



# Çevrimiçi Kükürt Daldırma Sensörü, Sıcak Metal Desülfürizasyon Prosesini Geliştirir

Steve Cook, John Nicholson,  
Robert Hall, Stephen Pagden,  
Heraeus Electro-Nite (UK) Ltd  
Çeviren : Aziz SEZER

m a k a l e

Anahtar Kelimeler: Sıcak metal desülfürizasyonu,  
Kükürt, Çevrimiçi ölçüm

## GİRİŞ

İngilterdeki Corus Gurubunun bir parçası olan, Scunthorpe Cast Products (SCP), geniş bir aralıkta döküm ve hadde mamulleri üretir; işletmenin 4 sürekli döküm makinasından piyasayı çubuk ve tel, ray, levha, profiller, bar, ve dar şeritler gibi çeşitli ürünlerle besler. Tesis aynı zamanda kükürtlü otomat çeliği kalitelere de üretmesine rağmen, üretilen kaliteler büyük oranda maksimum kükürt spesifikasyonları empoze eder. Günümüzdeki üretim yılda yaklaşık 3.8 milyon tondur.

Demir, çalışmakta olan üç yüksek fırından üretilir, dördüncüsünde, geliştirilmiş ikincil çelik yapım kapasitesine paralel olarak 2006 da tekrar devreye alınacaktır, ve planlanan, yılda 4.5 milyon tona yükseltilecek üretim artışını da sağlayacaktır.

Scunthorpe uzun zaman önce, çevrimiçi kükürt ölçümünün verimi yükseltebileceğini ve Sıcak Metal Desülfürizasyon prosesinin maliyetini azaltabileceğini öngörmüştür.

Desülfürizasyon, torpitodan boşaltıldıktan sonra transfer potasında yapılmaktadır. Bu pratik, yüksek fırında alınan numunelerin analizinden elde edilen girdi kükürt seviyesi ve hedef çelik kükürtüne bağlı olarak, önceden belirlenmiş miktarlarda Mg bazlı ürünlerin, potaya derinden enjeksiyonudur.

Önde gelen sensör imalatçılarından olan Heraeus Electro-Nite, yakın geçmişte, sıcak metal kükürdünü ölçmek için standart oksijen sensör teknolojisine dayanan yeni bir daldırma sensörü (HM-S sensörü) geliştirmiştir ki bu, Scunthorpe'un arzu ettiği çevrimiçi ölçümü etkin olarak sağlayabilmektedir. Bu makale, bu yeni teknikle yaşanan ilk deneyimleri ve

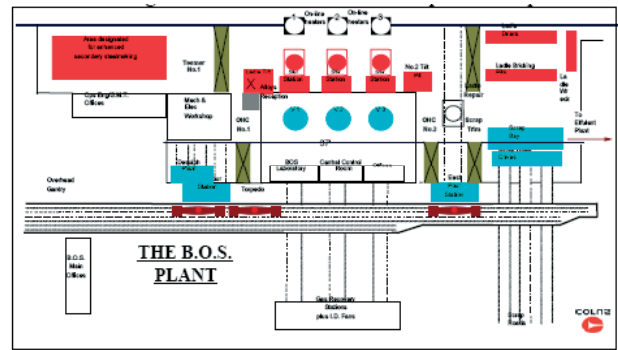
Kasım 2003'ten beri düzenli olarak kullanıma geçişi ve bu tecrübenin kardeş tesis Teesside'a aktarılmasını sunmaktadır.

## SCUNTHORPE'DAKİ SICAK METAL DESÜLFÜRİZASYON TESİSİ

BOS Tesisindeki, torpito enjeksiyon sistemi kullanan sıcak metal desülfürizasyon ekipmanı, ilk olarak 1973'de devreye alınmış ve 1979'da Polysius pota enjeksiyon sisteminin kurulmasıyla geliştirilmiştir. Bu tesis önceleri kalsiyum karpit/diamide kireci (patentli desülfürizasyon bileşiği) karışımı enjekte etmekte kullanılmış fakat 1980'lerin başlarında magnezyum enjeksiyonuna çevrilmiştir. 1989'da, halihazırda kullanılan Simon-Macawber magnezyum pota enjeksiyon sistemi kurulmuştur.

250 Tona kadar sıcak metal taşıyan torpito potaları yüksek fırından demir yoluyla gelirler. Sıcak metal transfer potasına boşaltılırken eşzamanlı olarakta soda (sodyum karbonat) ilave edilir. Bu katkı malzemesi curufu flakslarken aynı zamanda limitli bir desülfürizasyon kapasitesinde sahiptir. Potalar tavan vinçleriyle desülfürizasyon tesisine taşınırlar.

Şekil 1'deki şema, diğer birincil çelik yapım operasyonlarına göre desülfürizasyon tesisinin yerleşimini göstermektedir.



Şekil 1: BOS tesis yerleşimi, Scunthorpe Works



Desülfürizasyon tesisi, herbirinde iki dispenser bulunan, birbirinin aynı iki istasyondan oluşur. Dispenserlerin biri inert ön-enjeksiyon malzemesi ile doludur, ve diğeri daha pahalı mağnezyum katkı malzemesi ile doldurulmuştur.

Malzeme akış nispetinde kesin kontrol sağlayabilmek için her iki dispenserinde helezon besleyicileri vardır. Helezonun her iki tarafındaki gaz basıncı eşittir, öyleki, basınç, malzeme akış nispetini etkileyemez. Taşıyıcı gaz azottur.

