

จดนพลศาสตร์ของการจัดฟอสฟอรัสในน้ำหลักโดยใช้สแลก
ที่มีแบเรียมออกไซด์เป็นองค์ประกอบ



วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชาวิศวกรรมโลหการ
มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี
ปีการศึกษา 2558

**THE KINETICS OF DEPHOSPHORIZATION OF
MOLTEN IRON USING SLAG CONTAINING BaO**



Tanongsak Yingnakorn

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements for the

Degree of Master of Engineering in Metallurgical Engineering

Suranaree University of Technology

Academic Year 2015

จลนพลศาสตร์ของการจัดฟอสฟอรัสในน้ำหลักโดยใช้สแลกที่มีแบเรียมออกไซด์
เป็นองค์ประกอบ

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี อนุมัติให้นับวิทยานิพนธ์ฉบับนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษา
ตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์

(ผศ. ดร.ฐาปนีย์ พชรวิชญ์)

ประธานกรรมการ

(อ. ดร.สงบ คำค้อ)

กรรมการ (อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์)

(รศ. ดร.พรวสา วงศ์ปัญญา)

กรรมการ

(รศ. ดร.ธนดชัย กุลวรวานิชพงษ์)

กรรมการ

(อ. ดร.ปัญญา บัวสมนุรา)

กรรมการ

(ศ. ดร.ชูกิจ ลิ้มปีจ่างค์)

รองอธิการบดีฝ่ายวิชาการและนวัตกรรม

(รศ. ร.อ. ดร.กนต์ธร ชำนิประศาสน์)

คณบดีสำนักวิชาวิศวกรรมศาสตร์

ทงศักดิ์ ยี่งนคร : จลนพลศาสตร์ของการขจัดฟอสฟอรัสในน้ำเหล็กโดยใช้สแลกที่มี
แบเรียมออกไซด์เป็นองค์ประกอบ (THE KINETICS OF DEPHOSPHORIZATION OF
MOLTEN IRON USING SLAG CONTAINING BaO) อาจารย์ที่ปรึกษา :
อาจารย์ ดร.สงบ คำค้อ, 93 หน้า

งานวิจัยนี้มีจุดประสงค์เพื่อศึกษาการขจัดฟอสฟอรัสในน้ำเหล็กโดยใช้สแลกที่มีแบเรียมออกไซด์ (BaO) เป็นองค์ประกอบ โดยศึกษาจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาการขจัดฟอสฟอรัสเพื่อให้สามารถขจัดฟอสฟอรัสในน้ำเหล็กได้มากและใช้เวลาการดำเนินการที่เร็ว ในขั้นตอนการศึกษาได้ทดลองโดยใช้ส่วนผสมของระบบสแลก CaO-SiO₂-FeO-BaO ที่แตกต่างกัน โดยใช้เตาหลอมแบบเหนียวนำไฟฟ้าสำหรับการหลอมวัตถุดิบ ตัวแปรที่สำคัญในการศึกษาได้แก่ ความเป็นด่างของสแลกที่มีต่อการขจัดฟอสฟอรัสในระบบสแลก CaO-SiO₂-FeO ผลของอุณหภูมิต่อจลนพลศาสตร์ในการขจัดฟอสฟอรัส และผลของแบเรียมออกไซด์ต่อจลนพลศาสตร์ในการขจัดฟอสฟอรัส ในการทดลองได้ศึกษาจลนพลศาสตร์ของการขจัดฟอสฟอรัสในน้ำเหล็กโดยเปรียบเทียบระบบสแลกที่มีและไม่มีแบเรียมออกไซด์ ขึ้นตัวอย่างน้ำเหล็กในกระบวนการทดลองได้นำมาวิเคราะห์ส่วนผสมทางเคมีโดยใช้ Emission spectrometer ขณะที่องค์ประกอบทางเคมีของสแลกได้วิเคราะห์โดยเครื่อง X-Ray Fluorescence Spectrometer จากการศึกษาพบว่าที่อุณหภูมิ 1400°C ปริมาณฟอสฟอรัสในน้ำเหล็กลดลงเมื่อเพิ่มความเป็นด่างของสแลกในช่วง 1-2 แต่ที่ค่าความเป็นด่างของสแลกมากกว่า 2 ปริมาณฟอสฟอรัสในน้ำเหล็กไม่ได้ลดลงอย่างมีนัยสำคัญ นอกจากนี้ยังพบว่า การขจัดฟอสฟอรัสในน้ำเหล็กที่อุณหภูมิ 1400°C เกิดขึ้นได้ดีกว่าการขจัดฟอสฟอรัสในน้ำเหล็กที่อุณหภูมิ 1550°C และการขจัดฟอสฟอรัสในน้ำเหล็กโดยใช้สแลกที่มีแบเรียมออกไซด์เป็นองค์ประกอบสามารถขจัดฟอสฟอรัสได้เร็วและมากกว่าเมื่อเทียบกับสแลกที่มีแคลเซียมออกไซด์เป็นองค์ประกอบ

สาขาวิชา วิศวกรรมโลหการ
ปีการศึกษา 2558

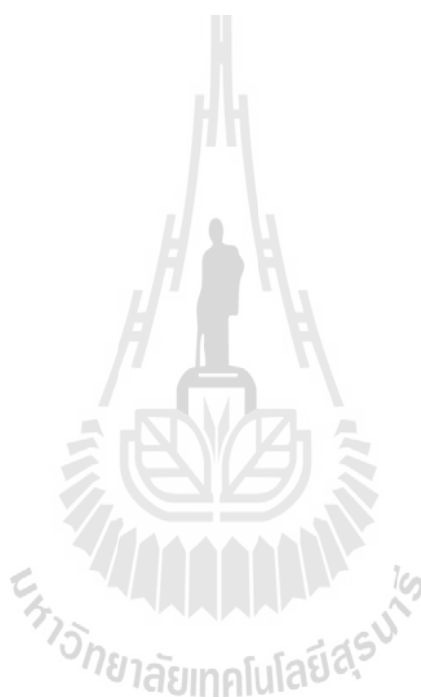
ลายมือชื่อนักศึกษา _____
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา _____

TANONGSAK YINGNAKORN : THE KINETICS OF
DEPHOSPHORIZATION OF MOLTEN IRON USING SLAG
CONTAINING BaO. THESIS ADVISOR : SAKHOB KHUMKOA, Dr.-Ing.,
93 PP.

DEPHOSPHORIZATION/ SLAG/ REFINING OF STEEL/ BARIUM OXIDE

The purpose of this study is to clarify the effect of BaO on dephosphorization of molten iron, especially the kinetics of dephosphorization reactions of molten iron to obtain low content of phosphorus in steel and minimize operating time. In this work the molten iron and different slag composition of CaO-SiO₂-FeO were prepared by using laboratory induction furnace. Key factors of this study were basicity of slag, melting temperature and amount of BaO. The kinetics of dephosphorization in molten iron using the slag system of CaO-SiO₂-FeO with and without BaO were investigated and compared. Chemical compositions of slag were analyzed by using X-ray fluorescence spectroscopy whereas chemical composition of steel were analyzed by using emission spectrometer. Based on the findings of this investigation, it was concluded that phosphorus in molten iron at a temperature of 1400°C is greatly reduced with increasing the basicity of slag in the range of 1-2, whereas the slag with basicity of more than 2 has no significant decreased of phosphorus in molten iron. Phosphorus is highly reduced at 1400°C in comparison to dephosphorization at 1550°C. The amount of phosphorus in molten iron is decreased when the amount of

BaO in the slag increased. BaO played an important role on dephosphorization of molten iron when compared with CaO.



School of Metallurgical Engineering

Academic Year 2015

Student's Signature _____

Advisor's Signature _____

กิตติกรรมประกาศ

สำหรับวิทยานิพนธ์นี้สำเร็จลุล่วงด้วยดี เนื่องจากได้รับความช่วยเหลืออย่างยิ่ง ทั้งด้านวิชาการและด้านการดำเนินงานวิจัย จากหน่วยงานและบุคคลต่าง ๆ ในโอกาสนี้ผู้วิจัยขอขอบคุณหน่วยงานและบุคคลต่าง ๆ ได้แก่

อ. ดร.สงบ คำค้อ อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ ผู้ให้ความรู้ทางวิชาการในด้านต่าง ๆ และให้คำปรึกษาที่มีประโยชน์อย่างยิ่งตลอดการทำวิทยานิพนธ์ในครั้งนี้

เจ้าหน้าที่ประจำศูนย์เครื่องมือวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีอาคารเครื่องมือ 1, 6 และ 10 ซึ่งให้คำแนะนำในการใช้เครื่องมือต่าง ๆ ตลอดการทำวิจัยครั้งนี้เป็นอย่างดี และขอขอบคุณ บริษัท สแตนดาร์ดเมทเทิล จำกัด ที่สนับสนุนวัสดุสำหรับงานวิจัย

ขอขอบคุณ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี ผู้ให้ทุนวิทยานิพนธ์บัณฑิตศึกษา เพื่อเป็นงบประมาณสนับสนุนในการทำวิจัยและผู้เกี่ยวข้องอื่น ๆ ที่มีได้กล่าวถึงข้างต้น ผู้วิจัยขอกราบขอบคุณเป็นอย่างสูง

สำหรับคุณงามความดีอันใดที่เกิดจากวิทยานิพนธ์เล่มนี้ ผู้วิจัยขอมอบให้กับบิดา มารดา ตลอดจนญาติพี่น้องอันเป็นที่เคารพรักยิ่ง ซึ่งบุคคลเหล่านี้เป็นผู้ให้กำลังใจแก่ผู้วิจัยมาโดยตลอด อันเป็นส่วนสำคัญอย่างยิ่งที่ทำให้การทำวิจัยครั้งนี้สำเร็จลุล่วงได้ด้วยดี

ทงนศักดิ์ ยี่งนคร

สารบัญ

หน้า

บทคัดย่อ (ภาษาไทย).....	ก
บทคัดย่อ (ภาษาอังกฤษ).....	ข
กิตติกรรมประกาศ.....	ง
สารบัญ.....	จ
สารบัญตาราง.....	ช
สารบัญรูป.....	ฉ
คำอธิบายสัญลักษณ์และคำย่อ.....	ฎ
บทที่	
1 บทนำ.....	1
1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา.....	1
1.2 วัตถุประสงค์การวิจัย.....	6
1.3 ขอบเขตของงานวิจัย.....	6
1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ.....	6
2 ปรีทรรศน์วรรณกรรมและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	7
2.1 แหล่งที่มาของฟอสฟอรัส.....	7
2.2 ผลของฟอสฟอรัสต่อสมบัติของเหล็กกล้า.....	9
2.3 การขจัดฟอสฟอรัสในเหล็กกล้า.....	10
2.3.1 การผลิตเหล็กขั้นต้น - การถลุงหรือการผลิตเหล็ก.....	11
2.3.2 การผลิตเหล็กขั้นกลาง - การผลิตเหล็กกล้าและการหล่อ.....	12
2.3.3 การผลิตเหล็กขั้นปลาย - การขึ้นรูปเหล็กกล้า.....	12
2.4 โลหะวิทยาของการขจัดฟอสฟอรัสในน้ำเหล็ก.....	16
2.5 เทอร์โมไดนามิกส์ของการขจัดฟอสฟอรัสในน้ำเหล็ก.....	18
2.5.1 ปฏิริยาเคมีสำหรับการขจัดฟอสฟอรัสในน้ำเหล็ก.....	18
2.5.2 แอคติวิตีขององค์ประกอบในสารละลาย.....	18

สารบัญ (ต่อ)

หน้า

2.5.3	สัดส่วนการกระจายตัวของฟอสฟอรัสในสารละลายกับน้ำเหล็ก.....	20
2.5.4	ความเป็นต่างของสแลก.....	22
2.5.5	ค่าคงที่สมดุลเคมีของสมการการจัดฟอสฟอรัส.....	25
2.5.6	ความจุฟอสเฟตในสแลก.....	25
2.5.7	พลังงานอิสระกิบส์.....	26
2.5.8	ปริมาณเหล็กออกไซด์ (% Fe ₂ O ₃) ในระบบสแลก.....	29
2.5.9	ประสิทธิภาพในการจัดฟอสฟอรัส.....	29
2.6	งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	31
3	วิธีดำเนินการวิจัย.....	33
3.1	วัตถุประสงค์ เครื่องมือและอุปกรณ์.....	33
3.1.1	วัตถุประสงค์และสารเคมีที่ใช้ในการวิจัย.....	33
3.1.2	เครื่องมือและอุปกรณ์ที่ใช้ในการวิจัย.....	35
3.2	ขั้นตอนการดำเนินงานวิจัย.....	42
3.3	การเลือกปริมาณ CaO SiO ₂ และ FeO สำหรับใช้ฟอร์มสแลกในระบบสแลก CaO-SiO ₂ -FeO.....	43
3.3.1	การเลือกปริมาณ FeO ที่เหมาะสมในระบบสแลก CaO-SiO ₂ FeO.....	43
3.3.2	การกำหนดความเป็นต่างของระบบสแลก.....	45
3.3.3	การหลอมเหลวของระบบสแลก CaO-SiO ₂ -FeO.....	47
3.4	การเลือกอุณหภูมิสำหรับการจัดฟอสฟอรัสในน้ำเหล็ก.....	48
3.5	การคำนวณส่วนผสมของสแลกสำหรับการทดลอง.....	50
3.5.1	การคำนวณส่วนผสมของระบบสแลก.....	50
3.5.2	การคำนวณปริมาณแบเรียมออกไซด์และซิลิกอนไดออกไซด์.....	51
3.5.3	สรุปการเลือกสภาวะการทดลอง.....	52
3.6	การคำนวณการจัดฟอสฟอรัสด้วยโปรแกรมแมทแลป.....	53
4	ผลการศึกษาและการวิเคราะห์ผล.....	56
4.1	ผลการเตรียม BaO จาก BaCO ₃	56

สารบัญ (ต่อ)

หน้า

4.2	ผลของความเป็นต่างของสแลกต่อการขจัดฟอสฟอรัสในน้ำเหล็ก.....	58
4.3	ผลของอุณหภูมิในการขจัดฟอสฟอรัสในน้ำเหล็ก.....	60
4.4	ผลของ BaO ในระบบสแลก CaO-SiO ₂ -FeO ต่อการขจัดฟอสฟอรัสในน้ำเหล็ก.....	64
4.5	การเปลี่ยนแปลงของปริมาณธาตุผสมอื่นในน้ำเหล็กระหว่างการขจัดฟอสฟอรัส.....	66
4.6	การเปลี่ยนแปลงของระบบสแลกหลังการขจัดฟอสฟอรัส.....	69
4.7	แนวทางการประยุกต์ใช้งานผลการวิจัย.....	71
5	สรุปผลการทดลอง.....	72
	รายการอ้างอิง.....	73
	ภาคผนวก ก บทความวิชาการที่ได้รับการตีพิมพ์เผยแพร่ในระหว่างการศึกษา.....	75
	ประวัติผู้เขียน.....	93

สารบัญตาราง

ตารางที่	หน้า
1.1 ผลกระทบของฟอสฟอรัสในเหล็กกล้า.....	3
1.2 ข้อจำกัดของปริมาณฟอสฟอรัสของเหล็กชนิดต่าง ๆ.....	4
2.1 ผลของฟอสฟอรัสต่อสมบัติของเหล็กกล้า.....	10
2.2 ตัวอย่างและผลของเทคนิคการจัดฟอสฟอรัสและซิลเฟอร์.....	14
2.3 การจัดฟอสฟอรัสในแต่ละขั้นตอนของการผลิตเหล็กจนถึงการผลิตเหล็กกล้า.....	15
2.4 ตัวอย่างส่วนผสมทางเคมีของการป้อนน้ำเหล็กเพื่อจัดฟอสฟอรัสและซิลเฟอร์.....	17
2.5 สมการทางคณิตศาสตร์สำหรับการอธิบายสัดส่วนการกระจายตัวของฟอสฟอรัสโดยนักวิจัยต่าง ๆ.....	21
3.1 ส่วนผสมทางเคมีของแบเรียมออกไซด์ที่ได้จากการอบแบเรียมคาร์บอเนต.....	51
3.2 ส่วนผสมของฟลักซ์สำหรับใช้ฟอร์มสแลกที่มีความเป็นด่างของสแลกต่างกัน.....	52
3.3 ส่วนผสมของฟลักซ์สำหรับใช้ฟอร์มสแลกที่อุณหภูมิแตกต่างกัน.....	52
3.4 ส่วนผสมของฟลักซ์สำหรับใช้เปรียบเทียบผลของ BaO และ CaO ที่อุณหภูมิ 1400°C.....	52
3.5 ตัวแปรสำหรับใช้คำนวณ.....	54
4.1 ส่วนประกอบของระบบสแลกก่อนและหลังจากการดำเนินการจัดฟอสฟอรัสโดยใช้ระบบสแลกที่ประกอบด้วย BaO.....	69

สารบัญรูป

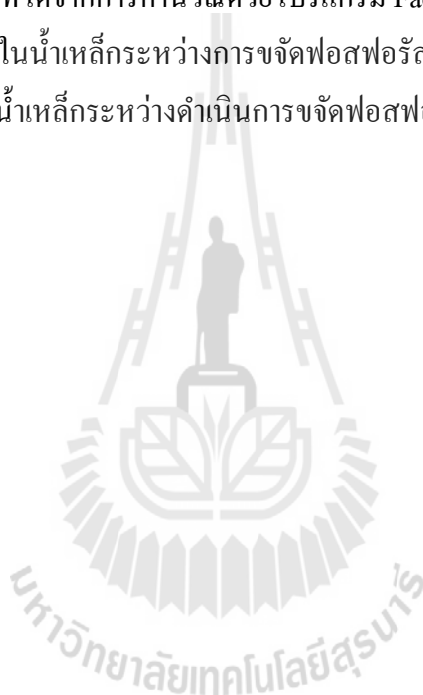
รูปที่	หน้า
1.1	ภาพรวมของการผลิตเหล็กและเหล็กกล้า..... 1
1.2	การจัดฟอสฟอรัสและซิลิโคนระหว่างการขนส่งน้ำเหล็ก จากเตาถลุงแบบพ่นลมไปยังบีโอเอฟ..... 2
2.1	ปริมาณของฟอสฟอรัสในแร่เหล็กตามแหล่งแร่เหล็กต่าง ๆ ในโลก..... 8
2.2	กระบวนการการผลิตเหล็กและเหล็กกล้า..... 11
2.3	การปรับสภาพน้ำเหล็กถลุงระหว่างการขนส่งจากเตาถลุงแบบพ่นลมไปยังบีโอเอฟ..... 13
2.4	ผลของความเป็นด่างของสแลกต่อสัดส่วนการกระจายตัวของฟอสฟอรัส ในน้ำเหล็กและสแลก..... 23
2.5	ความเป็นด่างและการกระจายตัวของฟอสฟอรัสในระบบสแลกต่าง ๆ 24
2.6	แผนภาพแสดงพลังงานอิสระกิบส์ปฏิกิริยาของออกไซด์ต่าง ๆ..... 27
2.7	แผนภาพ Ellingham ของออกไซด์ต่าง ๆ..... 28
2.8	ผลของปริมาณของเหล็กในสแลกที่มีต่อค่าการกระจายตัวของฟอสฟอรัส ในน้ำเหล็กและสแลก..... 29
2.9	ความสัมพันธ์ของประสิทธิภาพการจัดฟอสฟอรัส และปริมาณฟอสฟอรัสเริ่มต้นตามปริมาณของสแลก..... 30
3.1	วัตถุประสงค์และสารเคมีที่ใช้ในการวิจัย..... 34
3.2	เครื่องชั่งน้ำหนักแบบหยาบและเครื่องชั่งน้ำหนักแบบละเอียด..... 35
3.3	ชุดอุปกรณ์เตาหลอมโลหะโดยการเหนี่ยวนำทางไฟฟ้า..... 36
3.4	เทอร์โมคัปเปิลและจอตีจอตแสดงอุณหภูมิในน้ำเหล็ก..... 37
3.5	ชุดป้อนสุญญากาศสำหรับเก็บตัวอย่างน้ำเหล็ก..... 37
3.6	แบบหล่อเก็บตัวอย่างชิ้นงาน..... 38
3.7	เครื่องชั่งหยาบ..... 38
3.8	เครื่องชั่งกระดาษทรายแบบจานหมุน..... 39
3.9	เครื่องบดสำหรับบดสแลกในการวิจัย..... 39

สารบัญญรูป (ต่อ)

รูปที่	หน้า
3.10 เครื่องมือทดสอบ Atomic Emission Spectroscopy	40
3.11 ชุดเครื่องมือ X-Ray Fluorescence Spectrometer (XRF)	41
3.12 ขั้นตอนการศึกษา	42
3.13 ความสัมพันธ์ของปริมาณเหล็กออกไซด์รวมในสแลก และสัดส่วนการกระจายตัวของฟอสฟอรัส	44
3.14 ผลของปริมาณเหล็กออกไซด์ในสแลกและสัดส่วนฟอสฟอรัส	45
3.15 ผลของความเป็นด่างของสแลกต่อสัดส่วนการกระจายตัวของฟอสฟอรัสที่ อุณหภูมิ 1873K และ 1923K และปริมาณของเหล็กออกไซด์อยู่ระหว่าง 15-25%	46
3.16 ความสัมพันธ์ของความเป็นด่างของสแลกต่อสัดส่วนการกระจายตัวของฟอสฟอรัส	46
3.17 ความสัมพันธ์ของความเป็นด่างของสแลกต่อสัดส่วนการกระจายตัว ของฟอสฟอรัสที่อุณหภูมิ 1873K และ 1923K	47
3.18 เส้นสมดุลการหลอมเหลวในระบบสแลก CaO-SiO ₂ -FeO	48
3.19 แผนภูมิเหล็ก-เหล็กคาร์ไบด์	49
3.20 แผนภาพการทำงานของโปรแกรมแมทแลป	53
4.1 ผลการวิเคราะห์องค์ประกอบ BaO ด้วยเครื่องทดสอบ X-Ray Fluorescence Spectrometer (XRF)	56
4.2 แผนภูมิ BaO-SiO ₂	57
4.3 ความสัมพันธ์ระหว่างฟอสฟอรัสในน้ำเหล็กและความเป็นด่างของสแลก หลังการขจัดฟอสฟอรัส 50 นาทีที่อุณหภูมิ 1400°C	58
4.4 จุดที่ใช้ในการทดลองในสมดุลการหลอมเหลวในระบบสแลก	60
4.5 ปริมาณฟอสฟอรัสในน้ำเหล็กระหว่างการขจัดฟอสฟอรัสในน้ำเหล็ก ที่อุณหภูมิ 1400°C และ 1550°C	61
4.6 ความสัมพันธ์ระหว่าง $-\ln \left[\frac{[\% P]_t - [\% P]_e}{[\% P]_0 - [\% P]_e} \right]$ กับเวลา ที่อุณหภูมิ 1400°C	62
4.7 ความสัมพันธ์ระหว่าง $-\ln \left[\frac{[\% P]_t - [\% P]_e}{[\% P]_0 - [\% P]_e} \right]$ กับเวลา ที่อุณหภูมิ 1550°C	62

สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่	หน้า
4.8	การเปลี่ยนแปลงของปริมาณฟอสฟอรัสในน้ำเหล็กที่อุณหภูมิ 1400°C และ 1550°C.....63
4.9	ปริมาณฟอสฟอรัสในน้ำเหล็กโดยใช้ระบบสแลก CaO และ BaO เป็นองค์ประกอบของสแลกระหว่างดำเนินการจัด.....65
4.10	พลังงานอิสระกิบบส์ที่ได้จากการคำนวณด้วยโปรแกรม Fact sage66
4.11	ปริมาณฟอสฟอรัสในน้ำเหล็กระหว่างการจัดฟอสฟอรัสในน้ำเหล็ก.....67
4.12	ปริมาณซิลิกอนในน้ำเหล็กระหว่างดำเนินการจัดฟอสฟอรัสในน้ำเหล็ก.....68



คำอธิบายสัญลักษณ์และคำย่อ

A	=	พื้นที่สัมผัสระหว่างน้ำเหล็กและสแลก
$a_{O_2}^{3/2}$	=	แอกติวิตีของออกไซด์ไอออน
BaO_i	=	ปริมาณแบเรียมออกไซด์ที่ใช้จริงในการทดลอง
BaO_{powder}	=	ปริมาณแบเรียมออกไซด์ผงที่ได้จากการเตรียมหลังการอบ
e_i^j	=	สัมประสิทธิ์อันตรกิริยาของสาร i กับสารอื่น ๆ ในสารละลาย
f	=	สัมประสิทธิ์แอกติวิตี
$f_{PO_4^{3-}}$	=	สัมประสิทธิ์แอกติวิตีของ PO_4^{3-}
ΔG^0	=	การเปลี่ยนแปลงพลังงานอิสระกิบส์
ΔH	=	การเปลี่ยนแปลงเอนทัลปี (enthalpy)
h_i	=	แอกติวิตีของ i ในสภาวะมาตรฐานของเฮนรี
$K_{(i)}$	=	ค่าคงที่สมดุลเคมี
k_M	=	ค่าสัมประสิทธิ์จลนพลศาสตร์ของการจับฟอสฟอรัส
N_i	=	สัดส่วนโมลของ i ในสารละลาย
(%P)	=	ร้อยละโดยมวลของฟอสฟอรัสในสแลก
[%P]	=	ร้อยละโดยมวลของฟอสฟอรัสในน้ำโลหะ
[% P] _e	=	ปริมาณฟอสฟอรัสในน้ำเหล็กที่สมดุล
[P] _{EOB}	=	ปริมาณฟอสฟอรัสหลังกระบวนการปรับความสะอาดน้ำเหล็ก
P_i	=	ความดันย่อย (partial pressure) ของสาร i
[P] _{Initial}	=	ปริมาณฟอสฟอรัสเริ่มต้นในน้ำเหล็ก
[% P] ₀	=	ปริมาณฟอสฟอรัสเริ่มต้นในน้ำเหล็ก
(P_{O_2})	=	ความดันย่อย (partial pressure) ของออกซิเจน
[% P] _t	=	ปริมาณฟอสฟอรัสในน้ำเหล็กที่เวลา t
R	=	ค่าคงที่แก๊ส ($0.0821 \text{ L atm mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$)
ΔS	=	การเปลี่ยนแปลงเอนโทรปี (entropy)
t	=	เวลา
W_M	=	น้ำหนักของโลหะ

คำอธิบายสัญลักษณ์และคำย่อ (ต่อ)

- $(w_{PO_4^{3-}})$ = ร้อยละโดยมวลของฟอสฟอรัสที่เป็นฟอสเฟตในสแลก
- $(wt\%)_i$ = ร้อยละโดยมวลของ i ในสารละลาย
- γ_i = สัมประสิทธิ์แอกติวิตีของ i ในสภาวะมาตรฐานของราอูลท์
- Λ_i = Optical basicity ของออกไซด์ i
- η_p = ประสิทธิภาพในการจัดฟอสฟอรัส
- ρ_M = ความหนาแน่นของโลหะ M

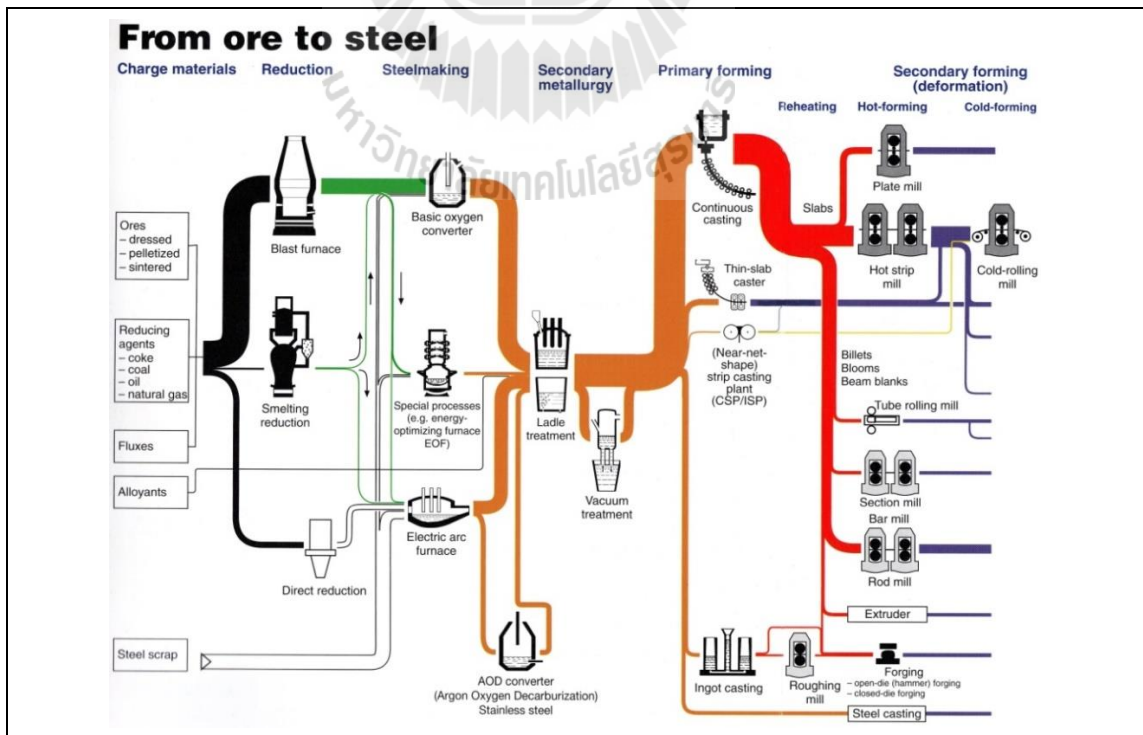


บทที่ 1

บทนำ

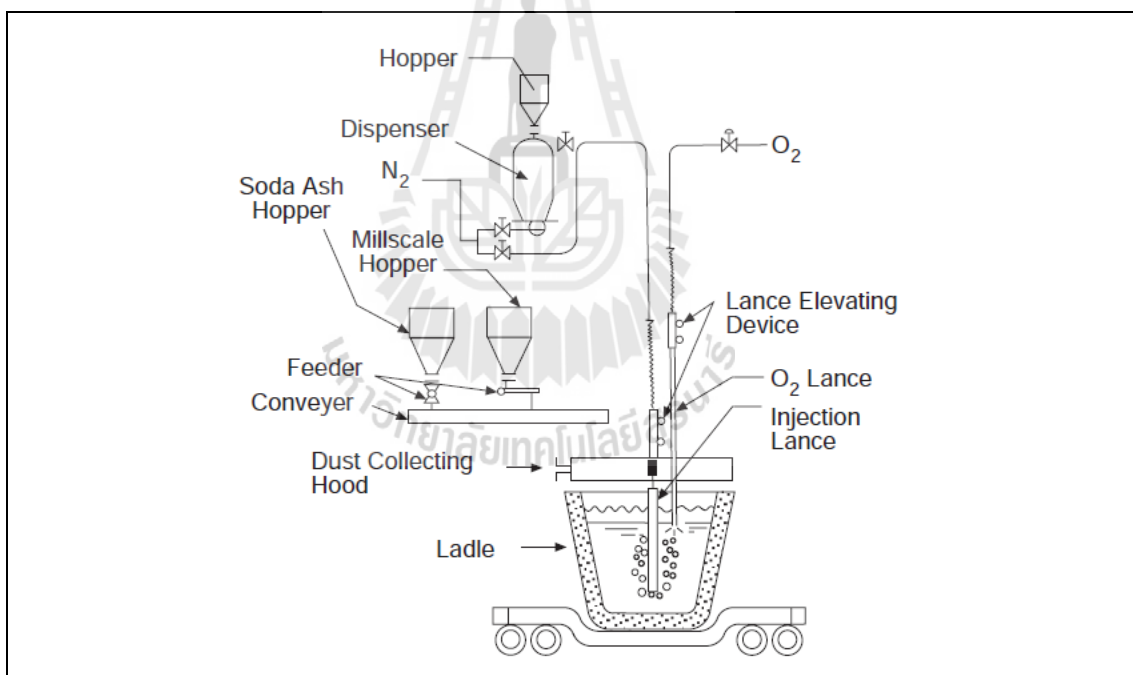
1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของการจัดฟอสฟอรัส

อุตสาหกรรมการผลิตเหล็กและเหล็กกล้าเป็นอุตสาหกรรมที่มีบทบาทสำคัญในการพัฒนาประเทศในด้านของเศรษฐกิจและเทคโนโลยี เนื่องจากผลิตภัณฑ์เหล็กและเหล็กกล้าเป็นวัตถุดิบพื้นฐานในการพัฒนาอุตสาหกรรมต่อเนื่องอีกหลายประเภท เช่น อุตสาหกรรมรถยนต์ อุตสาหกรรมก่อสร้าง และอุตสาหกรรมอิเล็กทรอนิกส์ รวมถึงที่อยู่อาศัยและโครงสร้างพื้นฐานต่าง ๆ ในปัจจุบันอุตสาหกรรมการผลิตเหล็กและเหล็กกล้าอยู่บนปัจจัยพื้นฐานที่สำคัญหลายประการ เช่น ปัจจัยทางเศรษฐศาสตร์ การเป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม และคุณภาพของผลิตภัณฑ์เหล็ก ดังนั้น หนึ่งในบทบาทที่สำคัญที่ทำให้เหล็กและเหล็กกล้ามีคุณภาพสูงคือ การพัฒนาประสิทธิภาพในกระบวนการจัดสารมลทินในน้ำเหล็กในระหว่างการผลิตเหล็กและเหล็กกล้าในขั้นตอนต่าง ๆ ภาพรวมของกระบวนการผลิตจากแร่เหล็กไปเป็นผลิตภัณฑ์เหล็กและเหล็กกล้าในปัจจุบันแสดงในรูปที่ 1.1



รูปที่ 1.1 ภาพรวมของการผลิตเหล็กและเหล็กกล้า (Steel manual, 2008)

หลังจากที่ถลุงแร่เหล็กในเตาถลุงแบบพ่นลม (blast furnace) น้ำเหล็กจะถูกขนส่งผ่านรถตอร์ปิโด (torpedo car) หรือรถขนถ่ายเลดีล (transfer ladle) ดังแสดงในรูปที่ 1.2 ซึ่งเป็นรูปจำลองแสดงอุปกรณ์สำหรับการจัดฟอสฟอรัสและซิลเฟอร์ในระหว่างการขนส่งน้ำเหล็กจากเตาถลุงแบบพ่นลมไปยังเตาบีโอเอฟ (basic oxygen furnace) หรือเตาแปลงสภาพ (converter) ซึ่งต่อไปในวิทยานิพนธ์ฉบับนี้จะใช้คำว่าบีโอเอฟ ขั้นตอนการจัดสารมลทินนี้ โดยทั่วไปเรียกว่า การปรุงน้ำเหล็กเบื้องต้น (hot metal pretreatment) โดยมีสามขั้นตอนหลัก ๆ คือ การจัดซิลิกอน การจัดซิลเฟอร์และการจัดฟอสฟอรัส ซึ่งการจัดสารมลทินในแต่ละขั้นตอนจะมีเงื่อนไขการดำเนินการเพื่อให้มีประสิทธิภาพสูงสุดแตกต่างกัน และการปรุงน้ำเหล็กในขั้นตอนนี้มีวัตถุประสงค์หลักเพื่อลดปริมาณสารมลทินก่อนที่จะนำไปปรุงในบีโอเอฟ ยิ่งไปกว่านั้น การปรุงน้ำเหล็กระหว่างการขนส่งยังช่วยลดระยะเวลาการปรุงน้ำเหล็กในเตาบีโอเอฟ ซึ่งจะเป็นการเพิ่มผลผลิตได้มากยิ่งขึ้นอีกด้วย



รูปที่ 1.2 การจัดฟอสฟอรัสและซิลเฟอร์ในระหว่างการขนส่งน้ำเหล็กจากเตาถลุงแบบพ่นลมไปยังบีโอเอฟ (Koros P.J., 1998)

การลดปริมาณฟอสฟอรัสในเหล็กกล้าเป็นสิ่งที่สำคัญสำหรับการผลิตเหล็กกล้าแผ่นบาง ที่ใช้งานด้านการดึงขึ้นรูป ชิ้นส่วนภายนอกรถยนต์ และงานที่ต้องการความสามารถในการขึ้นรูปอย่างสม่ำเสมอ (uniform deformability) ทั้งนี้ เป็นที่ทราบกันดีว่าฟอสฟอรัสที่เจือในเหล็กกล้าทำ

ให้เกิดความเปราะ (embrittlement) เนื่องจากเกิดจากการแยกตัว (segregation) ของฟอสฟอรัส บริเวณขอบเกรนในระหว่างการหล่อต่อเนื่อง (continuous casting process) หรือขั้นตอนการอบชุบทางความร้อน (heat treatment) ส่งผลให้ความแข็งแรงและความเหนียวของเหล็กกล้าลดลง ผลของฟอสฟอรัสที่มีต่อสมบัติโดยทั่วไปของเหล็กกล้าแสดงในตารางที่ 1.1 นอกจากนี้ ปริมาณฟอสฟอรัสที่ไม่เหมาะสมในเหล็กกล้าอาจส่งผลให้เกิดการแตกหักระหว่างการผลิต การขึ้นรูปและการใช้งานของเหล็กกล้าได้ ดังนั้น การผลิตเหล็กกล้าหลาย ๆ เกรดในปัจจุบันจึงมุ่งเน้นไปที่การทำน้ำเหล็กให้สะอาดดังแสดงในตารางที่ 1.2 เพื่อยกระดับคุณภาพของผลิตภัณฑ์และความสามารถในการแข่งขันการค้าในธุรกิจ

ตารางที่ 1.1 ผลกระทบของฟอสฟอรัสในเหล็กกล้า (Wolfgang U. และคณะ, 2015)

สมบัติของเหล็กกล้า		ผลของฟอสฟอรัส
ความแข็งแรง (strength)		เพิ่มขึ้นมาก (เพิ่มความแข็งแรงในเฟสเฟอร์ไรต์)
ความสามารถในการชุบแข็งผิว (bake hardenability)		เพิ่มขึ้น
ความเหนียว (ductility)		ลดลงมาก
ความสามารถในการเกิดสารประกอบฟอสเฟต (phosphatability)		เพิ่มขึ้น
ความสามารถการเคลือบโลหะหรืออีนาเมล (enameling)	ตำหนิแบบเกล็ดปลา (fish scaling)	ลดลง
	การกำจัดสนิม (pickling)	เพิ่มขึ้น
ความสามารถในการเชื่อม (weldability)		ไม่เป็นอันตรายเมื่อมีน้อยกว่า 0.1 mass%
การสูญเสียกำลังไฟฟ้าจากแกนเหล็กในมอเตอร์ (core loss in motor lamination)		ลดลงมาก
ความแข็งแรงที่ต้านทานต่อการแตกหัก (fracture toughness)		ลดลงมาก

ตารางที่ 1.2 ข้อกำหนดของปริมาณฟอสฟอรัสของเหล็กชนิดต่าง ๆ (Mukherjee T. และ Amit C., 1996)

ชนิดเหล็กกล้า	ปริมาณฟอสฟอรัสสูงสุด (wt%)
เหล็กกล้าแผ่นเบา (light plates)	0.020
เหล็กกล้าแผ่นความแข็งแรงสูง (high tensile plates)	0.020
เหล็กแผ่นที่มีความสามารถขึ้นรูปได้สูง (EDD strips)	0.020
เหล็กแผ่นชุบตีบุก (TMBP strips)	0.015
เหล็กแผ่นรีดร้อน (HR strips)	0.020
เหล็กกล้าแผ่นคาร์บอนปานกลางและสูง (medium and high carbon strips)	0.020
เหล็กแผ่นทนการกัดกร่อน (corten plate)	0.015
เหล็กแผ่นสำหรับผลิตท่อ (strips for precision tubes)	0.020
เหล็กกล้าสำหรับทำท่อเกรดเอพีไอ (API steel)	0.015
เหล็กกล้ารีดเย็นคาร์บอนต่ำมาก (cold-rolled ULC steel)	0.020

แม้ว่าปริมาณฟอสฟอรัสอาจควบคุมได้โดยการฟอร์มสแลกในบีโอเอฟด้วยเทคนิคการฟอร์มสแลกสองรอบ (double slag practice) โดยใช้ฟลักซ์หลัก เช่น CaO อย่างไรก็ตาม เทคนิคนี้ยังมีข้อจำกัด เนื่องจากต้องใช้เวลาในการดำเนินการมาก จึงส่งผลให้ความสามารถในการผลิตลดลงยิ่งไปกว่านั้น ยังมีความต้องการการผลิตที่สูงขึ้นและน้ำเหล็กมีความสะอาดมากขึ้น จึงได้มีการศึกษาเทคโนโลยีการขจัดฟอสฟอรัส (dephosphorization) ในระหว่างการขนถ่ายน้ำเหล็กจากเตาดูลงไปยังบีโอเอฟ และจากงานวิจัยที่ผ่านมาทำให้ทราบถึงสถานะที่สามารถขจัดฟอสฟอรัสให้มีประสิทธิภาพคือ ระบบสแลกที่มีความเป็นด่างสูง อุณหภูมิ น้ำเหล็กลดต่ำ สถานะขณะขจัดฟอสฟอรัสมีความเป็นออกซิไดซ์สูงและสแลกมีการไหลตัวที่ดีเพื่อให้มีประสิทธิภาพทางเทอร์โมไดนามิกส์และจลพลศาสตร์ นอกจากนี้ การออกแบบระบบสแลกที่เหมาะสมถือเป็นปัจจัยสำคัญเพื่อให้มีประสิทธิภาพในการขจัดฟอสฟอรัสและมีความรวดเร็วในการดำเนินการ มีความเป็นไปได้ว่าการเติมออกไซด์ฟลักซ์ที่มีความเป็นด่างสูงเพื่อจะเพิ่มความสามารถในการดูดซับฟอสฟอรัสได้ดี นั่นคือ Na_2CO_3 และ BaO ทั้งนี้ Orimoto และคณะ (1992) ได้ทำการศึกษาผลของ BaO ต่อสมบัติทางเทอร์โมไดนามิกส์ของระบบสแลก $\text{MgO}_{\text{Satd}}\text{-BaO-SiO}_2\text{-FeO}$ พบว่าสามารถเพิ่ม

