik a kísérleti tapasztalatokkal: 1000 C° felett indukciós periódust már nem találtunk.

A második és harmadik reakciólépcső a felületen játszódik le, és igazolja, hogy a sebesség függ a felülettől. A harmadik lépcsőt azért tételezhetjük fel, mert a közbeeső SO keletkezését valamennyi vizsgált kénvegyület (H_2S, COS, CS_2) oxigénnel történő reakciójában kimutatták már [15]. A SO jelenlétét megerősíti az is, hogy az indukciós periódus után az oxidáció sebessége már csak a FeS kéntartalmától függ, tehát jelen kell lennie olyan aktív közbenső terméknek, amely a reakció során biztosítja az oxigénatomok keletkezését (4. reakciólépcső).

JESZIN és munkatársai [5, 6] a kénoxidáció molekuláris mechanizmusára vonatkozóan — más kísérleti metodika alkalmazásával — hasonló következtetésre jutottak.

IRODALOM

1. SIMON Sándor és BENKŐ Gyuláné: *Acta Techn. Hung.* **44** (1963), 347—365.
2. NEUHAUS, H.—LANGHAMMER, H. J.—KOSMIDER, H.—SCHENCK, H.: *Archiv für das Eisenhüttenwesen* **33** (1962), 505—516.
3. NEUHAUS, H.—LANGHAMMER, H. J.—KOSMIDER, H.—SCHENCK, H.: *Stahl und Eisen* **82** (1962), 1279—1287.
4. *Лоозе, К.—Ойкс, Г. Н.: Известия высших учебных заведении. Черная металлургия* (1963); № 7_2, 70—75.
5. *Чучмарев, С. К.—Есин, О. А.—Добрыден, А. А.: Известия высших учебных заведении. Черная металлургия* (1962); № 7, 12—18.
6. *Добрыден, А. А.—Есин, О. А.—Чучмарев, С. К.: Известия высших учебных заведений, Черная металлургия* (1962); № 12, 12—19.
7. RICHARDSON, F. D.—FINCHAM, C. J. B.: *Journal of the Iron and Steel Institut* **178** (1954), 4—15.
8. CARTER, P. T.—MACFARLANE, T. G.: *Journal of the Iron and Steel Institut* **185** (1957), 54—66.
9. St. PIERRE, G. R.—CHIPMAN, J.: *Journal of Metals Transactions AIME* **8** (1956), 1474—1483.

10. NÁRAY-SZABÓ István: Szervetlen kémia, II. kötet 1957; 257.
11. OELSEN, W.—MAETZ, H.: *Archiv für das Eisenhüttenwesen* **13** (1940), 465—474.
12. *Шимон, Ш.—Абросимов, Е. В.—Трубин, К. Г.:* Примечание радиоактивных изотопов в металлургии. Москва 1955, 146—177.
13. SZEMJONOV, N. N.: A kémiai kinetika és reakcióképesség néhány problémája. 1961, 139.
14. ELLIOTT, J. F.—GLEISER, M.: Termochemistry for Steelmaking, I.
15. EMANUEL, N. M.: A kénhidrogén oxidációjának kinetikája. Az „oxidációs láncreakciók kinetikája" c. könyvben 1954, 69.
16. SZEMJONOV, N. N.: A kémiai kinetika és reakcióképesség néhány problémája; 1961, 342