Mağnezyumun maksimum desülfürizasyon verimliliği sadece, sıcak metale derinden enjekte edildiği zaman elde edilebilir. Bu nedenledir ki, muamelenin başlangıcında, taşıyıcı gaz normal çalışma basınç ve akışına ulaşıncaya kadar, ve lans sıcak metalin içine girmekte iken, inert malzeme kullanılır. Lans pota içinde en derin seviyesine ulaştığında (pota tabanından yaklaşık yarım metre), inert malzeme enjeksiyonu, mağnezyum katkı elemanı ile değiştirilir.

Talep edilen ağırlığa ulaşıncaya kadar mağnezyum enjekte edilmeye devam eder, ki bu aşamada mağnezyum beslemesi durur ve lans otomatik olarak çıkarılır.

Sıcak metalden çıkarıldıktan 10 dakika sonraya kadar, lansı soğutmak ve ömrünü uzatmak için, taşıyıcı gaz üfleme devam eder.

Optimum mağnezyum enjeksiyon nispeti, verimi ve lans ömrünü azaltan, yüksek besleme nispetlerindeki aşırı reaksiyon problemlerini önlemek üzere, yaklaşık olarak dakikada 10 kg dır; diğer yönden bakıldığında da daha düşük besleme nispetlerinde sıcak metal sıcaklığında aşırı düşmeler ve üretilen tonaj miktarında azalma problemleri doğabilir.

Mağnezyum verim oranı kaçınılmaz olarak %100'den daha azdır, ve şu şekilde tarif edilebilir:

Eliminasyonda gerekli 'teorik' Mg miktarı x %S

Eliminasyonda gereken 'gerçek' Mg miktarı x %S

Oran aşağıdakilerle etkilenir:

- Solüsyonda kalan rezidüel mağnezyum.
- Sıcak madeni desülfürize etmekten ziyade deokside etmekte kullanılan miktar.

• Taşıyıcı gaz içinde buharlaşarak kaybolan miktar.

• Kükürt başlangıç seviyesi, daha yüksek başlangıç kükürt seviyesi daha yüksek verime yol açar.

• İlave edilen mağnezyum katkı malzemesinin miktarı, başlangıç kükürtüne (yani, boşaltma sonrası kükürtü), ve aynı zamanda gerekli final kükürt miktarına (yani, şarj kükürtü) bağlıdır. Bilgisayar öngörüsü, hurda tipi ve ağırlığı ve tipik curuf sıyırma veriminide hesaba katmalıdır.

Çok iyi bilinmektedir ki desülfürizasyon prosesi eninde sonunda, sıyırma sırasındaki curufun temizlenebilmesine bağlıdır. Sıyırma mekanik bir gelberi ile gerçekleştirilir.

Desülfürizasyon öncesi ve sonrası tipik analizler Tablo 1'de verilmiştir:

	%C	%Si	%Mn	%P	%S	Sıcaklık
Desülfürizasyon öncesi	4.55	0.55	0.44	0.091	0.028	1357
Desülfürizasyon sonrası	4.54	0.54	0.44	0.091	0.013*	1324
* Desülfürizasyon Sonrası Kükürt aralığı 0.002-0.015%S						
Boşaltılan maden ağırlığı tipik olarak 282 ton ve kalite uygulamasına göre potaların %60-70'i işlem görür						

**Tablo I:** Scunthorpe'da girdi ve çıktı sıcak metal parametreleri

Madenin desülfürizasyonu için yılda 5 milyon £ üzerinde para harcanmaktadır ki, bunun, 4 milyon £'u katkı malzemesi maliyetidir, ve bununda % 80'i mağnezyuma atfedilebilir. Bu nedenle, prosesin maksimum verimlilikte, ve minimum israfla yürütülmesi elzemdir.

Averajdaki pota başına muamele maliyet oluşumu Tablo II'de gösterilmiştir.

Parametre	Maliyetteki Oranı
Soda ash	13%
Magnesium Katkı Mlz.	60%
Inert Katkı Mlz.	1%
Operasyon Maliyeti	26%

Table II: Desülfürizasyon prosesi maliyet açılımı, Scunthorpe

Maliyet dökümü analizinden açık olarak belirlenmektedir ki, herhangi bir proses geliştirme insayatifinde anahtar parametre, magnezyum kullanımında bir azalma veya aynı zamanda operasyon maliyetinde bir azalma olmalıdır. Eğer proses zamanlaması geliştirilebilirse ilave operasyonel faydalarda elde edilebilir.

Proses izlemedeki mevcut metod, katı numune optik emisyon analizleri, veya BOS laboratuvarına Lamson tüpü ile gönderilen numunelerle yanmalı Leco analizleri olarak süregelmekte idi. Laboratuvarın, desülfürizasyon tesisine göre yerleşimi Şekil 1'de görülebilir. Tipik bir analiz bekleme zamanı dört dakika civarındadır, fakat tüm numune proses çevrim zamanı yaklaşık olarak 10 dakikadır.

Scunthorpe, bu analiz bekleme zamanından kaynaklanan iki başlıca problem tanımlamıştır:

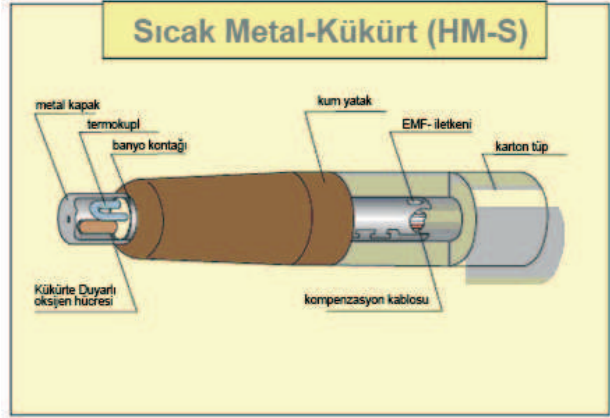
- Operatörler, sıcak metalin spesifikasyona ulaştığından emin olmak için desülfürizasyon prosesinde aşırı üfleme eğilimi göstermekte, ve böylece de malzeme ve zaman israfı sonucu doğmaktadır.