ความสามารถในการขจัดฟอสฟอรัสของสแลกได้มาก นอกจากนี้ Nassaralla และคณะ (1991) ได้ศึกษาเทอร์โมไดนามิกส์ของการขจัดฟอสฟอรัสโดยใช้ระบบสแลก $BaO-BaF_2$, $CaO-CaF_2$ และ $BaO-CaO-CaF_2$ ขณะที่ Sang C. S. และคณะ (1993) ได้ศึกษาสมบัติทางเทอร์โมไดนามิกส์ของระบบฟลักซ์ $BaO-MnO$ รวมถึง Somnath Basu (2007) ได้ศึกษาการขจัดฟอสฟอรัสระหว่างกระบวนการผลิตเหล็กที่อุณหภูมิ 1600 และ 1650°C พบว่าค่าความเป็นด่างของสแลกที่สามารถขจัดฟอสฟอรัสได้สูงสุดอยู่ในช่วง 2.6-2.7 และยังพบว่าปริมาณ FeO ที่เพิ่มขึ้นในระบบสแลกจะช่วยให้ความสามารถในการขจัดฟอสฟอรัสจนถึงค่าหนึ่ง แต่ถ้ามี FeO ในปริมาณมากเกินไปจะมีผลให้ขจัดฟอสฟอรัสได้ต่ำลงซึ่งขึ้นอยู่กับอุณหภูมิและความเป็นด่างของสแลกในการดำเนินการ

จากรายงานทางวิชาการต่าง ๆ นั้น แม้จะมีการอธิบายถึงการปรงน้ำเหล็กถลุงไว้อย่างหลากหลายรวมทั้งการใช้ Na_2CO_3 ในการขจัดฟอสฟอรัสในน้ำเหล็กอย่างมีประสิทธิภาพ และการใช้ BaO สำหรับขจัดฟอสฟอรัสในเหล็กกล้าไร้สนิม (stainless steel) และเหล็กกล้าแมงกานีสสูง (high manganese steel) (Sang C. S., 1993) อย่างไรก็ตามการใช้ Na_2CO_3 ยังมีข้อเสียในการขจัดฟอสฟอรัสอยู่มาก เช่น เป็นด่างอันตราย เกิดควันในระหว่างการดำเนินการ เกิดการสึกกร่อนของวัสดุทนไฟในรถตอร์ปโคเพิ่มขึ้น และนำสแลกกลับมาใช้ใหม่ได้ยาก (Rainer Hüskens และคณะ, 2011) นอกจากนี้ รายงานส่วนใหญ่เป็นการศึกษาทางเทอร์โมไดนามิกส์ และมีรายงานการวิจัยน้อยมากที่กล่าวถึงจลนพลศาสตร์ที่ใช้ BaO เป็นสารขจัดฟอสฟอรัสในน้ำเหล็กเพื่อผลิตเหล็กกล้าคาร์บอน ดังนั้น ในการศึกษาคั้งนี้จึงได้ทำการศึกษาจลนพลศาสตร์ของการขจัดฟอสฟอรัสในน้ำเหล็กหลอมเหลวภายใต้ระบบสแลก $CaO-SiO_2-FeO$ และศึกษาผลของ BaO ต่อจลนพลศาสตร์ของการขจัดฟอสฟอรัสในน้ำเหล็ก มีจุดประสงค์เพื่อทราบถึงปัจจัยต่าง ๆ ที่ส่งผลต่อการขจัดฟอสฟอรัส โดยปัจจัยที่ส่งผลต่อการขจัดฟอสฟอรัสที่ทำการศึกษาได้แก่ ผลของค่าความเป็นด่างของสแลกต่อการขจัดฟอสฟอรัสในระบบสแลก $CaO-SiO_2-FeO$ อิทธิพลของอุณหภูมิต่อจลนพลศาสตร์ในการขจัดฟอสฟอรัส และผลของ BaO ต่อจลนพลศาสตร์ในการขจัดฟอสฟอรัส

1.2 วัตถุประสงค์การวิจัย

เพื่อศึกษาผลของ BaO ที่มีอยู่ในระบบสแลก $\text{CaO-SiO}_2\text{-FeO}$ ต่อจลนพลศาสตร์ของการกำจัดฟอสฟอรัสในน้ำเหล็กที่อุณหภูมิ 1400°C

1.3 ขอบเขตงานวิจัย

1.3.1 ศึกษาผลของ BaO ที่มีอยู่ในระบบสแลก $\text{CaO-SiO}_2\text{-FeO}$ ต่อจลนพลศาสตร์ของการกำจัดฟอสฟอรัสในน้ำเหล็กที่อุณหภูมิ 1400°C

1.3.2 คำนวณค่าสัมประสิทธิ์จลนพลศาสตร์ของการกำจัดฟอสฟอรัสในน้ำเหล็กจากข้อมูลการทดลองการกำจัดฟอสฟอรัสในน้ำเหล็กที่ได้ศึกษาในข้อ 1.3.1

1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

ทราบถึงสภาวะที่ส่งผลต่อจลนพลศาสตร์ในการกำจัดฟอสฟอรัสในน้ำเหล็กภายใต้ระบบสแลก $\text{CaO-SiO}_2\text{-FeO}$ ซึ่งจะเป็ประโยชน์ต่อการเลือกระบบสแลกในการกำจัดฟอสฟอรัสให้เหมาะสมต่อการใช้งานในอุตสาหกรรมการผลิตเหล็กกล้า



บทที่ 2

ปรัทัศน์วรรณกรรมและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

ฟอสฟอรัสเป็นสาเหตุสำคัญที่ทำให้เกิดการเปราะ โดยส่งผลให้ความแกร่ง (toughness) ลดลง และอาจเกิดการแตกหักระหว่างการผลิต การขึ้นรูปและการใช้งานของเหล็กกล้า ซึ่งเกิดจาก แยกตัว ของฟอสฟอรัสที่บริเวณขอบเกรนในระหว่างการหล่อแบบต่อเนื่อง ทำให้เหล็กกล้าสูญเสีย ความเหนียวและความแกร่ง เช่น ท่อและแผ่นเหล็กกล้าความแข็งแรงสูง (high strength plates and pipe) เหล็กกล้าใช้งานอุณหภูมิต่ำ (cryogenic steel) เหล็กแผ่นภาชนะความดัน (pressure vessel plates) และเหล็กกล้าเกรดอื่น ๆ

การควบคุมฟอสฟอรัสในเหล็กกล้าจะพิจารณา “ระบบองค์รวม” คือพิจารณาสายการผลิต แต่ละกระบวนการทั้งหมดที่มีอิทธิพลต่อปริมาณฟอสฟอรัสในผลิตภัณฑ์เหล็กกล้าสุดท้าย และ พิจารณาว่าในกระบวนการใดที่สามารถปรับลดระดับฟอสฟอรัสได้ เช่น พื้นฐานที่ง่ายที่สุดคือ ควบคุมปริมาณฟอสฟอรัสเริ่มต้นไม่ให้มีมากเกินไป สามารถทำได้ตั้งแต่การควบคุมส่วนผสมทางเคมีของวัตถุดิบเริ่มต้นที่ป้อนเข้าเตาถลุงแบบพ่นลม ได้แก่ โถก (coke) ซินเตอร์ (sinter) แร่เหล็ก (iron ore) ฟลักซ์ (flux) รวมถึงเศษเหล็ก และวัตถุดิบปรุบน้ำเหล็กที่ใช้ในการผลิตเหล็กเพื่อให้มี ปริมาณฟอสฟอรัสในเหล็กกล้าสุดท้ายต่ำที่สุด อย่างไรก็ตามราคาวัตถุดิบที่มีสารมลทินเจือปนต่ำ จะมีราคาสูงตามไปด้วย ดังนั้นในหลายกรณีไม่สามารถหลีกเลี่ยงฟอสฟอรัสที่มาจากวัตถุดิบเริ่มต้น ได้ จึงต้องมีการจัดฟอสฟอรัสระหว่างการผลิตเหล็กและเหล็กกล้า ทั้งนี้การจัดฟอสฟอรัสในเตา ถลุงแบบพ่นลมไม่สามารถกระทำได้ จึงต้องมีการจัดฟอสฟอรัสหลังจากได้น้ำเหล็กถลุงจากเตา ถลุงแบบพ่นลมแล้ว

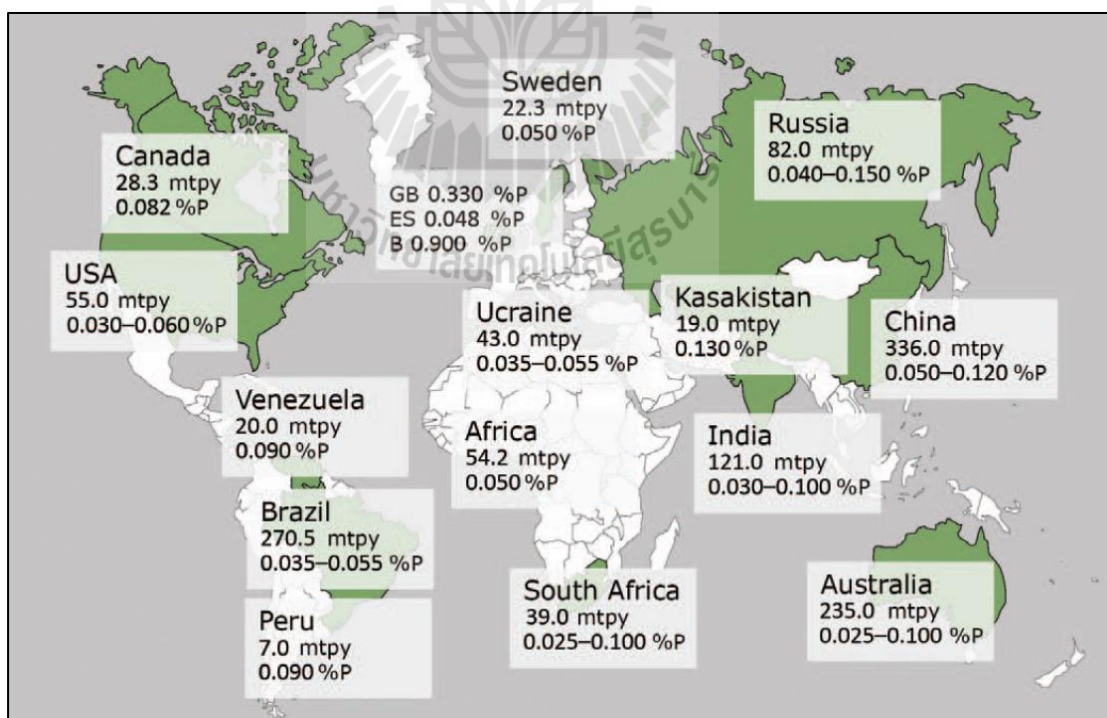
2.1 แหล่งที่มาของฟอสฟอรัส

ปริมาณของฟอสฟอรัสเป็นปัจจัยหนึ่งในการกำหนดคุณภาพเกรดเหล็ก โดยทั่วไป ฟอสฟอรัสในน้ำเหล็กมาจากวัตถุดิบที่ใช้ทำการผลิตเหล็ก โดยติดมากับแร่เหล็ก ถ่าน โถก และ ฟลักซ์ ในกระบวนการถลุงเหล็กด้วยเตาถลุงแบบพ่นลม ฟอสฟอรัสที่ปนมากับวัตถุดิบจะปนลงไป ในน้ำเหล็กดิบมากกว่า 90% ทำให้ต้องมีกระบวนการจัดฟอสฟอรัสหลังจากการถลุงอีกหลาย ขั้นตอน ซึ่งจะช่วยให้ต้นทุนการผลิตสูงขึ้น อย่างไรก็ตาม หากมีการควบคุมให้มีปริมาณฟอสฟอรัส ในวัตถุดิบต่ำตั้งแต่ตั้งต้น ก็จะเป็นการทำให้มีปริมาณฟอสฟอรัสในน้ำเหล็กต่ำด้วย ดังนั้น ความ

เป็นไปได้อย่างหนึ่งที่สำคัญในการจำกัดปริมาณฟอสฟอรัสในน้ำเหล็กถลุงคือ การใช้แร่เหล็กและวัตถุดิบที่มีปริมาณฟอสฟอรัสต่ำ

ขณะเดียวกันถ่านโค้กและถ่านหินที่ใช้งานทางโลหการจะมีปริมาณฟอสฟอรัสต่ำกว่าในแร่เหล็ก แต่ปริมาณฟอสฟอรัสในถ่านโค้กและถ่านหินจะถูกรีดิวซ์ลงสู่แร่เหล็กถลุงแทบทั้งหมด หายที่สุดปริมาณฟอสฟอรัสโดยรวมในน้ำเหล็กถลุงจะถูกกำหนดโดยวัตถุดิบที่ใช้ในกระบวนการผลิตนั่นเอง

อย่างไรก็ตาม จะพบว่าวัตถุดิบที่มีปริมาณสารมลทินต่ำ เช่น ฟอสฟอรัสและซัลเฟอร์ต่ำ จะถือว่าเป็นวัตถุดิบที่มีคุณภาพสูง ซึ่งโดยทั่วไปก็จะมีราคาสูงตามไปด้วย หายที่สุดก็จะส่งผลให้ต้นทุนการผลิตสูงตามไปด้วย ข้อเท็จจริงในทางปฏิบัติหรือวิธีการผลิตเหล็กนั้น ไม่ว่าจะวัตถุดิบจะมีปริมาณสารมลทินมากน้อยเท่าใด แต่หากอยู่ในช่วงที่ยอมรับได้ ผู้ผลิตก็จำเป็นต้องหาวิธีการดำเนินการเพื่อผลิตให้น้ำเหล็กมีคุณภาพสูง ดังนั้นการพัฒนากระบวนการผลิตเหล็กจึงมีความจำเป็นมากขึ้นด้วย โดยแร่เหล็กในแหล่งต่าง ๆ ที่มีอยู่ในโลกจะมีฟอสฟอรัสผสมอยู่ในปริมาณที่แตกต่างกัน ดังแสดงในรูปที่ 2.1 จะเห็นได้ว่าแร่เหล็กที่มีฟอสฟอรัสผสมอยู่มากได้แก่แร่เหล็กในแถบเอเชียใต้ บราซิล จีนและออสเตรเลีย



รูปที่ 2.1 ปริมาณของฟอสฟอรัสในแร่เหล็กตามแหล่งแร่เหล็กต่าง ๆ ในโลก (Rainer H., 2011)

2.2 ผลของฟอสฟอรัสต่อสมบัติของเหล็กกล้า

ฟอสฟอรัสในเหล็กกล้าส่งผลต่อสมบัติเหล็กกล้าโดยตรง กล่าวคือฟอสฟอรัสมีอิทธิพลต่อการเพิ่มความแข็งแรงของเฟอร์ไรต์ (solid-solution strengtheners) มากที่สุดชนิดหนึ่ง ยกตัวอย่างเช่น ฟอสฟอรัสในปริมาณ 0.17% สามารถเพิ่มทั้งความเค้นจุดคราก (yield strength) และความต้านทานแรงดึงสูงสุด (tensile strength) ของเหล็กกล้าคาร์บอนต่ำได้ถึง 62 MPa (9 Psi) และยังเพิ่มสมบัติของการอบชุบแข็ง (bake hardening) ได้

แม้ว่าฟอสฟอรัสจะมีสมบัติในการเพิ่มความแข็งแรงให้กับเหล็กกล้าบางประเภท แต่ว่าฟอสฟอรัสมีส่วนในการทำให้เกิดการเปราะแบบต่าง ๆ ซึ่งทำให้ความเหนียวและความแกร่งในเหล็กกล้าลดลง ตัวอย่างที่เราคุ้นเคยกันดีคือการเปราะที่เกิดจากการอบคืนตัว (temper embrittlement) ในการอบชุบทางความร้อนเหล็กกล้าธาตุผสมต่ำ เป็นผลมาจากการแยกตัวของฟอสฟอรัสและสารมลทิน (impurities) อื่น ๆ บริเวณขอบเกรนออกสเทนไนท์ทำให้ชิ้นงานเกิดการเปราะ

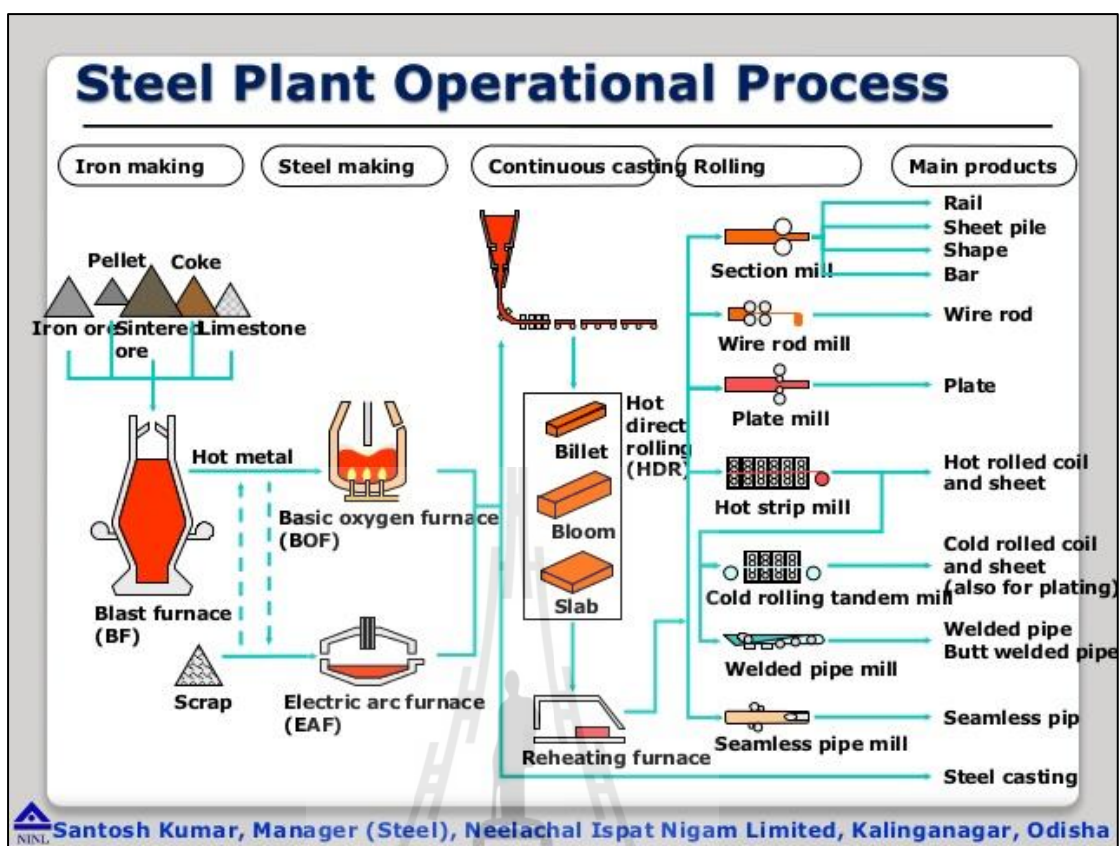
การแตกแบบเปราะที่พบอีกแบบคือ การแตกเปราะบริเวณขอบเกรน (intergranular embrittlement) ซึ่งสามารถเกิดได้ในเหล็กกล้าที่มีฟอสฟอรัสในช่วง 0.008 ถึง 0.025% การแตกเปราะทั้งสองประเภทจะเกิดการแตกตามขอบเกรนของเฟอร์ไรต์ (ที่เปลี่ยนเฟสมาจากออกสเทนไนท์) จากการเกิดการแยกตัวของฟอสฟอรัสในระหว่างการเย็นตัวอย่างช้า ๆ ของเหล็กกล้าแผ่นบาง (coiled strip) หรือระหว่างการอบอ่อน (annealing) ภายหลังจากรีดขึ้นรูปขั้นสุดท้าย การแตกหักที่พบในเหล็กกล้า เช่น การแตกหักตามขอบเกรน (planar-oriented cracking separation) ในการผลิตท่อความแข็งแรงสูงธาตุผสมต่ำ (low-alloy strip) และการแตกแบบเปราะที่อาจเกิดระหว่างการขึ้นรูปเย็นขั้นทุติยภูมิ (secondary cold-working) ของเหล็กกล้าแผ่นที่ผ่านการขึ้นรูปเย็นมาก่อนหน้านี้ (มีความอ่อนแอในระนาบการยึดตัวของเกรนเฟอร์ไรต์) หรือระหว่างการขึ้นรูปชิ้นงาน โดยทั่วไปผลกระทบของฟอสฟอรัสที่มีต่อสมบัติของเหล็กกล้าโดยทั่วไปแสดงไว้ในตารางที่ 2.1

ตารางที่ 2.1 ผลของฟอสฟอรัสต่อสมบัติของเหล็กกล้า (<http://www.keytometals.com>)

สมบัติของเหล็กกล้า	ผลของฟอสฟอรัสต่อสมบัติเหล็กกล้า
ความแข็งแรง (strength)	เพิ่มขึ้นมาก
ความสามารถของการชุบแข็งผิว (bake hardenability)	เพิ่มขึ้น
ความสามารถในการยืดตัว (ductility)	ลดลงมาก
ความสามารถในการเรียงตัวของเกรนในการขึ้นรูป (texture, r-value)	ลดลง
ความสามารถในการเคลือบเหล็กกล้าหรืออีนาเมล (enameling)	ตำหนิแบบเกล็ดปลา (fish scale) ลดลง และลดเวลาการกัดกรอด (pickling)
ความสามารถในการเชื่อม (weldability)	ไม่เป็นอันตรายเมื่อมีน้อยกว่า 0.1 wt%
การสูญเสียกำลังไฟฟ้าจากแกนเหล็กในมอเตอร์ (core loss in motor lamination)	ลดลงมาก
ความแกร่งที่ต้านการแตกหัก (fracture toughness)	ลดลงมาก

2.3 การจัดฟอสฟอรัสในเหล็กกล้า

กระบวนการผลิตเหล็กและเหล็กกล้ามีหลายขั้นตอน เริ่มตั้งแต่การเตรียมวัตถุดิบต่าง ๆ การถลุงเหล็ก การผลิตเหล็กกล้า การหล่อ การแปรรูป เช่น การรีด การตีขึ้นรูป และการตกแต่งขั้นสุดท้าย เช่น การเคลือบผิว การอบชุบความร้อน จนกระทั่งได้มาซึ่งผลิตภัณฑ์ที่ทำจากเหล็กกล้า ดังแสดงในรูปที่ 2.2



รูปที่ 2.2 กระบวนการการผลิตเหล็กและเหล็กกล้า (<http://www.slideshare.net>)

โดยทั่วไปแบ่งการผลิตเหล็กและเหล็กกล้าออกเป็น 3 ขั้นตอนหลัก คือ การผลิตเหล็กขั้นต้น การผลิตเหล็กขั้นกลาง และการผลิตเหล็กขั้นปลาย (สำนักงานเศรษฐกิจอุตสาหกรรม กระทรวงอุตสาหกรรม, 2559)

2.3.1 การผลิตเหล็กขั้นต้น - การถลุงหรือการผลิตเหล็ก (iron making)

เป็นขั้นตอนที่นำสินแร่เหล็กมาถลุง เพื่อแยกธาตุเหล็กออกจากสินแร่ที่อยู่ในรูปเหล็กออกไซด์โดยใช้วัตถุดิบอื่น ๆ ที่เกี่ยวข้องกับการถลุงแร่ เช่น ถ่านหิน ถ่านโค้กและแก๊สธรรมชาติเป็นตัวลดออกซิเจนในแร่และเป็นแหล่งพลังงานในกระบวนการถลุง จะใช้หินปูนในการฟอสเฟตเพื่อจับสิ่งสกปรกหรือสารมลทิน ผลผลิตที่ได้จะอยู่ในรูปของเหลวที่เรียกว่า น้ำเหล็กถลุง (molten iron) หรือเรียกกันโดยทั่วไปว่า เหล็กพิก (pig iron) เหล็กพิกนี้ประกอบไปด้วยคาร์บอนประมาณ 4.5% และเจือด้วยสารมลทินต่าง ๆ ซึ่งทำให้เหล็กมีความเปราะ ไม่สามารถนำไปใช้งานได้ จึงจำเป็นต้องมีการปรุงส่วนผสมต่าง ๆ ในขั้นตอนการผลิตเหล็กขั้นกลาง เพื่อให้ได้เหล็กที่มีคุณสมบัติทางวิศวกรรมตามที่ต้องการ ในการผลิตเหล็กขั้นต้นนั้นต้องใช้การลงทุนสูง เพราะต้องใช้พลังงานในการถลุงเหล็กมาก ตลอดจนต้องมีระบบสาธารณูปโภคและระบบ

โครงสร้างพื้นฐานที่เอื้ออำนวยต่อการผลิต เช่น ท่าเรือน้ำลึก ระบบถนน เป็นต้น ปัจจุบันในประเทศไทยไม่มีกระบวนการผลิตเหล็กขั้นต้น นั่นคือ การผลิตผลิตภัณฑ์เหล็กและเหล็กกล้าในประเทศไทยจะเริ่มจากการผลิตเหล็กขั้นกลาง ได้แก่ การหลอมด้วยเตาอาร์คไฟฟ้าโดยใช้เศษเหล็กเป็นวัตถุดิบส่วนใหญ่ และผสมด้วยเหล็กพิกเพื่อควบคุมให้ได้ส่วนผสมทางเคมีตามที่ต้องการ

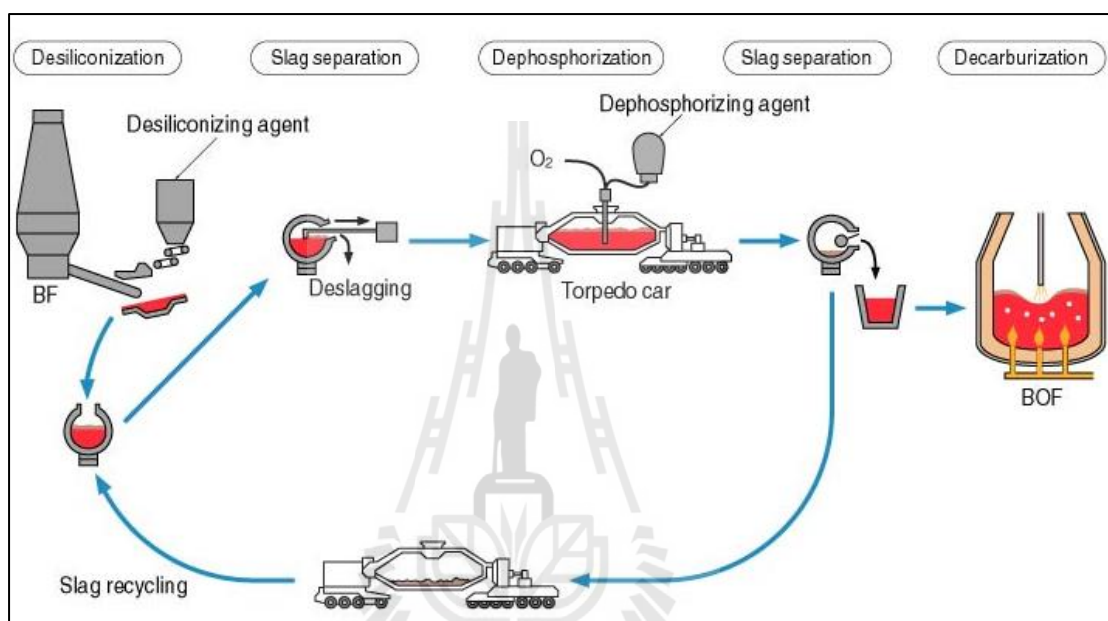
2.3.2 การผลิตเหล็กขั้นกลาง - การผลิตเหล็กกล้า (steel making) และการหล่อ (casting)

เป็นขั้นตอนของการป้อนน้ำเหล็กกล้าเพื่อปรับสมบัติต่าง ๆ เช่น ส่วนผสมทางเคมี อุณหภูมิและความสะอาดให้ได้ตามข้อกำหนดของเกรดเหล็กที่จะผลิต การผลิตเหล็กกล้าแบ่งออกเป็น 2 วิธีหลัก คือการผลิตเหล็กกล้าด้วยเตาออกซิเจนหรือที่เรียกกันโดยทั่วไปว่าบีโอเอฟ เป็นการนำน้ำเหล็กหลอมเหลวมาหลอมร่วมกับเศษเหล็ก เพื่อลดปริมาณคาร์บอนให้เหลือในระดับที่เป็นส่วนผสมของเหล็กกล้า โดยการพ่นออกซิเจนเข้าไปในน้ำเหล็กที่บรรจุอยู่ในเตา และอีกวิธีหนึ่งคือการผลิตเหล็กกล้าด้วยเตาอาร์คไฟฟ้า โดยเศษเหล็กที่ถูกหมุนเวียนมาใช้ใหม่จะถูกหลอมและเปลี่ยนไปเป็นน้ำเหล็กหลอมเหลวโดยการอาร์คไฟฟ้ากำลังสูง เหล็กกล้าหลอมเหลวที่ได้จะถูกนำไปป้อนน้ำเหล็กขั้นที่ 2 (secondary metallurgy) เพื่อปรับสภาพน้ำเหล็กให้มีส่วนผสมทางเคมีให้เป็นที่ไปตามข้อกำหนดตามแต่ละชนิดของเหล็กกล้าที่ต้องการผลิต มีขั้นตอนที่สำคัญ เช่น การลดซัลเฟอร์ การลดสารฟอสฟอรัส การลดแก๊ส เป็นต้น น้ำเหล็กที่ผลิตได้จะนำไปเปลี่ยนสภาพให้เป็นแท่งเหล็กกล้าโดยการหล่อต่อเนื่อง ซึ่งจะได้เป็นผลิตภัณฑ์เหล็กกล้ากึ่งสำเร็จรูป มีอยู่ด้วยกัน 4 ประเภทคือ เหล็กแท่งเล็ก (billet) เหล็กแท่งแบน (slab) เหล็กแท่งใหญ่ (bloom) หรือเหล็กรูปภัณฑ์ (section) ต่าง ๆ อย่างไรก็ตาม หากนำน้ำเหล็กไปหล่อในแบบหล่อที่อยู่กับที่ ก็จะได้ผลิตภัณฑ์ที่เรียกว่าอินกอต (ingot) โดยในการหล่อแบบนี้มีการใช้ในการผลิตน้อย

2.3.3 การผลิตเหล็กขั้นปลาย - การขึ้นรูปเหล็กกล้า (steel forming)

เป็นการนำผลิตภัณฑ์เหล็กกล้ากึ่งสำเร็จรูปไปผ่านกระบวนการแปรรูป ซึ่งมีหลายกระบวนการ ทั้งการขึ้นรูปร้อน (hot forming) การขึ้นรูปเย็น (cold forming) การทุบขึ้นรูป (hot forging) การทุบขึ้นรูปเย็น (cold forging) การกลึงไสตัดเจาะ (machining) การเคลือบผิว (coating) การเชื่อม (welding) การผลิตท่อเหล็ก รวมถึงการหล่อเหล็ก โดยผลิตภัณฑ์ที่ได้แบ่งเป็น 2 ประเภทคือ (1) เหล็กทรงยาว ได้แก่ เหล็กเส้นเหล็กลวดและเหล็กโครงสร้างรูปพรรณรีดร้อน (2) เหล็กทรงแบน ได้แก่ เหล็กแผ่นรีดร้อน เหล็กแผ่นรีดเย็นและเหล็กขึ้นรูปเย็น เป็นต้น

สำหรับขั้นตอนการขจัดฟอสฟอรัสโดยปกตินี้จะกระทำในบีโอเอฟ แต่อย่างไรก็ตาม ได้มีการพัฒนาเทคนิคการขจัดฟอสฟอรัสในขั้นตอนก่อนที่น้ำเหล็กจะส่งมายังบีโอเอฟ ซึ่งโดยทั่วไปจะเรียกว่า การปรุ้งน้ำเหล็กเบื้องต้น และมีจุดประสงค์หลักเพื่อลดระยะเวลาการดำเนินการในบีโอเอฟ และสามารถผลิตเหล็กคุณภาพสูงที่ต้องควบคุมให้มีปริมาณฟอสฟอรัสต่ำกว่าปกติ ดังแสดงในรูปที่ 2.3



รูปที่ 2.3 การปรับสภาพน้ำเหล็กถลุงระหว่างการขนส่งจากเตาถลุงแบบพ่นลมไปยังบีโอเอฟ
(<http://www.jfe-21st-cf.or.jp>)

โดยทั่วไปแล้วการขจัดฟอสฟอรัสจะทำต่อจากการขจัดซิลิกอน เนื่องจากการขจัดฟอสฟอรัสจะมีประสิทธิภาพสูงเมื่อน้ำเหล็กถลุงนั้นมีปริมาณซิลิกอนต่ำกว่า 0.15% วิธีการขจัดฟอสฟอรัสในขั้นตอนนี้จะทำได้โดยการพ่นฟลักซ์ที่มีความเป็นด่าง (basic oxidizing flux) พร้อมทั้งพ่นออกซิเจนลงไป ในน้ำเหล็กมีหลากหลายวิธีการดังแสดงในตารางที่ 2.2 และ 2.3

ตารางที่ 2.2 ตัวอย่างและผลของเทคนิคการขจัดฟอสฟอรัสและซัลเฟอร์

เทคนิคการขจัดฟอสฟอรัส	เตาปฏิริยา	ส่วนผสม ฟลักซ์ (wt%)	ปริมาณ (Kg/ton of steel)	P (wt%)		S (wt%)	
				ก่อน	หลัง	ก่อน	หลัง
พ่นแก๊สไนโตรเจน	รถตอร์ปโด	35%CaO, 55% scale, 5%CaF ₂ , 5%CaCl ₂	52	0.10	0.015	0.025	0.005
พ่นแก๊สไนโตรเจน	รถตอร์ปโด	Na ₂ CO ₃	15	0.09	0.011	0.040	<0.01
ป้อน Na ₂ CO ₃ ด้านบน พ่นออกซิเจนจากด้านบน พ่นไนโตรเจนจากด้านล่าง	เลเดิล	Na ₂ CO ₃	20	0.11	0.020	0.060	<0.01
			20	0.10	<0.010	0.030	<0.005
พ่นแก๊สไนโตรเจน	เลเดิล	30%CaO, 62%ซินเตอร์, 4%CaF ₂ , 4%CaCl ₂	45	0.12	0.010	0.025	<0.01
พ่นแก๊สไนโตรเจน พ่นออกซิเจนจากด้านบน	เลเดิล	38%CaO, 42%ซินเตอร์, 20%CaF ₂	40	0.10	0.010	0.040	0.02
พ่นออกซิเจนจากด้านล่าง	Q-BOP	39%CaO, 55%ซินเตอร์, 6%CaF ₂	51	0.14	0.010	0.020	0.01

ตารางที่ 2.3 การขจัดฟอสฟอรัสในแต่ละขั้นตอนของการผลิตเหล็กจนถึงการผลิตเหล็กกล้า
(Steemaking Technologies, 1985)

ประเภทกระบวนการ	วิธีการ	ฟลักซ์	วิธีการให้ความร้อน	ธาตุมลทินที่ต้องการขจัด								
				C	Si	P	S	O	H	N	Cr	
การปรับน้ำเหล็ก (hot metal pretreatment)	บ่อนในรางวิ่งน้ำเหล็ก (topping runner)	FeO			◎							
	รถตอร์ปี้โด	FeO, O ₂			◎							
		CaO, FeO			◎	○						
		Na ₂ CO ₃			◎	◎				◎		
	เลเคิล	CaC ₂				◎						
		CaO, C				◎						
		CaO, FeO			◎	○						
Na ₂ CO ₃				◎	◎				◎			
การผลิตเหล็กกล้า (converter refining)	พ่นจากด้านบน	CaO, O ₂		◎	○	○					○	
	พ่นทั้งด้านบนและล่าง	CaO, O ₂	ปฏิกิริยาออกซิเดชัน	◎	○	○					○	
	พ่นจากด้านล่าง	CaO, O ₂		◎	○	○					○	
	เตาอาร์กไฟฟ้า (electric arc furnace)	CaO	กำลังไฟฟ้า			◎	◎					
การปรับน้ำเหล็กกล้า (molten steel treatment)	พ่นทั้งด้านบนและล่าง	Na ₂ CO ₃		◎		◎						
	พ่นผงฟลักซ์ (powder injection)	CaO					◎	◎				
		Ca-Si					◎	○				
	DH			◎				○		◎		
	RH			◎				○		◎		
	RH-OB	Al, O ₂	ปฏิกิริยาออกซิเดชัน									◎
	VOD	CaO		◎			◎	○		○	◎	
VAD	CaO	กำลังไฟฟ้า	◎		◎	◎	◎					

โดยที่ ◎ หมายถึงธาตุมลทินหลักที่ขจัดได้
○ หมายถึงธาตุมลทินที่ขจัดได้รองลงมาจากธาตุมลทินหลัก

การจัดฟอสฟอรัสขึ้นอยู่กับสมบัติของสแลกที่ใช้เป็นอย่างมาก ในทางเทอร์โมไดนามิกส์ นั้น สภาวะที่เหมาะสมสำหรับการจัดฟอสฟอรัสคือ สแลกควรมีค่าความเป็นด่างสูง น้ำเหล็กต้องมีออกซิเจนผสมอยู่ซึ่งต้องมีศักย์เคมีสูง ขณะเดียวกันแอกติวิตีของฟอสฟอรัสเพนตะออกไซด์ (P_2O_5) ก็ต้องมีค่าสูงด้วยเช่นกัน และยังคงควบคุมให้อุณหภูมิของสภาวะมีค่าต่ำด้วย นอกจากนี้ หากพิจารณาทฤษฎีปรากฏการณ์การถ่ายโอน (transfer phenomenon) ในทางปฏิบัติจะต้องให้พื้นที่ผิวระหว่างสแลกและน้ำโลหะมากเพื่อเพิ่มความเร็วในการถ่ายโอนเชิงมวล

การจัดฟอสฟอรัสในน้ำเหล็กระหว่างการผลิตจากเตาถลุงไปยังบีโอเอฟได้มีการดำเนินการอย่างกว้างขวางในอุตสาหกรรมการผลิตเหล็กในประเทศญี่ปุ่น ซึ่งกระบวนการประกอบด้วย 2 ขั้นตอนคือ การจัดซิลิกอนและการจัดฟอสฟอรัส ซึ่งกระทำในเบ้าเริ่มต้นที่รับน้ำเหล็กหลอมเหลวจากเตาถลุง ส่วนขั้นตอนต่อไปจะทำการจัดคาร์บอนซึ่งกระทำในเบ้าถัดไปหลังจากถ่ายน้ำเหล็กออกจากเบ้าแรกแล้ว หลังจากนั้น น้ำเหล็กจะถูกส่งไปยังกระบวนการผลิตเหล็กกล้าต่อไป

2.4 โลหะวิทยาของการจัดฟอสฟอรัสในน้ำเหล็กถลุง

พื้นฐานของการจัดฟอสฟอรัสในน้ำเหล็กถลุงได้มีการเผยแพร่กันอย่างกว้างขวาง โดยเป็นที่ยอมรับกันว่าการที่มีปริมาณซิลิกอนต่ำในน้ำเหล็กเป็นการกำหนดเบื้องต้นสำหรับการจัดฟอสฟอรัส ทั้งนี้ เพื่อเป็นการใช้ออกซิเจนอย่างเต็มประสิทธิภาพมากขึ้น การจัดซิลิกอนโดยใช้ฟลักซ์ที่เป็นเหล็กออกไซด์ (iron-oxide-based-flux) ฟันลงสู่ น้ำเหล็กที่อยู่ในรอตอร์ปีโด จะทำให้เกิดสแลกที่อิมพัไปด้วยซิลิกา โดยสแลกที่เกิดขึ้นจะถูกกำจัดออกก่อนที่น้ำเหล็กจะถูกนำไปปรุงในขั้นตอนต่อไปคือ ขั้นตอนของการจัดฟอสฟอรัส ในขั้นตอนนี้เหล็กออกไซด์และปูนขาวรวมถึงออกซิเจนจะถูกพ่นเข้าสู่ น้ำโลหะหลอมเหลวอย่างต่อเนื่อง ในทางปฏิบัติสามารถใส่ปูนจากบีโอเอฟ ซึ่งมีปริมาณเหล็กออกไซด์สูงและผงปูนขาวมาใช้เป็นส่วนผสมของฟลักซ์ได้ ในกระบวนการผลิตอาจมีปัญหาก่อเกิดขึ้นในระหว่างการจัดฟอสฟอรัส เช่น

- ฟองสแลก (slag foaming) เกิดขึ้นได้เมื่ออัตราส่วนออกซิเจนต่อแคลเซียมออกไซด์ ($O : CaO$) สูงมากในตอนเริ่มต้น
- การลดลงของอุณหภูมิเมื่อใช้ฟลักซ์ในการจัดฟอสฟอรัสมากเกินไป
- เวลาในการปรุงน้ำเหล็กนานขึ้น เพื่อให้สอดคล้องกับเตาบีโอเอฟ

การเกิดฟองของสแลกสามารถที่จะหลีกเลี่ยงได้โดยการควบคุมปริมาณซิลิกอนเริ่มต้นและโดยการควบคุมอัตราส่วนเหล็กออกไซด์ต่อปูนขาว โดยควรเพิ่มเวลาในการปรุงน้ำเหล็กให้อยู่

ระหว่าง 30-35 นาที ส่วนการลดลงของอุณหภูมิโดยปกติแล้วเกิดจากพ่นฟลักซ์ลงในน้ำเหล็ก (0.025 องศาเซลเซียสต่อกิโลกรัม) ประสิทธิภาพการขจัดฟอสฟอรัสที่ดีคือควบคุมให้อุณหภูมิน้ำเหล็กในตอนเริ่มต้นต่ำ แต่ไม่ควรต่ำกว่าอุณหภูมิที่เหมาะสมในการดำเนินการและอุณหภูมิต้องเพียงพอต่อการใช้ในการหลอมเศษเหล็กในบีโอเอฟ นอกจากนี้แก๊สผสมของออกซิเจนและไนโตรเจนจะถูกพ่นเพื่อทำให้เกิดความร้อนทดแทนอุณหภูมิที่สูญเสียไป