- Bekleme zamanı, fırın şarjında dar boğaza neden olma potansiyelini artırmaktadır, çünkü sıcak maden analizi tam bilinene kadar şarj hesabı yapılamamaktadır. Scunthorpe'ta planlanan, üretimin artırılması, desülfürizasyon muamele zamanı üzerindeki baskıyı artıracaktır.

Bu nedenler dolayısı ile, çevrimiçi ölçüm sağlamak üzere HM-S sensör sisteminin sağlayabileceği potansiyeli araştırmak üzere karar alındı. Yeni sistemle elde edilen bazı neticeler ve deneyimler, bu makalede daha ilerde sunulmaktadır.

### SENSÖR TASARIMI VE ALTYAPISI

HM-S sensörü, mevcut Celox tek daldırmalık oksijen aktivite sensörünün geliştirilmiş şeklidir. Sensörün temel tasarım karakteristikleri Şekil 2'de gösterilmektedir.



Şekil 2: Heraeus Electro-Nite, HM-S sensörünün şematik kesiti

Boyut standardizasyonunun anlamı, daldırma sensör sistemi, standart daldırma termokuplları ile ve ikisi bir arada numune ve termokupl sensörleri ile uyumludur, ve bunlar için atanmış enstrümantasyon her ikisi ilede çalışabilir.

Sensör, termokupl ve pil hücresi emf sinyallerini yollar, ve enstrümanda bunlardan sıcaklık, kükürt, silis ve karbonu tahmin eder. Sonuçlar 15 saniye içinde üretilerek, bunu gerçekten çevrimiçi ölçüm yapar.

Kükürt ölçümü elde edilebilmesinin anahtarı elektro kimyasal hücre üzerinde yapılan modifikasyondur. Zirkon elektro kimyasal hücresi üzerindeki özel kaplama, sıcak metale daldırıldığında kaplama yüzeyinde oksijen ve kükürt arasında bir partiyon yaratır, ve sonucunda banyo ile kükürt miktarının bir fonksiyonu olan hücre referansı arasında bir potansiyel fark oluşur. Başarılı bir ölçüm kaplamanın özelliklerine bağlıdır.

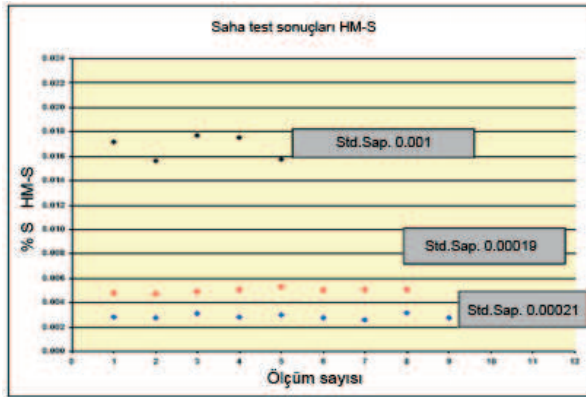
Sensörün, sıcak metal kükürt miktarındaki değişime nasıl tepki verdiğini göstermek için, ölçüm termodinamiğinin kısa bir kalitatif incelemesi EK'te sunulmuştur. Kükürtün direkt ölçümü mümkün değildir, bu nedenle, termodinamik prensipleri uygulamaktan ziyade, ampirik ilişkilerden pratik formüller türetilmelidir.



Pratik bir formül için başarılı bir formülasyon Eşitlik 1’de gösterilmiştir. Görülebilmektedir ki, kükürt tahmini, sıcaklık T ve hücre emf çıktısı E ‘nin bir fonksiyonudur. Tesise özel formülün türetilmesi, modifiye edilmiş katsayıların hesaplanmasını gerektirir.

$$\begin{aligned} \text{Log}([\text{Sppm}]) &= 6.51136 + (0.000445 * T) \\ &= (0.010029 * E) + 2.91 * 10^{-6} * E^2 \end{aligned} \quad (\text{Eq.1})$$

Sensörün<sup>(2)</sup> geliştirilmesi sırasındaki deneyimler, sensörün, 5-1000 ppm kükürt aralığı içinde (%0.0005 - %0.1) duyarlı olduğu izlenimini vermiştir, ve deneyler 1 Std.Sapmanın hakiki kükürt değerinin %10’undan daha iyi olduğu tekrarlanabilirlik seviyelerine işaret etmiştir. Örneğin, eğer kükürt seviyesi %0.003 ise, bu durumda tekrarlanan ölçümlerin beklenen standart sapması %0.0003 olacaktır. Bu durum, değişik kükürt seviyelerinde bir dizi tekrar ölçüm için Şekil 3’te gösterilmiştir.