หากพิจารณาถึงกระบวนการขจัดซัลเฟอร์ซึ่งต้องการบรรยากาศรีดิวซ์ (reducing) สแลกต้องถูกกวาดออกหลังจากการขจัดฟอสฟอรัส เพราะเงื่อนไขเบื้องต้นของการขจัดฟอสฟอรัสซึ่งกระทำในสภาวะออกซิไดซ์ (oxidizing) ไม่เหมาะสมที่จะทำให้การขจัดซัลเฟอร์มีประสิทธิภาพสูงและอาจต้องใช้โซเดียมคาร์บอเนตซึ่งมีความสามารถในการทำปฏิกิริยาได้สูง แต่โซเดียมคาร์บอเนตสามารถทำปฏิกิริยากับคาร์บอน ซิลิกอนและฟอสฟอรัสได้ดี ดังนั้นการที่มีปริมาณซิลิกอนและฟอสฟอรัสต่ำจะเป็นการง่ายในการขจัดซัลเฟอร์ แต่โซเดียมคาร์บอเนตมีข้อเสีย เช่น

- โซเดียมเป็นสารต่างอันตราย เกิดควันระหว่างการปรงน้ำเหล็ก ต้องมีการจัดการที่ดี
- เกิดการสึกกร่อน (erosion) ของวัสดุทนไฟในรถตอร์ปิโดได้ง่ายขึ้น
- การรีไซเคิลสแลกที่เกิดจากการขจัดซัลเฟอร์หลังจากการปรงน้ำเหล็กทำได้ยากขึ้น

ประโยชน์จากการใช้โซเดียมคือ โซเดียมลดการสูญเสียของเหล็กในสแลกเพราะสามารถลดความหนืดของสแลกทำให้เหล็กที่อยู่ในสแลกกลับลงสู่น้ำเหล็กได้ สำหรับการปรงน้ำเหล็กโดยการขจัดซัลเฟอร์จะทำในเลดีลโดยการพ่นปูนขาวและแมงกานีส ตารางที่ 2.4 ตัวอย่างส่วนผสมทางเคมีของน้ำเหล็กก่อนและหลังการปรงน้ำเหล็ก (Rainer H. และคณะ, 2011)

ตารางที่ 2.4 ตัวอย่างส่วนผสมทางเคมีของการปรงน้ำเหล็กเพื่อขจัดฟอสฟอรัสและซัลเฟอร์

(Rainer H. และคณะ, 2011)

การปรงน้ำเหล็ก	น้ำเหล็ก (t/TLC)	ฝุ่น (kg/t)	ปูนขาว (kg/t)	Na ₂ O ₃ (kg/t)	[Si] (%)	[P] (%)	[S] (%)	อุณหภูมิ (°C)	ระยะเวลา (min./TLC)
ก่อนดำเนินการ	259.7	27.1	14.6	2.1	0.12	0.085	0.023	1,274	50
หลังดำเนินการ					0.04	0.041	0.004	1,273	

2.5 เทอร์โมไดนามิกส์ของการจัดฟอสฟอรัสในน้ำเหล็ก

จากข้อมูลทางเทอร์โมไดนามิกส์และเอกสารที่ได้มีการตีพิมพ์เกี่ยวกับการจัดฟอสฟอรัสเป็นที่ทราบกันว่า สภาวะที่เหมาะสมกับการดำเนินการนั้น ควรทำในสภาวะออกซิไดซิ่งหรือพ่นออกซิเจนลงในน้ำเหล็กและเกิดเหล็กออกไซด์ในสแลกในปริมาณที่เหมาะสม เกิดฟอสเฟตที่เสถียร หรือมีแอกติวิตีของฟอสฟอรัสเพนตะออกไซด์ในสแลกต่ำ และดำเนินการที่อุณหภูมิต่ำ โดยพิจารณาในแต่ละปัจจัยได้ดังนี้

2.5.1 ปฏิริยาเคมีสำหรับการจัดฟอสฟอรัสในน้ำเหล็ก

ปฏิริยาเคมีที่เกี่ยวข้องกับการจัดฟอสฟอรัส ซึ่งใช้ในการอธิบายการถ่ายโอนของฟอสฟอรัสระหว่างโลหะและสแลกโดยทั่วไปคือ



โดยที่

[X] คือ องค์ประกอบที่ละลายในน้ำเหล็ก

(Y) คือ องค์ประกอบในสแลก

2.5.2 แอกติวิตีขององค์ประกอบในสารละลาย

ในกระบวนการผลิตเหล็กและเหล็กกล้า นั้น สารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์ในปฏิริยาเคมี โดยทั่วไปแสดงในรูปของสารละลาย ซึ่งพลังงานอิสระขององค์ประกอบ i ที่อยู่ในสารละลาย แตกต่างจากพลังงานอิสระขององค์ประกอบ i ภายใต้อุณหภูมิมาตรฐานจึงได้กำหนดให้เป็นแอกติวิตีขององค์ประกอบ โดยแอกติวิตีขององค์ประกอบของสแลกอ้างอิงจากสภาวะมาตรฐานของราอูลท์ (Raoultian standard state) ซึ่งอธิบายได้โดยสมการที่ (2-4)

$$a_i = \gamma_i N_i \quad (2-4)$$

โดยที่

N_i คือ สัดส่วนโมลของ i ในสารละลาย

γ_i คือ สัมประสิทธิ์แอกติวิตีของ i (activity coefficient) ในสภาวะมาตรฐานของราอูลท์

สัมประสิทธิ์แอกติวิตี γ_i หาได้จากการทดลองและเมื่อความเข้มข้นของสารละลายในน้ำโลหะเจือจางมาก ๆ

แอกติวิตีขององค์ประกอบในสารละลายจะใช้แอกติวิตีในสภาวะมาตรฐานของเฮนรี (Henrian standard state) โดยทั่วไปจะใช้สัญลักษณ์ h_i เนื่องจากสภาวะมาตรฐานของราอูลท์คือสภาวะมาตรฐานของสารละลายในอุดมคติ โดยที่ h_i กำหนดได้จาก

$$h_i = f_i (wt\%)_i \quad (2-5)$$

โดยที่

h_i คือ แอกติวิตีของ i ในสภาวะมาตรฐานของเฮนรี

f_i คือ สัมประสิทธิ์แอกติวิตีของ i ในสภาวะมาตรฐานของเฮนรี

$(wt\%)_i$ คือ ร้อยละโดยน้ำหนักของ i ในสารละลาย

ถ้าสารละลายมีพฤติกรรมเป็นไปตามมาตรฐานของเฮนรี สัมประสิทธิ์แอกติวิตี f_i หาได้จาก

$$\log f_i = \sum e_i^j (wt\% j) + \sum \gamma_i^j (wt\% j)^2 \quad (2-6)$$

โดยที่

e_i^j คือ สัมประสิทธิ์อันตรกิริยาของสาร i กับสารอื่น ๆ ซึ่งเป็นองค์ประกอบร่วมกันในสารละลาย (interaction parameter)

2.5.3 สัดส่วนการกระจายตัวของฟอสฟอรัสในสแลกกับน้ำเหล็ก (phosphorous partition ratio: L_p)

L_p เป็นค่าที่ใช้ในการบ่งบอกถึงความสามารถในการจัดฟอสฟอรัสในสแลกและน้ำเหล็ก โดยสามารถคำนวณได้จาก

$$L_p = \frac{(\%P)}{[\%P]} \quad (2-7)$$

โดยที่

(%P) คือ ร้อยละโดยมวลของฟอสฟอรัสในสแลก

[%P] คือ ร้อยละโดยมวลของฟอสฟอรัสในน้ำเหล็ก

ถ้าจำนวนโมลของฟอสฟอรัสในสแลก = จำนวน โมลของฟอสเฟตในสแลก
หนึ่งโมลของฟอสฟอรัสจะถูกออกซิไดซ์ให้เป็นหนึ่ง โมลฟอสเฟตดังแสดงในสมการ (2-8)



แทนค่า (%P) ลงในสมการ (2-7) ดังนั้น

$$L_p = \frac{M_p}{M_{PO_4^{3-}}} \cdot \frac{w_{PO_4^{3-}}}{[\%P]} \quad (2-9)$$

จากงานวิจัยของ Wolfgang Urban และคณะ (2015) โดยใช้ค่า L_p ในการทำนายการจัดฟอสฟอรัสในน้ำเหล็ก พบว่าทำได้ยาก แต่อย่างไรก็ตาม การสร้างโมเดลสมการทางคณิตศาสตร์เพื่ออธิบายปรากฏการณ์การจัดฟอสฟอรัสได้มีการศึกษาอย่างกว้างขวาง ดังแสดงในตารางที่ 2.5 โดยมีสมมุติฐานทางเทอร์โมไดนามิกส์และการประยุกต์ใช้งานที่แตกต่างกัน เช่น อุณหภูมิ ปริมาตร ส่วนผสมน้ำเหล็ก ส่วนผสมระบบสแลก อัตราการพ่นออกซิเจนและลักษณะการกวน จึงทำให้ได้สมการที่หลากหลาย

ตารางที่ 2.5 สมการทางคณิตศาสตร์สำหรับการอธิบายสัดส่วนการกระจายตัวของฟอสฟอรัสโดยนักวิจัยต่าง ๆ (Wolfgang Urban และคณะ, 2015)

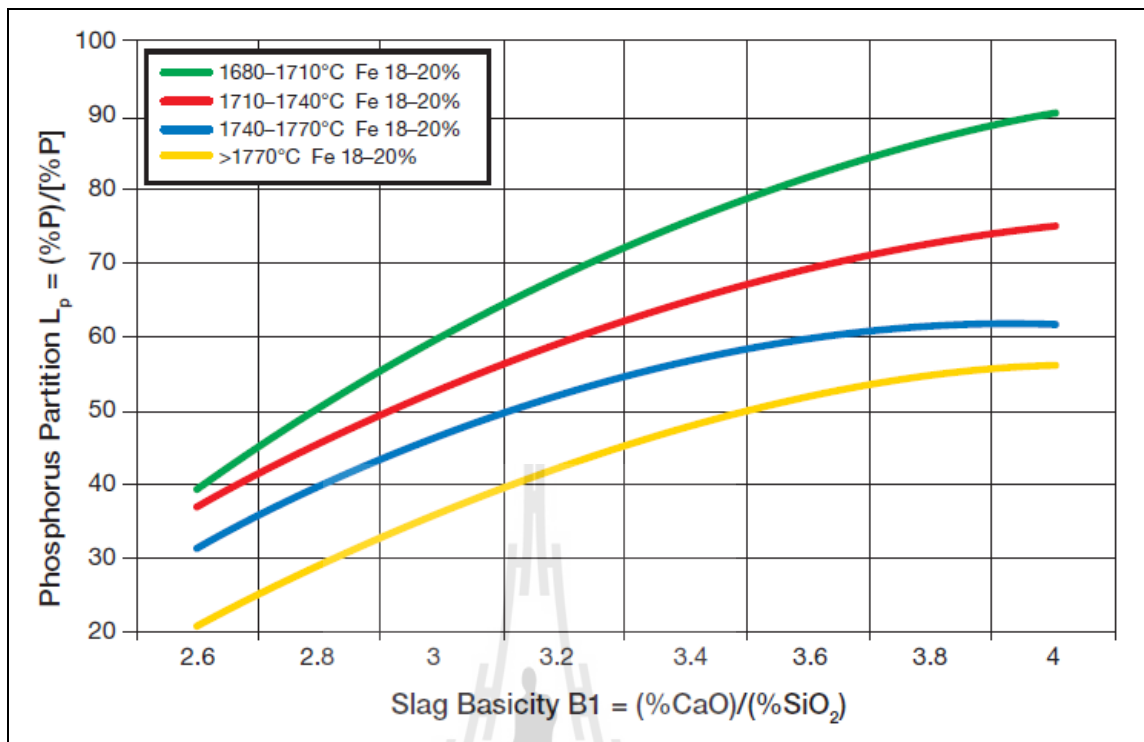
ที่มา	สมการสัดส่วนการกระจายตัวของฟอสฟอรัส
Gemma, 1987	$\log \frac{(\% P)}{[\% P]} = -3.113 + \frac{8198.1}{T(K)} - 0.2075 \cdot \log[\% C] + 0.3956 \cdot \log(\% Fe_i) + 0.6639 \log[(\% CaO) / (SiO_2)]$
Chukwulebe, 1996	$\log \frac{(\% P)}{[\% P]} = 5.41 - 0.00218 \cdot T(K) + 0.00382 \cdot (\% FeO) + 0.0228 \cdot [(\% CaO) / (SiO_2)] + 0.0029(\% MgO)$
ESAI, 2010	$\log \frac{(\% P)}{[\% P]} = -5.71 - \frac{13590}{T(K)} + 0.384 \log(\% Fe_i) + 0.43 I[(\% CaO) / (SiO_2)] - 0.361 \log(\% MgO)$
Meishan, 2011	$\log \frac{(\% P)}{[\% P]} = -5.41 - \frac{10173}{T(K)} + 0.0088 \log(\% C) + 0.885 \log(\% Fe_i) + 0.346 \log[(\% CaO) / (SiO_2)] - 0.144 \log(\% MgO)$
Turkdogan, 1996	$\log \frac{(\% P)}{[\% P]} = 10.6 + 2.5 \log(\% FeO) + 0.5 \log(\% P_2 O_5) + 5.0 \log(\% CaO)$
Ogawa, 1993	$\log \frac{(\% P)}{[\% P]} = -8.55 + \frac{7710.2}{T(K)} + 2.5 \log\left(\frac{\% FeO}{71.8} \cdot 55.8\right) + 0.0715 \cdot (\% CaO + \% MgO) + \left(\frac{105.1}{T(K)} + 0.0723\right) \cdot [\% C]$
Balajiva, 1947	$\log \frac{(\% P)}{[\% P]} = 5.9 \cdot \log(\% CaO) + 2.5 \log(\% FeO) + 0.5 \cdot \log(\% P_2 O_5) + 0.5 \cdot C + 0.36$
Healy, 1970	$\log \frac{(\% P)}{[\% P]} = -16 + \frac{22350}{T(K)} + 2.5 \log(\% Fe_i) + 0.08 \cdot (\% CaO) \pm 0.4$
Suito, 2006	$\log \frac{(\% P)}{[\% P]} = -10.52 + \frac{11570}{T(K)} + 2.5 \log(\% Fe_i) + 0.072 \cdot \{(\% CaO) + 0.3 \cdot (\% MgO)\}$
Bannenberg, 1981	$\log \frac{(\% P)}{[\% P]} = -0.69 + 2.5 \log(\% FeO_n)' + (\% FeO_n)' \cdot (1.55 \cdot 10^{-2} + 9.12 \cdot 10^{-5} \cdot (\% FeO_n)')$
Tata, 2007	$\log \frac{(\% P_2 O_5)}{[\% P]} = \frac{20,254}{(T+273.15)} + 0.3638 \ln(\% FeO) - 0.0499 \cdot (\% MgO) - 6.299$
Bannenberg, 1994	$L \frac{(\% P_2 O_5)}{[\% P]} = -7.9517 - \frac{13958}{T(K)} - FeO_n' \cdot (1.43 \cdot 10^{-2} + 1.032 \cdot 10^{-4} \cdot FeO_n') + 2.5 \cdot \log FeO_n'$
Suito, 1995	$\log \frac{(\% P)}{[\% P](\% Fe_i)^{\frac{3}{2}}} = -10.52 + \frac{11570}{T(K)} + 0.72 \cdot \{(\% CaO) + 0.3 \cdot (\% MgO) + 0.6(\% P_2 O_5 + \% MnO)\}$
Turkdogan, 2000	$\log(\gamma P_2 O_5) = -9.84 - 0.142 \cdot ((\% CaO) + 0.3 \cdot (\% MgO))$

2.5.4 ความเป็นต่างของสแลก (slag basicity)

ในช่วงกลางปี ค.ศ. 1920 Henry ได้เสนอให้มีการใช้ความเป็นต่างของสแลกในการกำหนดลักษณะเฉพาะของสแลกในกระบวนการผลิตเหล็กและเหล็กกล้า โดย Henry ได้เสนอวิธีการกำหนดค่าความเป็นต่างของสแลกโดยคำนวณอัตราส่วนในหน่วยเปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักขององค์ประกอบที่มีสมบัติเป็นต่างต่อปริมาณในหน่วยเปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักขององค์ประกอบที่มีสมบัติเป็นกรด ทั้งนี้ค่าความเป็นต่างของสแลกอาจใช้สัญลักษณ์ V หรือ B_2 มีสมการทางคณิตศาสตร์ดังนี้

$$B_2 \text{ หรือ } V = \frac{\%CaO}{\%SiO_2} \quad (2-10)$$

ในการศึกษาผลของความเป็นต่างของสแลกต่อการจัดฟอสฟอรัสนั้น ได้มีการศึกษาโดย Wolfgang Urban และคณะ (2015) ผลที่แสดงในรูปที่ 2.4 พบว่าถ้าระบบมีความเป็นต่างของสแลกสูง จะทำให้สัดส่วนการกระจายตัวของฟอสฟอรัสมากขึ้นด้วย นั่นคือ ประสิทธิภาพในการจัดฟอสฟอรัสสูงขึ้น การเติมเหล็กออกไซด์ในปริมาณที่เหมาะสมจะช่วยเพิ่มความหนืดและลดการเกิดปฏิกิริยาย้อนกลับของฟอสฟอรัสกลับลงสู่เหล็กได้



รูปที่ 2.4 ผลของความเป็นด่างของสแลกต่อสัดส่วนการกระจายตัวของฟอสฟอรัสในน้ำเหล็กและสแลก (Wolfgang Urban และคณะ, 2015)

นอกจากนี้ Ghosh และคณะ (2010) ได้ศึกษาการกำหนดค่าความเป็นด่างของสแลกโดยใช้ค่า optical basicity ซึ่งเสนอโดย Duffy และ Ingram สมการคณิตศาสตร์ที่บ่งบอกความเป็นด่างของสแลกโดยใช้ค่า optical basicity, Λ คือ

$$\Lambda = \sum x_i \Lambda_i \text{ และ } x_i = N_i(x) \quad (2-11)$$

โดยที่

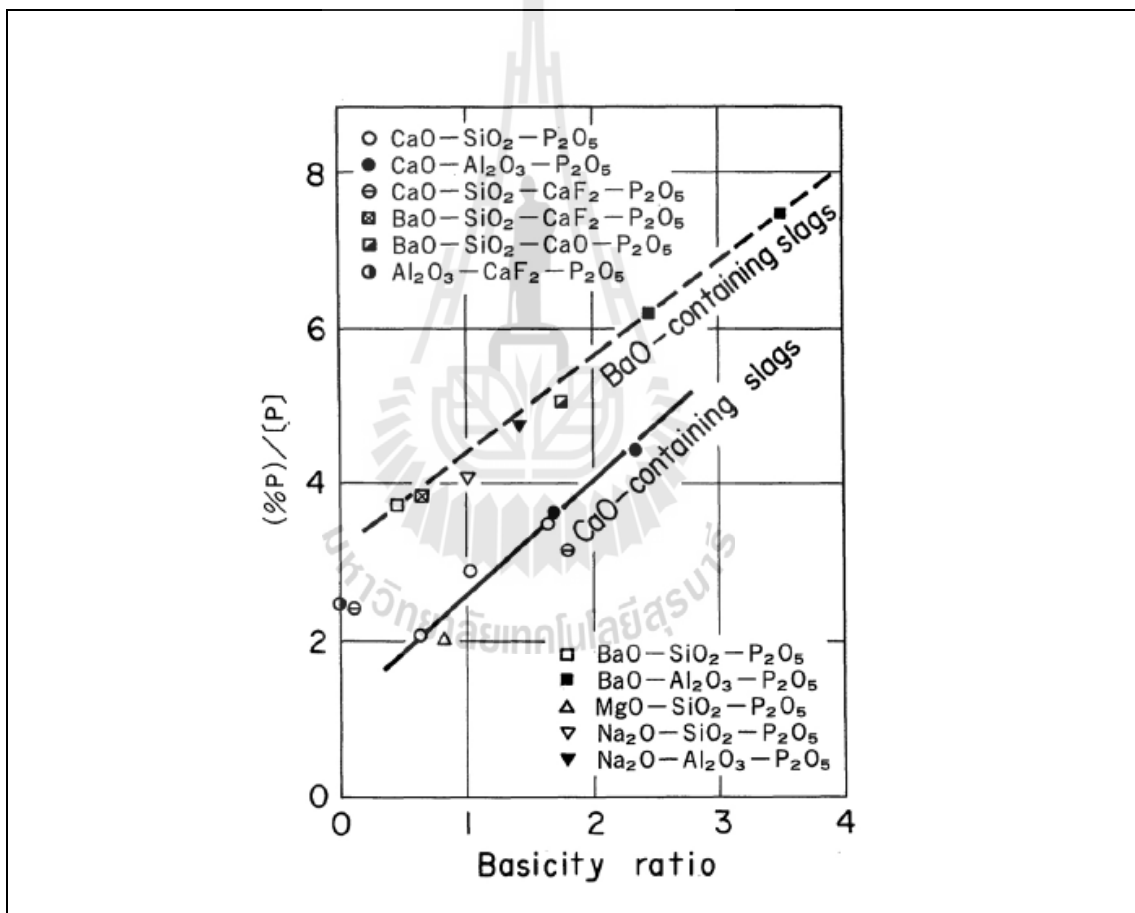
Λ_i คือ optical basicity ของออกไซด์ i

N_i คือ สัดส่วนโมลขององค์ประกอบในสแลก

(x) คือ จำนวนของอะตอมออกซิเจนในออกไซด์ i

Toshisada M. (1984) ได้กล่าวถึงการทดลองของ Young และ Floridis ที่ได้ศึกษาผลของสัดส่วนการกระจายตัวของฟอสฟอรัสในสแลกและน้ำเหล็ก ระหว่างสแลกสังเคราะห์ (synthetic

slags) และ Cu-P alloys หลอมเหลวที่อุณหภูมิ 1823K ภายใต้แก๊สผสม Ar-H₂-H₂O ที่กำหนด P_{H₂}/P_{H₂O} เท่ากับ 5.42 โดยประเภทของสแลกคือ CaO-SiO₂, CaO-Al₂O₃, CaO-SiO₂-CaF, BaO-SiO₂, BaO-Al₂O₃, BaO-SiO₂-CaF, BaO-CaO-SiO₂, MgO-SiO₂, NaO-SiO₂, Na₂O-Al₂O₃ และ Al₂O₃-CaF₂ ผลที่ได้แสดงในรูปที่ 2.5 ซึ่งแสดงถึง (%P)/[P] และความเป็นด่างของสแลก โดยแสดงในรูปสมการดังนี้



รูปที่ 2.5 ความเป็นด่างและการกระจายตัวของฟอสฟอรัสในระบบสแลกต่าง ๆ

2.5.5 ค่าคงที่สมดุลเคมีของสมการการจัดฟอสฟอรัส

ปฏิกิริยาระหว่างสแลกและน้ำโลหะของเหล็กกล้าแสดงได้ดังนี้



ค่าคงที่สมดุลเคมีแสดงได้ดังนี้

$$K_{(2-12)} = \frac{(w_{PO_4^{3-}})f_{PO_4^{3-}}}{[a_P] \cdot (P_{O_2})^{5/4} \cdot (a_{O^{2-}})^{3/2}} \quad (2-13)$$

โดยที่

$(w_{PO_4^{3-}})$ คือ ร้อยละโดยมวลของฟอสฟอรัสที่เป็นฟอสเฟตในสแลก

(P_{O_2}) คือ ความดันย่อย (partial pressure) ของออกซิเจน

$K_{(2-12)}$ คือ ค่าคงที่สมดุลของสมการที่ (2-12)

2.5.6 ความจุฟอสเฟต (phosphate capacity) ในสแลก

ความสามารถที่ฟอสฟอรัสจะถูกดูดซับอยู่ในสแลก สามารถอธิบายได้จากความจุฟอสเฟต โดยที่ความจุฟอสฟอรัส ($C_{PO_4^{3-}}$) แสดงในสมการ (2-15) โดย Wagner ได้ให้นิยามไว้ดังแสดงในปฏิกิริยา (2-14) ดังนี้



$$C_{PO_4^{3-}} = \frac{(wt\% PO_4^{3-})}{P_2^{1/2} P_{O_2}^{5/4}} = \frac{K_{(2-12)} a_{O^{2-}}^{3/2}}{f_{PO_4^{3-}}} \quad (2-15)$$

โดยที่

$a_{O^{2-}}$ คือ แอคติวิตีของออกไซด์ไอออน

P_2 คือ ความดันย่อยของฟอสฟอรัสในสารละลาย

$f_{PO_4^{3-}}$ คือ สัมประสิทธิ์แอกติวิตีของ PO_4^{3-}

จากนิยามข้างต้น ความจุฟอสฟอรัสจะขึ้นอยู่กับชนิดและปริมาณขององค์ประกอบในสแลก ความเป็นต่างของสแลกและอุณหภูมิของระบบ

2.5.7 พลังงานอิสระกิบส์ (Gibbs free energy)

พลังงานอิสระกิบส์เป็นค่าทางเทอร์โมไดนามิกส์ ซึ่งสามารถบอกความเป็นไปได้ของการเกิดปฏิกิริยาของโลหะและออกไซด์ที่อุณหภูมิต่าง ๆ โดยสมการคณิตศาสตร์ของพลังงานอิสระกิบส์คือ

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (2-16)$$

โดยที่

ΔG คือ การเปลี่ยนแปลงพลังงานอิสระกิบส์

ΔH คือ การเปลี่ยนแปลงเอนทัลปี (enthalpy)

ΔS คือ การเปลี่ยนแปลงเอนโทรปี (entropy)

T คือ อุณหภูมิ

ในเบื้องต้นเมื่อพลังงานอิสระกิบส์มีค่าเป็นลบจะหมายถึงปฏิกิริยาเคมีนั้นสามารถเกิดขึ้นได้หรือเกิดสารประกอบออกไซด์ได้ และเมื่อพลังงานอิสระกิบส์มีค่าเป็นบวกหมายถึงโลหะชนิดนั้น ๆ ไม่สามารถเกิดสารประกอบออกไซด์ได้

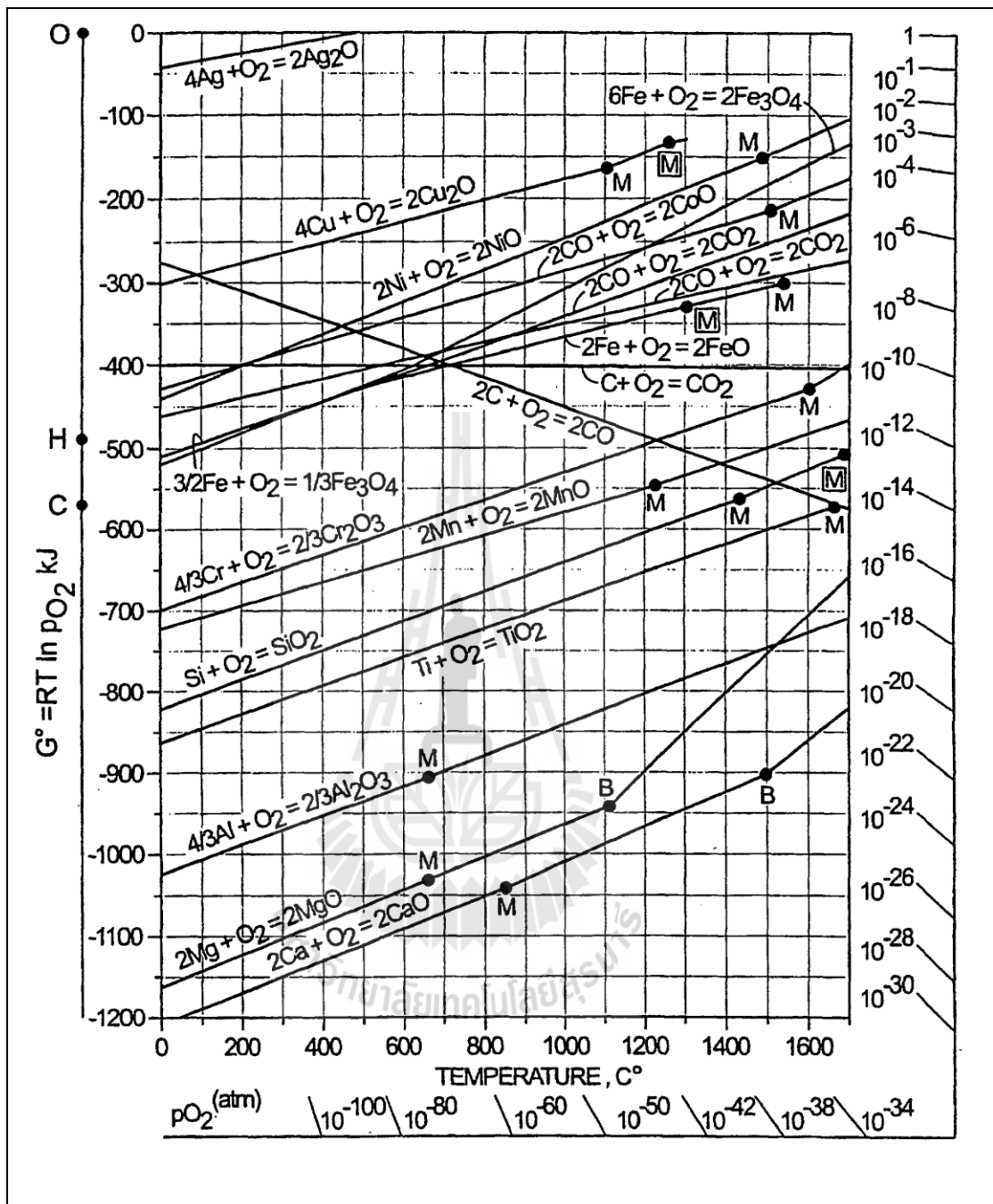
เมื่อระบบอยู่ในสภาวะมาตรฐาน สามารถที่จะแสดงสมการคณิตศาสตร์ของพลังงานอิสระกิบส์ได้ดังสมการที่ (2-17) และแผนภาพ Richardson หรือเป็นที่ทราบกันในชื่อแผนภาพ Ellingham ของออกไซด์ต่าง ๆ ดังแสดงในรูปที่ 2.6

$$\Delta G^0 = RT \ln(P_{O_2}) \quad (2-17)$$

โดยที่

ΔG^0 คือ การเปลี่ยนแปลงพลังงานอิสระกิบส์เมื่อระบบอยู่ในสภาวะมาตรฐาน

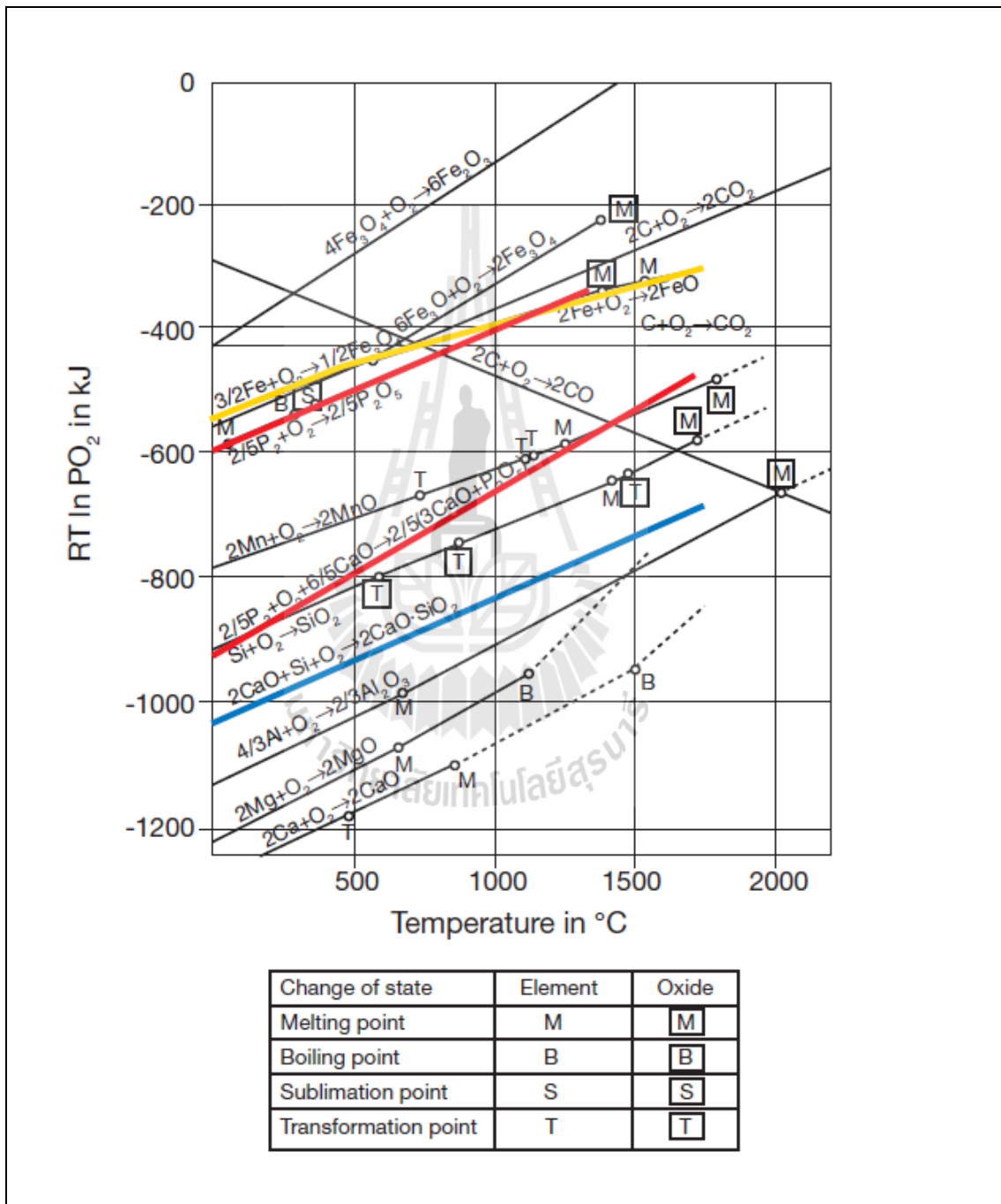
R คือ ค่าคงที่แก๊ส



รูปที่ 2.6 แผนภาพแสดงพลังงานอิสระกิบส์ปฏิกิริยาของออกไซด์ต่าง ๆ (Gary M.P., 2004)

จากการศึกษาของ Wolfgang Urban และคณะ (2015) พบว่าการฟ่นออกซิเจนลงสู่น้ำ เหล็กโดยตรงนั้นไม่สามารถจัดฟอสฟอรัสเกิดเป็นฟอสฟอรัสเพนตะออกไซด์ (P_2O_5) ได้ในทางเทอร์โมไดนามิกส์ ดังแสดงในสมการที่ (2.1) เนื่องจากความไม่เสถียรของปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นที่อุณหภูมิการผลิตเหล็กและเหล็กกล้าดังแสดงในรูปที่ 2.7 นั่นคือ การรีดิวซ์จะเกิดขึ้นได้ด้วยปูนขาว

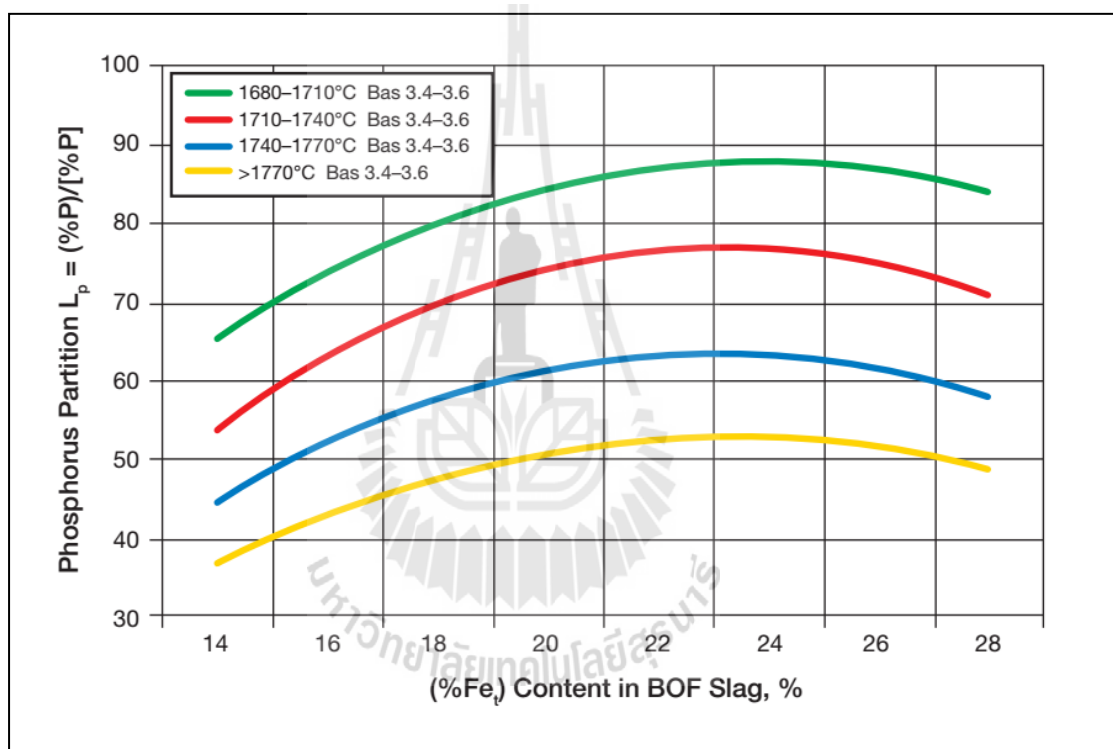
หลอมเหลว แต่เนื่องจากปูนขาวมีจุดหลอมตัวมากกว่า 2,800 °C จึงต้องใช้ซิลิกาเป็นสารละลายเพื่อลดจุดหลอมตัว และมีการใช้เหล็กออกไซด์ เพื่อช่วยในการกำจัดฟอสฟอรัส สมการสำหรับกำจัดฟอสฟอรัสโดยทั่วไปได้แสดงไว้ในสมการ (2-1), (2-2) และ (2-3)



รูปที่ 2.7 แผนภาพ Ellingham ของออกไซด์ต่างๆ (Wolfgang Urban และคณะ, 2015)

2.5.8 ปริมาณเหล็กออกไซด์ (% Fe₂O) ในระบบสแลก

ผลของปริมาณเหล็กออกไซด์ในสแลกที่เกิดจากการฟ่นออกซิเจนลงสู่ น้ำเหล็ก ซึ่งศึกษาโดย Wolfgang Urban และคณะ (2015) แสดงในรูปที่ 2.8 จะพบว่าปริมาณเหล็กออกไซด์ที่เพิ่มขึ้นในสแลกในช่วง 15-22% ส่งผลให้ L_p เพิ่มขึ้น แต่หลังจาก 22% เหล็กออกไซด์ที่เพิ่มขึ้นส่งผลให้ L_p ลดลง อาจเป็นผลมาจากปริมาณแมงกานีสออกไซด์ (% MnO) ในสแลก อย่างไรก็ตามในกระบวนการผลิตเหล็กกล้ามีการควบคุมปริมาณของแมงกานีสออกไซด์โดยการกำหนดให้มีปริมาณของแมงกานีสในวัตถุดิบตามที่ต้องการได้



รูปที่ 2.8 ผลของปริมาณของเหล็กในสแลกที่มีต่อค่าการกระจายตัวของฟอสฟอรัสในน้ำเหล็กและสแลก (Wolfgang Urban และคณะ, 2015)

2.5.9 ประสิทธิภาพในการกำจัดฟอสฟอรัส (remove efficiency, η_p)

ในทางปฏิบัติแล้วกระบวนการกำจัดฟอสฟอรัสจะถูกกำหนดโดยเกรดของเหล็กกล้า (ปริมาณคาร์บอน ฟอสฟอรัส ส่วนผสมเคมีสารอื่นและอุณหภูมิ น้ำเหล็ก) องค์ประกอบในน้ำเหล็กจึงเป็นส่วนสำคัญเพื่อให้ได้ปริมาณเหล็กสูงและเกิดการสึกหรอของผนังเตาดำ ส่วนความเป็นด่างของสแลกจะช่วยด้านการประหยัการใช้ฟลักซ์ ดังนั้นเพื่อให้ได้ส่วนผสมปริมาณฟอสฟอรัส

ภายหลังการปรุงแตงน้ำเหล็กตามที่ต้องการ จะต้องมีการควบคุมตัวแปรเหล่านี้ให้อยู่ในช่วงแคบ ๆ รวมถึงน้ำเหล็กถลุงที่ได้จากเตาถลุงแบบพ่นลมต้องมีปริมาณซิลิกอนต่ำ และการจะกำจัดฟอสฟอรัสให้มีประสิทธิภาพในการขจัดฟอสฟอรัสได้สูง ๆ ย่อมต้องมีการเพิ่มปริมาณของสแลกให้มากขึ้น ดังแสดงในรูปที่ 2.9 โดยประสิทธิภาพในการขจัดฟอสฟอรัสแสดงในสมการที่ (2.18)