Şekil 3: Değişik sıcak metal kükürt seviyelerinde tekrarlanabilirlik ölçümleri

Önceki deneme çalışmalarından beklenmedik bir bulgu da, pil çıktısı ile sıcak metal silis ve karbonu arasında bir bağlantı olmasıydı. Eğer bu faydadan yararlanılabılırsa, o zaman yeni sensör, BOS şarj balans modeli için çevrimiçi data sağlayan hakikaten güçlü bir araç haline gelecekti. Takibeden deneyler, S, Si, C arasındaki bağıntının her yüksek fırının kendi operasyonu ve müteakkip sıcak maden muamele pratiğine bağlı olduğunu ve Scunthorpe’ta olduğu

gibi, sıcak maden kaynağının birden fazla yüksek fırın olması ve ön-muameleye tabi tutulması durumunda tatbik edilebilir olmadığını göstermiştir. Şekil 6’da gösterildiği gibi, bu bağıntının sıcak maden silisini öngörmede kullanılmasının, Scunthorpe’un kardeş tesisi olan Teesside’da, mümkün olduğu ispatlanmıştır. Teesside’da çelikhane 12 m hazneli tek bir yüksek fırın tarafından beslenmektedir ve sıcak maden ön-muameleden geçmemektedir.

S, Si, C için numune ve sensörle tahmin arasındaki korelasyon, “Ölçüm Sonuçları ve Maliyet Kazanımları” bölümündeki Şekil 5-7 ‘de gösterilmiştir.

Yüksek fırın operasyonu, desülfürizasyon pratiği ve numune alma tekniklerindeki değişiklikler nedeniyle, genellikle, her tesise özgü ampirik olarak türetilmiş denklemlere ihtiyaç duyulmaktadır.

### İŞLETME DENEYİMLERİ VE UYGULAMA GELİŞTİRMESİ

Sensörlerin beklenen performansı, ve çelikhane oksijen sensörlerinin yeteneği ile aşinalık, Scunthorpe için, Tablo III’de gösterilen yararların sağlanabileceği beklentisi ile işletme denemelerini başlatmak için yeterli idi.

Beklenen Fayda	Sonuç
Laboratuvar numunesinin eliminasyonu	Kasım 2003’de ulaşıldı
Katkı Mlz. Kullanımında azalma	Her Potada Av. 30kg azalma
Proses sırasında S ölçümü	Evet, kesmeli üfleme yoluyla
BOS şarj balans modeli için Si ve C tahmini	Hayır, soda ön-muamelesi, beklenen S,Si,C bağıntısını zayıflattı
Sıcak metal istasyonundan tonaj artışı	Averaj olarak her muamele için 4 dak. zaman kazancı sağlandı

Tablo III: Beklenen faydalar ve sağlanan sonuçların özeti

Corus süpervizyonu altında sensör üreticisi tarafından yürütülen bir gösterim denemesini takiben, Scunthorpe’da yeni sensör ile kapsamlı olarak işletmede doğrulama denemeleri başlatıldı. Her iki enjeksiyon istasyonundaki işletmenin ölçme sistemleri iyileştirilmiş ve ölçüm yorumlaması ve gösterimi için bu işe tahsis edilmiş enstrümantasyon sistemi kurulmuştur. Enstrüman, operatörün ölçme düzenini yönlendirmek için bir dizi trafik ışığı serisi sağlamakta ve analiz çıktı verisinde direkt olarak işletme seviye proses kontrol bilgisayarına gönderilmektedir.

Scunthorpe’taki işletme operatörleri, daldırma sensörlerinin kullanımı ve tipik “trafik ışıklı” ölçme düzenine zaten aşina idiler, ve böylece sensör kullanımına yönelik özel bir eğitime gerek kalmadı, ancak uygulama deneyimleri operasyon pratiklerine yansıtıldı. Tavsiye edilen operasyonel prosedürler Tablo VIII’de listelenmiştir.

İşletmede uyumlandırma çalışması oldukça basitti, ve 2-telli termokupl tutucusunun ve kablo sisteminin, termokupl ve HM-S sensör pili için gerekli 4-telli sisteme değiştirilmesi ve enstrümanın “trafik ışığı” sisteminin mevcut daldırma lansı tahrik kontrol sistemine entegre edilmesi ve işletme Vax bilgisayar sistemine ölçüm sonuç girdisinin yaratılmasıydı.

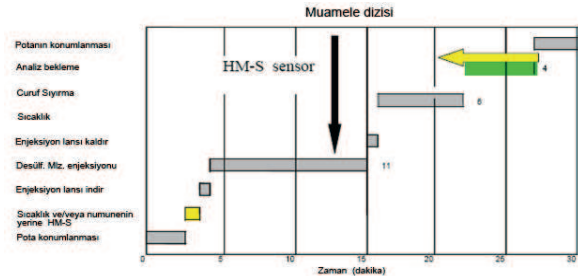
İşletme personeli yeni sensörlerin kullanımı konusunda üretici firma tarafından eğitildi, ve bu firmanın personeli denemenin süpervizyonunda da yardımcı oldu.

Operasyondaki muamele dizisi, Şekil 4’te şematik olarak gösterilmektedir. Burada daha önceki standart ölçme pratiği, desülfürizasyon istasyonunda kullanılacak katkı malzemesi miktarının belirlenmesine baz teşkil etmek üzere, maden boşaltma istasyonunda alınan “2si 1arada” numunenin analizi idi. Potaya, tahmin edilen gereksinime bağlı olarak, muamele modeline ve operatörün yargısına bağlı olarak enjeksiyon yapılırdı. Desülfürizasyon sonrası “2si 1 arada” numune alınmadan önce, kükürt miktarının teyidi için potanın sıyırılması gerekir, çünkü, curuftan

kükürt kapma nedeniyle analizlerdeki değişkenlik dolayısı ile, sıyırma öncesi alınan numunelerin analizine güvenmenin mümkün olmadığı ispatlanmıştır. Bu nedenle, eğer tekrar muamele ve tekrar sıyırma gerekirse zaman israf edilmiş oluyordu. Laboratuvar analizi teyit edilene kadar potanın bekletilmesi de gerekmektedir.

Tahmin edilebileceği gibi, bir operatör için takip edilecek en emin yol, tek muamelede kükürt spesifikasyonuna ulaşabileceği şekilde potaya gerekenden biraz fazla enjeksiyon yapmaktı ki bu yaklaşım, döküm bindirmelerinin sürdürülmesi önceliğini sağlayabilmekte ve tekrar enjeksiyondan daha iyi Mg verimini garantilemektedir.

HM-S pratiği başlangıçta benzer bir rejime dayanılarak, muamele öncesi ve muamele sonrası ölçümlerle yapıldı, fakat muamele sonrası ölçüm sıyırmadan önce alındı. Başlangıçtaki deneme periyodu sırasında, mukayeseli veri tabanı oluşturmak üzere, standart numune alma pratiği de sürdürüldü.



Şekil 4: Proses akım şeması

Bir kere işletmeye özgü ampirik (deneysel) denklemler kurulduktan ve operatörler HM-S sisteminin güvenilirliğine inandıktan sonra , ölçümün, muamelenin sonlandırılmasının beklendiği zamana yakın bir anda alındığı, bir “kesikli enjeksiyon” (duraksamalı enjeksiyon) pratiği benimsendi. Sonuca bağlı olarak, eğer gerekirse Vax bilgisayar tahminine dayalı gerekli Mg düzeltme ilaveside yapılarak, muamele tamamlanmaktadır. Kesikli enjeksiyon pratiğinin bir parçası olarak alınan ölçüm, Şekil 4’te, öngörülen talebin yaklaşık %80’ine denk gelecek şekilde, enjeksiyon zaman periyodunu kesen dik ok’la belirtilmiştir. Numune bekleme periyodunun



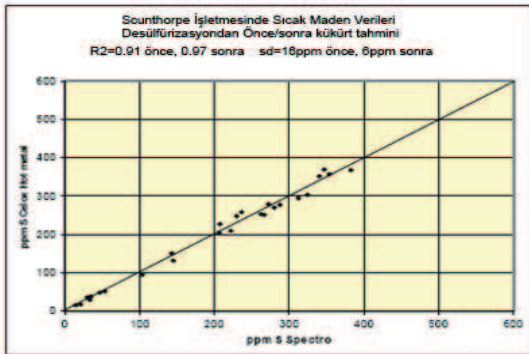
eliminasyonu sonucu kazanılan zaman, yatay ok'la belirtilmiştir.

Bu yeni pratik, sıyırmadan önce doğru kükürt tahminini yapmayı olanaklı kılarak, prosede gerekenden daha az enjeksiyona doğru temayülü mümkün kılmış ve katkı malzemesinde devamlı bir azalma sağlanması başarısında anahtar olmuştur.

Başlangıçta, muamele prosesi sırasındaki ölçümler enjeksiyonun sonlarına doğru dinamik olarak alındı, ancak ilk denemelerdeki cesaretlendiren sonuçlara rağmen, kesikli enjeksiyon pratiğine göre güvenilirliği daha az olduğu için, verdiği izler kötü olduğu için, ölçüm hataları ve tutarsız sonuçlar nedeniyle bu pratik terkedildi.

### ÖLÇÜM SONUÇLARI VE MALİYET KAZANIMLARI

Sensör ile işletme tecrübesi, üreticinin öngördüğü bazı performans iddialarının doğruladı. Kükürt için laboratuvar numunesi ile sensör arasında işletmeye özgü ampirik bağlantılar kuruldu ve programlandı, fakat operasyonel olarak başarılı karbon ve silis korelasyonları elde edilemedi. Scunthorpe'da kükürt için türetilen ampirik bağlantı, ve elde edilen numune-sensör korelasyonu Şekil 5'te gösterilmiştir.

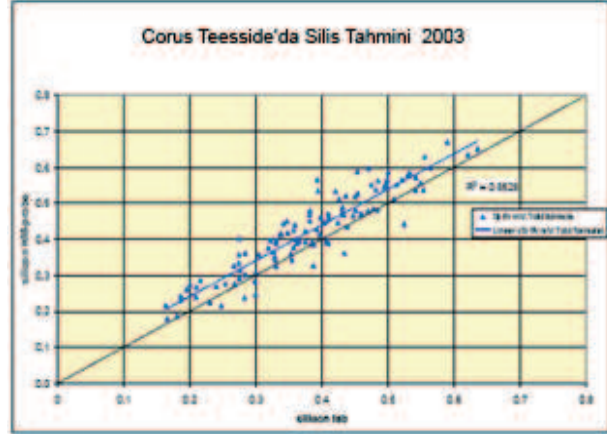


$$\text{Sulphur (\%)} = 10^{(41.979 + (0.000504 * T) + (0.11607 * E) + 8.131 * 10^{-5} * E^2)}$$

Şekil 5: Scunthorpe'da tahmin denkleminin türetilmesini takiben, kükürt için Sensör-lab korelasyonu