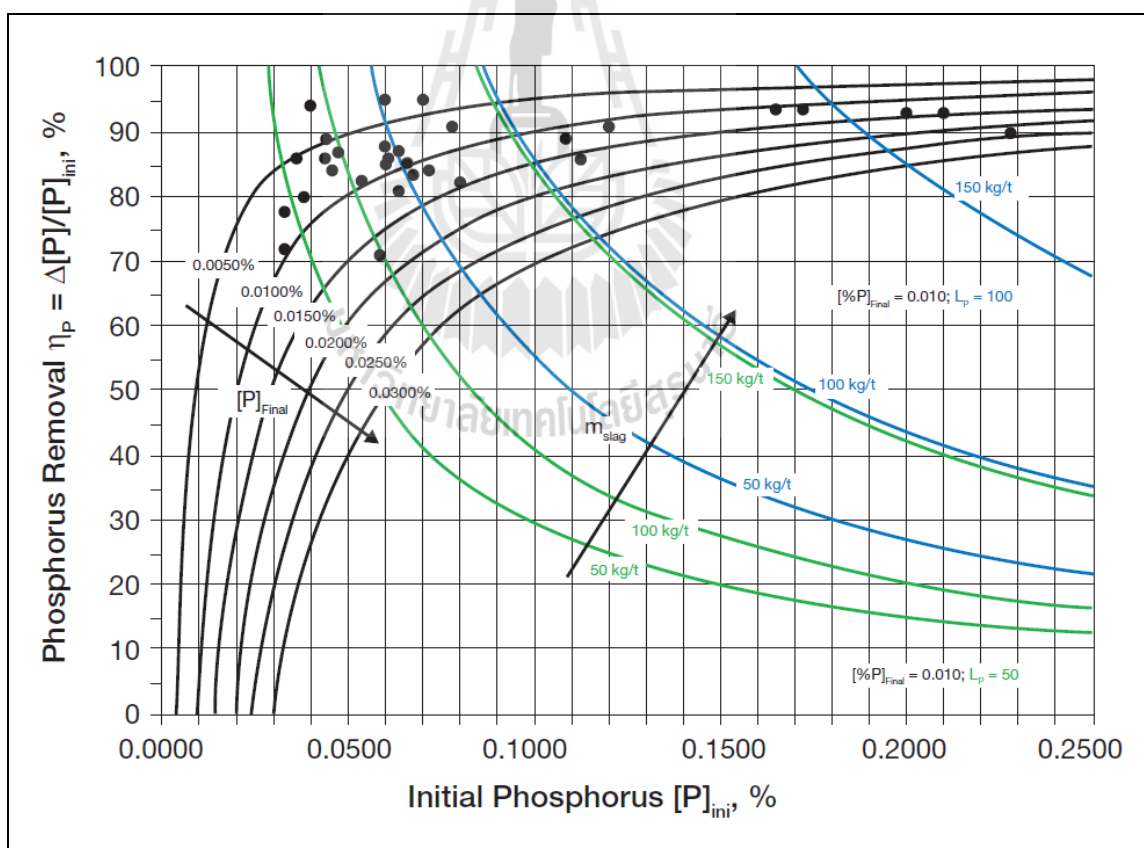
$$\eta_P = \frac{[P]_{Initial} - [P]_{EOB}}{[P]_{Initial}} \quad (2.18)$$

โดยที่

η_P คือ ประสิทธิภาพในการขจัดฟอสฟอรัส

$[P]_{Initial}$ คือ ปริมาณฟอสฟอรัสเริ่มต้นในน้ำเหล็ก

$[P]_{EOB}$ คือ ปริมาณฟอสฟอรัสหลังการปรุงแตงน้ำเหล็ก



รูปที่ 2.9 ความสัมพันธ์ของประสิทธิภาพการขจัดฟอสฟอรัสและปริมาณฟอสฟอรัสเริ่มต้นตามปริมาณของสแลก (Wolfgang Urban และคณะ, 2015)

นอกจากนั้นแล้วปัจจัยที่ส่งผลต่อการขจัดฟอสฟอรัสในน้ำเหล็กยังมีอีกหลายปัจจัย เช่นการเพิ่มพื้นที่สัมผัสระหว่างน้ำเหล็กและสแลก การลดขนาดอนุภาคฟลักซ์ และการกวนน้ำ โลหะหลอมเหลวขณะดำเนินการ จะช่วยขจัดฟอสฟอรัสได้ดีขึ้น

2.6 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

Shigeko Nakamura และคณะ (1992) ได้ศึกษาผลของการเติม BaO ต่อความสามารถการขจัดฟอสฟอรัสของระบบสแลก $\text{CaO-SiO-Fe}_2\text{O}_3$ หลอมเหลวที่อุณหภูมิ 1873K โดยวัดการกระจายตัวของฟอสฟอรัสในสแลกดังกล่าวและในเหล็กหลอมเหลว พบว่าเมื่อมีปริมาณของ CaO เพิ่มขึ้น จะทำให้ความจุฟอสเฟตและสัดส่วนการกระจายตัวของฟอสฟอรัสเพิ่มขึ้นด้วย โดยความจุฟอสเฟตและสัดส่วนการกระจายตัวของฟอสฟอรัสจะมีค่าสูงสุดคือ 1200 และ $10^{19.45}$ เมื่อสแลกมีสภาพอิ่มตัวด้วย CaO และ $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ ส่วนผลของการเติม BaO ในระบบสแลกดังกล่าวโดยให้ปริมาณของ SiO_2 คงที่ พบว่าความจุฟอสเฟตเพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณ BaO เพิ่มขึ้น

Orimoto และคณะ (1992) ศึกษาผลของ BaO ต่อสมบัติทางเทอร์โมไดนามิกส์ของระบบ $\text{MgO}_{\text{Satd}}\text{-BaO-SiO}_2\text{-FeO}$ หลอมเหลวและพบว่า BaO สามารถปรับปรุงการการขจัดฟอสฟอรัสได้มาก Monaghan B.J. และคณะ (1998) ได้ศึกษาจลนพลศาสตร์เคมีของการขจัดฟอสฟอรัสของเหล็กคาร์บอนอิ่มตัว (carbon-saturated iron) ด้วยระบบสแลกในบรรยากาศออกซิไดซ์ที่อุณหภูมิ 1330°C ด้วยระบบสแลกของ $\text{CaO-Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-CaF}_2$ และ $\text{CaO-Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-CaCl}_2$ พบว่าเมื่อเพิ่มปริมาณของ Fe_2O_3 ในสแลกจนถึง 50% ค่าการกระจายตัวของฟอสฟอรัสเพิ่มขึ้น แต่เมื่อเพิ่มปริมาณของ Fe_2O_3 มากเกินไปจะทำให้การกระจายตัวของฟอสฟอรัสลดลง

Yuta Hino และคณะ (2005) ได้ศึกษาผลของอัตราการป้อนเหล็กออกไซด์และอุณหภูมิของน้ำเหล็กต่ออัตราการขจัดฟอสฟอรัสในรถตอร์ปิโด โดยทดลองในระดับห้องปฏิบัติการและโรงงานอุตสาหกรรมโดยมีวัตถุประสงค์เพื่อเพิ่มอัตราการขจัดฟอสฟอรัส และจากการทดลองพบว่า (1) เมื่ออัตราป้อนเหล็กออกไซด์เป็น 400 กิโลกรัม/นาที ภายใต้อัตราการป้อนปูนขาวคงที่เหล็กออกไซด์ 61% กุญริควิช์ในบริเวณที่เกิดการถ่ายโอนการเกิดปฏิกิริยา (transition reaction zone) ขณะที่ 11% กุญริควิช์ในบริเวณที่เกิดปฏิกิริยาแออัดอย่างถาวร (permanent reaction) ซึ่งอยู่ด้านบนของสแลก และที่เหลือไม่ถูกริควิช์เลยและเหลือค้างในบริเวณที่ไม่เกิดปฏิกิริยา (dead zone) ในรูปของเหล็กออกไซด์ (2) อัตราการริควิช์เหล็กออกไซด์ในบริเวณที่เกิดการถ่ายโอนการเกิดปฏิกิริยาขึ้นกับอุณหภูมิของน้ำเหล็กและอัตราการป้อนเหล็กออกไซด์ เมื่ออุณหภูมิเหล็กลดลงจาก 1653K เป็น 1563K อัตราริควิช์เหล็กออกไซด์ลดลง 40% และอัตราริควิช์เหล็กออกไซด์ลดลง 20% เมื่ออัตราการป้อนเหล็กออกไซด์เพิ่มจาก 200 เป็น 400 กิโลกรัม/นาที

(3) พลังงานกระตุ้นของการรีดิวซ์เหล็กออกไซด์เป็น 132 kJ/mol ลดลงเล็กน้อยขึ้นกับสัมประสิทธิ์การแพร่ของออกซิเจนในสแลก FeO-CaO-SiO_2 (4) แบบจำลองทางคณิตศาสตร์แบบใหม่ในรถตอร์ปิโดถูกพัฒนาขึ้น ซึ่งพิจารณาผลของอุณหภูมิเหล็กและอัตราการป้อนเหล็กออกไซด์ต่ออัตราการฟ่นออกซิเจน โดยโมเดลที่ได้มีการนำเสนอ ได้มีการนำไปประยุกต์ใช้เพื่อลดฟอสฟอรัสในรถตอร์ปิโด ซึ่งพบว่าได้ผลดีและเป็นที่ยอมรับโดยทั่วไป



บทที่ 3

วิธีดำเนินการวิจัย

สำหรับงานวิจัยนี้ได้ศึกษาผลของ BaO ต่อการขจัดฟอสฟอรัสในน้ำเหล็กที่อุณหภูมิ 1400°C โดยใช้ระบบสแลก CaO-SiO₂-FeO และทำการศึกษากลศาสตร์ โดยการขจัดฟอสฟอรัสในระบบดังกล่าว ในบทนี้ประกอบด้วยหัวข้อต่าง ๆ ดังนี้

- 3.1 วัตถุประสงค์ เครื่องมือและอุปกรณ์
- 3.2 ขั้นตอนการดำเนินงานวิจัย
- 3.3 การคำนวณปริมาณ FeO, CaO และ SiO₂ สำหรับทำให้เกิดสแลกระบบ CaO-SiO₂-FeO
- 3.4 การเลือกอุณหภูมิสำหรับการขจัดฟอสฟอรัสในน้ำเหล็ก
- 3.5 การคำนวณส่วนผสมของสแลก
- 3.6 การคำนวณการขจัดฟอสฟอรัสด้วยโปรแกรมเมทแลป

3.1 วัตถุประสงค์ เครื่องมือและอุปกรณ์

3.1.1 วัตถุประสงค์และสารเคมีที่ใช้ในการวิจัย

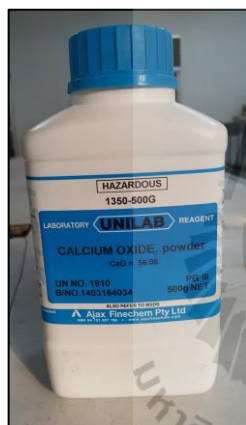
วัตถุประสงค์และสารเคมีที่ใช้สำหรับการทดลองสามารถแบ่งได้เป็นสองส่วนคือ วัตถุประสงค์สำหรับหลอมเป็นน้ำเหล็กเริ่มต้นและวัตถุประสงค์ที่ใช้ฟอร์มสแลก สำหรับวัตถุประสงค์สำหรับหลอมเป็นน้ำเหล็กเริ่มต้นได้แก่ เหล็กพิก (pig iron) ที่ถูกใส่ลงไปในการหลอมแบบเหนียวนำไฟฟ้าเพื่อให้ได้น้ำเหล็กพร้อมกับเฟอร์โรฟอสฟอรัสเพื่อให้ได้ปริมาณฟอสฟอรัสเริ่มต้นตามต้องการ ส่วนวัตถุประสงค์ที่ใช้ฟอร์มสแลกได้แก่ แบเรียมคาร์บอเนต (BaCO₃) แคลเซียมออกไซด์ (CaO) เหล็กออกไซด์ (FeO) และซิลิกอนไดออกไซด์ (SiO₂) โดยส่วนผสมของระบบสแลกจะถูกเปลี่ยนแปลงตามเงื่อนไขการทดลองซึ่งจะอธิบายในหัวข้อที่ 3.2 วัตถุประสงค์ที่ใช้ในงานวิจัยแสดงในรูปแบบที่ 3.1



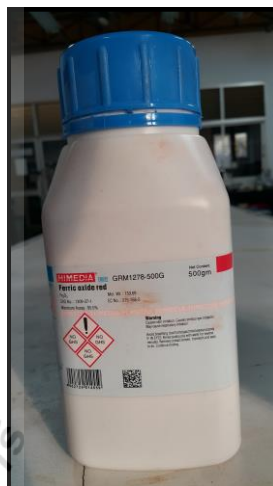
ก) เหล็กพิก



ข) แบเรียมคาร์บอเนต



ค) แคลเซียมออกไซด์



ง) เหล็กออกไซด์



จ) ซิลิกอนไดออกไซด์



ฉ) เฟอร์โรฟอสฟอรัส

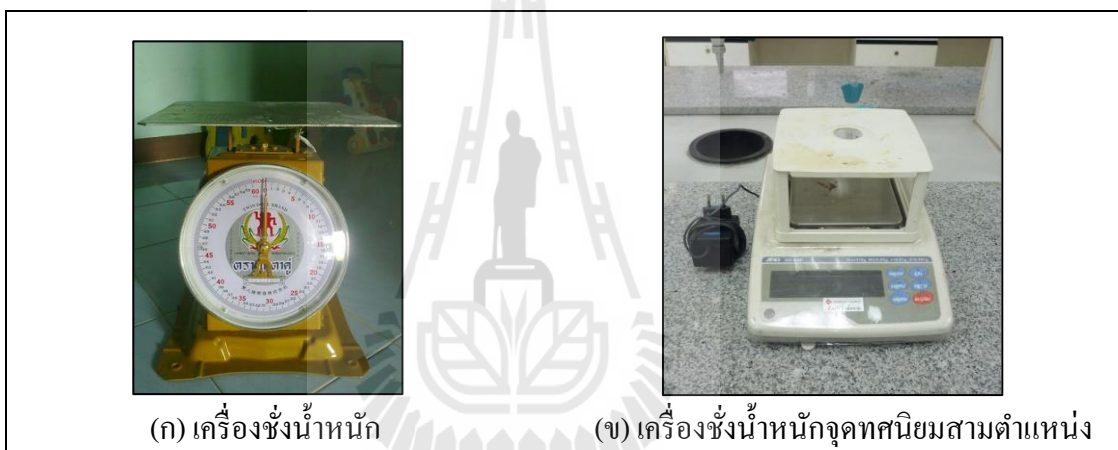
รูปที่ 3.1 วัสดุดิบและสารเคมีที่ใช้ในการวิจัย

3.1.2 เครื่องมือและอุปกรณ์ที่ใช้ในการวิจัย

เครื่องมือและอุปกรณ์ที่ใช้ในงานวิจัยจะถูกเรียงลำดับตามขั้นตอนการทดลองได้ดังนี้

ก) เครื่องชั่งน้ำหนักแบบหยาบและเครื่องชั่งน้ำหนักแบบละเอียด

เครื่องชั่งน้ำหนักแบบหยาบใช้สำหรับชั่งเหล็กฟิกที่ใช้เป็นวัตถุดิบในการหลอมเพื่อให้ได้น้ำเหล็ก เนื่องจากเหล็กฟิกมีน้ำหนักมากเกินที่จะชั่งโดยเครื่องชั่งละเอียดได้ โดยทำการชั่งเหล็กฟิก 10 กิโลกรัมต่อการหลอมหนึ่งเตา และเครื่องชั่งน้ำหนักแบบละเอียดใช้สำหรับชั่งวัตถุดิบในการเตรียมวัตถุดิบก่อนการหลอมเหล็ก ได้แก่ แบเรียมคาร์บอเนต แคลเซียมออกไซด์ เหล็กออกไซด์ ซิลิกอนไดออกไซด์ และเฟอร์โรฟอสฟอรัส เพื่อความแม่นยำในการชั่งน้ำหนักวัตถุดิบเพื่อใช้ในการทดลอง



รูปที่ 3.2 เครื่องชั่งน้ำหนักแบบหยาบและเครื่องชั่งน้ำหนักแบบละเอียด

ข) ชุดอุปกรณ์เตาหลอมโลหะ

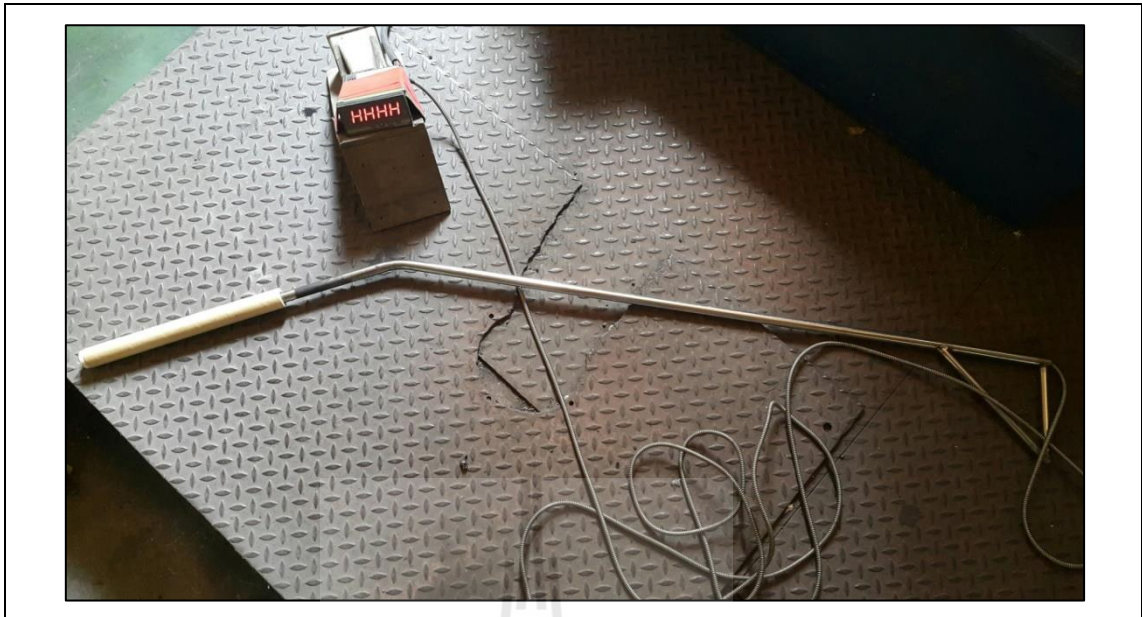
เป็นชุดเตาหลอมโลหะโดยการเหนี่ยวนำไฟฟ้า มีขนาดความจุเตาประมาณ 50 กิโลกรัม ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางด้านใน 15 เซนติเมตร และสูง 37 เซนติเมตร สามารถหลอมโลหะได้ถึงอุณหภูมิ 1700°C เป้าเตาหลอมบุด้วยอิฐทนไฟชนิดซิลิกอนไดออกไซด์ โดยชุดเตาหลอมโลหะแสดงดังรูปที่ 3.3



รูปที่ 3.3 ชุดอุปกรณ์เตาหลอมโลหะโดยการเหนี่ยวนำไฟฟ้า

ค) ชุดอุปกรณ์วัดอุณหภูมิน้ำเหล็ก

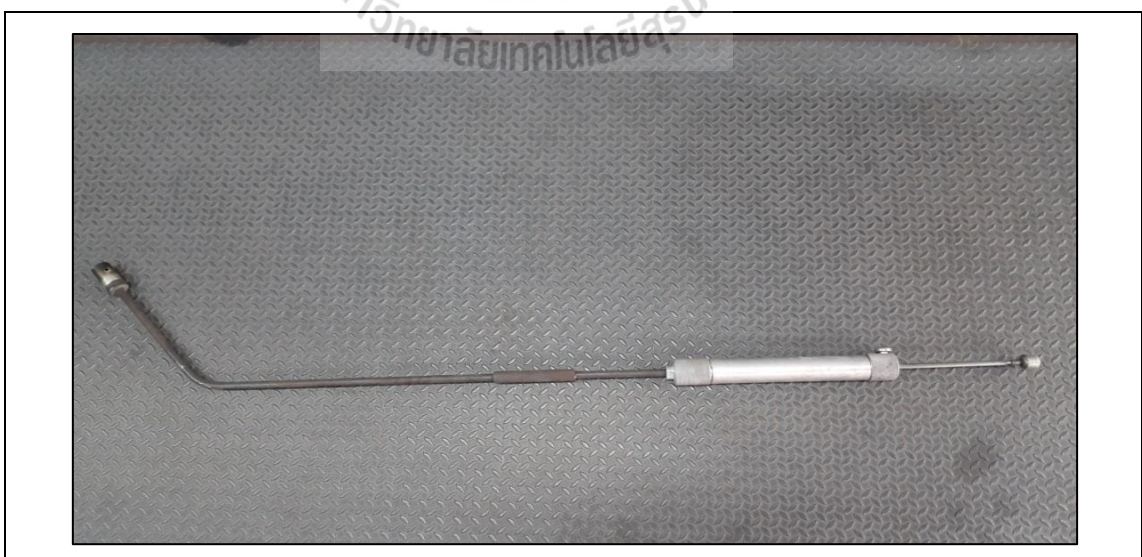
น้ำเหล็กในเตาหลอมจะถูกวัดอุณหภูมิด้วยเทอร์โมคัปเปิล โดยสามารถอ่านค่าอุณหภูมิ น้ำเหล็กได้จากหน้าจอดิจิทัลแสดงในรูปที่ 3.4 อุปกรณ์วัดอุณหภูมิใช้หลักการเปลี่ยนแปลง อุณหภูมิหรือความร้อนเป็นแรงเคลื่อนไฟฟ้า ทำมาจากโลหะตัวนำที่ต่างชนิดกัน 2 ตัว นำมา เชื่อมต่อปลายทั้งสองเข้าด้วยกันที่ปลายด้านหนึ่ง เรียกว่าจุดวัดอุณหภูมิ ส่วนปลายอีกด้านหนึ่ง ปลดปล่อยเปิดไว้ เรียกว่าจุดอ้างอิง หากจุดวัดอุณหภูมิและจุดอ้างอิงมีอุณหภูมิต่างกันก็จะทำให้มีการ นำกระแสในวงจรเทอร์โมคัปเปิลทั้งสองข้าง โดยเรียกอุณหภูมิคงที่ที่ใช้อ้างอิงนี้ว่าจุดต่ออ้างอิง (reference junction) และได้มีการกำหนดจุดต่ออ้างอิงให้เป็น 0°C คือโลหะ 2 ชนิดต่างกันว่านำมา เชื่อมปลายเข้าด้วยกันที่ด้านหนึ่งซึ่งเป็นด้านที่ใช้วัดอุณหภูมิ ส่วนอีกด้านหนึ่งต่อเข้ากับอุปกรณ์ใช้ งานคือเครื่องแสดงอุณหภูมิ



รูปที่ 3.4 เทอร์โมคัปเปิลและจอดิจิทัลแสดงอุณหภูมิน้ำเหล็ก

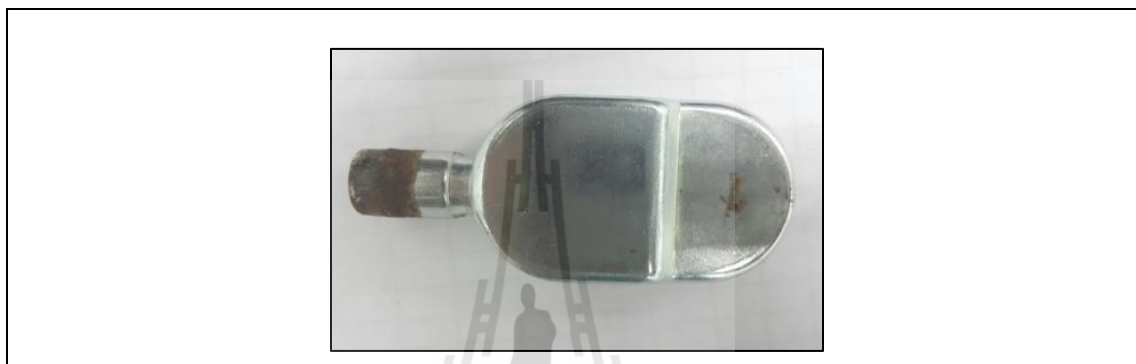
ง) ชุดปืนสุญญากาศสำหรับเก็บตัวอย่างน้ำเหล็ก

เป็นอุปกรณ์เก็บตัวอย่างน้ำเหล็กหลอมเหลวที่อุณหภูมิสูงโดยระบบสุญญากาศ เมื่อชักตัวอย่างน้ำเหล็กด้วยปืนสุญญากาศแล้วรอให้น้ำเหล็กเย็นตัวในหัวเก็บตัวอย่างเพื่อนำไปเตรียมพื้นผิวสำหรับการตรวจสอบส่วนผสมทางเคมีโดยการขัดหยาบด้วยกระดาษทราย



รูปที่ 3.5 ชุดปืนสุญญากาศสำหรับเก็บตัวอย่างน้ำเหล็ก

แบบหล่อเก็บตัวอย่างชิ้นงานแสดงในรูปที่ 3.6 จะถูกสวมกับปืนสูญญากาศในการเก็บตัวอย่างน้ำเหล็ก โดยที่ปลายทางด้านที่เป็นหลอดแก้วจะถูกหุ้มด้วยเหล็กบางและเป็นด้านที่สัมผัสกับน้ำเหล็กขณะเก็บตัวอย่าง การเก็บตัวอย่างต้องจุ่มปลายทางด้านหลอดแก้วแช่ไว้ประมาณ 5 วินาที เพื่อให้เหล็กที่หุ้มปลายหลอดแก้วหลอมออกจากรันจึงใช้กระบอกระบายสูญญากาศดูดน้ำเหล็กให้เข้าไปในแบบหล่อที่ถูกหุ้มอยู่ในกระดาศสีน้ำตาลแล้วปล่อยให้เย็นตัวในอากาศ หลังจากนั้นจึงค่อยนำชิ้นงานตัวอย่างไปเตรียมเพื่อตรวจวิเคราะห์ทางเคมี



รูปที่ 3.6 แบบหล่อเก็บตัวอย่างชิ้นงาน

จ) เครื่องขัดหยาบ

ใช้สำหรับปรับระนาบตัวอย่างชิ้นงานตัวอย่างที่ได้จากชุดปืนสูญญากาศเก็บตัวอย่างน้ำเหล็ก



รูปที่ 3.7 เครื่องขัดหยาบ

ฉ) เครื่องขัดกระดาษทรายแบบจานหมุน

เมื่อปรับระนาบชิ้นงานตัวอย่างด้วยเครื่องขัดหยาบแล้วจึงนำชิ้นงานนั้นมาขัดด้วยเครื่องขัดกระดาษทรายแบบจานหมุน ดังแสดงในรูป โดยขัดด้วยกระดาษทรายเบอร์ 100 และ 150 ตามลำดับ แต่ไม่ใช้น้ำในการไล่องเหล็กที่หลุดจากการขัดเหมือนการขัดเหล็กเพื่อตรวจสอบโครงสร้างจุลภาค เพื่อไม่ให้มีความชื้นในขั้นตอนการตรวจวิเคราะห์ส่วนผสมทางเคมีด้วยเครื่อง Atomic Emission Spectroscopy



รูปที่ 3.8 เครื่องขัดกระดาษทรายแบบจานหมุน

ช) เครื่องบด

เครื่องบดถูกใช้เพื่อบดสเกลที่ได้จากการขัดฟอสฟอรัสในน้ำเหล็กให้เป็นผงเพื่อใช้ในการตรวจวิเคราะห์สารเคมีด้วยเครื่อง X-Ray Fluorescence Spectrometer (XRF)



ก) เครื่องบดหยาบ

ข) เครื่องบดละเอียดแบบบอลมิล (ball mill)

รูปที่ 3.9 เครื่องบดสำหรับบดสเกลในการวิจัย

ข) Atomic Emission Spectroscopy

สำหรับการวิเคราะห์ส่วนผสมทางเคมีของน้ำเหล็ก โดยใช้ตัวอย่างชิ้นงานที่ได้จากการเก็บตัวอย่างจากชุดป้อนสุญญากาศที่ได้จากการทดลอง การวิเคราะห์ส่วนผสมทางเคมีด้วยเครื่องสเปกโทรสโกปี (spectroscopy) เป็นเทคนิคการวิเคราะห์ธาตุอย่างหนึ่ง สามารถทำได้ทั้งในเชิงคุณภาพและปริมาณวิเคราะห์โดยอาศัยกระบวนการที่เกิดจากอะตอมเสรี (free Atom) ของธาตุ โดยจะดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่นอันหนึ่ง โดยเฉพาะซึ่งขึ้นกับชนิดของธาตุ ธาตุแต่ละชนิดมีระดับพลังงานต่างกัน จึงมีการดูดกลืนพลังงานที่แตกต่างกัน



รูปที่ 3.10 เครื่องมือทดสอบ Atomic Emission Spectroscopy

ข) X-Ray Fluorescence Spectrometer (XRF)

ใช้สำหรับการวิเคราะห์ส่วนผสมทางเคมีของสแลกที่ได้จากการทดลอง X-Ray Fluorescence Spectroscopy เป็นเทคนิคที่นิยมใช้แพร่หลายในการวิเคราะห์ธาตุทั้งในเชิงปริมาณและคุณภาพ ไม่ว่าจะป็นงานด้านสิ่งแวดล้อม ด้านธรณีวิทยา เช่น การวิเคราะห์แร่ ดินและหินโดยไม่ทำลายตัวอย่าง มีการเตรียมตัวอย่างเพียงเล็กน้อย และให้ผลการวิเคราะห์ที่รวดเร็ว ด้านชีววิทยา ด้าน การแพทย์ และด้านอุตสาหกรรม โดยทั่วไปแล้วเครื่อง X-Ray Spectrometer จะประกอบด้วยแหล่งกำเนิดรังสี (X-Ray Tube) และเครื่องตรวจจับรังสีเอ็กซ์จะเกิดขึ้นเมื่อแหล่งกำเนิดรังสีเร่งอิเล็กตรอนให้มีศักย์สูงพุ่งเข้าชนกับเป้าโลหะแล้วให้รังสีเอ็กซ์ที่มีความเข้มสูงออกมา ทั้งนี้การเลือกชนิดของเป้าขึ้นกับตัวอย่างที่นำมาวิเคราะห์ซึ่งโดยทั่วไปจะใช้ ทังสแตน โรเดียม โมลิบดีนัม หรือโครเมียม ส่วนไอโซโทปกัมมันตรังสีที่นิยมใช้เป็นแหล่งกำเนิดรังสี ได้แก่ Fe-55, Co-57, Cd-

109 และ Am-241 เครื่องตรวจวัดแบบสถานะของแข็งเหมาะสำหรับการตรวจวัดรังสีเอ็กซ์ที่ปลดปล่อยออกมาจากอะตอมของตัวอย่าง ซึ่งโดยส่วนใหญ่จะเป็น Si(Li) และ HPGe ซึ่งทำงานที่อุณหภูมิไนโตรเจนเหลว

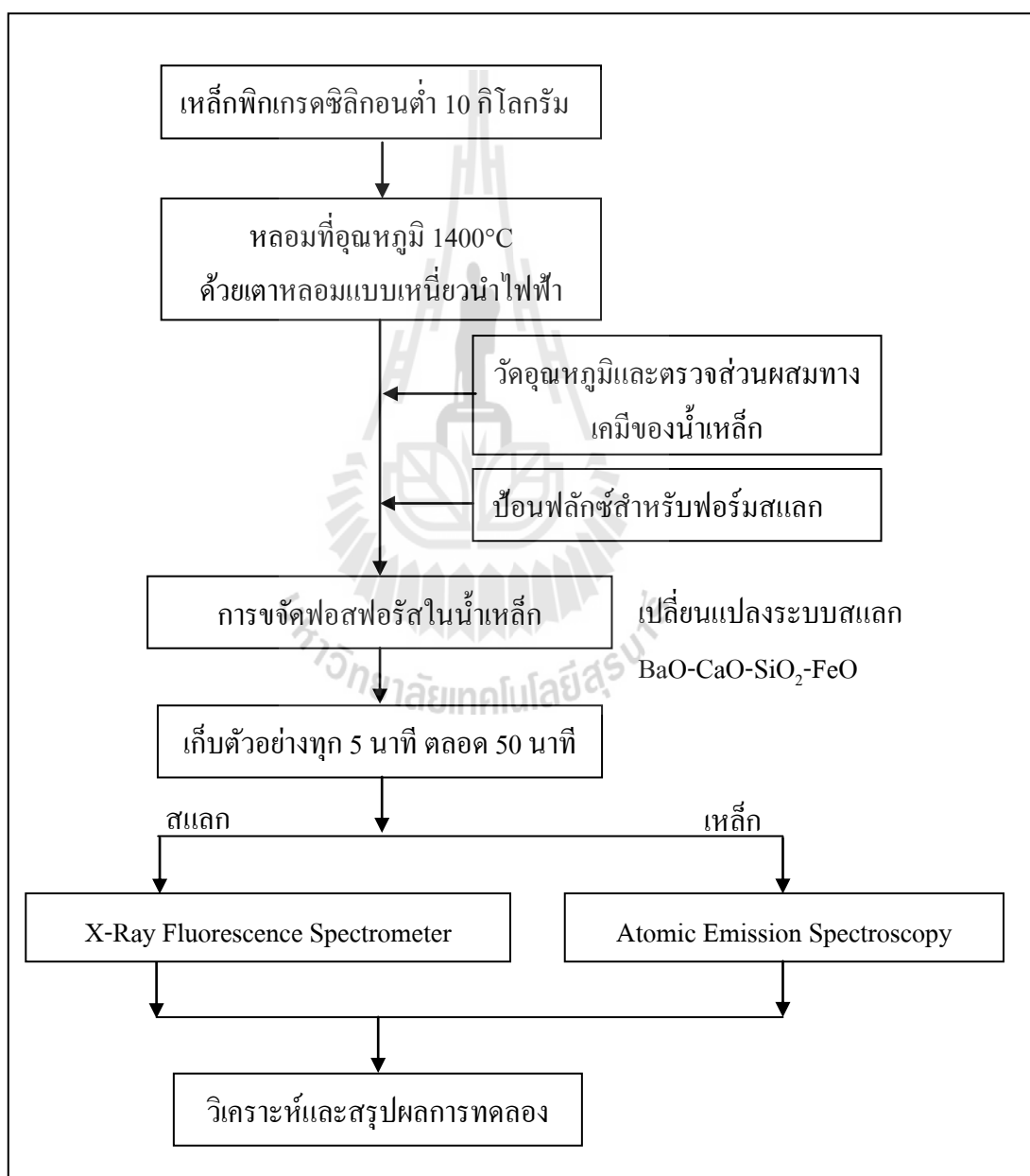


รูปที่ 3.11 ชุดเครื่องมือ X-Ray Fluorescence Spectrometer



3.2 ขั้นตอนการดำเนินงานวิจัย

สำหรับขั้นตอนและวิธีดำเนินการวิจัยครั้งนี้มีขั้นตอนการดำเนินการแบบทำซ้ำคือ เงื่อนไขสำหรับการหลอมเหล็กแต่ละเตาจะทำแบบเดิมทุกครั้งแต่จะเปลี่ยนระบบสแลกที่ใช้ในการจัดฟอสฟอรัสในน้ำเหล็ก ดังนั้น เพื่อให้เกิดความเข้าใจในวิธีดำเนินการวิจัยในครั้งนี้ ผู้วิจัยได้ทำการสร้างแผนภาพการทำวิจัยทั้งหมด ดังรูปที่ 3.12 ซึ่งมีการอธิบายอย่างละเอียดในขั้นตอนต่าง ๆ ของการวิจัยดังต่อไปนี้



รูปที่ 3.12 ขั้นตอนการศึกษา

จากรูปที่ 3.12 สามารถอธิบายเพิ่มเติมได้ดังนี้

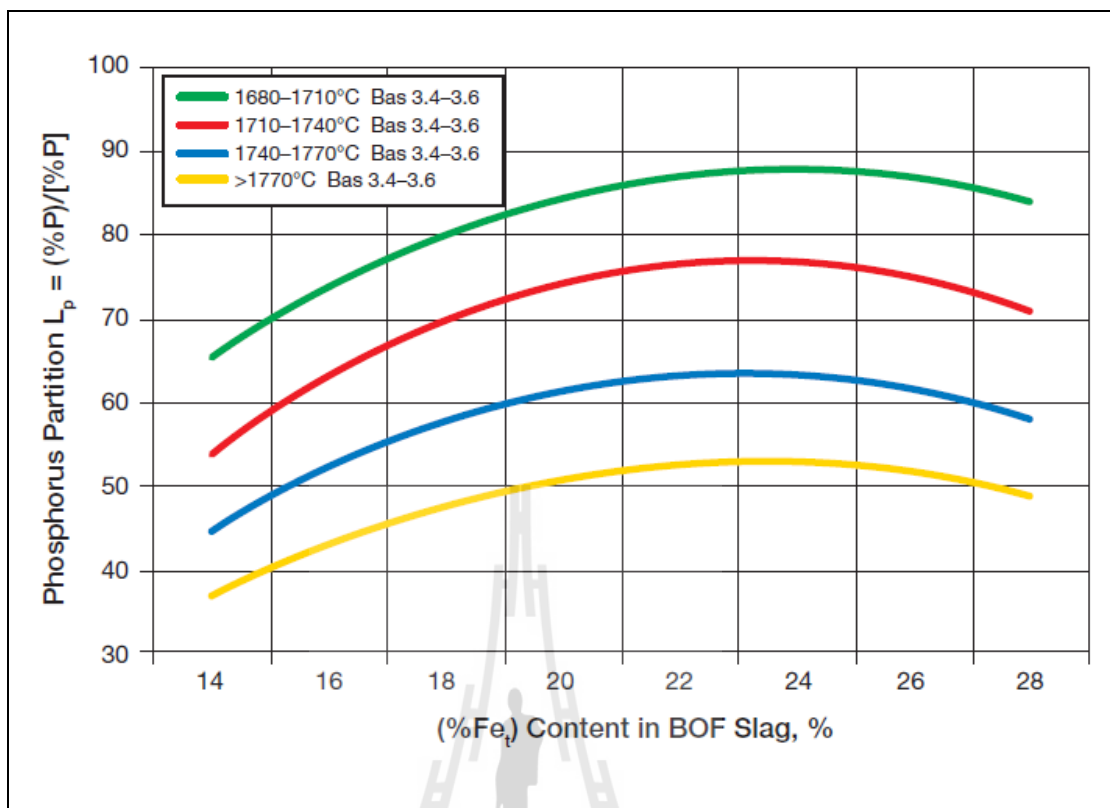
1. นำเหล็กพิก 10 กิโลกรัม ใส่ลงในเตาหลอมแบบเหนียวนำและเปิดเตาหลอมเพื่อหลอมเหลวเหล็ก จนถึงอุณหภูมิตามที่กำหนด
2. ตรวจวัดอุณหภูมิในเหล็กด้วยเทอร์โมคัพเบิล ชนิด S Pt/Pt-13pct. Rh และเก็บตัวอย่างน้ำเหล็กเพื่อตรวจสอบส่วนผสมทางเคมีเริ่มต้นของเหล็ก
3. ทำการป้อนฟลักซ์และเก็บตัวอย่างน้ำเหล็กหลังการป้อนฟลักซ์ทุก 5 นาที ตลอดการทดลองการขจัดฟอสฟอรัสในน้ำเหล็ก 50 นาที และเก็บตัวอย่างระบบสแลก
5. ตรวจวิเคราะห์ส่วนผสมเคมีน้ำเหล็กด้วยเครื่อง Atomic Emission Spectroscopy และตรวจวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีสแลกด้วยเครื่อง X-Ray Fluorescence Spectrometer
6. ทำการทดลองซ้ำแต่เปลี่ยนระบบสแลกและอุณหภูมิตามเงื่อนไขที่ใช้ในการทดลองดังแสดงในตารางที่ 3.2, 3.3 และ 3.4

3.3 การเลือกปริมาณ CaO , SiO_2 และ FeO สำหรับฟอรัมสแลกในระบบสแลก $\text{CaO-SiO}_2\text{-FeO}$

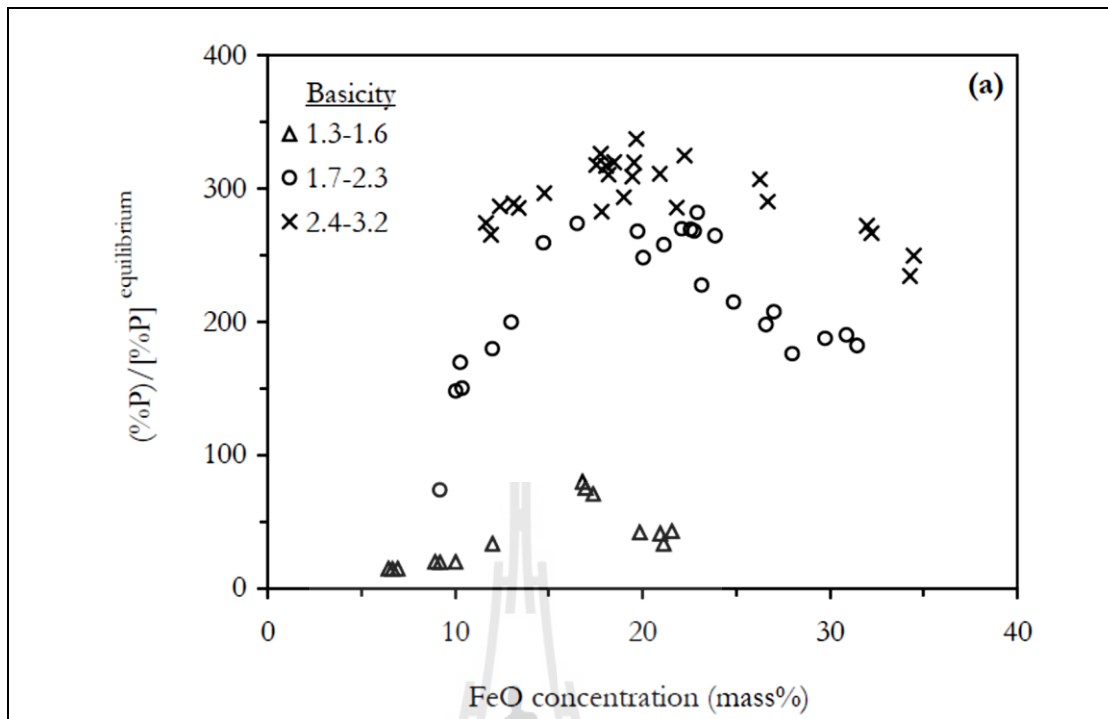
สำหรับการเลือกระบบสแลกนั้นจะพิจารณาจากข้อมูลอุตสาหกรรมและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง โดยพิจารณา 3 ส่วนคือ 1) $\% \text{FeO}$ ที่เหมาะสมในระบบสแลก $\text{CaO-SiO}_2\text{-FeO}$ 2) การกำหนดความเป็นต่างของระบบสแลก และ 3) การพิจารณาการหลอมเหลวของเหล็กและระบบสแลก $\text{CaO-SiO}_2\text{-FeO}$

3.3.1 การเลือกปริมาณ FeO ที่เหมาะสมในระบบสแลก $\text{CaO-SiO}_2\text{-FeO}$

จากงานวิจัยที่ผ่านมาทำให้ทราบถึงปริมาณของ FeO ที่เหมาะสมในระบบสแลก $\text{CaO-SiO}_2\text{-FeO}$ ดังแสดงในรูปที่ 3.13 ความสัมพันธ์ของปริมาณเหล็กออกไซด์รวมในสแลกและสัดส่วนการกระจายตัวของฟอสฟอรัส และรูปที่ 3.14 ผลของปริมาณเหล็กออกไซด์ในสแลกและสัดส่วนการกระจายตัวของฟอสฟอรัสพบว่าปริมาณ FeO ที่เหมาะสมควรอยู่ในช่วง 18-22% และ 15-20% ตามลำดับ จึงจะมีความสามารถในการขจัดฟอสฟอรัสได้สูง จากผลของงานวิจัยที่ผ่านมาทำให้ทราบถึงเงื่อนไขที่เหมาะสมในการขจัดฟอสฟอรัสโดยพิจารณาผลของปริมาณ FeO ในระบบสแลก ดังนั้นงานวิจัยครั้งนี้จึงได้กำหนด ปริมาณ FeO เท่ากับ 20% เพื่อใช้สำหรับการศึกษาการขจัดฟอสฟอรัสในระบบสแลก $\text{CaO-SiO}_2\text{-FeO}$



รูปที่ 3.13 ความสัมพันธ์ของปริมาณเหล็กออกไซด์รวมในสแลกและสัดส่วนการกระจายตัวของ ฟอสฟอรัส (Wolfgang Urban และคณะ, 2015)



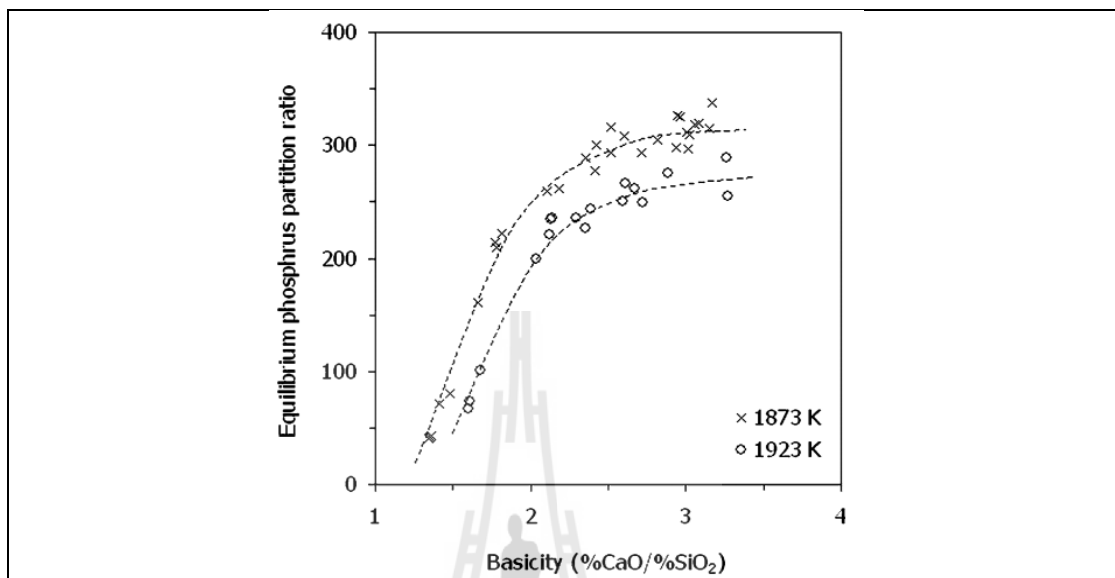
รูปที่ 3.14 ผลของปริมาณเหล็กออกไซด์ในสแลกและสัดส่วนการกระจายตัวของฟอสฟอรัส

(Somnath Basu, 2007)

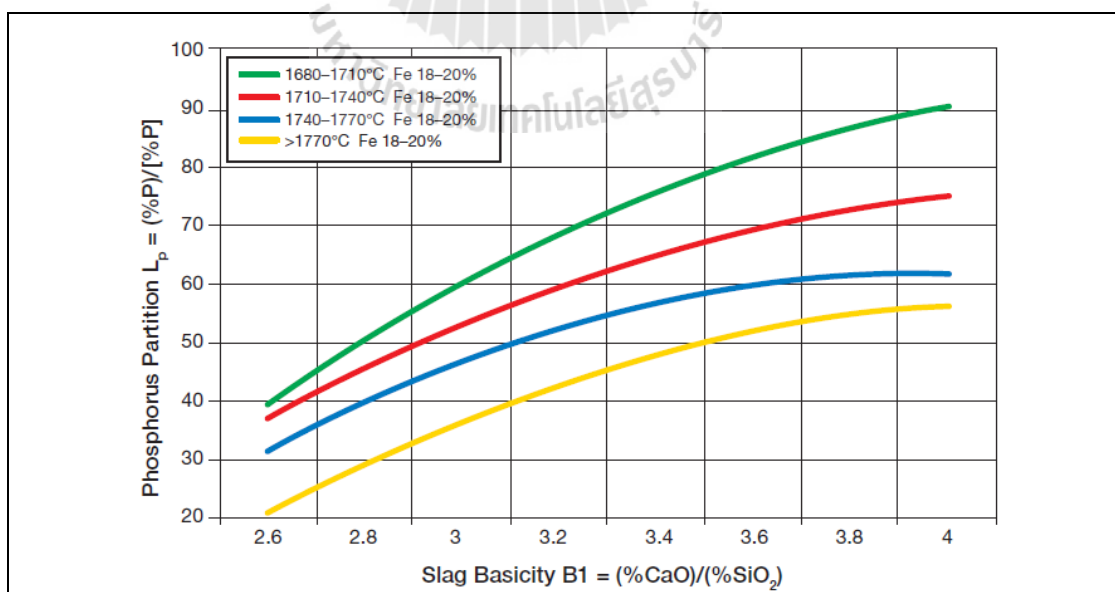
3.3.2 การกำหนดความเป็นด่างของระบบสแลก

ความเป็นด่างของสแลกเป็นปัจจัยสำคัญต่อความสามารถในการขจัดฟอสฟอรัส ดังที่กล่าวไว้ในหัวข้อที่ 2.5.4 โดยความเป็นด่างของสแลกที่เหมาะสมจะทำให้ทราบถึงปริมาณของ CaO และ SiO₂ ที่เหมาะสมสำหรับการขจัดฟอสฟอรัส Somnath Basu (2007) ได้แสดงผลของความเป็นด่างของสแลกต่อสัดส่วนการกระจายตัวของฟอสฟอรัส โดยความเป็นด่างของสแลกที่เหมาะสมกับการขจัดฟอสฟอรัสที่อุณหภูมิ 1600°C และ 1650°C ดังแสดงในรูปที่ 3.15 ก็อยู่ในช่วงประมาณ 3 ถึง 3.5 ขณะที่ Wolfgang Urban และคณะ (2015) ได้รวบรวมข้อมูลจากงานวิจัยที่เกี่ยวข้องและแสดงให้เห็นถึงความสัมพันธ์ของความเป็นด่างของสแลกและสัดส่วนการกระจายตัวของฟอสฟอรัสดังรูปที่ 3.16 และ 3.17 ซึ่งเห็นได้ว่าความเป็นด่างของสแลกที่ขจัดฟอสฟอรัสได้ดีอยู่ในช่วง 3.5-4 ดังนั้น ในการศึกษาการขจัดฟอสฟอรัสนั้น มีความจำเป็นที่ต้องพิจารณาความเป็นด่างของสแลกในการทดลอง แม้ว่าจากการศึกษาที่ผ่านมาทำให้ทราบว่ายิ่งปริมาณของ CaO สูงจะทำให้ความเป็นด่างของสแลกสูง และส่งผลให้ขจัดฟอสฟอรัสได้สูงด้วย แต่ในทางปฏิบัตินั้น การมีปริมาณของ CaO ในระบบสแลกสูงจะทำให้จุดหลอมตัวของสแลกสูงขึ้น และถ้าสแลกไม่หลอมเหลวจะส่งผลให้ขจัดฟอสฟอรัสได้ต่ำ ยิ่งไปกว่านั้นในการทดลองได้ดำเนินการทดลองที่

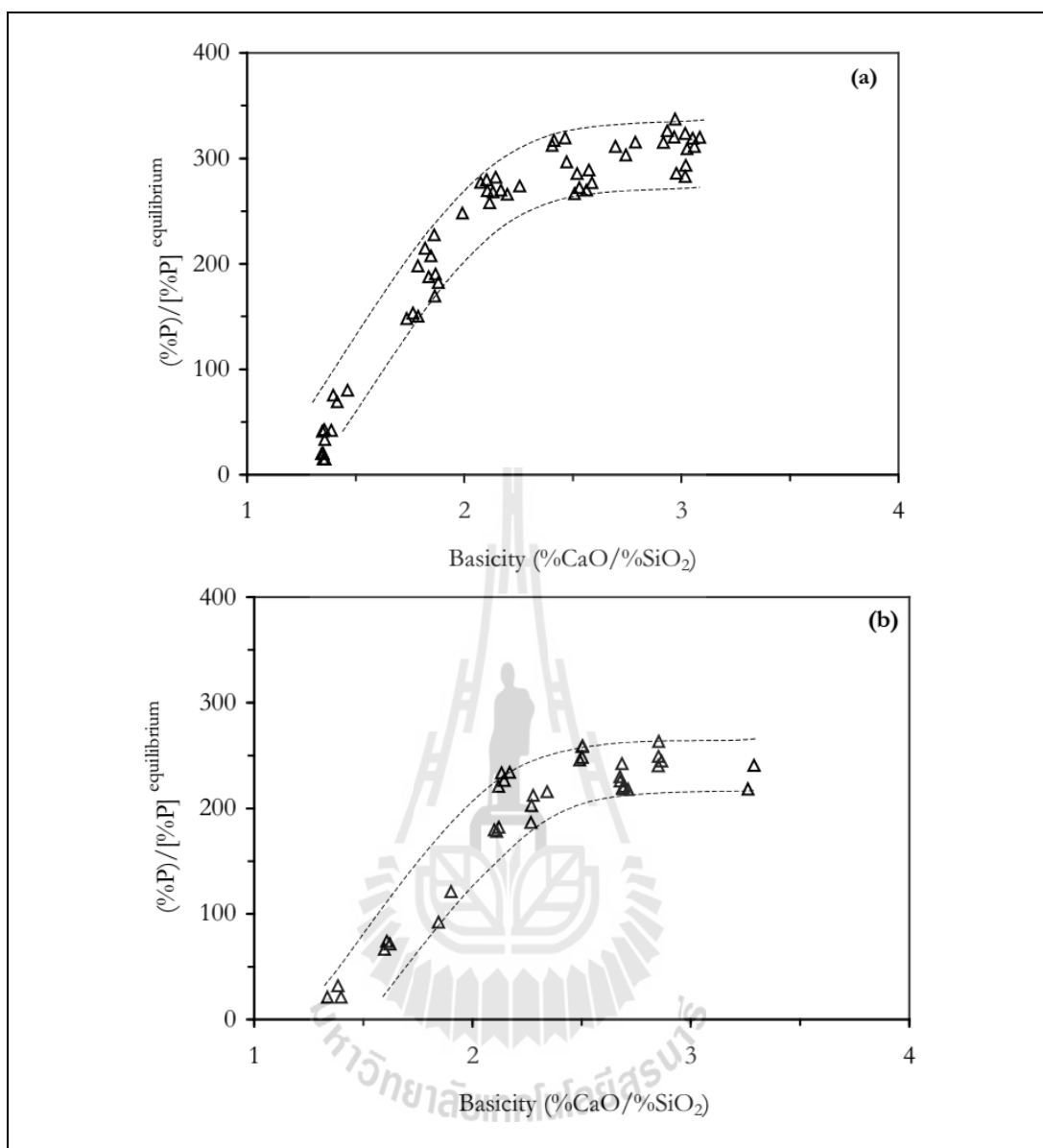
อุณหภูมิ 1400°C จึงต้องทำการทดลองโดยหาความเป็นต่างของสแลกที่เหมาะสมสำหรับการทดลอง



รูปที่ 3.15 ผลของความเป็นต่างของสแลกต่อสัดส่วนการกระจายตัวของฟอสฟอรัสที่อุณหภูมิ 1873K และ 1923K และปริมาณของเหล็กออกไซด์อยู่ระหว่าง 15-25% (Somnath Basu, 2007)



รูปที่ 3.16 ความสัมพันธ์ของความเป็นต่างของสแลกต่อสัดส่วนการกระจายตัวของฟอสฟอรัส (Wolfgang Urban และคณะ, 2015)

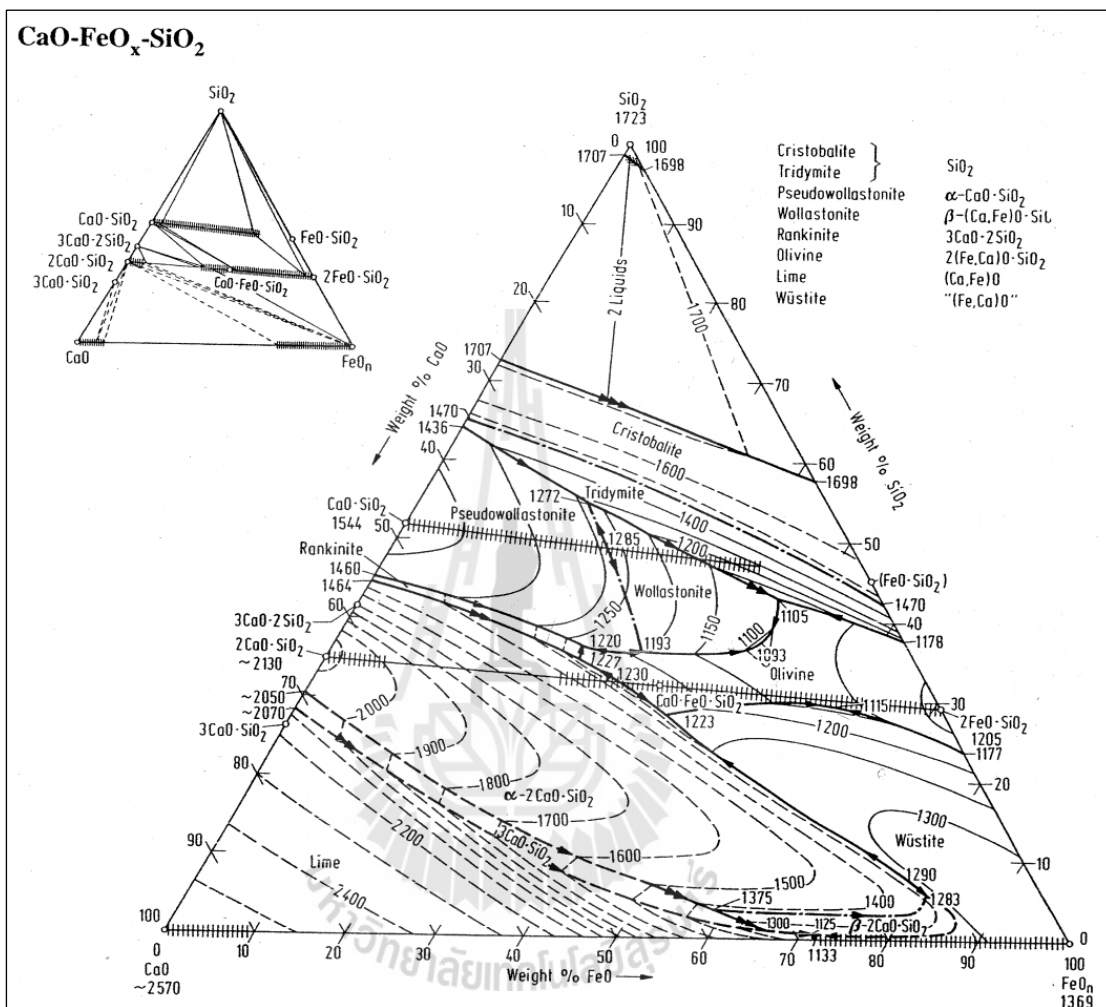


รูปที่ 3.17 ความสัมพันธ์ของความเป็นต่างของสแลกต่อสัดส่วนการกระจายตัวของฟอสฟอรัสที่อุณหภูมิ a) 1873K และ b) 1923K ที่ส่วนผสมทางเคมี $\%20FeO$ (Wolfgang Urban และคณะ, 2015)

3.3.3 การหลอมเหลวของระบบสแลก $CaO-SiO_2-FeO$

การหลอมตัวของระบบสแลกเป็นอีกปัจจัยสำคัญที่ส่งผลต่อความสามารถในการขจัดฟอสฟอรัส ดังแสดงในรูปที่ 3.18 เห็นได้ว่าส่วนผสมเคมี และความเป็นต่างของสแลก ช่วง 3 ถึง 4 ระบบสแลกหลอมเหลวไม่หมดเมื่อพิจารณาการขจัดฟอสฟอรัสที่อุณหภูมิ $1400^{\circ}C$ ดังนั้น ใน

งานวิจัยนี้จึงได้ทำการทดลองเปรียบเทียบที่ความเป็นค่าของสแลก 1 ถึง 2.5 เพื่อศึกษาแนวโน้มความเป็นค่าของสแลกต่อการจัดฟอสฟอรัสในน้ำเหล็ก



รูปที่ 3.18 เส้นสมดุลการหลอมเหลวในระบบสแลก CaO-SiO₂- FeO_n (Slag Atlas, 2008)

3.4 การเลือกอุณหภูมิสำหรับการจัดฟอสฟอรัสในน้ำเหล็ก

อุณหภูมิในการจัดฟอสฟอรัสถือเป็นปัจจัยสำคัญต่อการจัดฟอสฟอรัสในน้ำเหล็ก จากข้อมูลทางเทอร์โมไดนามิกส์ที่ได้อธิบายในรูปของพลังงานอิสระกิบส์ เกี่ยวกับสมการการจัดฟอสฟอรัสและความสัมพันธ์ของอุณหภูมิดังแสดงในสมการ (Yong-li J. และคณะ, 2014)



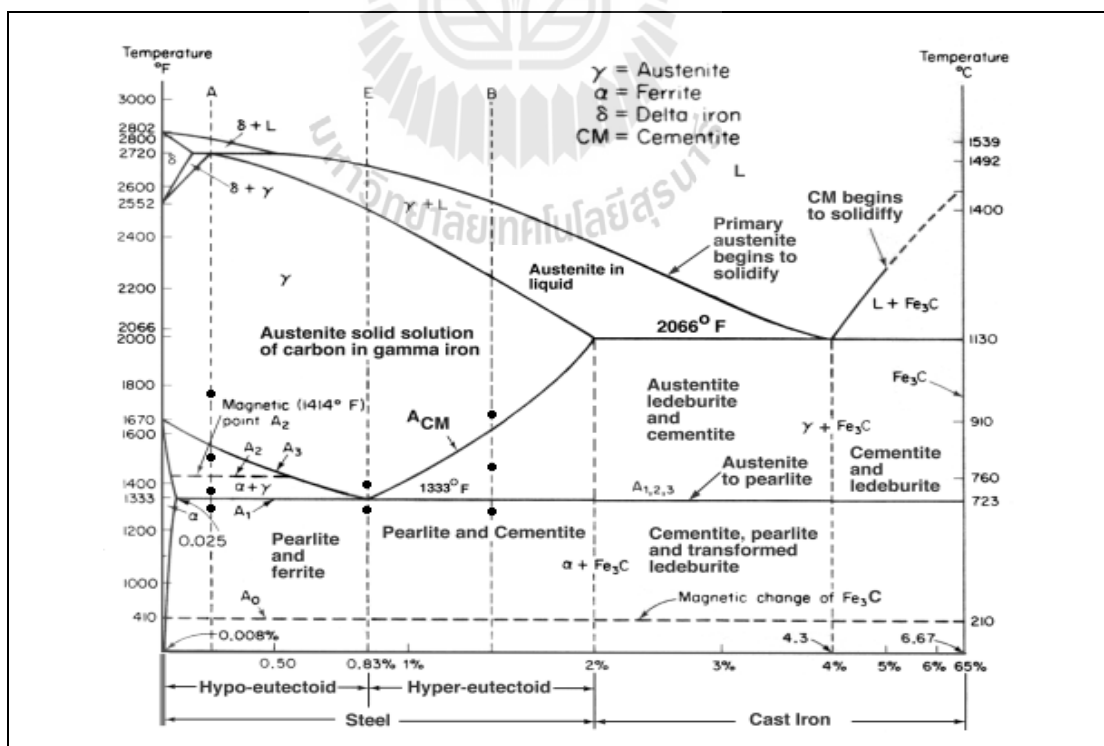
$$\Delta G^0 = -1459.800 + 0.6164T \text{ (kJ/ mol)} \tag{3-2}$$



$$\Delta G^0 = -1613.500 + 0.6096T \text{ (kJ/ mol)} \tag{3-4}$$

สมการที่ (3-1) เป็นสมการการจับฟอสฟอรัสด้วย CaO จะเห็นได้ว่าถ้าอุณหภูมิต่ำจะทำให้ค่าพลังงานอิสระกิบส์ต่ำ นั่นหมายความว่าปฏิกิริยาสามารถดำเนินไปข้างหน้าได้มากหรืออาจกล่าวได้ว่า สามารถจับฟอสฟอรัสได้ดีขึ้น ในทางเดียวกันถ้าใช้ BaO ในการจับฟอสฟอรัสตามสมการที่ (3-3) การใช้อุณหภูมิต่ำในการดำเนินการจับฟอสฟอรัสนี้แนวโน้มที่จะจับฟอสฟอรัสได้มาก

แม้ว่าการใช้อุณหภูมิต่ำมีแนวโน้มที่จะจับฟอสฟอรัสได้มาก ในทางกลับกันอุณหภูมิที่ใช้ในการดำเนินการต้องไม่ต่ำกว่าอุณหภูมิการหลอมของเหล็ก และต้องเป็นอุณหภูมิที่สูงจนสแลกสามารถหลอมเหลวได้ เนื่องจากสแลกในสถานะหลอมเหลวสามารถดูดซับได้ดีกว่าในสถานะของแข็งมาก ในส่วนของจุดหลอมตัวของเหล็กจะพิจารณาจุดหลอมตัวของเหล็กตามรูปที่ 3.19 แผนภูมิสมดุลของเหล็กและเหล็กกล้า



รูปที่ 3.19 แผนภูมิเหล็ก-เหล็กคาร์ไบด์ (<http://blog.ub.ac.id>)

3.5 การคำนวณส่วนผสมของสแลกสำหรับการทดลอง

3.5.1 การคำนวณส่วนผสมของระบบสแลก

การคำนวณส่วนผสมทางเคมีใช้หลักการปริมาณสารสัมพันธ์ โดยกำหนดปริมาณเหล็ก เริ่มต้น 10 กิโลกรัม สามารถคำนวณได้ดังนี้

เหล็กจำนวน 10,000 กรัม มีปริมาณฟอสฟอรัสที่เจือในเหล็ก 0.2% สามารถคำนวณ ปริมาณของฟอสฟอรัสได้ดังนี้

$$P = 10,000 \times \frac{0.2}{100} = 20 \text{ g} \quad (3-5)$$

เมื่อมวลอะตอมของฟอสฟอรัสเท่ากับ 31 สามารถคำนวณจำนวนโมลของฟอสฟอรัสได้ดังนี้

$$P = 20 \text{ g} \left(\frac{\text{mol}}{31 \text{ g}} \right) = 0.6452 \text{ mol} \quad (3-6)$$

เมื่อมวลอะตอมของออกซิเจน แคลเซียม และเหล็กเท่ากับ 16.0, 40.1 และ 55.8 ตามลำดับ สามารถคำนวณปริมาณของระบบสแลก คือ เหล็กออกไซด์ และแคลเซียมออกไซด์ ได้ตามสมการจัดฟอสฟอรัสดังนี้



$$\text{ต้องใช้ } FeO = (0.6452 \text{ mol}_P) \left(\frac{5 \text{ mol}_{FeO}}{2 \text{ mol}_P} \right) \left(\frac{86.8 \text{ g}}{\text{mol}_{FeO}} \right) = 140.0000 \text{ g}$$

$$\text{ต้องใช้ } CaO = (0.6452 \text{ mol}_P) \left(\frac{4 \text{ mol}_{CaO}}{2 \text{ mol}_P} \right) \left(\frac{56.1 \text{ g}}{\text{mol}_{CaO}} \right) = 72.0324 \text{ g}$$

จากการคำนวณจะเห็นได้ว่าถ้าปฏิกิริยาเกิดขึ้นสมบูรณ์ตามสมการเคมี โดยใช้หลัก ปริมาณสารสัมพันธ์นั้น ถ้าใช้เหล็กจำนวน 10 กิโลกรัม ต้องใช้เหล็กออกไซด์จำนวน 140 กรัม และ แคลเซียมออกไซด์จำนวน 72 กรัม แต่ในการทดลองได้กำหนดน้ำหนักของสแลกรวม 800 กรัม โดย การออกแบบการทดลองเป็นไปตามตารางที่ 3.2, 3.3 และ 3.4 แสดงส่วนผสมของปลั๊กซ์สำหรับใช้ ฟอรัมสแลก ปริมาณเหล็กออกไซด์ที่ใช้ในการทดลองถูกออกแบบให้มีปริมาณคงที่ 160 กรัม และ

ส่วนผสมอื่น ๆ ก็มากกว่าที่คำนวณตามหลักปริมาณสารสัมพันธ์ เพื่อให้แน่ใจว่าสแลกที่ใส่ลงไปเพียงพอต่อการขจัดฟอสฟอรัส อีกทั้งยังมีอีกหลายปัจจัยที่ต้องคำนึงถึง เช่น พื้นที่สัมผัสระหว่างน้ำเหล็กและสแลกและอุณหภูมิขณะดำเนินการทดลอง เป็นต้น

3.5.2 การคำนวณปริมาณแบเรียมออกไซด์และซิลิกอนไดออกไซด์

ในการเตรียม BaO ซึ่งในการทดลองไม่ได้ใช้ BaO โดยตรง แต่ได้จากการเตรียมจาก BaCO₃ โดยใช้หลักการเดียวกันกับการเตรียมแคลเซียมออกไซด์จากแคลเซียมคาร์บอเนต คืออบแบเรียมคาร์บอเนตด้วยเตาอบอินดักชันที่อุณหภูมิ 1300°C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง หลังจากนั้นนำออกจากเตาอบแล้วปล่อยให้เย็นตัว จึงนำไปวิเคราะห์ส่วนผสมทางเคมี พบว่าได้ผลการทดสอบดังตารางที่ 3.1

ตารางที่ 3.1 ส่วนผสมทางเคมีของแบเรียมออกไซด์ที่ได้จากการอบแบเรียมคาร์บอเนต

องค์ประกอบ	BaO	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO	SrO
ปริมาณ (wt%)	88.5	10.8	0.184	0.114	0.176

ดังนั้นในการเติมแบเรียมออกไซด์จึงมีการคำนวณเพื่อความถูกต้องในการทำวิจัย ดังนั้นการทดลองจะมีการคำนวณปริมาณแบเรียมออกไซด์ที่ใช้ดังนี้

$$BaO_i = BaO_{powder} \times \frac{100}{88.5} \quad (3-8)$$

โดยที่

BaO_i คือ ปริมาณแบเรียมออกไซด์ที่ใช้จริงในการทดลอง

BaO_{powder} คือ ปริมาณแบเรียมออกไซด์ผงที่ได้จากการเตรียมหลังการอบ

ปริมาณซิลิกอนไดออกไซด์ที่ใช้สำหรับเป็นฟลักซ์เพื่อฟอร์มสแลกคำนวณได้ดังนี้

$$SiO_{2i} = SiO_{2powder} - BaO_i \times \left(\frac{10.8}{100} \right) \quad (3-9)$$

โดยที่

SiO_{2i} คือ ปริมาณซิลิกอนไดออกไซด์ที่ใช้จริงในการทดลอง

SiO_2 powder คือ ปริมาณซิลิกอน ไดออกไซด์ผงที่มีความบริสุทธิ์สูง

3.5.3 สรุปการเลือกสภาวะการทดลอง

การกำหนดสภาวะการทดลองดังที่ระบุไว้ในหัวข้อต่าง ๆ ก่อนหน้านี้ สามารถสรุปการเลือกสภาวะการทดลองเพื่อศึกษาการขจัดฟอสฟอรัสในน้ำเหล็กได้ในตารางที่ 3.2, 3.3 และ 3.4

ตารางที่ 3.2 ส่วนผสมของฟลักซ์สำหรับฟอรัมสแลกที่มีความเป็นด่างของสแลกต่างกัน

ลำดับ	ฟลักซ์ที่ใช้ฟอรัมสแลก (กรัม)			ฟลักซ์ที่ใช้ฟอรัมสแลก (wt%)			ความเป็นด่างของ สแลก
	CaO	SiO ₂	FeO	CaO	SiO ₂	FeO	
1	320.0	320.0	160.0	40.0	40.0	20.0	1.0
2	384.0	256.0	160.0	48.0	32.0	20.0	1.5
3	426.7	213.3	160.0	53.3	26.7	20.0	2.0
4	457.2	182.9	160.0	57.1	22.9	20.0	2.5

ตารางที่ 3.3 ส่วนผสมของฟลักซ์สำหรับฟอรัมสแลกที่อุณหภูมิแตกต่างกัน

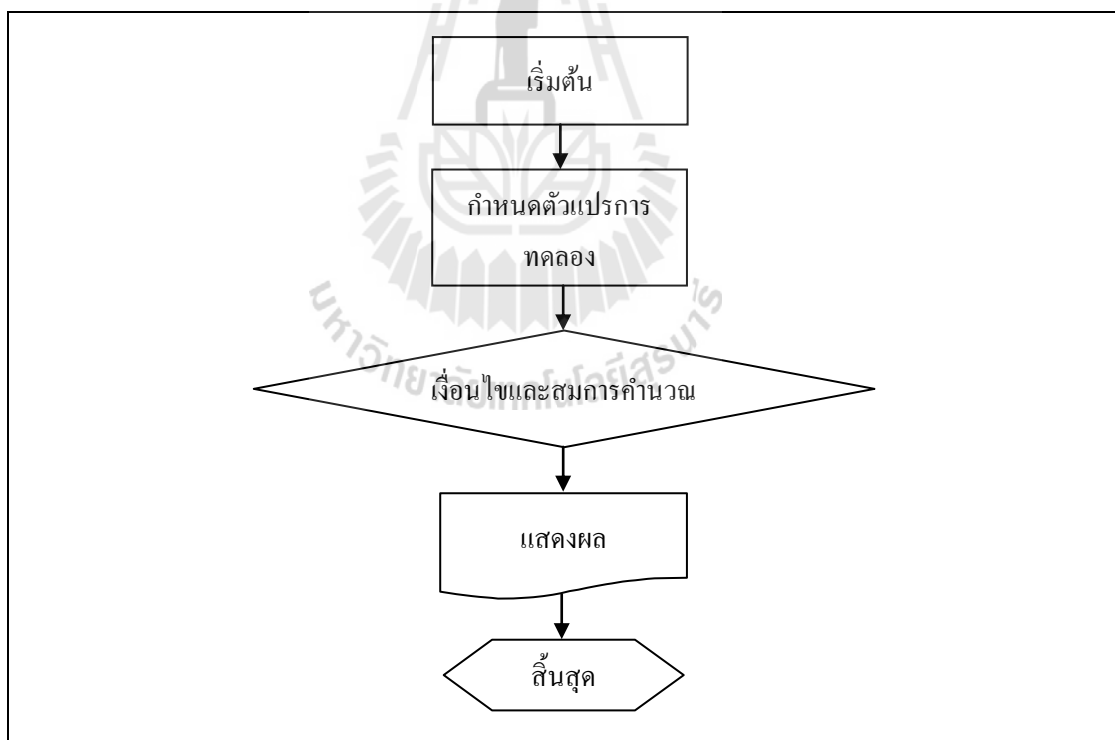
ลำดับ	ฟลักซ์ที่ใช้ฟอรัมสแลก (กรัม)			ฟลักซ์ที่ใช้ฟอรัมสแลก (wt%)			ความเป็นด่างของ สแลก	อุณหภูมิ (°C)
	CaO	SiO ₂	FeO	CaO	SiO ₂	FeO		
1	426.7	213.3	160.0	53.3	26.7	20.0	2.0	1400
2	426.7	213.3	160.0	53.3	26.7	20.0	2.0	1550

ตารางที่ 3.4 ส่วนผสมของฟลักซ์สำหรับใช้เปรียบเทียบผลของ BaO และ CaO ที่อุณหภูมิ 1400°C

ลำดับ	ฟลักซ์ที่ใช้ฟอรัมสแลก (กรัม)				ฟลักซ์ที่ใช้ฟอรัมสแลก (wt%)				ความเป็นด่างของ สแลก
	CaO	BaO	SiO ₂	FeO	CaO	BaO	SiO ₂	FeO	
1	426.7	-	213.3	160.0	53.3	-	26.7	20.0	2.0
2	-	426.7	213.3	160.0	-	53.3	26.7	20.0	2.0

3.6 การคำนวณการจัดฟอสฟอรัสด้วยโปรแกรมแมทแลบ

แมทแลบ (MATLAB) เป็นซอฟต์แวร์ที่ได้รับความนิยมสูงในปัจจุบันเนื่องจากให้ความสะดวกในการศึกษาและการทำวิจัย แมทแลบมีศักยภาพที่โดดเด่นทางด้านคำนวณทางคณิตศาสตร์ สัญลักษณ์และกราฟิกด้วยการใช้คำสั่ง การเขียนโปรแกรมและการแสดงผลรวมกันอยู่ในตัวโปรแกรมเดียวได้อย่างมีประสิทธิภาพ และอยู่ในลักษณะที่ง่ายต่อการใช้งาน นอกจากนี้ ลักษณะของการเขียนสมการในโปรแกรมก็จะเหมือนการเขียนสมการคณิตศาสตร์ที่เราคุ้นเคยคืออยู่แล้ว งานที่ใช้โปรแกรมแมทแลบ เช่น การคำนวณทั่วไป การสร้างแบบจำลองและการทดสอบแบบจำลอง การวิเคราะห์ข้อมูลการแสดงผลในรูปแบบกราฟ ทั้งโดยทั่วไปและกราฟทางด้านทางวิทยาศาสตร์และวิศวกรรม สามารถสร้างโปรแกรมในลักษณะที่ติดต่อกับผู้ใช้ทางกราฟฟิกส์ ทางผู้ทำวิจัยจึงใช้โปรแกรมแมทแลบในการคำนวณสมการการจัดฟอสฟอรัส ดังแสดงใน โดยผู้ทำวิจัยได้ทำการทดลองและใช้สมการคำนวณและพล็อตกราฟด้วยโปรแกรมแมทแลบโดยการเขียนคำสั่งในโปรแกรมดังแสดงเป็นแผนภาพรูปที่ 3.20



รูปที่ 3.20 แผนภาพการทำงานของโปรแกรมแมทแลบ

จากแผนภาพการทำงานของโปรแกรมสามารถอธิบายเพิ่มเติมได้ดังนี้
เริ่มต้น หมายถึงเริ่มต้นการเปิดใช้งานโปรแกรม

กำหนดตัวแปรการคำนวณ การใช้สมการในการคำนวณต้องมีการกำหนดตัวแปรเพื่อใช้ในการคำนวณ โดยตัวแปรที่ใช้สำหรับการคำนวณครั้งนี้แสดงในตารางที่ 3.5

ตารางที่ 3.5 ตัวแปรสำหรับใช้คำนวณ

ตัวแปร	สัญลักษณ์	ค่าของตัวแปร
ปริมาณฟอสฟอรัสในน้ำเหล็กเริ่มต้น (wt%)	$[\% P]_0$	0.218
ปริมาณฟอสฟอรัสในน้ำเหล็กที่สมดุล (wt%)	$[\% P]_e$	ขึ้นกับระบบสแลก
รัศมีเบ้าหลอมเหล็ก (m)	r	0.075
พื้นที่สัมผัสระหว่างน้ำเหล็กและสแลก (m^2)	A	0.01767
ความหนาแน่นของน้ำเหล็ก (kg/m^3)	ρ_M	7870
น้ำหนักของเหล็ก (kg)	W_M	10

นอกจากตัวแปรที่กำหนดในตารางแล้ว ตัวแปรที่ต้องกำหนดเพื่อใช้สำหรับการคำนวณในสมการที่ (3-12) คือ ค่า k_M หรือสัมประสิทธิ์จลนพลศาสตร์ของการขจัดฟอสฟอรัส ซึ่งหาได้จากการทำการทดลอง โดยค่า k_M ขึ้นกับหลายปัจจัย เช่น อุณหภูมิ น้ำเหล็ก พื้นที่สัมผัสระหว่างน้ำเหล็กและสแลก ระบบสแลก ปริมาณฟอสฟอรัสเริ่มต้นและธาตุผสมอื่น ๆ

เงื่อนไขและสมการคำนวณ สามารถแสดงอัตราการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของฟอสฟอรัสในสแลกได้ตามสมการที่ (3-10)

$$\frac{d[\% P]}{dt} = \frac{k_s \rho_s A}{W_s} \left(\frac{[\% P]_0}{[\% P]_e} \right) ([\% P]_t - [\% P]_e) \quad (3-10)$$

หรือเขียนในรูปแบบสมการที่ผ่านการอินทิเกรตแล้วได้เป็น

$$\ln \left[\frac{[\% P]_t - [\% P]_e}{[\% P]_0 - [\% P]_e} \right] \left(\frac{[\% P]_e}{[\% P]_0} \right) \left(\frac{W_s}{\rho_s A} \right) = -k_s t \quad (3-11)$$

สำหรับการขจัดฟอสฟอรัสในกรณีที่พิจารณาการเปลี่ยนแปลงของฟอสฟอรัสในน้ำเหล็กสามารถเขียนได้เป็น

$$\ln \left[\frac{[\% P]_t - [\% P]_e}{[\% P]_0 - [\% P]_e} \right] \left(\frac{[\% P]_0 - [\% P]_e}{[\% P]_0} \right) \left(\frac{W_M}{\rho_M A} \right) = -k_M t \quad (3-12)$$

โดยที่

$[\% P]_t$ คือ ปริมาณฟอสฟอรัสในน้ำเหล็กที่เวลา t

$[\% P]_e$ คือ ปริมาณฟอสฟอรัสในน้ำเหล็กที่สมดุล

$[\% P]_0$ คือ ปริมาณฟอสฟอรัสในน้ำเหล็กเริ่มต้น

ρ_M คือ ความหนาแน่นของโลหะ

W_M คือ น้ำหนักของโลหะ

A คือ พื้นที่สัมผัสระหว่างน้ำเหล็กและสแลก

k_M คือ ค่าสัมประสิทธิ์จลนพลศาสตร์ของการขจัดฟอสฟอรัส

t คือ เวลา

ในการคำนวณสมการในโปรแกรมแมทแลป ตัวแปรที่เปลี่ยนไปคือเวลา ซึ่งกำหนดให้คำนวณโดยเพิ่มเวลาค้างละ 0.01 นาที

การแสดงผล หลังจากการคำนวณ ผลที่ได้จะแสดงออกมาอยู่ในรูปของกราฟ ซึ่งจะแสดงในหัวข้อผลการทดลอง

สิ้นสุด คือ ขั้นตอนหยุดการทำงานของโปรแกรม เมื่อโปรแกรมทำงานเสร็จเรียบร้อยแล้ว

บทที่ 4

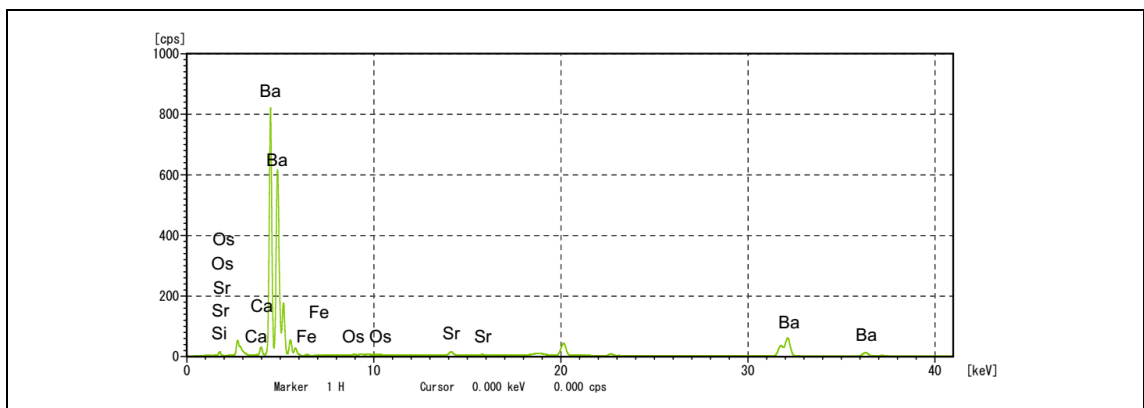
ผลการทดลองและวิเคราะห์ผลการทดลอง

ผลของ BaO ต่อการขจัดฟอสฟอรัสในน้ำเหล็กที่อุณหภูมิ 1400°C โดยใช้ระบบสแลก CaO-SiO₂-FeO และทำการศึกษาจลนพลศาสตร์ โดยการขจัดฟอสฟอรัสในระบบดังกล่าวแบ่งเป็นหัวข้อต่าง ๆ ได้ดังนี้