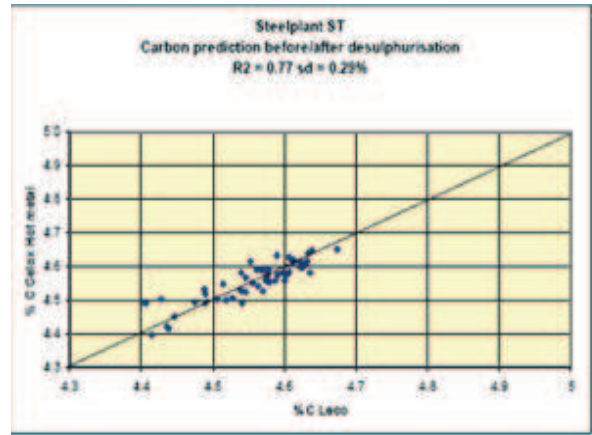
Si ve C için tipik korelasyonlar ve ampirik bağlantılar Şekil 6 ve 7'de gösterilmiştir. Şekil 6, CC&I

Teesside işletmesinde Si için elde edilen korelasyonu göstermektedir ki burada Si ölçümleri muameleden önce alınmıştır. Mukayese ederek görülebileceği gibi Si denklemini S denklemine benzer terimler ihtiva etmektedir, ve C tahmini Si ve sıcaklıktan türetilmiştir.



$$\text{Si \%} = 10^{(24.293 - (0.000832 * T) + (0.0915 * E) + (8.78 * 10^{-5} * E^2))}$$

Şekil 6: Teesside'da silis için sensör-lab korelasyonu



$$\text{C \%} = 10^{(1.887 + (0.00215 * T) - (0.2094 * Si))}$$

Şekil 7: Karbon için tipik sensör-lab korelasyonu

Scunthorpe'da, sıcak metal muamele istasyonuna gönderilmeden evvel boşaltırken soda ile ön-muameleden geçmektedir. Soda katkı malzemesinin desülfürizasyon etkisinin, beklenen yüksek fırın S, Si, ve C bağıntılarını bozmaya yeterli olduğu görülmüştür ve böylece tahminleri güvenilmez hale getirmektedir.

Kükürt tahmini için elde edilen pozitif başlangıç neticeleri ve sensörün operatörler tarafından



benimsenmesi, denemelerin uzatılmasına ve HM-S sensörlerinin kesikli enjeksiyon pratiği için proses kontrol aracı olarak kullanılmasının hızlı bir şekilde asimilasyonuna yol açtı. Yeni pratik 2004'te günümüze kadar kullanılmaya devam etmektedir.

Kesikli enjeksiyon pratiğinin tanıtımı ve kabul görmesi ile devreye girişi, kendisinin proses maliyeti üzerindeki etkisini tayin edebilmeyi mümkün kılmıştır.

Tablo IV, ilk 3 aylık izleme periyodunda elde edilen maliyet tasarruf verilerini sunmaktadır ve "eksik işlem görmüş" dökümlerden hesaplanmıştır. Bu dökümler, katkı malzemesi ilavesinin öngörülen talep miktarından daha az yapıldığı dökümlerdir, ki bunlar sensör ölçümü ve kesikli enjeksiyon pratiğinin uygulanmasının sonucudur. Özünde, önceki standart pratik, en az gerek görülen kadar ağırlığın ilavesine dayanmaktadır, bu nedenle gösterilen tasarruf etkin olarak eski pratiğe kıyasla yapılan tasarruftur.

Deneme Periyodu	Vax öngörüsüne kıyasla günlük Mg katkı ilavesi azalması kg	Yaklaşık kazanç (yıllık)
Yeni pratik (3 aylık data, 2003)	200	£98000

Tablo IV: Kesikli üfleme pratiği ile eksik işlemden tasarruf edilen günlük averaj katkı malzemesi<sup>(3)</sup>

2004<sup>(4)</sup> için prosesin sürdürülmekte olan değerlendirmesi göstermektedir ki, operatörler averaj olarak katkı malzemesi enjeksiyonunu, Vax öngörüsünün gerektirdiğinden 30 kg daha önce kesmeyi uygun bulmaktadırlar.

2004'ün ilk beş ayında muamele edilen potalarda, katkı malzemesi kullanımındaki güncel 30 kg'lık azalma ile ve 10 kg ve 20 kg'lık projeksiyon azalmaları ile yaratılan tasarruflar Tablo V'de gösterilmiştir. Bu veri gurubundan yıllık bir projeksiyon yapılmıştır. Yıllık £120 000 ila £360 000 aralığında tasarruflar projekte edilmiştir ki bu, Tablo IV'de sunulan daha önceki bulguların öne sürdüğünden büyük ölçüde fazladır. Ümit verici ilk denemeler pratikte desteklenmiş ve malzeme kullanımında belirlenebilir miktarlarda tasarruflar yaratılmıştır.

Muamele periyodu ve potalar		10 kg azalma		20 kg azalma		30 kg azalma	
2004	İşlem Gören Toplam Pota Treated	Mg Kazancı kg	Kazanç £	Mg Kazancı kg	Kazanç £	Mg Kazancı kg	Kazanç £
Jan	785	7852	10051	15705	20102	23557	30153
Feb	707	7066	9045	14132	18089	21198	27134
Mar	1005	10054	12869	20108	25739	30163	38608
Apr	743	7431	9512	14863	19024	22294	28536
May	723	7231	9256	14463	18512	21694	27768
5 Aylık Toplam 3964		39600	50700	79300	101500	118900	152200
<b>12 Aylık Tasarruf Projeksiyonu</b>		<b>95000</b>	<b>121700</b>	<b>190300</b>	<b>243600</b>	<b>285400</b>	<b>365300</b>

Tablo V: 2004 işlem verilerine göre tasarruf projeksiyonları<sup>(4)</sup>

Kasım 2003'te, sıyırma sonrası numune alma nihayet durduruldu. HM-S sensörü operasyon maliyeti yaklaşık olarak numune alma artı laboratuvar analizleri maliyetine denktir, böylece daha önceki numune alma rejimiyle kıyasla, yeni pratik hemen hemen hiçbir net maliyet bindirmesi yapmamaktadır. Bu, sıyırmadan önce sensör ölçümü alabilmenin neticesi olarak ve böylece laboratuvar analizleri için bekleme ihtiyacını yok ederek, tahminen her işlem için yaklaşık 4 dakika olarak, yaratılan zaman kazancının nakdi algılanmasını sağlamıştır.