- 1) ผลการเตรียม BaO จาก BaCO₃
- 2) ผลของความเป็นด่างของสแลกต่อการขจัดฟอสฟอรัสในน้ำเหล็ก
- 3) อิทธิพลของอุณหภูมิในการขจัดฟอสฟอรัสในน้ำเหล็ก
- 4) ผลของ BaO ในระบบสแลก CaO-SiO₂-FeO ต่อการขจัดฟอสฟอรัสในน้ำเหล็ก
- 5) การเปลี่ยนแปลงของระบบสแลกหลังการขจัดฟอสฟอรัส
- 6) แนวทางการประยุกต์ใช้งานผลการวิจัย

4.1 ผลการเตรียม BaO จาก BaCO₃

ผลการเตรียม BaO สำหรับใช้เป็นส่วนผสมของระบบสแลกเพื่อศึกษาจลนพลศาสตร์ของระบบสแลก โดยเตรียมจากการอบ BaCO₃ ที่อุณหภูมิ 1300°C เป็นเวลา 3 ชม และนำไปวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีด้วยเครื่องทดสอบ X-Ray Fluorescence Spectrometer ได้ผลดังแสดงในรูปที่ 4.1

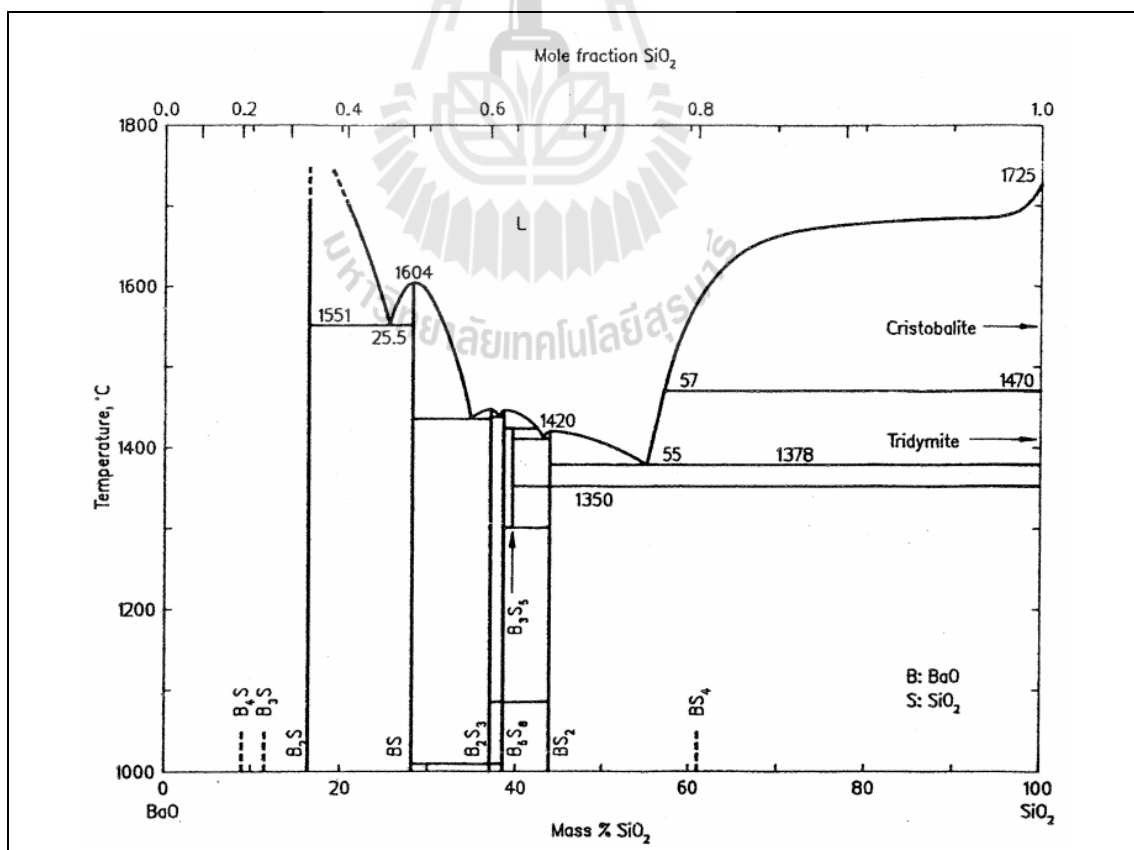


รูปที่ 4.1 ผลการวิเคราะห์องค์ประกอบ BaO ด้วยเครื่องทดสอบ X-Ray Fluorescence Spectrometer

และผลการวิเคราะห์องค์ประกอบแสดงข้อมูลได้ตามตารางที่ 3.1 โดยปฏิกิริยาการเตรียม BaO เป็นไปตามสมการที่ (4-1)



อย่างไรก็ตามแม้ว่าจะใช้ BaCO_3 ที่มีความบริสุทธิ์สูงเป็นสารตั้งต้น แต่ผลที่ได้พบว่ามีสารประกอบชนิดอื่นเพิ่มขึ้นมา คือ SiO_2 ซึ่งอาจเพิ่มมาจากภาชนะที่ใช้ใส่สารตั้งต้นเข้าเตาอบเป็นชนิด $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ เมื่อพิจารณาจากแผนภาพสมดุลของ BaO-SiO_2 ดังแสดงในรูปที่ 4.2 พบว่า SiO_2 จากภาชนะที่บรรจุไม่สามารถแพร่มารวมกับสารตั้งต้นในสถานะของเหลวได้ กล่าวคือจากส่วนผสมที่ได้จากการทดลองที่ 88.5%BaO - 10.8% SiO_2 ไม่สามารถหลอมเหลวได้ที่อุณหภูมิ 1300°C แผนภูมิ BaO-SiO_2 แต่ถ้าพิจารณาจุดหลอมตัวของ BaCO_3 พบว่า BaCO_3 มีจุดหลอมตัวที่อุณหภูมิ 811°C ดังนั้น SiO_2 อาจแพร่มารวมกับองค์ประกอบระหว่างการอบช่วงที่ BaCO_3 เกิดการหลอมเหลว



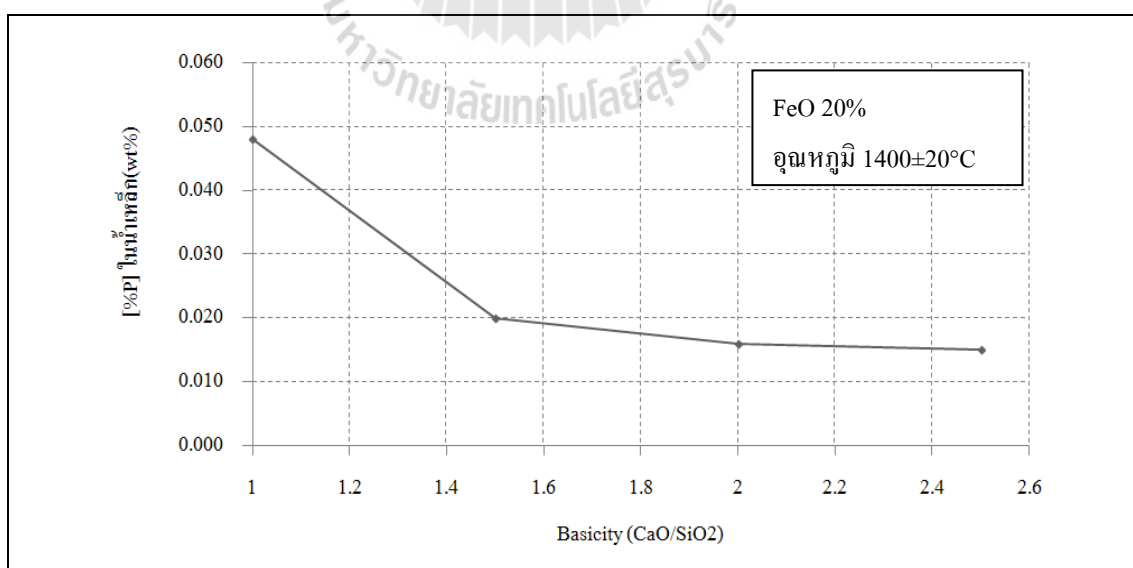
รูปที่ 4.2 แผนภูมิ BaO-SiO_2 (Springorum, 2008)

4.2 ผลของความเป็นด่างของสแลกต่อการขจัดฟอสฟอรัสในน้ำเหล็ก

การขจัดฟอสฟอรัสเกี่ยวข้องกับปฏิกิริยาไอออนฟอสเฟตระหว่างน้ำเหล็กและสแลกซึ่งมีการศึกษากันอย่างกว้างขวาง ในการศึกษาที่ผ่านมาได้มีการศึกษาการขจัดฟอสฟอรัสที่อุณหภูมิ 1600-1700°C พบว่าสัดส่วนการกระจายตัวของฟอสฟอรัสเพิ่มขึ้นเมื่อความเป็นด่างของสแลกเพิ่มขึ้นถึง 4 โดยค่าความเป็นด่างของสแลกแสดงในสมการที่ (4-2)

$$\text{Basicity}, B_2 = \frac{\text{CaO}}{\text{SiO}_2} \quad (4-2)$$

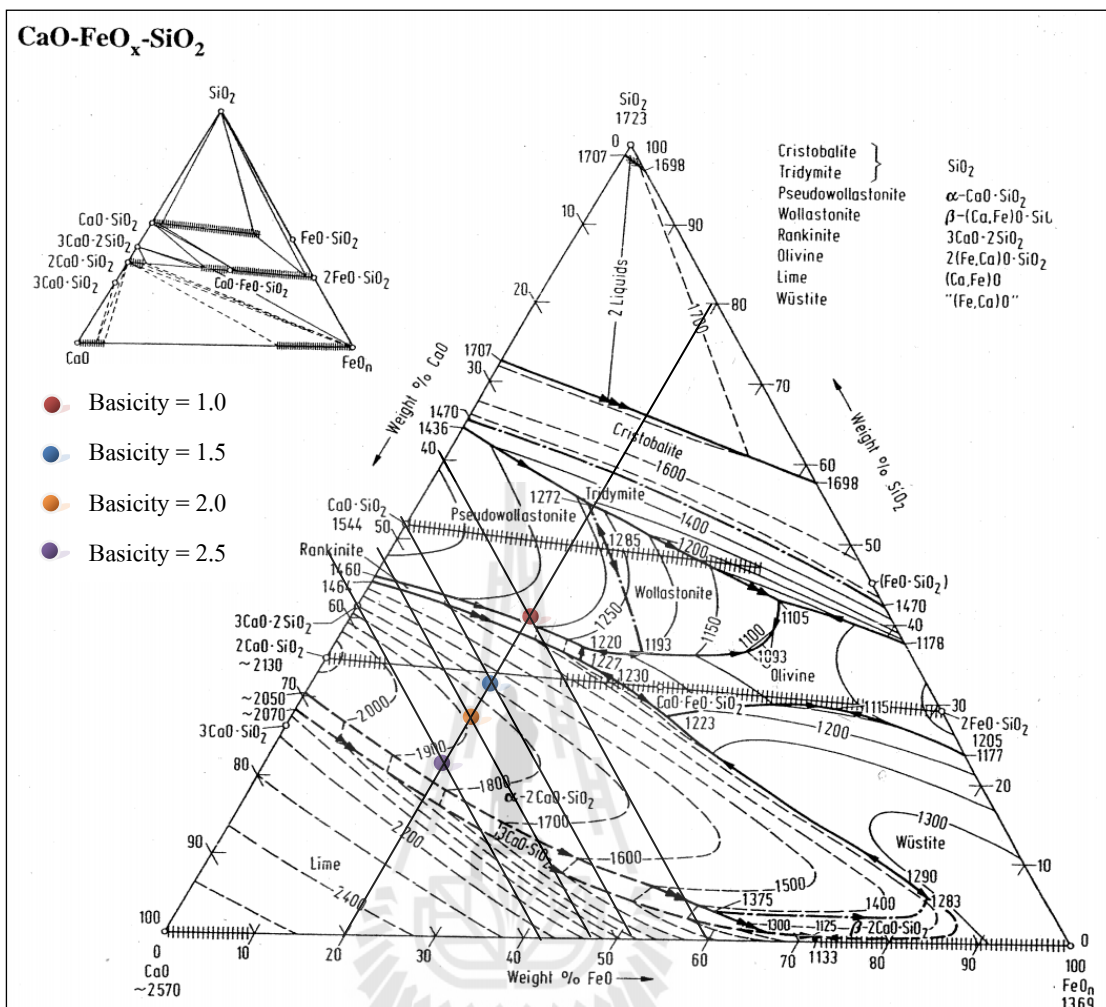
อย่างไรก็ตามยิ่งค่าความเป็นด่างของสแลกสูง หมายถึงปริมาณของ CaO จะต้องสูงขึ้นด้วย ดังนั้น CaO จะไม่หลอมละลายในระบบสแลก FeO ทำให้หลอมยากขึ้นหรือจุดหลอมตัวของระบบสูงขึ้น ทำให้ความหนืดของสแลกเพิ่มและส่งผลให้สแลกดูดซับฟอสฟอรัสไว้ได้น้อย ในการศึกษาครั้งนี้ได้ทำการทดลองที่อุณหภูมิ 1400°C ซึ่งเหตุผลที่เลือกดำเนินการที่อุณหภูมิดังกล่าวได้กล่าวไว้ในบทที่ 3 หัวข้อที่ 3.4 การเลือกอุณหภูมิสำหรับการขจัดฟอสฟอรัสในน้ำเหล็ก ปริมาณฟอสฟอรัสและซิลิกอนในน้ำเหล็กเริ่มต้น 0.22 และ 0.0035% โดยน้ำหนักตามลำดับ โดยผลการทดลองแสดงในรูปที่ 4.3 ปริมาณฟอสฟอรัสในน้ำเหล็กหลังดำเนินการปรับความสะอาดน้ำเหล็กโดยการใช้ระบบสแลกที่มีความเป็นด่างของสแลกต่างกัน



รูปที่ 4.3 ความสัมพันธ์ระหว่างฟอสฟอรัสในน้ำเหล็กและความเป็นด่างของสแลกหลังการขจัดฟอสฟอรัส 50 นาที ที่อุณหภูมิ 1400°C

จากผลการทดลองชี้ให้เห็นว่าแนวโน้มการจัดฟอสฟอรัสเหมือนกันกับงานวิจัยที่ผ่านมา คือ เมื่อความเป็นด่างของสแลกเพิ่มจะสามารถจัดฟอสฟอรัสได้ดีขึ้น แต่สำหรับผลการทดลองนี้ ความเป็นด่างของสแลกที่ทำให้จัดฟอสฟอรัสได้ดีขึ้นจนถึงความเป็นด่างของสแลกเท่ากับ 2 เนื่องจากใช้อุณหภูมิในการทดลอง 1400°C ดังนั้นแม้ว่าความเป็นด่างของสแลกสูงจะช่วยให้จัดฟอสฟอรัสได้ดี แต่ถ้าความเป็นด่างของสแลกสูงเกินไปจนสแลกหลอมเหลวไม่สมบูรณ์จะส่งผลการถ่ายโอนของฟอสฟอรัสไปยังสแลกได้ต่ำ เพราะการเพิ่มความเป็นด่างของสแลกคือการเพิ่มสัดส่วนของ CaO จึงทำให้จุดหลอมตัวของระบบสแลกสูง

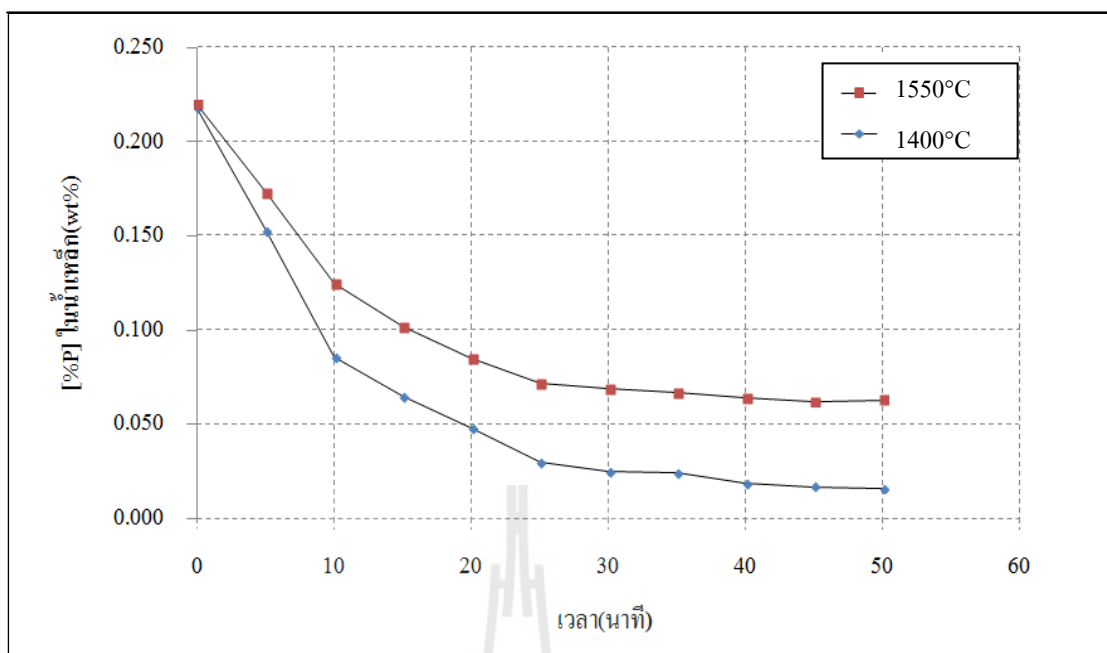
เมื่อพิจารณาความสัมพันธ์ของผลการทดลองที่ได้กับแผนภาพจุดหลอมตัวของระบบสแลก ดังแสดงใน รูปที่ 4.4 แสดงจุดที่ใช้ในการทดลองในแผนภาพสมดุลการหลอมเหลวในระบบสแลก CaO-SiO₂-FeO จะเห็นได้ว่าจุดที่มีความเป็นด่างของสแลกเท่ากับ 2 และ 2.5 ระบบสแลกไม่สามารถหลอมเหลวได้สมบูรณ์ที่อุณหภูมิ 1400°C ในขั้นตอนการใส่ผงฟลักซ์ในการดำเนินการทดลองได้ใส่ FeO ลงไปก่อน เมื่อพิจารณาจุดหลอมตัวของ FeO แล้วสามารถหลอมได้ที่อุณหภูมิ 1400°C และเมื่อเติม SiO₂ และ CaO ลงในระบบสแลก ทั้ง SiO₂ และ CaO จะค่อย ๆ หลอมละลายเข้าสู่ระบบสแลกดังนั้น หลังจากความเป็นด่างของสแลกมากกว่า 1.5 จึงไม่เกิดการเปลี่ยนแปลงความสามารถในการจัดฟอสฟอรัสได้อย่างมีนัยสำคัญ



รูปที่ 4.4 แสดงจุดที่ใช้ในการทดลองในสมดุลการหลอมเหลวในระบบสแลก CaO-SiO₂-FeO_n (Springorum, 2008)

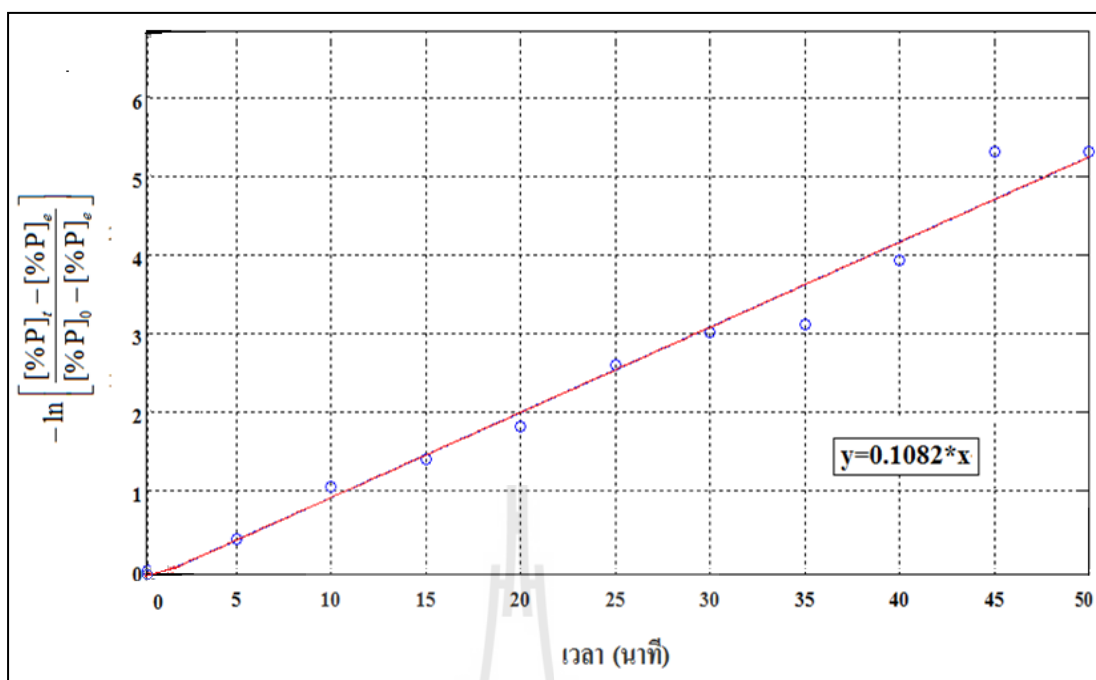
4.3 ผลของอุณหภูมิในการจัดฟอสฟอรัสในน้ำเหล็ก

การทดลองการจัดฟอสฟอรัสในน้ำเหล็กได้ดำเนินการโดยเปรียบเทียบอุณหภูมิการจัดฟอสฟอรัสที่อุณหภูมิ 1400°C และ 1550°C เพื่อศึกษาถึงผลของอุณหภูมิต่อการจัดฟอสฟอรัสในน้ำเหล็ก ผลที่ได้จากการทดลองแสดงในรูปที่ 4.5 ซึ่งแสดงการเปลี่ยนแปลงปริมาณฟอสฟอรัสในน้ำเหล็กเมื่อเวลาเปลี่ยนไป โดยกำหนดปริมาณ FeO ที่ 20% และความเป็นต่างของสแลกเท่ากับ 2 ซึ่งกำหนดจากหัวข้อที่ 4.2

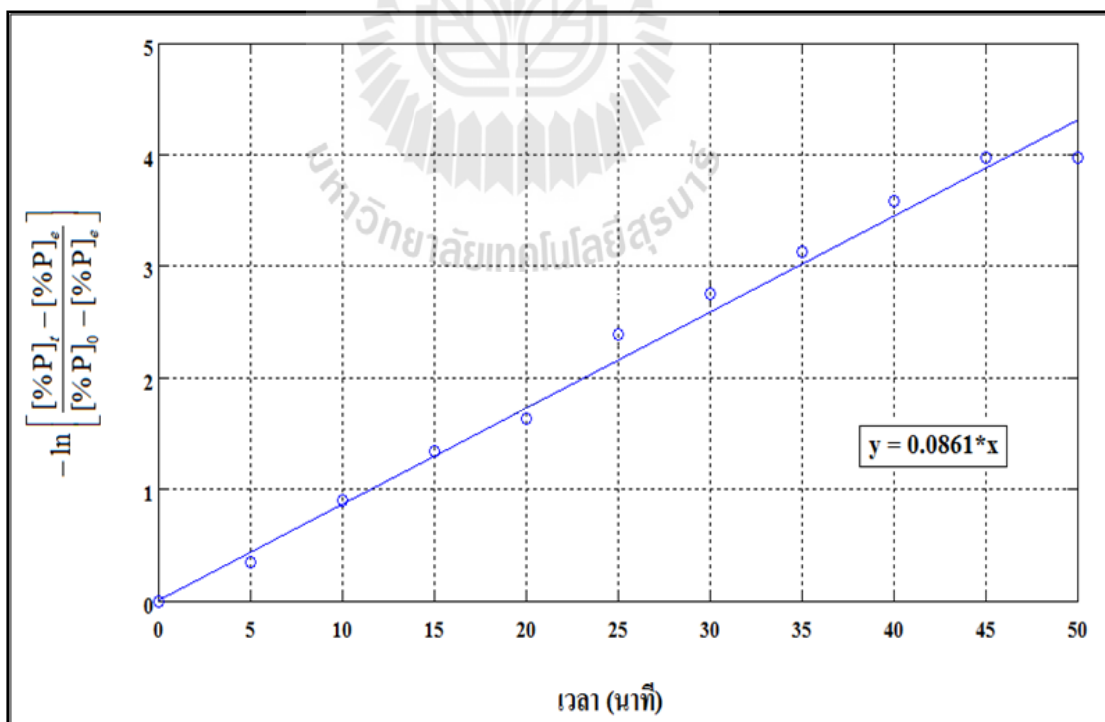


รูปที่ 4.5 ปริมาณฟอสฟอรัสในน้ำเหล็กระหว่างการขจัดฟอสฟอรัสในน้ำเหล็กที่อุณหภูมิ 1400°C และ 1550°C

ผลการทดลองที่ได้เบื้องต้นพบว่า ที่อุณหภูมิ 1400°C สามารถขจัดฟอสฟอรัสในน้ำเหล็กได้ดีกว่าที่อุณหภูมิ 1550°C จากนั้นได้คำนวณตามสมการที่ (3-12) เพื่อศึกษาจลนพลศาสตร์ของการขจัดฟอสฟอรัส โดยพิจารณาการถ่ายโอนเชิงมวลของฟอสฟอรัสจากน้ำเหล็ก ซึ่งที่มาของสมการนี้ได้กล่าวไว้ในหัวข้อที่ 3.7 โดยนำผลการทดลองที่ได้มาหาค่า k_M โดยการพล็อตกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง $-\ln \left[\frac{[\% P]_t - [\% P]_e}{[\% P]_0 - [\% P]_e} \right]$ กับเวลา และพีตกราฟหาความชันได้ผลการคำนวณดังรูปที่ 4.6 และ 4.6



รูปที่ 4.6 ความสัมพันธ์ระหว่าง $-\ln \left[\frac{[\%P]_t - [\%P]_e}{[\%P]_0 - [\%P]_e} \right]$ กับเวลา ที่อุณหภูมิ 1400°C



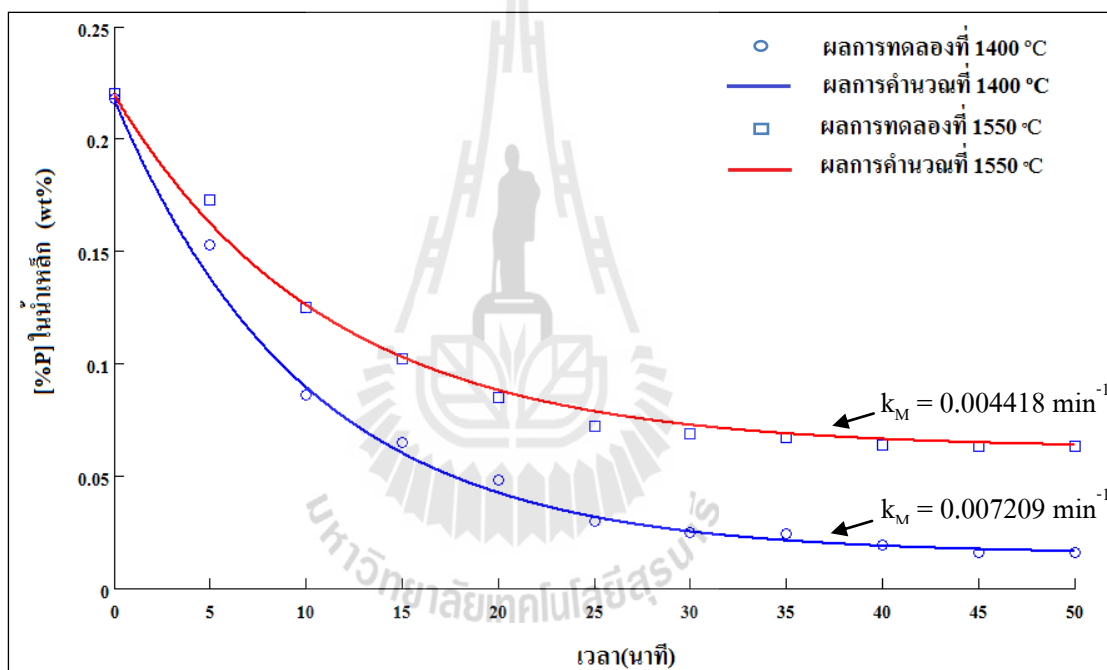
รูปที่ 4.7 ความสัมพันธ์ระหว่าง $-\ln \left[\frac{[\%P]_t - [\%P]_e}{[\%P]_0 - [\%P]_e} \right]$ กับเวลา ที่อุณหภูมิ 1550°C

โดยค่า k_M หาได้จากสมการที่ (4-3)

$$k_M = m \left(\frac{[\% P]_0 - [\% P]_e}{[\% P]_0} \right) \left(\frac{W_M}{\rho_M A} \right) \quad (4-3)$$

เมื่อ m คือ ความชันกราฟ

ผลที่ได้จากการทดลองและการคำนวณตามสมการที่ 4.5 แสดงในรูปที่ 4.8 การเปลี่ยนแปลงของปริมาณฟอสฟอรัสในน้ำเหล็กที่อุณหภูมิ 1400°C และ 1550°C



รูปที่ 4.8 การเปลี่ยนแปลงของปริมาณฟอสฟอรัสในน้ำเหล็กที่อุณหภูมิ 1400°C และ 1550°C

จากผลการทดลองพบว่าที่อุณหภูมิ 1400°C สามารถขจัดฟอสฟอรัสได้ดีกว่าที่อุณหภูมิ 1550°C และจากการคำนวณค่า k_M ของการดำเนินการที่อุณหภูมิ 1400°C และ 1550°C เท่ากับ 0.007209 และ 0.004418 min^{-1} ตามลำดับ โดยผลการทดลองเป็นไปตามหลักทางเทอร์โมไดนามิกส์ ดังแสดงในสมการที่ (4-4) และ (4-5) (Yong-li J. และคณะ, 2014)

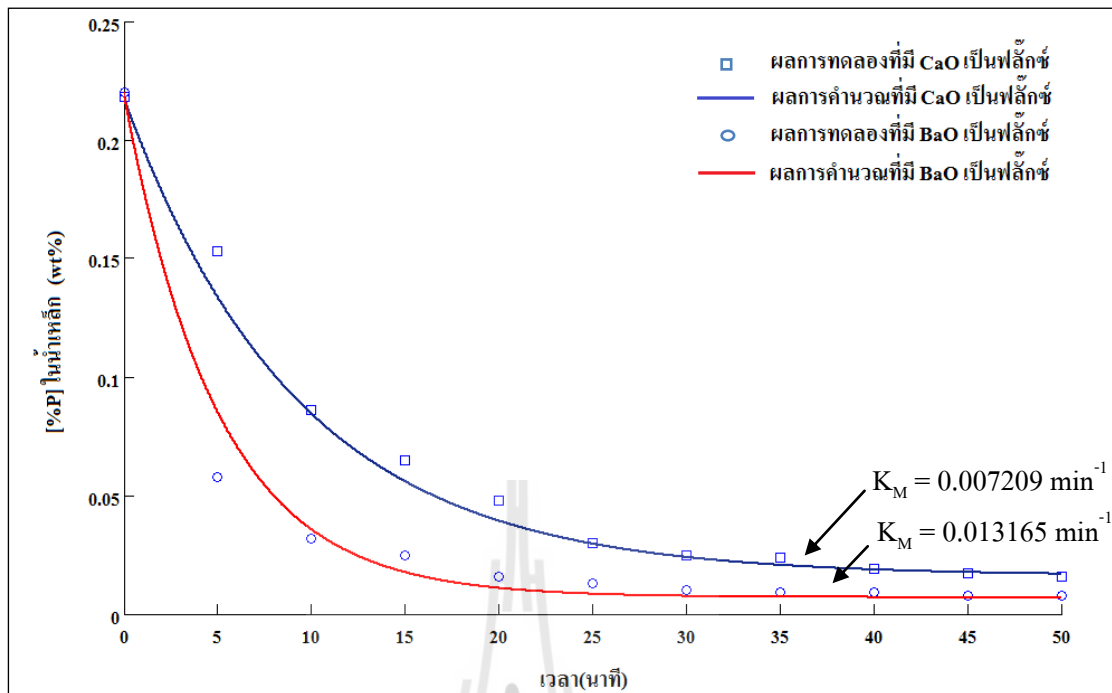


$$\Delta G^0 = -1459.800 + 0.6164T \text{ (kJ/ mol)} \quad (4-5)$$

จากสมการเทอร์โมไดนามิกส์แสดงให้เห็นว่าพลังงานอิสระกิบส์ต่ำลงเมื่อให้อุณหภูมิต่ำลง ซึ่งพลังงานอิสระกิบส์ต่ำจะแสดงการเกิดปฏิกิริยาที่ดีขึ้น อย่างไรก็ตามแม้ว่าหลักทางเทอร์โมไดนามิกส์แสดงให้เห็นว่ายิ่งอุณหภูมิต่ำยิ่งส่งผลดีต่อการขจัดน้ำเหล็ก แต่อุณหภูมิการดำเนินการต้องมากกว่าจุดหลอมตัวของเหล็กและเพียงพอต่อการหลอมของระบบสแลก คือ ในการดำเนินการขจัดฟอสฟอรัสไม่ได้ขึ้นกับอุณหภูมิน้ำเหล็กอย่างเดียว แต่ขึ้นกับความสมบูรณ์ของการหลอมเหลวของระบบสแลกด้วย การขจัดฟอสฟอรัสจะมีประสิทธิภาพมากที่สุดเมื่อใช้อุณหภูมิที่ต่ำที่สุดโดยที่สแลกและน้ำเหล็กหลอมเหลวสมบูรณ์

4.4 ผลของ BaO ในระบบสแลก CaO-SiO₂-FeO ต่อการขจัดฟอสฟอรัสในน้ำเหล็ก

จากการทดลองโดยการเปลี่ยนชนิดของฟลักซ์ชนิด CaO และ BaO ในระบบสแลกเพื่อเปรียบเทียบประสิทธิภาพในการขจัดฟอสฟอรัสในน้ำเหล็ก โดยกำหนดสัดส่วนของ %SiO₂ และ %CaO ในระบบสแลกคงที่เท่ากับ 2 โดยอ้างอิงจากผลที่ได้ตามหัวข้อที่ 4.2 และกำหนด %FeO ในระบบสแลกเป็น 20% ซึ่งอ้างอิงจากงานวิจัยที่ผ่านมาที่กล่าวไว้ในหัวข้อที่ 3.3 ผลที่ได้แสดงดังรูปที่ 4.9 จะเห็นได้ว่า เมื่อ CaO ถูกแทนที่ด้วย BaO ในระบบสแลกทำให้ปริมาณฟอสฟอรัสที่อยู่ในน้ำเหล็กลดลงมากกว่าและใช้เวลาน้อยลง



รูปที่ 4.9 ปริมาณฟอสฟอรัสในน้ำเหล็กโดยใช้ระบบสแลก CaO และ BaO เป็นองค์ประกอบของ สแลกระหว่างดำเนินการขจัดฟอสฟอรัส (%SiO₂) และ (%FeO) ลงที่ อุณหภูมิ 1400°C

ผลการทดลองแสดงให้เห็นว่าระบบสแลกที่ประกอบด้วย BaO สามารถขจัดฟอสฟอรัสในน้ำเหล็กได้ดีกว่าระบบสแลกที่ประกอบด้วย CaO ในระบบสแลก CaO-BaO-SiO₂-FeO และจากผลการคำนวณค่า k_M ของการดำเนินการโดยใช้ระบบสแลกที่ประกอบด้วย BaO และ CaO เท่ากับ 0.013165 และ 0.007209 min⁻¹ ตามลำดับ โดยอาจสามารถอธิบายผลการทดลองว่าเป็นไปตามหลักเทอร์โมไดนามิกส์ คือ เป็นไปตามหลักพลังงานอิสระของกิบส์ที่มีความสัมพันธ์กับสมการการขจัดฟอสฟอรัส แสดงได้ดังนี้ (Yong-li J. และคณะ, 2014)

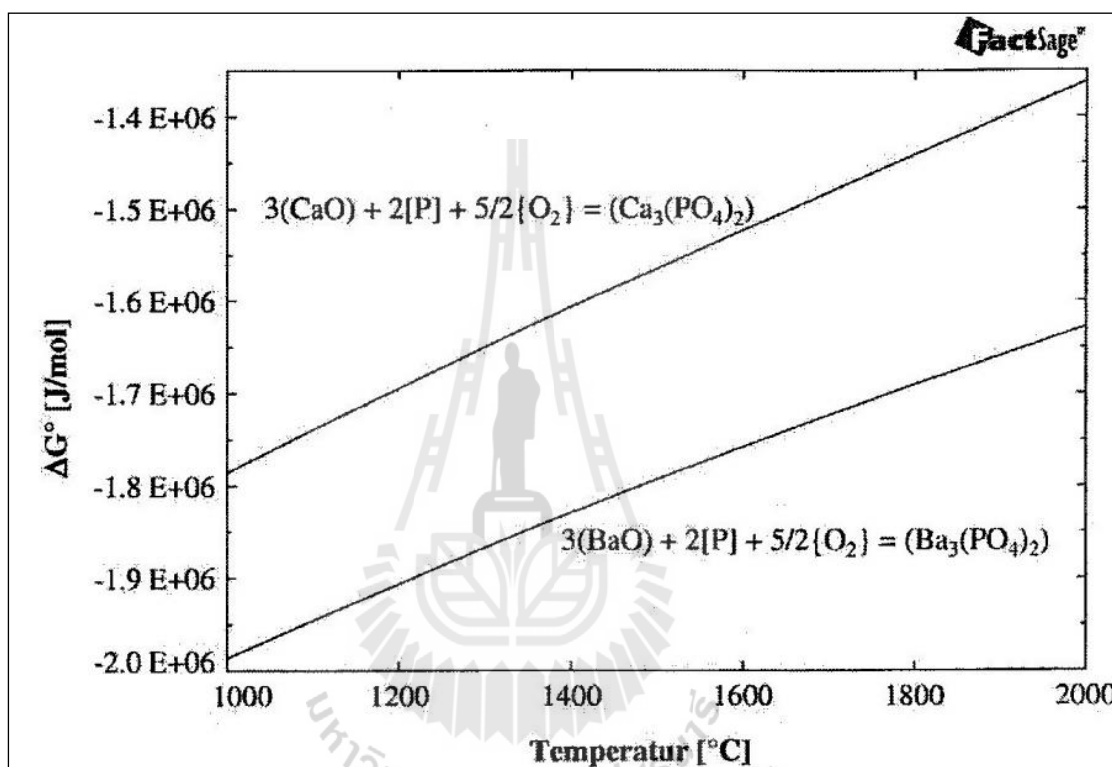


$$\Delta G^0 = -1459.800 + 0.6164T \text{ (kJ/ mol)} \quad (4-7)$$



$$\Delta G^0 = -1613.500 + 0.6096T \text{ (kJ/ mol)} \quad (4-9)$$

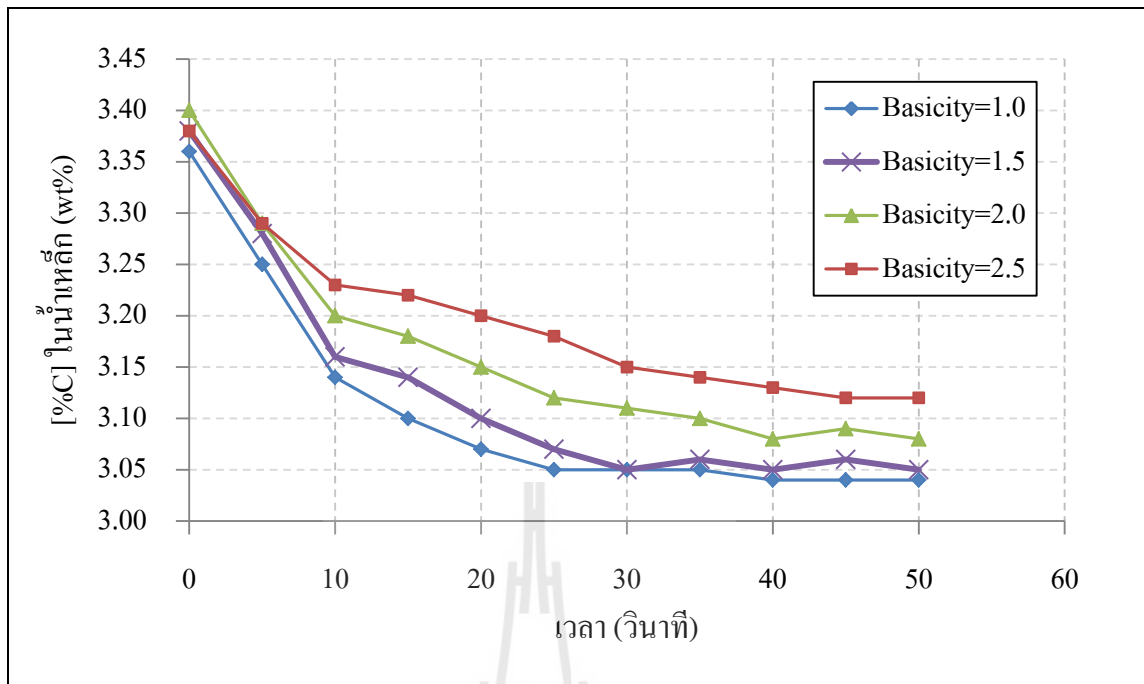
พิจารณาจากพลังงานอิสระกิบส์ที่อุณหภูมิ 1400°C (1673K) ของสมการการจัดฟอสฟอรัส โดยใช้ CaO และ BaO ของสมการที่ (4-6) และ (4-8) ตามลำดับ เห็นได้ว่า สมการการจัดฟอสฟอรัสที่ใช้ BaO จะให้ค่าพลังงานอิสระกิบส์ติดลบมากกว่า หมายถึงสมการมีความสามารถในการทำปฏิกิริยาได้ดีกว่า ซึ่งสอดคล้องกับผลการทดลองที่ทำให้ผลระดับปริมาณฟอสฟอรัสในน้ำเหล็กต่ำกว่า



รูปที่ 4.10 พลังงานอิสระกิบส์ที่ได้จากการคำนวณด้วยโปรแกรม Fact sage (Jose A., 2009)

4.5 การเปลี่ยนแปลงของปริมาณธาตุผสมอื่นในน้ำเหล็กระหว่างการจัดฟอสฟอรัส

ในการศึกษาการจัดฟอสฟอรัสในน้ำเหล็กนั้นนอกจากระดับฟอสฟอรัสจะลดลงไปตามเวลาในการดำเนินการจนเข้าสู่สมดุล นอกจากนั้นยังพบว่าธาตุอื่น ๆ ที่เจือในน้ำเหล็กก็มีการเปลี่ยนแปลงเช่นเดียวกันดังแสดงในรูปที่ 4.11 แสดงปริมาณคาร์บอนในน้ำเหล็กระหว่างการดำเนินการจัดฟอสฟอรัส



รูปที่ 4.11 ปริมาณคาร์บอนในน้ำเหล็กระหว่างการขจัดฟอสฟอรัสในน้ำเหล็ก

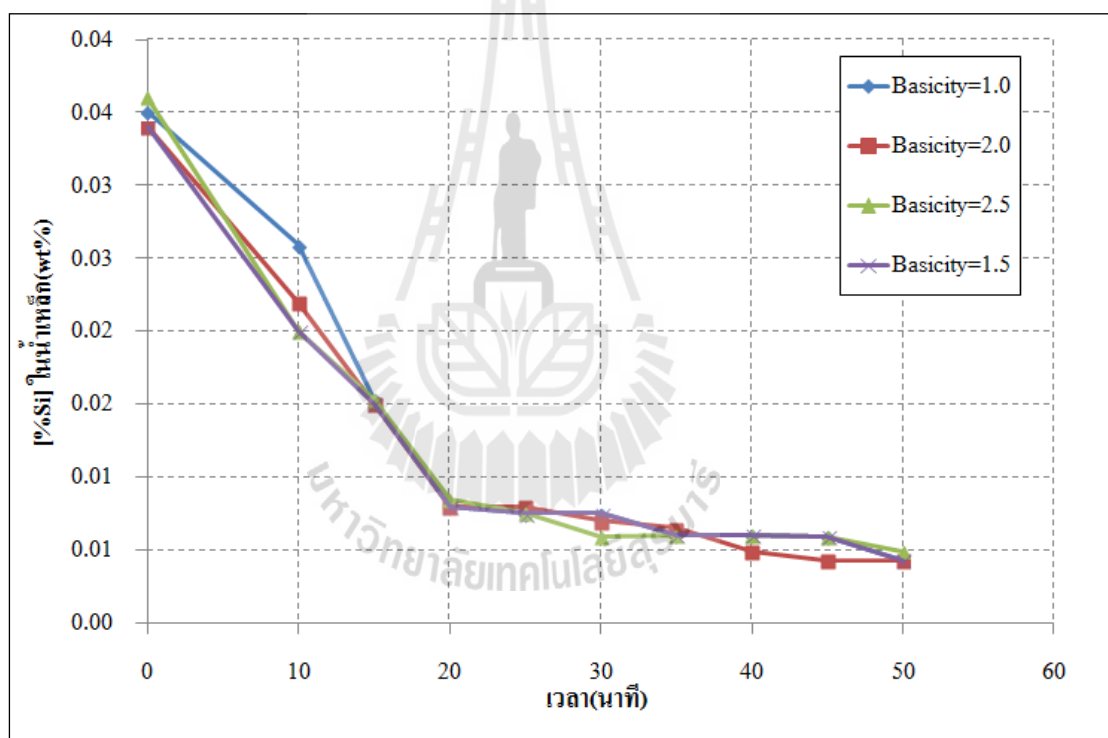
ปริมาณคาร์บอนในน้ำเหล็กลดลงไปตามเวลา ซึ่งอาจเกิดจากการรวมตัวกับออกซิเจนที่ละลายในน้ำเหล็กและเกิดเป็นแก๊สดังแสดงในสมการ



จากสมการดังกล่าวจะเป็นได้ว่าคาร์บอนรวมกับออกซิเจนและกลายเป็นแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ นอกจากนั้นจากรูปที่ 4.11 ผลการทดลองแสดงให้เห็นว่าเมื่อความเป็นด่างของสแลกเพิ่มขึ้นจาก 1 จนถึง 2.5 มีผลให้สูญเสียคาร์บอนในน้ำเหล็กน้อยลง ซึ่งอาจแปรผันตรงกับปริมาณออกซิเจนที่ละลายในน้ำเหล็ก คือ ที่ความเป็นด่างของสแลกสูงจะทำให้สแลกมีจุดหลอมตัวสูง ระบบสแลกจะหลอมตัวไม่หมด ส่งผลให้เหล็กออกไซด์ที่อยู่ในระบบสแลกไม่หลอมเหลวด้วย จึงมีปริมาณออกซิเจนเจือในน้ำเหล็กต่ำ มีผลให้ปริมาณคาร์บอนในน้ำเหล็กสูญเสียลดลง แต่ที่ความเป็นด่างของสแลกต่ำระบบสแลกมีการหลอมเหลวสมบูรณ์ตามที่กล่าวในหัวข้อที่ 4.2 จึงทำให้มีออกซิเจนละลายในน้ำเหล็กมากจึงเกิดการสูญเสียคาร์บอนในน้ำเหล็กมาก อย่างไรก็ตาม ปริมาณคาร์บอนจะเป็นธาตุอีกตัวที่ควรจะมีระดับต่ำ เพื่อให้ขจัดฟอสฟอรัสได้ดีขึ้น กล่าวคือ ใน

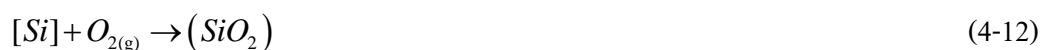
การขจัดฟอสฟอรัสนั้นต้องการให้ออกซิเจนทำปฏิกิริยากับฟอสฟอรัสให้ไปเป็นสแลกได้มากที่สุด แต่อย่างไรก็ตามปริมาณคาร์บอนไม่ควรต่ำจนทำให้จุดหลอมตัวของน้ำเหล็กสูงเกินไป ดังแสดงในรูปที่ 3.19 แผนภูมิเหล็ก-เหล็กคาร์ไบด์ ปริมาณคาร์บอนที่ทำให้จุดหลอมตัวของเหล็กต่ำที่สุด คือที่ 4.3% โดยการทดลองนี้ในเหล็กกล้าที่มีปริมาณคาร์บอนเริ่มต้น 3.35-3.40% เมื่อเวลาดำเนินการขจัดฟอสฟอรัสผ่านไป ปริมาณคาร์บอนลดลงไปเหลือน้อยที่สุด 3.05% ซึ่งทำให้จุดหลอมตัวเพิ่มขึ้น

นอกจากปริมาณฟอสฟอรัส และคาร์บอนแล้ว ธาตุผสมอีกตัวที่สำคัญในผลการทดลองนี้คือซิลิกอน จากงานวิจัยที่ผ่านมาได้กล่าวไว้ว่ายิ่งปริมาณซิลิกอนต่ำจะส่งผลดีต่อการขจัดฟอสฟอรัสในน้ำเหล็ก ซึ่งปริมาณซิลิกอนในการทดลองนี้จัดอยู่ในปริมาณต่ำคือ 0.035% เมื่อดำเนินการขจัดฟอสฟอรัส ปริมาณซิลิกอนมีการเปลี่ยนแปลงตามเวลาดังแสดงในรูปที่ 4.12



รูปที่ 4.12 ปริมาณซิลิกอนในน้ำเหล็กระหว่างดำเนินการขจัดฟอสฟอรัสในน้ำเหล็ก

การลดลงของปริมาณซิลิกอนในน้ำเหล็กอธิบายได้ดังสมการ (Diao J. และคณะ, 2011)



$$\Delta G^\circ = -821780 + 221T Jmol^{-1} \quad (4-13)$$



$$\Delta G^\circ = -356020 + 130.47T Jmol^{-1} \quad (4-15)$$



$$\Delta G^\circ = -580541 + 220.655T Jmol^{-1} \quad (4-17)$$

นอกจากนั้นผลการทดลองยังแสดงให้เห็นว่าความเป็นด่างของสแลกต่างกัน ไม่ส่งผลต่อการลดลงของปริมาณของซิลิกอนในน้ำเหล็กแตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญ ซึ่งอาจเกิดจากซิลิกอนที่อยู่ในน้ำเหล็กถือเป็นธาตุผสมลำดับแรกที่จะรวมตัวกับออกซิเจนเกิดเป็นซิลิกอนไดออกไซด์ กล่าวคือเมื่อพิจารณาแผนภาพ Ellingham ดังแสดงในรูปที่ 2.7 สามารถอธิบายได้ว่าค่า $\Delta G^\circ = RT \ln PO_2$ ตีคลบมาก (เส้นกราฟที่อยู่ล่างมาก) จะเกิดปฏิกิริยาได้ง่ายที่สุดตามหลักเทอร์โมไดนามิกส์ ดังนั้นซิลิกอนในน้ำเหล็กจึงทำปฏิกิริยากับออกซิเจนในน้ำเหล็กได้ง่ายที่สุดเมื่อพิจารณาปริมาณธาตุผสมในเหล็กที่ใช้ในการทดลอง

4.6 การเปลี่ยนแปลงของระบบสแลกหลังการขจัดฟอสฟอรัส

ปริมาณส่วนประกอบของระบบสแลกก่อนและหลังจากการดำเนินการขจัดฟอสฟอรัสโดยใช้ระบบสแลกที่ประกอบด้วย BaO แสดงดังตารางที่ 4.1

ตารางที่ 4.1 ส่วนประกอบของระบบสแลกก่อนและหลังจากการขจัดฟอสฟอรัสโดยใช้ระบบสแลกที่ประกอบด้วย BaO

ชนิดฟลักซ์	ปริมาณฟลักซ์ (wt%)	
	เริ่มต้น	สิ้นสุด
BaO	53.33	41.32
SiO ₂	26.67	38.54
FeO	20.00	-
Fe ₂ O ₃	-	15.31
Al ₂ O ₃	-	1.33
MgO	-	2.98

จากตารางแสดงส่วนประกอบของระบบสแลกก่อนและหลังจากการดำเนินการขจัดฟอสฟอรัสโดยใช้ระบบสแลกที่ประกอบด้วย BaO จะเห็นได้ว่า ก่อนดำเนินการได้ตรวจปริมาณส่วนผสมของระบบสแลกประกอบด้วย BaO, SiO₂ และ FeO เป็น 53.33%, 26.67% และ 20.00% การขจัดฟอสฟอรัสโดยใช้ฟลักซ์ BaO เป็นส่วนประกอบของระบบสแลก เมื่อสิ้นสุดการดำเนินการพบว่า มีการเพิ่มขึ้นของ SiO₂ มาก อาจเกิดจาก SiO₂ จากผนังเตาระหว่างการดำเนินการเข้ามารวมในระบบสแลก เนื่องจากผนังเตาหลอมแบบเหนียวนำที่ใช้ในการดำเนินการทดลองเป็นชนิด SiO₂ นอกจากนี้ยังมี Al₂O₃ เกิดขึ้นปริมาณเล็กน้อยอาจเกิดจากการสึกกร่อนของผนังเตาเช่นเดียวกัน ส่วน FeO หลังการดำเนินการขจัดฟอสฟอรัสในน้ำเหล็กไม่สามารถตรวจพบด้วยเครื่องทดสอบ X-Ray Fluorescence Spectrometer อาจเกิดจากปริมาณ FeO ส่วนหนึ่งทำปฏิกิริยาตามสมการ (4-18) (Rainer H. และคณะ, 2011)



ปริมาณ Fe₂O₃ ที่เกิดขึ้นอาจเป็นเพราะเมื่อ FeO ซึ่งเป็นสารตั้งต้น เมื่อได้รับความร้อนจนหลอมเหลวระหว่างดำเนินการขจัดฟอสฟอรัสแล้วเย็นตัวกลับมากที่อุณหภูมิห้องภายหลังการดำเนินการ จะอยู่ในรูป Fe₂O₃ ที่เสถียรกว่าในรูป FeO เมื่อพิจารณาในรูปของพลังงานอิสระกิบส์ดังแสดงในสมการที่ (4-19) ถึง (4-22) (Hae-Geon Lee, 2000)



$$\Delta G = -256000 + 53.7TJ / mol \quad (4-20)$$



$$\Delta G = -815000 + 251.1TJ / mol \quad (4-22)$$

ทั้งนี้ Fe₂O₃ อาจเป็นได้ทั้งที่เกิดขึ้นจากส่วนที่เหลือจากการทำปฏิกิริยาของ FeO และจากการเกิดขึ้นใหม่จากการรวมตัวของเหล็กในน้ำเหล็กกับออกซิเจนก็ได้

4.7 แนวทางการประยุกต์ใช้งานผลการวิจัย

ปัจจัยสำคัญในการขจัดฟอสฟอรัสในน้ำเหล็กที่ได้จากการทดลอง คือความเป็นต่างของสแลก อุณหภูมิ น้ำเหล็กและองค์ประกอบของระบบสแลก ถ้าต้องการให้เหล็กมีปริมาณฟอสฟอรัสต่ำและใช้เวลาดำเนินการรวดเร็วต้องพิจารณาทั้งสามปัจจัยนี้ส่งผลต่อค่า k_M ให้สูงที่สุด โดยเงื่อนไขหรือสถานะจากผลการทดลองที่ทำให้ k_M สูงมีดังนี้

- 1) กำหนดความเป็นต่างของสแลกให้มีค่าสูง แต่ต้องเหมาะสมกับอุณหภูมิในการดำเนินการและระบบสแลกเกิดการหลอมเหลวสมบูรณ์
- 2) ใช้อุณหภูมิในการหลอมต่ำ โดยที่อุณหภูมิที่ใช้ต้องเหมาะในการที่จะทำให้ น้ำเหล็กและระบบสแลกเกิดการหลอมเหลวสมบูรณ์ เพื่อให้ฟอสฟอรัสที่อยู่ในน้ำเหล็กถ่ายโอนไปยังระบบสแลกได้ง่าย
- 3) องค์ประกอบในระบบสแลกที่มี BaO จะให้ผลการขจัดฟอสฟอรัสได้ดีกว่าระบบสแลกทั่วไปที่มี CaO เป็นองค์ประกอบในระบบสแลก BaO-CaO-SiO₂-FeO

นอกจากนี้ในการขจัดฟอสฟอรัสในน้ำเหล็กให้มีปริมาณตามต้องการสำหรับการผลิตเหล็กกล้าเกรดต่าง ๆ อาจมีการประยุกต์ใช้ระบบฟลักซ์ร่วมกันทั้ง BaO และ CaO หรืออาจเป็นแนวทางสำหรับการศึกษาวิจัยต่อไป



บทที่ 5

สรุปผลการทดลอง

การศึกษากจลนพลศาสตร์ของการขจัดฟอสฟอรัสในน้ำเหล็กหลอมเหลวโดยใช้ระบบสแลก CaO-SiO₂-FeO และการศึกษาผลของ BaO ต่อจลนพลศาสตร์ของการขจัดฟอสฟอรัสในน้ำเหล็ก มีจุดประสงค์เพื่อให้ทราบถึงปัจจัยต่าง ๆ ที่ส่งผลต่อการขจัดฟอสฟอรัส โดยปัจจัยที่ส่งผลต่อการขจัดฟอสฟอรัสที่ทำการศึกษาได้แก่ ผลของความเป็นต่างของสแลกต่อการขจัดฟอสฟอรัสในระบบสแลก CaO-SiO₂-FeO อิทธิพลของอุณหภูมิต่อจลนพลศาสตร์ในการขจัดฟอสฟอรัส และผลของ BaO ต่อจลนพลศาสตร์ในการขจัดฟอสฟอรัส สามารถสรุปได้ดังนี้

1. ปริมาณฟอสฟอรัสในน้ำเหล็กลดลง เมื่อเพิ่มความเป็นต่างของสแลกในช่วง 1-2 ที่อุณหภูมิ 1400°C แต่ที่ค่าความเป็นต่างของสแลกมากกว่า 2 ปริมาณฟอสฟอรัสในน้ำเหล็กไม่ได้ลดลงอย่างมีนัยสำคัญ

2. การขจัดฟอสฟอรัสในน้ำเหล็กที่อุณหภูมิ 1400°C เกิดขึ้นได้ดีกว่าการขจัดฟอสฟอรัสในน้ำเหล็กที่อุณหภูมิ 1550°C และคำนวณค่า k_M ของการขจัดฟอสฟอรัสที่อุณหภูมิ 1400°C และ 1550°C มีค่า 0.007209 และ 0.004418 min⁻¹ ตามลำดับ

3. การขจัดฟอสฟอรัสในน้ำเหล็กโดยใช้สแลกที่ประกอบด้วย BaO สามารถขจัดฟอสฟอรัสได้เร็วและมากกว่าเมื่อเทียบกับ CaO และค่า k_M ของการขจัดฟอสฟอรัสที่ระบบสแลกที่ประกอบด้วย BaO และ CaO เท่ากับ 0.013165 และ 0.007209 min⁻¹ ตามลำดับ

รายการอ้างอิง

- สำนักงานเศรษฐกิจอุตสาหกรรม กระทรวงอุตสาหกรรม. ความรู้เบื้องต้นเกี่ยวกับอุตสาหกรรมเหล็กและเหล็กกล้า. สำนักงานเศรษฐกิจอุตสาหกรรม (http://www.oie.go.th/sites/default/files/attachments/IndustBasicKnowledge/Master_11.pdf)
- Monaghan, B.J., Pomfret, R.J., and Coley, K.S. (1998). The kinetics of dephosphorization of carbon-saturated iron using an oxidizing slag. **Metallurgical and Materials Transactions B**, 29(1), 111-118.
- Nassaralla, C., Fruehan, R.J., and Min, D.J. (1991). A thermodynamic study of dephosphorization using BaO-BaF₂, CaO-CaF₂, and BaO-CaO-CaF₂ systems. **Metallurgical Transactions B**, 22, 33-38.
- Gary, M., Palgren (2004). Fused abrasive bodies comprising an oxygen scavenger metal. **European patent specification**, 11-25. Item: EP1218556 B1
- Ghosh, V.A., Krishnamurthy and Sankaranarayanan, S.R. (2010). Application of optical basicity to viscosity of high alumina blast furnace slags. **Journal of Mining and Metallurgy**, 46(1), 41-49
- José, A., and Vázquez, M. (2009). Entphosphorung von flüssigem Ferromangan und hochmangahaltigen Stählen durch Einsatz verschiedener Schlackenmischungen. **RWTH Aachen University**.
- Sasaki, N., Yuji, O., Susumu, M., and Ken-ichiro, M. (2013). Improvement in Hot-Metal Dephosphorization. **Nippon steel technical report**, 26-32
- Nobuo, S., Fumitaka, T., and Atsuko, T. (1992). Thermodynamics of Phosphorus in CaO-CaF₂-SiO₂ and CaO-CaF₂. **ISIJ International**, 31(11), 1345-1347.
- Koros, P.J. (1998). Pre-Treatment of Hot Metal. **The Making, Shaping, and Treating of Steel**, 11(2), 413-429
- Rainer, H., Robert, F., and Jürgen, C. (2011). Use of Hot Metal With High Phosphorous Content in Combined Blowing BOF Converters, **AIST Iron & Steel Technology**, 46-58

- Sang, C. S., Fumitaka, T., and Nobuo, S. (1994). Thermodynamic properties of the BaO-MnO flux system. **Metallurgical Transactions B**, 24 (2), 333-337.
- Shigeko N., Fumitaka, T., and Nobuo, S. (1992). Phosphorus Partition between CaO satd.-BaO-SiO₂-FeO Slags and Liquid Iron at 1873 K, **ISIJ International**, 33 (1), 53-58.
- Somnath, B. (2007). Studies Dephosphorisation during steelmaking. **Royal Institute of Technology**. 34-36
- Steelmaking Technologies (1985). Refining technologies, **Transactions ISIJ** (25), 633-673.
- Mukherjee, T., and Amit, C. (1996). Production of low phosphorus steels from high phosphorus Indian hot metal: Experience at Tata Stell. **Bulletin of Materials Science**, 19 (6), 893-903.
- Orimoto, T., Tsukihashi, F., and Sano, N. (1991). Thermodynamics of Phosphorus in CaO-CaF₂-SiO₂ and CaO-CaF₂, **ISIJ International**, 31(11), 1345-1347.
- Toshisada, M. (1984). On the Phosphorus Distribution between Slag and Metal. **Transactions of the Japan Institute of Metals**, 25(11), 761-771.
- Wolfgang, U., Matthias, W., and Jürgen, C. (2015). Dephosphorization Strategies and Modeling in Oxygen Steelmaking. **AIST Iron & Steel Technology**, 4(15), 91-102.
- Yuta, H., Naoki, K., Seiji, N., and Shuji, T. (2005). Effect of Iron Oxide Feeding Rate and Hot Metal Temperature on Dephosphorization Rate in Torpedo Car. **ISIJ International**. 45(6), 827-834
- Brahma, D., and Rob, B. (1993). Fundamentals of Steelmaking Metallurgy. **Prentice Hall International**.
- Springorum, D. (2008). Slag atlas. **Verein Deutscher Eisenhüttenleute**.
- <http://blog.ub.ac.id> (26 May 2016), Diagram fase Fe-Fe₃C, Available:
<http://blog.ub.ac.id/annafida/2012/03/07/diagram-fasa-fe-fe3c/>
- <http://www.jfe-21st-cf.or.jp> (26 May 2016), Hot metal pretreatment, Available:
http://www.jfe-21st-cf.or.jp/chapter_2/2e_1.html
- <http://www.slideshare.net> (26 May 2016), Operational Management in steel plant, Available:
<http://www.slideshare.net/santosh178/operational-management-in-steel-plant>
- <http://www.keytometals.com> (26 May 2016), Effect of Phosphorus on the Properties of Carbon Steels: Part One, Available:
<http://www.keytometals.com/page.aspx?ID=CheckArticle&site=kts&NM=211>

ภาคผนวก ก

บทความวิชาการที่ได้รับการตีพิมพ์เผยแพร่ในระหว่างการศึกษา



รายชื่อบทความวิชาการที่ได้รับการตีพิมพ์เผยแพร่

Tanongsak Yingnakorn, Siam Thongnak and Sakhob Khumkoa (2016). **The Kinetics of Dephosphorization in Molten Iron Using Slag Containing BaO**, the 4th International Symposium on Fundamental and Applied Sciences (ISFAS) on March 29-31, 2016, Kyoto, Japan.

Tanongsak Yingnakorn and Sakhob Khumkoa (2015). **Corrosion Behaviour of Submerged Entry Nozzle (SEN) during Continuous Casting of Steel**, Journal of Engineering and Applied Sciences, 10(7), 186-189

Tanongsak Yingnakorn and Sakhob Khumkoa (2014). **Corrosion Behaviour of Submerged Entry Nozzle (SEN) during Continuous Casting of Steel**, MISG 2014, MISG 2014 in Malaysia on 27-28 August 2014, Kuala Lumpur, Malaysia

ทนนงศักดิ์ ยี่งนกรและสงบบ คำค้อ (2555), พฤติกรรมการสึกกร่อนของท่อนำน้ำเหล็กในกระบวนการหล่อเหล็กกล้าแบบต่อเนื่อง, การประชุมวิชาการทางโลหวิทยาแห่งประเทศไทย ครั้งที่ 6 (TMETC6) ณ โรงแรม สอเลิศย์ อิน จังหวัดเชียงใหม่ วันที่ 5-7 ธันวาคม 2555.

ISFAS-1479
The Kinetics of Dephosphorization of Molten Iron Using Slag Containing BaO

Tanongsak Yingnakorn^a, Siam Thongnak^a and Sakhob Khumkoa^a
 School of Metallurgical Engineering, Institute of Engineering,
 Suranaree University of Technology, Thailand
 E-mail address: sakhob@sut.ac.th

Abstract

Phosphorus in steel causes hot shortness, temper embrittlement, reduction of ductility and reduction of toughness. It is one of the most sensitive elements for grain boundary segregation. With rising demand of higher quality steel and productivity, so dephosphorization of steel has become very important metallurgical techniques to produce high quality steel. Hot metal dephosphorization is performed to reduce steelmaking costs, reduce the quantity of steelmaking slag, and improve steel quality. The processing of hot metal dephosphorization involves a step about injection of flux into the bulk of hot metal in the ladle. In previous studies, Na₂O-based and CaO-based slags were used as fluxes for removal of phosphorus from molten iron and liquid steel. These techniques are widely used but a long refining time is needed and metal yield is decreased. However, there are few studies that mention the use of BaO as a flux to eliminate phosphorus in molten iron and liquid steel. Therefore, the purpose of this study is to clarify the effect of BaO on dephosphorization, especially the kinetics of dephosphorization reactions of molten iron to obtain low phosphorus steel and low operating time. In this work the molten iron and different slag composition of CaO-SiO₂-FeO were prepared by using laboratory induction furnace. Main variable of each test were basicity of slag, melting temperature and amount of BaO. The kinetics of dephosphorization in molten iron using slag system of CaO-SiO₂-FeO with and without BaO were investigated and compared. Slag compositions were analyzed by using X-ray fluorescence spectroscopy whereas chemical composition of steel were analyzed by using emission spectrometer. The goal of this study is to gain more information of reaction kinetics of dephosphorization when slag system contains BaO and the results could be applied to iron and steel manufacturing.

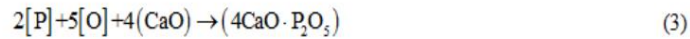
Keywords: dephosphorization, slag, refining of steel, barium oxide (BaO)

1. Introduction

In recent years, steelmakers are facing a very significant increase in raw material prices, coupled with high demand of very “clean” steel production [1, 2]. Moreover, the phosphorus content of molten pig iron has tended to increase due to changes in the raw materials used in blast furnaces.

It has become difficult to manage this problem through an electric arc furnace (EAF) and basic oxygen furnace (BOF) to produce low phosphorous steel [3]. Reducing practice of phosphorus in steel, the so-called “hot metal dephosphorization”, is done in a torpedo car or bucket during transported from the blast furnaces to the BOF. Sequence of dephosphorization in molten iron/steel, is shown in Fig. 1. The general equations for the reaction of phosphorus in molten iron are described as follows [4]:





Where, [] is solution in molten iron

() is component in slag

The equilibrium constant for Eq. 3 is:

$$\log K_p = \frac{61,110}{T_K} - 23.3 \quad (4)$$

Hot metal dephosphorization of steel have become very important metallurgical techniques in steelmaking process to produce high quality steel. The fundamentals of the process are widely discussed in various publications. Dephosphorization of hot metal is known to proceed more efficiently at a lower temperature, higher oxygen potential, higher basicity and low silicon level (<0.2%wt) [4, 5]. One important step of the process involves an injection of dephosphorization flux into the bulk of hot metal contained in the torpedo car or ladle. In previous studies, CaO-SiO₂-FeO based slags used fluxes for removal of phosphorus from hot metal and liquid steel. However, this technique was accompanied by the increase in operating time and the decrease of metal yield. However, only few studies are available about the use of BaO-flux to eliminate phosphorus in liquid steel. Therefore, the purpose of this study is to clarify the effect of BaO when used as flux for dephosphorization and also to study the kinetics of dephosphorization reactions of molten iron by using slag system containing BaO-flux to obtain extra low phosphorus steel and low operating times.



Fig. 1: Pretreatment route of molten iron

2. Experiment

2.1 Apparatus and Procedure

Experiments were carried out by melting of iron in an induction melting furnace. Pig iron of 10 kg and ferrophosphorus of 50 g were added in the crucible of 14 mm inner diameter to melt and provide the desired amount of phosphorus levels in the molten iron.

Schematic description of the equipment is shown in Fig. 2. The temperature of molten iron in the furnace was monitored by using a Pt/Pt13-Rh thermocouple and was controlled manually by adjusting the induction furnace controlling system. The melting temperature was measured approximately every 20 minutes and maintained at $1400 \pm 20^\circ\text{C}$ through induction heating. After the melt was kept at approximately 1400°C , 800g of the dephosphorization agent was added into the molten iron contained in the furnace. Molten and slag samples were taken every 5 minutes through the experimental period. Slag compositions were analyzed by using X-ray fluorescence spectroscopy whereas the chemical composition of the steel was analyzed by using an emission spectrometer.

2.2 Choice of Slag Compositions

The amount of CaO and SiO₂ were adjusted with respect to weight ratio of CaO and SiO₂, the so-called slag basicity B_2 , as shown in Eq. 5. An initial composition of hot metal and amounts of flux are shown in Table 1. By this experiment, CaO, SiO₂ and FeO were carefully added into the furnace in which the molten iron with a specific amount of phosphorus was already provided.

$$B_2 = \frac{(\%CaO)}{(\%SiO_2)}$$

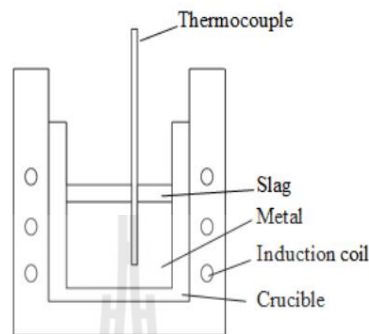


Fig. 2: Experimental apparatus

Table 1: An initial composition of hot metal and amounts of flux

Trial	Initial composition of hot metal (mass %)				Flux addition (g)			Basicity
	C	Si	P	S	CaO	SiO ₂	FeO	
1	3.40	0.035	0.218	<0.0002	320.0	320.0	160.0	1.0
2	3.38	0.035	0.220	<0.0002	384.0	256.0	160.0	1.5
3	3.39	0.034	0.220	<0.0002	426.67	213.33	160.0	2.0
4	3.36	0.036	0.218	<0.0002	457.14	182.9	160.0	2.5

2.3 Preparing of BaO

The flux additives, BaCO₃, SiO₂, CaO and FeO, are used to form the slag system in the furnace and were prepared by using laboratory scale grade. BaCO₃ is provided as raw materials to produce BaO by decomposition at 1400°C. BaO is used instead of CaO in the slag system to study its effect on dephosphorization. The effect of CaO-based and BaO-based slag on dephosphorization were investigated and compared.

3. Results and Discussion

3.1 The Effect of Basicity

Phosphorus equilibrium was approached from slag to metal and metal to slag, and they agree well with each other. In previous work, most investigations mentioned varied widely on dephosphorization of liquid steel in the temperature range of 1680-1770°C. It can be found that increasing of slag basicity to 4.0 will improve the phosphorus partition [5]. However, at very high basicity, the amount of CaO in slag, (%CaO), is too much to be dissolved by FeO in slag, (%FeO), and difficult to transform to liquid CaO. This result to increases the viscosity, reduces the reactivity of the slag significantly and high melting point. In this study, the tests were carried out at temperatures of 1400±20°C. Phosphorus and silicon content of beginning molten iron were 0.20%wt and 0.60%wt, respectively. In Fig. 3 the [P] in molten iron after 50 minutes of forming of slag is plotted with different slag basicity. It indicated that phosphorus can greatly be reduced when the slag with higher basicity is used. But reduction of phosphorus has no significant since the basicity was 2. With increasing slag basicity the melting point of the slag is increased, this may lead to increase viscosity and effects on lower transfer of phosphorus from melt to slag.

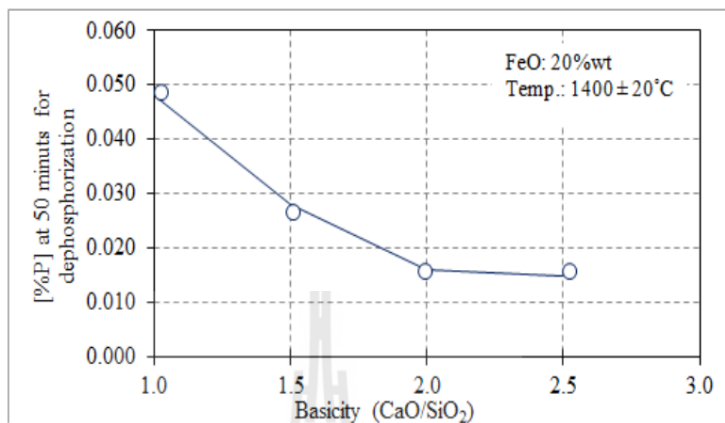


Fig. 3: Phosphorus in molten iron and Basicity (B_2)

3.2 The Effect of Temperature on Dephosphorization

Fig. 4 shows the change in the phosphorous content in molten iron at 1400 and 1550°C. We consider the mass transfer in the liquid metal as rate controlling, the rate of change of phosphorous concentration in the liquid metal is given by equation as follows [4]

$$\frac{d[\%P]}{dt} = \frac{k_s \rho_s A}{W_s} \left(\frac{[\%P]_o}{[\%P]_e} \right) ([\%P]_t - [\%P]_e) \quad (6)$$

Separating the variables and integrating gives

$$\ln \left[\frac{[\%P]_t - [\%P]_e}{[\%P]_o - [\%P]_e} \right] \left(\frac{[\%P]_e}{[\%P]_o} \right) \left(\frac{W_s}{\rho_s A} \right) = -k_s t \quad (7)$$

A similar treatment for the condition of mass transport in the metal yields

$$\ln \left[\frac{[\%P]_t - [\%P]_e}{[\%P]_o - [\%P]_e} \right] \left(\frac{[\%P]_o - [\%P]_e}{[\%P]_o} \right) \left(\frac{W_M}{\rho_M A} \right) = -k_M t \quad (8)$$

Where [%P] is the phosphorus content in melt; t is the time; and the subscripts t , o , and e denote bulk, initial, and equilibrium concentrations, respectively. W is the weight of phase, and the subscripts S and M are the slag and metal phase. It can be found that the experimental results of dephosphorization in this study seems to comply with results of thermodynamics calculation as described in Eq.4. By thermodynamics point of view, the dephosphorization reaction becomes more active as the temperature decreases. However, the molten iron temperature should not be too low to guarantee proper handling and attributed to acceleration of the iron oxide reaction at higher temperatures [7].

3.3 The Effect of BaO Content in Slag

The phosphorus content in molten iron decreases as the amount of BaO in slag increases, as shown in Fig. 5. In this experiment, the SiO₂ and FeO content in slag were fixed at 30 and 20%wt, respectively, the ratio of BaO to CaO was varied to compare the dephosphorization efficiency. As shown in Fig. 5, when CaO is replaced by BaO, the phosphorus content in molten iron dramatically decreases.

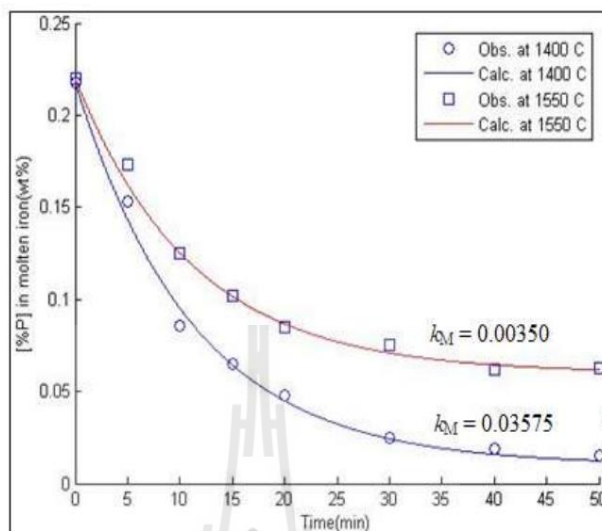


Fig. 4: Changes of phosphorous content in molten iron at 1400 and 1550°C.

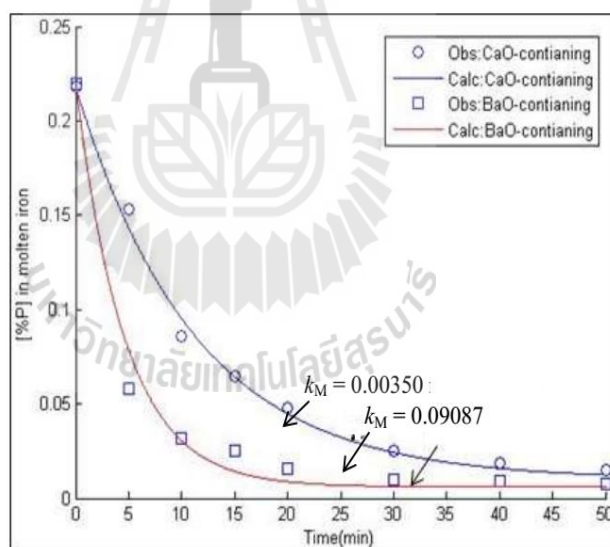


Fig. 5: Phosphorus content in molten iron treated with CaO-BaO-SiO₂-FeO slag, with constant %SiO₂ and constant FeO, basicity = 2 and at 1400°C

From this study, it is clearly shown that BaO has an effect on decreasing of phosphorus in molten iron than that of CaO-based slags. From the view point of thermodynamics, it can be explained by using Gibbs free energy term. The chemical reaction of dephosphorization corresponding to standard Gibbs free energy can be described as follows [6]:



$$\Delta G^\circ = -1,459.80 + 0.6164T (\text{kJ/mol}) \quad (6)$$



$$\Delta G^\circ = -1,613.50 + 0.6096T (\text{kJ/mol}) \quad (8)$$

It can be seen that the standard Gibbs free energy at 1400°C of dephosphorization using CaO flux is fairly difficult to realize oxidative dephosphorization without oxidizing. However, this is feasible in the system of highly basic BaO based slag.

4. Conclusions

This investigation has been carried on the kinetics of dephosphorization of molten iron using slag containing BaO. Key findings of this study can be concluded as follows:

1. Phosphorus in molten iron is greatly reduced with increasing basicity in the range of 1-2, over slag basicity of 2 and at 1400°C phosphorus in molten iron has no significant decrease.
2. Phosphorus is highly reduce at 1400°C when compare with 1550°C.
3. The amount of phosphorus in molten iron is decreased when the amount of BaO in slag increased. BaO has a higher effect on dephosphorization when compared with CaO.

References

- [1]. Mohammed A. T., Stephen S. and Seetharaman S. (2014). Phosphorus: The Noose of Sustainability and Renewability in Steelmaking. *Journal of Metals*, 66(9), 1565-1571.
- [2]. Rainer H., Robert F. and Jürgen C. (2011). Use of Hot Metal With High Phosphorous Content in Combined Blowing BOF Converters. *Iron & Steel Technology*, 2011(11), 46-58.
- [3]. Moriya, T. and Fujii, M. (1981). Dephosphorization and Desulfurization Pig Iron by Na_2CO_3 . *Transactions ISIJ*, 21, 732-741.
- [4]. Wolfgang U., Matthias W. and Jürgen C. (2015). Dephosphorization Strategies and Modeling in Oxygen Steelmaking. *Iron & Steel Technology*, 2015(3), 91-102.
- [5]. Monaghan, B. J., Pomfret, R. J. and Coley, K. S. (1998). The Kinetics of Dephosphorization of Carbon-Saturated Iron Using an Oxidizing Slag. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 29B, 111-118.
- [6]. Yong-li J., Zeng-wu Z., Jie-yu Z. and Wen-jie N. (2014). Thermodynamic Behaviors of Nb and P in Dephosphorization of Niobium-bearing Hot Metal with BaO-based Slag. *Journal of Iron and Steel Research International*, 21(1), 39-43.
- [7]. Yuta H., Naoki K., Seiji N. and Shuji T. (2005). Effect of Iron Oxide Feeding Rate and Hot Metal Temperature on Dephosphorization Rate in Torpedo Car, *ISIJ International*, 45(6), 827-834.

Corrosion Behaviour of Submerged Entry Nozzle (SEN) During Continuous Casting of Steel

Sakhob Khumkoa and Tanongsak Yingnakorn

School of Metallurgical Engineering, Institute of Engineering,
Suranaree University of Technology, Muang, Nakhon Ratchasima 30000, Thailand

Abstract: Submerged Entry Nozzle (SEN) is a type of ceramic or composite tube. This tube used in continuous casting machines is installed between the reservoir (tundish) and the copper mold. The main function of this tube is not only deliver and control the flow direction of liquid steel into the mold but also to protect reoxidation of liquid steel during transfer from the tundish into the copper mold. In general, SEN should be durable and stable at high temperatures during long sequence continuous casting. One important factor on life time of SEN during operation is by preheating of the SEN itself. In this research, effects of preheating temperature and preheating time of different commercial SEN grades are taken into consideration. To observe the corrosion behavior and life time of the SEN during continuous casting, each preheated SEN is installed in a real plant during casting of various liquid steel grades. Results of this study can be used to select a suitable preheating condition of the SEN to minimize any trouble for long sequence of continuous casting process of steel.

Key words: Continuous casting of steel, Submerged Entry Nozzle (SEN)

INTRODUCTION

The occurrence of Submerged Entry Nozzle (SEN) corrosion is often a phenomenon determining the duration of the continuous casting sequence. Flow of liquid steel through inner wall causes erosion and finally, leads to corrosion of the SEN. This problem leads to lower productivity and higher production costs. To avoid corrosion problem or extend the life time of SEN during casting, the SEN must be properly prepared before it is installed into casting machine. Suitably, preheating temperature and preheating time are consideration for preparation of SEN. Too low preheating temperature leads to clogging problem and fracture of the SEN may occur. Too high preheating temperature leads to oxidation of the SEN itself. Termination of sequence continuous casting due to clogging and shape design of SEN to prevent any clogging problems are widely reported (Dekkers, 2002; Zhang *et al.*, 2008; Wanschoor, 2001). However, only few has mentioned to the relation of preheating process and degradation of SEN during casting of steel. In this study, therefore, the effect of preheating method on corrosion of SEN during casting of steel is taken into consideration. Test series are made in a real Continuous Casting Machine (CCM) to produce a billet of steel.

MATERIALS AND METHODS

Size and shape of SEN: Two types of commercial SEN grades, type A and B are used in this study. Figure 1

shows a scheme of shape and size of SEN samples which were used in this study. Main properties are given in Table 1.