Şekil 4'teki proses histogramı tipik işlem zamanı olarak 30 dakika öngörmektedir, böylece, 4 dakikalık bir tasarruf, zamanda %15'lik bir kazancı temsil eder, ve sonucunda gerçek olarak "maliyetsiz" desülfürizasyon kapasitesi artışı oluşur. CC&I Scunthorpe'da 2006'da üretimde 3.8 mtpa'dan 4.5 mtpa'ya üretim artışı planlanmıştır, yani üretimde ~%20'lik bir artış ki, işletme kapasitesine bu destek çok zamanında olmuştur.

## GELECEKTEKİ GELİŞMELER

Tekrar enjeksiyon ihtiyacına gerek kalmadan arzulanan kükürt hedefini yakalayabilmek için gerekli Mg miktarını daha hassas tahmin edebilmek için geliştirilmiş bir regresyon denklemi ve proses modeli yapım aşamasındadır.



Mevcut Vax desülfürizasyon katkı malzemesi ilave modeli, HM-S sensörünün sunduğu, spesifikasyona ulaşmadaki geliştirilmiş hassasiyeti dikkate alacak şekilde güncelleştirilmedi, bu nedenle mevcut şartlar şimdilik prosesin spesifikasyona ulaşmadaki yeteneğine dayanmaktadır. Mevcut prosesin, hedef kükürt seviyelerine ulaşmadaki yeteneği kalitenin gerektirdiğinden oldukça düşüktür, yani basitçe “ilk seferde doğru” pota spesifikasyonunu garantili olarak sağlamak ve zamanında şarja hazır hale getirmek.

Yeni modeli sensör yeteneklerine dayandırmanın potansiyel avantajları Tablo VI’da gösterilmiştir. Mevcut %0.002 S proses hedefinde kapsanan kükürt kademeleri için bir regülasyon sistemi önerilmiştir. Hedeflenen malzeme tasarrufu miktar olarak belirtilmiştir.

S Max	3*Std Celox	Mevcut Proses Kükürt Hedefi	Önerilen Kükürt Hedefi (S Max-3*Std Celox)	Fark	Potansiyel Mg Kazancı kg	Tasarruf Miktarı £
0.003	0.0009	0.002	0.002	0.000	0	0
0.005	0.0015	0.002	0.004	0.002	60	77
0.008	0.0024	0.002	0.006	0.004	105	134
0.01	0.0030	0.002	0.007	0.005	110	141

Tablo VI: Sensöre dayalı, revize proses hedef kuralları önerisi.

Bu pratik sonucunda şarjın averaj kükürt seviyesi, geçmişteki averajlardan yüksek olacaktır, bu nedenle final döküm kükürdünü etkileyen, sıyırmanın etkinliği, hurda şarjındaki ve fırında kalan curuftan gelen değişken kükürt seviyeleri gibi diğer faktörler hesaba katılmalıdır. Bununla birlikte muamele hedefi yükseltildikçe, döküm kükürdü hedefinin tutturulmaması olanağı daha çok önem arz etmektedir.

Desülfürizasyon tesisi üzerinde etkisi olacak diğer gelişmeler şöyledir:

Geliştirilmiş bir curuf sıyırma pratiğinin devreye sokulması üzerinde düşünülmektedir. Bu pratikte, yüzey tabakasını ajite edecek bir poroz tapa kullanılacak ve bunu takiben “curufsuz göz” bölgesine curuf kalınlaştırıcı(koagülan) ilave ederek curufun temizlenmesi artırılabilecektir.

Boşaltma istasyonundaki soda katkı malzemesi kullanımı, çevre ve mühendislik nedenleriyle kesilecektir.

Desülfürizasyon sonrası bir elektro-kimyasal silis probu ile ilk denemeler başlatılmıştır. İlave denemeler planlanmaktadır.

### UYGULAMA NOTLARI

Ölçüm Aralığı	Sıcaklık: 1100-1400 degrees C S: 5-1000ppm, 0.0005%-0.1%.
Daldırma Zamanı	yaklaşık 15s
Daldırma Şartları	<ul style="list-style-type: none"><li>Kırmak için curufu karıştır veya kabuk varsa flaks ilave et.</li><li>En iyisi muamele sırasında ölçüm yapılmamalıdır*</li><li>Problar, prob tutucuya emniyetli bir şekilde geçirilmelidir.</li><li>Curuftan hızla geçerek metal içine yaklaşık 30-40cm daldırılmalıdır.</li><li>Pota örgüsünden yaklaşık 30 - 40 cm öteye daldır.</li></ul>
Optimum performans için sistem bakımı ve temizliği	<ul style="list-style-type: none"><li>Problar kuru tutulmalı ve sert manipülasyon önlenmeli.</li><li>Kuru ve iyi durumda olduğunun garantilenmesi için lansları ve kabloları düzenli denetle.</li></ul>
* Corus Scunthorpe’da muamele sırasında “dinamik” ölçümler denendi, fakat başarılı ölçüm nispetinin düşüklüğü nedeniyle bu pratik terkedildi.	