Preheating process

To compare the physical change: The samples of SEN are preheated at 750-900°C then these samples are installed in CCM. To compare the change of physical property during casting, 3 pieces of SEN type A and 2 pieces of SEN type B are installed to produce the same chemical composition of steel simultaneously. Corrosion behavior and leakage of SEN during casting will be monitored and documented.

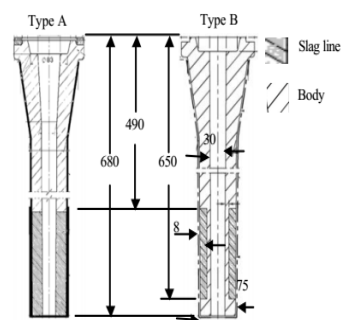


Fig. 1: The shape and size of SEN type A and B

Corresponding Author: Sakhob Khumkoa, School of Metallurgical Engineering, Institute of Engineering,
Suranaree University of Technology, Muang, Nakhon Ratchasima 30000, Thailand

Table 1: Chemical composition and properties of SEN type A and B

Type, part	Material and component		Bonding	Composition (wt%)				Physical property	
	Materials	Main component		Al ₂ O ₃	SiO ₂	ZrO ₂	LOI	Condense (g cm ⁻³)	Porosity (vol.%)
Type A, body	Alumina-carbon	Graphite, brown fused alumina	Carbon bond	71.4	19.7	-	32.3	2.36	17.20
Type A, body	Zirconia-carbon	Zirconia, graphite	Carbon bond	0.7	0.5	92.7	12.0	4.00	15.70
Type A, body	Alumina-carbon	Graphite, brown fused alumina	Carbon bond	59.0	11.0	-	29.0	2.51	16.00
Type A, body	Zirconia-carbon	Zirconia, graphite	Carbon bond	-	0.5	82.0	12.5	4.00	14.00

To adjust the proper preheating temperature: The SENs are preheated with different temperature in between 500 and 1000°C before they are installed in CCM. The physical change of each SEN during casing are monitored and documented.

To adjust the proper preheating time: In order to determine, the preheating time to homogenize the temperature of SEN, the temperature during heating up is measured every 5 min.

RESULTS AND DISCUSSION

Corrosion behavior and life time of SEN: Data of physical change of SEN was collected from two sequences casting, set 1 are given in Table 2 and set 2 are given in Table 3. These SENs were installed in the same CCM to produce steel billet with the same chemical composition and the same casting conditions.

With preheating at 750-900°C, SEN type A showed that corrosion occurred at the outer surface of SEN around slag zone. Inner surface of SEN type, A showed only shallow local corrosion. By the same preheating temperature, SEN type B showed the intensive corrosion at inner surface. Finally, leakage of SEN is appeared and lead to stop the casting sequence. It can be observed that the whole slag zone of SEN type A is made of zirconia while type B is made of zirconia only at outer surface.

We can indicate that zirconia is a necessary component of SEN slag zone. This is due to its high resistance against corrosion. Moreover, the leakage data of SEN of 13 casting sequences (65 pieces used) were documented. It was found that 7 of 48 pieces or 14.6% of SEN type A is leaked but 7 of 17 of 41.2% of SEN type B is leaked. This is indicated that life service time of SEN type A is longer than that of SEN type B.

Proper preheating temperature: To study the effect of preheating temperature on corrosion behavior the different types of SEN were preheated at different temperature.

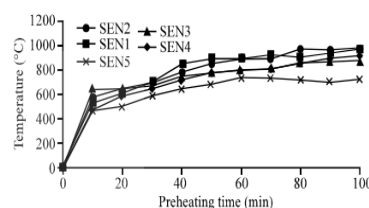


Fig. 2: Heating curve of SEN

SEN type A were preheated in the range of temperature between 900 and 1100°C. Test conditions are given in Table 4. It is found that SEN at strand 2 (preheated at 1100°C) has a higher corrosion level in compare with strand 3 and 4 (preheated at 1000°C). SEN at Strand 5 with preheated at lower temperature (900°C) shows a lower corrosion level.

SEN type B were preheated in the temperature range of 500 and 1000°C. Test conditions are given in Table 5. It is found that SEN at strand 1 preheated at lower temperature (560°C) showed the higher corrosion level in compare with other 4 SENs. SEN at strand 2 with preheated at 990°C revealed the high corrosion level at inner surface and moderate corrosion level at outer surface. SEN at strand 3-5 with preheated in between 700-900°C showed a little corrosion level at inner and outer surface.

Re-test series to study the effect of preheating temperature on corrosion behavior of SEN type A were done. Results in Table 6 indicated that low corrosion level is appeared when the SEN are preheated in the temperature range of 750 and 900°C.

Proper preheating time: Relation of preheating temperature with time is shown in Fig. 2. It indicated that the temperature of SEN is quickly raised within 10 min and then slowly increased. After 40 min, the temperature of SEN was increased very slowly and is then relatively constant. Therefore, to ensure the homogenization of the SEN temperature, the duration of preheating process should be at least 40 min but should not exceed 90 min. This is due to too long preheating period may cause oxidation of the SEN itself (Hanse, 2000; Vestuvius, 2000).

Table 2: Comparative data of SEN of casting set 1






Data of casting	Strand number-SEN type				
	1-Type A	2-Type A	3-Type A	4-Type B	5-Type B
SEN preheating temperature (°C)	760	820	790	850	780
Casting time (h)	17.59	17.57	18.04	15.18	14.22
No. of heat in sequence	24	24	24	21*	20*
Appearance of corrosion					
Height of SEN after stop sequence (mm)	680	680	680	SEN tip is lost	SEN tip is lost
Inner diameter after stop sequence (mm)	36	37	35	72	70

Table 3: Comparative data of SEN of casting set 2






Data of casting	Strand number-SEN type				
	1-Type A	2-Type A	3-Type A	4-Type B	5-Type B
SEN Preheating Temperature (°C)	719	609	890	566	622
Casting time (h)	15.6	16.0	15.6	16.0	11.5
No. of heat in sequence	21	21	21	21	13*
Appearance of corrosion					
Height of SEN after stop sequence (mm)	680	680	680	SEN tip is lost	SEN tip is lost
Inner diameter after stop sequence (mm)	33	34	32	67	70

Table 4: Effect of preheating temperature on corrosion behavior of SEN, trial 1 SEN type A















Casting details	Strand number-SEN type				
	1-Type A	2-Type A	3-Type A	4-Type A	5-Type A
Preheating temperature (°C)	1,100	1,100	1,000.00	1,000.00	900.00
Preheating period (h)	0	12.49	12.48	12.43	12.43
No. of heat in sequence (heat)	0*	16	16.00	16.00	16.00
Appearance of corrosion	-				
Height of SEN (mm)	-	600	680.00	680.00	680.00
Inner diameter (mm)	-	48.0	34.00	34.00	33.50
Outer diameter (mm)	-	-	59.50	60.00	62.00

Table 5: Effect of preheating temperature on corrosion behavior of SEN, trial 2 SEN type B

Casting details	Strand number-SEN type				
	1-Type B	2-Type B	3-Type B	4-Type B	5-Type B
Preheating temperature (°C)	560.0	990.0	900.0	800.0	770.0
Preheating period (h)	8.2	8.2	8.2	8.2	8.2
No. of heat in sequence (heat)	11.0	11.0	11.0	11.0	11.0
Appearance of corrosion					
Height of SEN (mm)	680.0	680.0	680.0	680.0	680.0
Inner diameter (mm)	39.0	39.0	35.0	34.0	34.5
Outer diameter (mm)	57.5	65.0	74.5	78.0	77.5

*Leak before the casting is finished

Table 6: Effect of preheating temperature on corrosion behavior of SEN, trial 3 SEN type A (retrial)

Casting details	Strand number-SEN type				
	1-Type A	2-Type A	3-Type A	4-Type A	5-Type A
Preheating temperature (°C)	640	1,000	900.0	810.0	730
Preheating period (h)	11.1	5.1	11.1	11.1	8.6
No. of heat in sequence (heat)	13	7*	13.0	13.0	11*
Appearance of corrosion					
Height of SEN (mm)	SEN tip is lost 570	SEN tip is lost 665	680.0	680.0	680
Inner diameter (mm)	60.0	51.0	32.8	32.6	34.0
Outer diameter (mm)	-	-	63.0	66.0	62.0

*Leak before the casting is finished

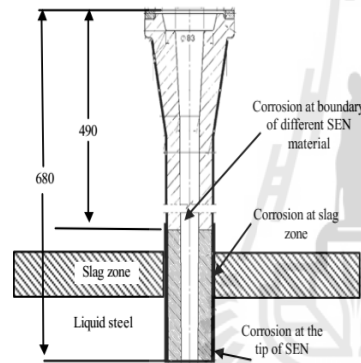


Fig. 3: A schematic representation of the installation of SEN in CCM during sequence casting

Simulation of corrosion behavior of SEN: A schematic diagram of the installation set up of SEN in the CCM is shown in Fig. 3. During casting the outer surface of the SEN contacts directly with liquid steel and slag. The interaction between slag and SEN's body at high temperature for long sequence casting will lead to corrosion of the SEN materials. At the tip of SEN, the boundary of SEN's materials and slag zone are often found the higher corrosion level. It was found that the critical area always comes from the boundary of different SEN material. This area composed of different chemical composition and easily reacts with liquid steel or with slag at high temperature. The corrosion of SEN is originated in this area. Other critical corrosion area of SEN is around the slag zone. According to investigation, the corrosion mechanism of this area is based on dissolution of the refractory oxide phase dissolve in the slag. This leads to breakage of the SEN and finally stop sequence casting.

CONCLUSION

This investigation has been carried on the corrosion behavior of commercial SEN in a real continuous casting machine. Key findings of this study can be concluded as follows:

- Resistance against corrosion and lifetime of SEN type A are higher than that of SEN type B. This is due to the body of slag zone of SEN type A is made of zirconia while slag zone of SEN type B composed of zirconia only on outer surface
- Proper preheating temperature for both SEN type is in between 750 and 900°C. This temperature range gives lower corrosion level of SEN
- Proper preheating period time for both SEN type is 40-90 min
- Corrosion originated at the boundary of SEN materials is the primary degradation of SEN. This corrosion type often appears. Corrosion at slag zone of SEN is also observed

REFERENCES

- Dekkers, R., 2002. Submerged Entry Nozzle Ph.D. Thesis. Katholiekeniversiteit Leuven, Leuven, Belgium, pp: 125-133.
- Hanse, E., 2000. Training Manual: Continuous Casting Refractory, VesoSchool.
- Vesuvius, 2000. Thailand Co., Preheating Curve for Alumina Carbon Refractory Materials.
- Wanschoor, A., 2001. Refractories Manuals, Vesuvius Group A Cookson Company.
- Zhang L., Y. Wang and X. Zuo, 2008. Flow Transport and Inclusion Motion in SteelContinuous-Casting Mold under SubmergedEntry Nozzle Clogging Condition. The Minerals, Metals and Materials Society and ASM International, pp: 534-550.

พฤติกรรมการศึกษาของท่อน้ำเหล็กในกระบวนการหล่อเหล็กกล้าแบบต่อเนื่อง

ทงศักดิ์ ยิ่งนคร* และ สงบ คำค้อ

สาขาวิชาวิศวกรรมโลหการ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

* ผู้นิพนธ์ประสานงาน ไปรษณีย์อิเล็กทรอนิกส์: tanongsak.yingnakorn@gmail.com

บทคัดย่อ

ท่อน้ำเหล็ก หรือ submerged entry nozzle, SEN เป็นท่อเซรามิกที่ใช้ต่อเชื่อมระหว่างรางพักน้ำเหล็กกับแบบหล่อแบบต่อเนื่อง มีหน้าที่นำน้ำเหล็กลงสู่แบบหล่อโดยป้องกันไม่ให้น้ำเหล็กทำปฏิกิริยากับบรรยากาศ สมบัติที่สำคัญของท่อน้ำเหล็กนี้คือต้องมีความคงทนที่อุณหภูมิสูงและมีอายุการใช้งานนานโดยไม่เกิดการสึกกร่อนในระหว่างการหล่อแบบต่อเนื่อง ปัจจัยที่มีผลต่ออายุการใช้งานของท่อน้ำเหล็กอย่างหนึ่งคือการอุ่นให้ความร้อนก่อนนำไปใช้งาน ดังนั้นในการศึกษาวิจัยนี้จึงสนใจผลของอุณหภูมิและระยะเวลาการอุ่นให้ความร้อนต่อพฤติกรรมการศึกษาของท่อน้ำเหล็กชนิดต่าง ๆ ที่มีส่วนผสมทางเคมีต่างกัน การศึกษาวิจัยนี้ได้ทำการเก็บข้อมูลเชิงเปรียบเทียบจากการหล่อเหล็กแบบต่อเนื่องในภาคอุตสาหกรรม ผลจากการวิจัยทำให้สามารถเลือกชนิดของท่อน้ำเหล็กและวิธีการอุ่นให้ความร้อนที่เหมาะสมเพื่อนำไปใช้ในการผลิตเหล็กกล้าเกรดต่าง ๆ ได้

คำสำคัญ: การหล่อเหล็กกล้าแบบต่อเนื่อง (continuous casting of steel), ท่อน้ำเหล็ก (submerged entry nozzle)

1 ที่มาและความสำคัญ

สาเหตุหนึ่งที่ทำให้หยุดการผลิตในระหว่างการหล่อเหล็กแบบต่อเนื่องคือปัญหาอันเนื่องมาจากการสึกกร่อนและการรั่วของท่อน้ำเหล็ก โดยเฉพาะการหล่อแบบต่อเนื่องเหล็กกล้าเกรดพิเศษ เนื่องจากการที่ท่อน้ำเหล็กต้องรองรับการไหลตัวของน้ำเหล็กและมีการขัดสีที่อุณหภูมิสูง จึงง่ายที่จะเกิดการสึกกร่อนขึ้นและจะส่งผลให้ความสามารถในการผลิตลดลงพร้อมกับทำให้ต้นทุนการผลิตสูงขึ้น ปัจจัยหนึ่งที่ช่วยยืดอายุการใช้งานและลดปัญหาการเสียหายที่เกิดขึ้นกับท่อน้ำเหล็กคือการอุ่นให้ความร้อนก่อนนำไปใช้งาน โดยที่ ต้องเผาหรืออุ่นท่อน้ำเหล็กที่อุณหภูมิและระยะเวลาที่เหมาะสม หากทำการอุ่นที่อุณหภูมิต่ำจะทำให้ น้ำเหล็กอุดตันเนื่องจากความต่างระหว่างอุณหภูมิ น้ำ

เหล็กและท่อน้ำเหล็ก รวมถึงมีปัญหาคาแตกร้าวด้วย ถ้าหากอุ่นที่อุณหภูมิสูงเกินไปจะส่งผลให้เกิดออกซิเดชันและท่อน้ำเหล็กอาจเกิดการหลอมได้ จากการศึกษาถึงสาเหตุที่ต้องหยุดการผลิตอันเนื่องมาจากการสูญเสียสมบัติของท่อน้ำเหล็ก^[1-3] พบว่าส่วนใหญ่เป็นรายงานถึงการเกิดปัญหาการอุดตันและการออกแบบเพื่อป้องกันการอุดตันของท่อน้ำเหล็ก แต่มีรายงานจำนวนน้อยที่กล่าวถึงผลของการอุ่นท่อน้ำเหล็กที่ส่งผลต่อพฤติกรรมการศึกษาของท่อน้ำเหล็กในระหว่างการใช้งาน ดังนั้นในการศึกษาวิจัยนี้จึงสนใจถึงสภาวะการอุ่นให้ความร้อนต่อพฤติกรรมการศึกษาของท่อน้ำเหล็กในระหว่างการใช้งาน โดยทำการเก็บข้อมูลเชิงเปรียบเทียบจากการหล่อต่อเนื่องในภาคอุตสาหกรรม

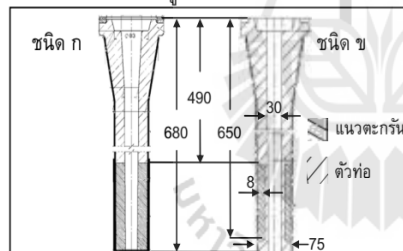
ตารางที่ 1: ส่วนผสมทางเคมีและสมบัติของท่อน้ำเหล็กที่ทำการศึกษา (ชนิด ก และ ข)

ชนิดท่อน้ำเหล็ก	ประเภทของวัสดุและองค์ประกอบ			ส่วนผสมทางเคมี (%)				สมบัติทางฟิสิกส์	
	ประเภทวัสดุ	องค์ประกอบหลักของวัสดุ	ชนิดพันธะ	Al ₂ O ₃	SiO ₂	ZrO ₂	L.O.I.	ความหนาแน่น (g/cm ³)	ค่าความพรุน (vol.%)
ส่วน Body ชนิด ก	alumina-carbon	graphite, brown fused alumina	carbon bond	71.4	19.7	-	32.3	2.36	17.20
ส่วน Slag line ชนิด ก	zirconia -carbon	zirconia, graphite	carbon bond	0.7	0.5	92.7	12	4.00	15.7
ส่วน Body ชนิด ข	alumina-carbon	graphite, brown fused alumina	carbon bond	59	11	-	29	2.51	16.0
ส่วน Slag line ชนิด ข	zirconia -carbon	zirconia, graphite	carbon bond	-	0.5	82	12.5	4.00	14.0

2 วิธีการทดลอง

2.1 ขนาดและรูปร่างของท่อน้ำเหล็ก

การศึกษาวิจัยนี้ใช้ท่อน้ำเหล็กชนิด ก และชนิด ข ซึ่งมีสมบัติดังแสดงในตารางที่ 1 มาทำการศึกษา โดยที่ขนาดและลักษณะทางรูปร่างของท่อน้ำเหล็กทั้งสองชนิดได้แสดงในรูปที่ 1



รูปที่ 1 ขนาดในหน่วยมิลลิเมตรและลักษณะทางรูปร่างของท่อน้ำเหล็กชนิด ก และ ข

2.2 การอุ่นท่อน้ำเหล็ก

2.2.1 วิธีการเปรียบเทียบชนิดท่อน้ำเหล็ก

ทำการอุ่นท่อน้ำเหล็กที่อุณหภูมิระหว่าง 750-900°C ก่อนนำไปติดตั้งในเครื่องหล่อแบบต่อเนื่อง เพื่อใช้งานจริงในการหล่อน้ำเหล็กที่มีส่วนผสมทางเคมีเหมือนกัน โดยในแต่ละครั้งจะติดตั้งท่อน้ำเหล็กชนิด ก จำนวน 3 ชิ้น และ ชนิด ข จำนวน 2 ชิ้น เพื่อทำการเปรียบเทียบ

ในระหว่างการหล่อแบบต่อเนื่องจะสังเกตการเปลี่ยนแปลงทางกายภาพของท่อน้ำเหล็กโดย

บันทึกลักษณะการเกิดการสึกกร่อนและการรั่วของท่อน้ำเหล็กทั้งสองชนิด

2.2.2 การหาอุณหภูมิที่เหมาะสมสำหรับการอุ่นท่อน้ำเหล็ก

ทำการอุ่นท่อน้ำเหล็กที่อุณหภูมิระหว่าง 500-1000°C จากนั้นนำท่อไปติดตั้งในเครื่องหล่อ ในระหว่างการหล่อจะเฝ้าสังเกตและบันทึกลักษณะที่เปลี่ยนแปลงไปของท่อที่อุณหภูมิต่าง ๆ กัน

2.2.3 การหาเวลาที่เหมาะสมในการอุ่นท่อน้ำเหล็ก






ทำการวัดอุณหภูมิการอุ่นท่อน้ำเหล็กทุก 5 นาที จนกระทั่งนำไปใช้งาน ทั้งนี้เพื่อศึกษาหาเวลาที่ทำให้อุณหภูมิการอุ่นท่อน้ำเหล็กเริ่มคงที่

3 ผลการทดลองและวิเคราะห์ผลการทดลอง






3.1 เปรียบเทียบผลการใช้งานท่อน้ำเหล็ก

จากการศึกษาโดยการเก็บข้อมูลจากการหล่อแบบต่อเนื่องซึ่งได้ติดตั้งท่อน้ำเหล็กชนิด ก จำนวน 3 ชิ้นและชนิด ข จำนวน 2 ชิ้น ไว้ที่เครื่องหล่อที่ทำการหล่อน้ำเหล็กที่มีส่วนผสมทางเคมีและอุณหภูมิเดียวกัน รวมถึงสภาวะการหล่อที่เหมือนกัน โดยได้ทำการเปรียบเทียบท่อน้ำเหล็กสองชนิดซึ่งมีองค์ประกอบทางเคมีและรูปร่างการออกแบบแตกต่างกันดังแสดงในตารางที่ 1 และรูปที่ 1 ดังแสดงผลการเก็บข้อมูลเชิงเปรียบเทียบในตารางที่ 2 และ 3

ตารางที่ 2: ข้อมูลเชิงเปรียบเทียบหลังการหล่อ ชุดที่ 1

ข้อมูลการหล่อเหล็กกล้า	หมายเลขแบบหล่อ-ชนิดท่อน้ำเหล็ก				
	แบบหล่อ 1-ก	แบบหล่อ 2-ก	แบบหล่อ 3-ก	แบบหล่อ 4-ข	แบบหล่อ 5-ข
อุณหภูมิการอุ่นท่อน้ำเหล็ก (°C)	760	820	790	950	780
เวลาในการหล่อเหล็ก (ชม.)	17.59	17.57	18.04	15.18	14.22
จำนวนเบ้าที่หล่อ (heat)	24	24	24	21*	20*
ลักษณะการสึกกร่อน					
				ปลายท่อน้ำเหล็กหายไป	ปลายท่อน้ำเหล็กหายไป
ความยาวท่อน้ำเหล็ก (มม.)	680	680	680	470	460
เส้นผ่านศูนย์กลางด้านใน (มม.)	36	37	35	72	70

ตารางที่ 3: ข้อมูลเชิงเปรียบเทียบหลังการหล่อ ชุดที่ 2

ข้อมูลการหล่อเหล็กกล้า	หมายเลขแบบหล่อ-ชนิดท่อน้ำเหล็ก				
	แบบหล่อ 1-ก	แบบหล่อ 2-ก	แบบหล่อ 3-ก	แบบหล่อ 4-ข	แบบหล่อ 5-ข
อุณหภูมิการอุ่นท่อน้ำเหล็ก (°C)	719	609	890	566	622
เวลาในการหล่อเหล็ก (ชม.)	15.59	16.02	15.57	16.00	11.50
จำนวนเบ้าที่หล่อ (heat)	21	21	21	21	13*
ลักษณะการสึกกร่อน					
				ปลายท่อน้ำเหล็กหายไป	ปลายท่อน้ำเหล็กหายไป
ความยาวท่อน้ำเหล็ก (มม.)	680	680	680	550	475
เส้นผ่านศูนย์กลางด้านใน (มม.)	33	34	32	67	70

* เกิดการรั่วของท่อน้ำเหล็กก่อนสิ้นสุดการหล่อ

ข้อมูลการอุ่นให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 750-950°C ทั้งสองครั้งให้ผลในทางเดียวกันคือ ท่อน้ำเหล็กชนิด ก มีการสึกกร่อนด้านนอกที่บริเวณแนวสแลก (slag line) มากและบริเวณตัวท่อ (body) ด้าน

ในมีการสึกกร่อนเฉพาะที่เป็นร่องแคบและปรากฏไม่ลึกมากซึ่งเป็นผลมาจากการออกแบบท่อน้ำเหล็กที่ใช้วัสดุเซอร์โคเนียบริเวณแนวสแลกทั้งหมด (ทั้งด้านนอกและในท่อน้ำเหล็ก) ในขณะที่ท่อน้ำเหล็ก

ชนิด ข ถูกกัดกร่อนจากน้ำโลหะหลอมเหลวบริเวณตัวท่อด้านในเป็นหลักทำให้เกิดการรั่วก่อนการสิ้นสุดการหล่อ อายุการใช้งานของท่อน้ำเหล็กชนิด ข จึงสั้นกว่าซึ่งเป็นผลมาจากการออกแบบให้มีวัสดุเซอร์โคเนียป้องกันการศึกษาการสักร่อนเฉพาะด้านนอก

นอกจากนี้ได้ทำการเปรียบเทียบข้อมูลการรั่วจากการเก็บข้อมูลการใช้งานของท่อน้ำเหล็กทั้งหมด 13 ครั้ง ซึ่งใช้ท่อน้ำเหล็กทั้งหมด 65 ชิ้น โดยท่อน้ำเหล็กชนิด ก เกิดการรั่ว 7 ชิ้นใน 48 ชิ้น คิดเป็น 14.6 เปอร์เซ็นต์และชนิด ข เกิดการรั่ว 7 ชิ้นใน 17 ชิ้น หรือ 41.2 เปอร์เซ็นต์ ซึ่งแสดงว่าท่อน้ำเหล็กชนิด ก มีอายุการใช้งานนานกว่าชนิด ข

3.2 ผลของอุณหภูมิการอุ่นท่อน้ำเหล็กต่อการสึกกร่อนของท่อน้ำเหล็ก

ทำการเก็บข้อมูล 3 ครั้ง ครั้งที่ 1 ทำการทดลองอุ่นท่อน้ำเหล็กที่อุณหภูมิสูงคือ 900-1,100°C ของท่อน้ำเหล็กชนิด ก ดังแสดงในตารางที่ 4 เห็นได้ชัดว่าที่แบบหล่อที่ 2 ซึ่งอุ่นร้อนที่อุณหภูมิสูงคือ 1,100°C เกิดการสึกกร่อนมากกว่าแบบหล่อที่ 2 และ 3 ซึ่งอุ่นร้อนที่ 1,000°C และแบบหล่อที่ 5 พบว่าอุ่นร้อนที่ 900°C เส้นผ่านศูนย์กลางด้านนอกมากที่สุด แสดงถึงการสึกกร่อนต่ำสุด

ครั้งที่ 2 เปรียบเทียบช่วงอุณหภูมิที่สนใจคือ 500-1,000°C ดังแสดงในตารางที่ 5 โดยใช้ท่อน้ำเหล็กชนิด ข ทั้ง 5 แบบหล่อ แบบหล่อที่ 1 ทำการอุ่นร้อนที่อุณหภูมิต่ำคือ 560°C พบว่าเกิดการสึกกร่อนมาก ทั้งนี้เพราะเกิดจากการสูญเสียพันธะคาร์บอน^[5] แบบหล่อที่ 2 อุ่นร้อนที่อุณหภูมิสูงคือ 990°C เกิดการสึกกร่อนด้านในมากและด้านนอกปานกลาง และแบบหล่อที่ 3, 4 และ 5 เห็นได้ชัดว่าการสึกกร่อนทั้งด้านนอกและด้านในต่ำ อุณหภูมิอยู่ในช่วง 770-900°C และการอุ่นความร้อนที่ทำให้การสึกกร่อนของท่อน้ำเหล็กต่ำที่สุดคือ 800°C

สำหรับครั้งที่ 3 ใช้ท่อน้ำเหล็กชนิด ก ทั้ง 5 แบบหล่อดังแสดงในตารางที่ 6 เป็นเหตุผลสนับสนุนว่าท่อน้ำเหล็กมีช่วงอุณหภูมิที่ทำการอุ่นแล้วแล้วทำให้เกิดการสึกกร่อนต่ำอยู่ในช่วงเดียวกันคือประมาณ 750-900°C

3.3 เวลาที่เหมาะสมในการอุ่นท่อน้ำเหล็ก





จากรูปที่ 2 แสดงความสัมพันธ์ของอุณหภูมิและเวลาการอุ่นท่อน้ำเหล็กจะเห็นว่าช่วง 10 นาทีแรก อุณหภูมิจะเพิ่มขึ้นสูงมากและเริ่มคงที่ที่เวลา 40 นาที ดังนั้นเพื่อให้มีความสม่ำเสมอของอุณหภูมิของท่อน้ำเหล็ก จึงควรอุ่นให้ความร้อนไม่ต่ำกว่า 40 นาทีแต่ไม่ควรเกิน 90 นาทีเพราะทำให้เกิดการออกซิเดชันมากเมื่ออุ่นด้วยระยะเวลาที่นานเกินไป^[5]

3.4 การจำลองพฤติกรรมการศึกษาการสึกกร่อนของท่อน้ำเหล็ก






บริเวณที่เกิดการสึกกร่อนของท่อน้ำเหล็กได้จำลองและแสดงในรูปที่ 3 ซึ่งในขณะที่ทำการหล่อท่อน้ำเหล็กจะถูกกัดกร่อนจากน้ำเหล็กและสแลกบริเวณที่สึกกร่อนมากคือบริเวณปลายท่อน้ำเหล็ก บริเวณรอยต่อระหว่างวัสดุ และบริเวณที่สัมผัสกับสแลกโดยตรงการศึกษาจากข้อมูลพบว่าบริเวณวิกฤตที่ทำให้เกิดการเสียหายของท่อน้ำเหล็กลำดับแรกคือการสึกกร่อนบริเวณรอยต่อของวัสดุ โดยเริ่มมีการกัดกร่อนเป็นร่องแคบและเฉพาะที่เนื่องมาจากความแตกต่างของวัสดุเห็นได้ชัดจากท่อน้ำเหล็กในแบบหล่อที่ 4 และ 5 ในตารางที่ 2 และ 3

บริเวณที่วิกฤตลำดับที่สองคือบริเวณที่ท่อน้ำเหล็กสัมผัสกับสแลกซึ่งทำให้ท่อน้ำเหล็กขาดได้ ส่วนการสึกกร่อนที่ปลายท่อน้ำเหล็ก เมื่อท่อน้ำเหล็กถูกกัดกร่อนจนขาดจะเกิดการสึกกร่อนในลักษณะนี้ทำให้เห็นการสึกกร่อนที่ปลายท่อเป็นปลายแหลมโดยรูปที่ 4 แสดงการสึกกร่อนบริเวณรอยต่อวัสดุ บริเวณที่ถูกกัดกร่อนโดยสแลก และบริเวณปลายท่อน้ำเหล็กที่สึกกร่อนหลังท่อน้ำเหล็กขาด

ตารางที่ 4: ผลของอุณหภูมิการอุ่นต่อการสีกร่อนของท่อน้ำเหล็กหลังการหล่อ ครั้งที่ 1






ข้อมูลการหล่อเหล็กกล้า	หมายเลขแบบหล่อ-ชนิดท่อน้ำเหล็ก				
	แบบหล่อ 1-ก	แบบหล่อ 2-ก	แบบหล่อ 3-ก	แบบหล่อ 4-ก	แบบหล่อ 5-ก
อุณหภูมิการอุ่นท่อน้ำเหล็ก (°C)	1,100	1,100	1,000	1,000	900
เวลาในการหล่อเหล็ก (ชม.)	0	12.49	12.48	12.43	12.43
จำนวนเบ้าที่หล่อ (heat)	0*	16	16	16	16
ลักษณะการสีกร่อน	-				
		ปลายท่อน้ำเหล็กหายไป			
ความยาวท่อน้ำเหล็ก (มม.)	-	600	680	680	680
เส้นผ่านศูนย์กลางด้านใน (มม.)	-	48.0	34.0	34.0	33.5
เส้นผ่านศูนย์กลางด้านนอก (มม.)	-	-	59.5	60.0	62.0

ตารางที่ 5: ผลของอุณหภูมิการอุ่นต่อการสีกร่อนของท่อน้ำเหล็กหลังการหล่อ ครั้งที่ 2

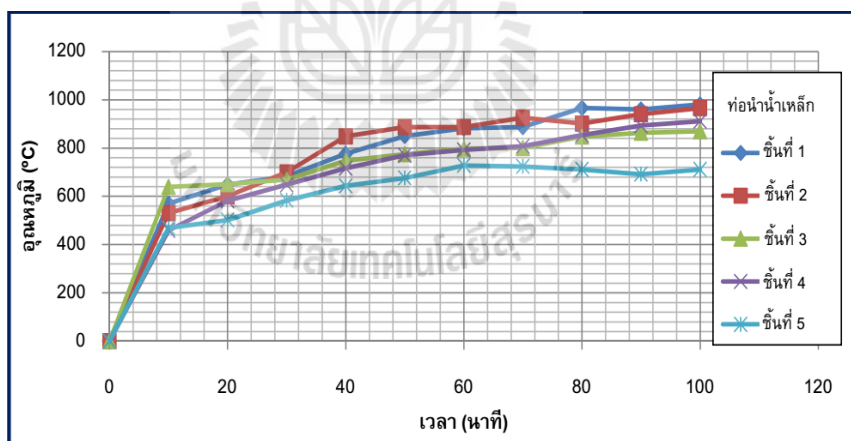
ข้อมูลการหล่อเหล็กกล้า	หมายเลขแบบหล่อ-ชนิดท่อน้ำเหล็ก				
	แบบหล่อ 1-ข	แบบหล่อ 2-ข	แบบหล่อ 3-ข	แบบหล่อ 4-ข	แบบหล่อ 5-ข
อุณหภูมิการอุ่นท่อน้ำเหล็ก (°C)	560	990	900	800	770
เวลาในการหล่อเหล็ก (ชม.)	8.16	8.15	8.18	8.13	8.18
จำนวนเบ้าที่หล่อ (heat)	11	11	11	11	11
ลักษณะการสีกร่อน					
ความยาวท่อน้ำเหล็ก (มม.)	680	680	680	680	680
เส้นผ่านศูนย์กลางด้านใน (มม.)	39.0	39.0	35.0	34.0	34.5
เส้นผ่านศูนย์กลางด้านนอก (มม.)	57.5	65.0	74.5	78.0	77.5

* เกิดการรั่วของท่อน้ำเหล็กก่อนสิ้นสุดการหล่อ

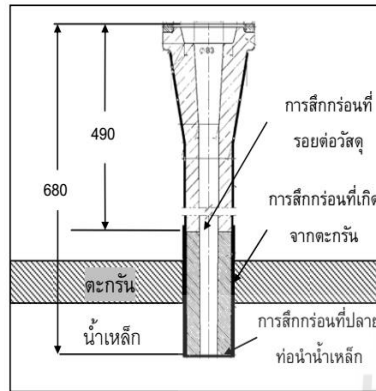
ตารางที่ 6: ผลของอุณหภูมิการอุ่นต่อการสีกร่อนของท่อน้ำเหล็กหลังการหล่อ ครั้งที่ 3

ข้อมูลการหล่อเหล็กกล้า	หมายเลขแบบหล่อ-ชนิดท่อน้ำเหล็ก				
	แบบหล่อ 1-ก	แบบหล่อ 2-ก	แบบหล่อ 3-ก	แบบหล่อ 4-ก	แบบหล่อ 5-ก
อุณหภูมิการอุ่นท่อน้ำเหล็ก (°C)	640	1,000	900	810	730
เวลาในการหล่อเหล็ก (ชม.)	11.09	5.06	11.05	11.08	8.55
จำนวนเบ้าที่หล่อ (heat)	13	7*	13	13	11*
ลักษณะการสีกร่อน					
ความยาวท่อน้ำเหล็ก (มม.)	570	665	680	680	680
เส้นผ่านศูนย์กลางด้านใน (มม.)	60.0	51.0	32.8	32.6	34.0
เส้นผ่านศูนย์กลางด้านนอก (มม.)	-	-	63.0	66.0	62.0

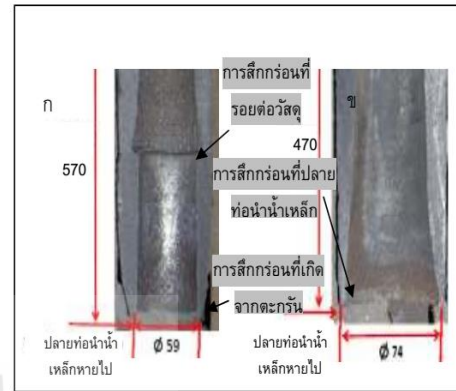
* เกิดการรั่วของท่อน้ำเหล็กก่อนสิ้นสุดการหล่อ



รูปที่ 2 แสดงความสัมพันธ์ของอุณหภูมิและเวลาการอุ่นท่อน้ำเหล็ก



รูปที่ 3 ภาพจำลองการสีกกร่อนของท่อน้ำเหล็ก



รูปที่ 4 การสีกกร่อนบริเวณรอยต่อวัสดุ บริเวณที่ถูกกัดกร่อนโดยสแลก และบริเวณปลายท่อน้ำเหล็กที่สีกกร่อนหลังท่อน้ำเหล็กขาด

4 สรุปผลการทดลอง

1. ท่อน้ำเหล็กชนิด ก สามารถต้านทานการสีกกร่อนและมีอายุการใช้งานมากกว่าชนิด ข เนื่องจาก การออกแบบรูปร่างท่อน้ำเหล็กชนิด ก บริเวณแนวสแลกเป็นวัสดุเซอร์โคเนียทั้งด้านนอกและใน ส่วนชนิด ข ใช้วัสดุเซอร์โคเนียเฉพาะด้านนอก
2. อุณหภูมิการอุ่นท่อน้ำเหล็กทั้งชนิด ก และ ข แล้วทำให้เกิดการสีกกร่อนต่ำอยู่ในช่วงประมาณ 750-900°C
3. ระยะเวลาที่เหมาะสมสำหรับการอุ่นท่อน้ำเหล็ก คือ 40-90 นาที
4. การสีกกร่อนที่ทำให้ท่อน้ำเหล็กเสียหายเป็นลำดับแรกคือการสีกกร่อนที่รอยต่อวัสดุ ลำดับถัดมาคือการสีกกร่อนบริเวณแนวสแลก และสุดท้ายคือหลังท่อน้ำเหล็กถูกกัดกร่อนจนขาด ปลายท่อน้ำเหล็กจะถูกกัดกร่อนทำให้เห็นปลายท่อเป็นลักษณะปลายแหลม

กิตติกรรมประกาศ

ขอขอบคุณผู้บริหารและพนักงาน บริษัท เอ็น ที เอส สตีลกรุ๊ป จำกัด (มหาชน) ที่ได้อนุญาต อำนวยความสะดวกและเอื้อเฟื้อสถานที่ วัสดุและอุปกรณ์ และโอกาสในการเก็บข้อมูลจากการหล่อเหล็กกล้าแบบต่อเนื่องในขณะที่ทำการผลิตจริง ซึ่งทำให้งานวิจัยนี้สำเร็จลุล่วงและประสบผลสำเร็จด้วยดี

บรรณานุกรม

- [1] R. Dekkers, Submerged Entry Nozzle, , Ph.D. Thesis, Katholiekeniversiteit Leuven, Leuven, Belgium (2002), 125-133
- [2] L. Zhang, Y. Wang and X. Zuo, Flow Transport and Inclusion Motion in Steel Continuous-Casting Mold under Submerged Entry Nozzle Clogging Condition, The Minerals, Metals & Materials Society and ASM International 2008, 534-550
- [3] A. Wanschoor, refractories manuals, Vesuvius Group A Cookson Company, July 17th, 2001
- [4] E. Hanse, Training Manual: Continuous casting refractory, VesoSchool (2000),
- [5] Vesuvius (Thailand) Co, Preheating curve for alumina carbon refractory materials (2000)

ประวัติผู้เขียน

นายทนงศักดิ์ ยั่งยืน เกิดเมื่อวันที่ 19 พฤษภาคม พุทธศักราช 2533 สำเร็จการศึกษาระดับชั้นมัธยมศึกษาจากโรงเรียนสตรีระนอง จังหวัดระนอง เมื่อปีพุทธศักราช 2552 และสำเร็จการศึกษาระดับปริญญาตรี สาขาวิชาวิศวกรรมโลหการ สำนักวิชาวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี จังหวัดนครราชสีมา เมื่อปีพุทธศักราช 2554 ด้วยเกียรตินิยมอันดับ 1 (เหรียญทอง) โดยในระหว่างที่กำลังศึกษาในระดับปริญญาตรีได้รับทุนการศึกษาทุนเรียนดีจากมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารีประจำปีการศึกษา 2552 ถึง 2554 หลังจากนั้นได้เข้าศึกษาต่อระดับปริญญาโทในสาขาวิชาเดียวกัน โดยได้รับทุนสนับสนุนการศึกษาประเภททุนเรียนดี สำเร็จการศึกษาระดับปริญญาโทสาขาวิชาวิศวกรรมโลหการในพุทธศักราช 2559 มีผลงานวิทยานิพนธ์ระดับปริญญาโทในระดับดีมาก เรื่อง จลนพลศาสตร์ของการขจัดฟอสฟอรัสในน้ำเหล็กโดยใช้สแลกที่มีเบเรียมออกไซด์เป็นองค์ประกอบ

ผลงานทางวิชาการที่ได้รับการตีพิมพ์เผยแพร่มีดังนี้

- (1) Tanongsak Yingnakorn, Siam Thongnak and Sakhob Khumkoa (2016). **The Kinetics of Dephosphorization in Molten Iron Using Slag Containing BaO**, the 4th International Symposium on Fundamental and Applied Sciences (ISFAS) on March 29-31, 2016, Kyoto, Japan.
- (2) Tanongsak Yingnakorn and Sakhob Khumkoa (2015). **Corrosion Behaviour of Submerged Entry Nozzle (SEN) during Continuous Casting of Steel**, Journal of Engineering and Applied Sciences, 10(7), 186-189
- (3) Tanongsak Yingnakorn and Sakhob Khumkoa (2014). **Corrosion Behaviour of Submerged Entry Nozzle (SEN) during Continuous Casting of Steel**, MISG 2014, MISG 2014 in Malaysia on 27-28 August 2014, Kuala Lumpur, Malaysia
- (4) ทนงศักดิ์ ยั่งยืนและสงบ คำค้อ (2555), **พฤติกรรมการสึกกร่อนของท่อนำน้ำเหล็กในกระบวนการหล่อเหล็กกล้าแบบต่อเนื่อง**, การประชุมวิชาการทางโลหวิทยาแห่งประเทศไทย ครั้งที่ 6 (TMETC6) ณ โรงแรม ฮอลิเดย์ อิน จังหวัดเชียงใหม่ วันที่ 5-7 ธันวาคม 2555.