Tablo VII: Tavsiye edilen operasyon parametreleri<sup>(5)</sup>

1. R Maes “Celox applications in modern steelmaking”, Application note Heraeus Electro-Nite NV 2002, p3
2. D Habets, Internal report, Heraeus Electro-Nite (NV) 2002
3. A Moses, Internal report, CC&I Scunthorpe 2003
4. R Hall, Internal report, Heraeus Electro-Nite (UK), 2004
5. R Geddes, Internal Report, Heraeus Electro-Nite (UK), 2003

### EK

HM-S sensörü kükürtü direkt olarak ölçmez, daha ziyade hücre üzerindeki özel kaplamanın özelliklerini kullanarak, kükürt seviyesine bağlı olan oksijen potansiyelini ölçer. Başarılı ölçüm, hücrenin kendisi kadar, bu kaplamanın stabilitesine ve tekrarlanabilirliğine bağlıdır. Pratik formülasyonlar,





termodinamik prensiplerden ziyade, ampirik bağıntılar vasıtasıyla türetilmelidir.

Hücre emf ölçümü Nernst eşitliği ile temsil edilebilir<sup>(1)</sup>

$$E = RT/4F * \ln((pO_2)_{meas}/(pO_2)_{ref}) \quad (\text{Eq.A1})$$

Bu denklem, T sabit sıcaklığında, hücre emf'i E'nin, ölçülmekte olan sistemin oksijen miktarıyla değişeceğine işaret etmektedir. Şayet iç referans malzemesi ve hücre malzemesinin termodinamik karakteristiklerinin tekrarlanabilir olduğu kabul edilirse, ve sensör seyreltilmiş bir oksijen solüsyonunda ölçüm yapıyorsa, o zaman sistemin oksijen miktarını, termodinamik veriye dayalı fonksiyon olarak değil, hücre emf ve sıcaklığının basitleştirilmiş ve ampirik türetilmiş fonksiyonuna bağlı olarak ifade edilebilir.

$$\ln[O]_{meas} = f(E, T) \quad (\text{Eq.A2})$$

HM-S sensöründe, hücre emf'i o bölgedeki oksijen miktarının bir ölçüsüdür, fakat bu, kaplama üzerinde yaratılan kükürtlü partiyon tarafından kontrol edilir. Kaplama ve sıcak maden arasındaki kükürt ve oksijen partiyonu, curuf-metal desülfürizasyon reaksiyonunu yöneten aynı eşitlik ile temsil edilebilir. Bu, eriyikteki çözünen [x] ile kaplamadaki anyon (x<sup>y-</sup>) arasındaki partiyonla gösterilebilir.



Partiyonun denge sabiti Eq.A4'teki gibi yazılabilir, ki buradaki denge sabiti k, esas itibarıyla kaplamanın katyon kompozisyonu ile belirlenir:

$$k = \frac{(S^{2-}) * [O]}{(O^{2-}) * [S]} \quad (\text{Eq.A4})$$

[S] için yeniden düzenlenirse:

$$[S] = \frac{(S^{2-}) * [O]}{k * (O^{2-})} \quad (\text{Eq.A5})$$

Logaritmlar alınarak;

$$\ln([S]) = \ln(k) + \ln((S^{2-})/(O^{2-})) + \ln([O]) \quad (\text{Eq.A6})$$

Eq.A6'daki ln(k), kaplamanın katyon miktarıyla ilgili olarak, T'nin fonksiyonu olarak gösterilebilir, f(T), ve Eq.2'den ln([O])<sub>meas</sub> = f(E, T), böylece bağıntı ampirik formülasyona indirgenebilir:

$$\ln([S]) = \ln((S^{2-})/(O^{2-})) + f(E, T) \quad (\text{Eq.A7})$$

Hücrenin, değişen kükürt seviyesine tekrarlanabilir tepkiler vermesini sağlayabilmek için, belirtilmektedirki:

- Partiyon için denge sabiti k ve dolayısı ile ln(k) stabil bir fonksiyondur, ki bu da, hücre kaplamasının, ölçüm aralığı boyunca ve değişik muamele sistemleri (Ca bazlı, Mg bazlı, Na bazlı) içinde tekrarlanabilir termodinamik karakteristiklere sahip olması gerekir
- Kaplama içindeki anyon kompozisyonları dengeye ulaşır, öyleki Eq.7'deki ((S<sup>2-</sup>)/(O<sup>2-</sup>)) terimi değişen kükürt seviyeleri ile güvenli şekilde değişir ve etkin olarak kaybolur.

Eğer bunlar başarılırsa, o zaman hücrenin kükürt seviyesi ve sıcaklıktaki değişimlere reaksiyon vermesi demek olan denklemleri (eq.A8) yazmak ve sıkıcı termodinamik prensipler yerine bunlardan ampirik olarak bağıntı türetmek mantıklı olur

$$\ln([S]) = + f(E, T) \quad (\text{Eq.A8})$$

Tipik bir ampirik bağıntı Eq.A9'da gösterilene benzer olacaktır:

$$\begin{aligned} \text{Log}([S_{ppm}]) &= 6.51136 + (0.000445 * T) \\ &= (0.010029 * E) + 2.91 * 10^{-6} * E^2 \end{aligned} \quad (\text{Eq.A9})$$