

ŽELEZARSKI ZBORNIK

	Stran
VSEBINA	
Melink Gvido, F. Legat, S2 — Veriga Lesce RAZVOJ PREDELAVE ŽICE V SLOVENSKIH ŽELEZARNAH	1
Buha K., D. Pihura — Železarna Zenica OKSIDACIJA MANGANA V KISI KOVEM KONVERTORJU PRI PREDELAVI GRODLJA Z VISOKO VSEBNOSTJO MANGANA	7
Rosina Andrej MERITVE VISKOZNOSTI METALURSKIH ŽLINDER Z VIBRACIJSKIM VISKOZIMETROM I. VISKOZNOST RAFINACIJSKIH ŽLINDER ZA EPZ	19
Koroušič Blaženko — Metalurški inštitut Ljubljana RAVNOTEŽNE REAKCIJE PRI ODŽVEPLANJU JEKLA	25

LETO 15 ŠT. 1 - 1981
ŽEZB BQ 15 (1) 1 - 32 (1981)

ŽELEZARSKI ZBORNIK

IZDAJAJO ŽELEZARNE JESENICE, RAVNE, ŠTORE IN METALURŠKI INŠTITUT

LETO 15

LJUBLJANA

MAREC 1981

Vseblina	Inhalt	Contents	Содержание
Stran	Seite	Page	
Gvido Melink, F. Legat	Gvido Melink, F. Legat	Gvido Melink, F. Legat	Gvido Melink, F. Legat
Razvoj predelave žice v slovenskih železarnah 1	Die Entwicklung der Verarbeitung von Draht in den slowenischen Stahlwerken 1	Development in Working Wire in Slovene Ironworks 1	Развитие переработки проволоки в словенских металлургических заводах 1
UDK: 621.77;621.7.01 ASM/SLA: G4, G5	UDK: 621.77;621.7.01 ASM/SLA: G4, G5	UDK: 621.77;621.7.01 ASM/SLA: G4, G5	UDK: 621.77;621.7.01 ASM/CLA: G4, G5
Krsto Buha, D. Piruha	Krsto Buha, D. Piruha	Krsto Buha, D. Piruha	Krsto Buha, D. Piruha
Oksidacija mangana v kisikovem konvertorju pri predelavi grodlja z visoko vsebnostjo mangana 7	Oxydation von Mangan im Sauerstoffaufblaskonverter bei der Verarbeitung von manganreichem Roheisen 7	Oxidation of Mn in the Oxygen Converter in Treating High-Manganese Pig Iron 7	Окисление Mn в кислородном конвертере при переработки чугуна с высоким содержанием Mn 7
UDK: 669.245LD;669.046.547 ASM/SLA: D10, D11n, Mn	UDK: 669.245LD;669.046.547 ASM/SLA: D10, D11n, Mn	UDK: 669.245LD;669.046.547 ASM/SLA: D10, D11n, Mn	UDK: 669.245LD; 669.D46.547 ASM/SLA: D10, D11n Mn
Andrej Rosina	Andrej Rosina	Andrej Rosina	Andrej Rosina
Meritve viskoznosti metalurških žlinder z vibracijskim viskozimetrom I. Viskoznost rafinacijskih žlinder za EPZ 19	Viskositätsmessungen der Refinementsschlacken mit dem Vibrationsviskosimeter I. Viskosität der ESU Refinementsschlacken 19	Viscosity Measurements of Metallurgical Slags by a Vibration Viscosimeter. I. Viscosity of Refining Slags for the ESR Process 19	Измерения вязкости металлургических шлаков с вибрационным вискозиметром 19
UDK: 539.57 ASM/SLA: D10f, X29s	UDK: 539.57 ASM/SLA: D10f, X29s	UDK: 539.57 ASM/SLA: D10f, X29s	UDK: 539.57 ASM/SLA: D10f, X29s
Blaženko Koroušič	Blaženko Koroušič	Blaženko Koroušič	Blaženko Koroušič
Ravnotežne reakcije pri odžveplanju jekla 25	Gleichgewichtsreaktionen beim Entschwefeln von Stahl 25	Equilibrium Reactions in Desulphurisation of Steel 25	Равновесные реакции при обессеривания стали 25
UDK: 669.046-546 ASM/SLA: D11n	UDK: 669.046-546 ASM/SLA: D11n	UDK: 669.046-546 ASM/SLA: D11n	UDK: 669.046-546 ASM/SLA: D11n

Razvoj predelave žice v slovenskih železarnah

UDK: 621.77;621.7.01

ASM/SLA: G4, G5

Gvido Melink, F. Legat

UVOD

Ni pretirana ugotovitev, da se tako poglobljeno in strokovno, predvsem pa povezano in vsklajeno kakor danes še nismo ukvarjali z načrtovanjem smeri nadaljnjega razvoja, in sicer v proizvodnji in neproizvodnji.

Temeljite analize stanja in razvojnih možnosti so omogočile oceno dejanskega stanja in pokazale smeri bodočega razvoja. Osnovna ugotovitev se je ob tehtanju doseženih kvalitativnih kazalcev ponujala sama od sebe: v prihodnje bomo morali proizvajati zahtevnejše izdelke, tj. izdelke z večjim deležem vložnega dela, ki bodo dajali ustrezno akumulacijo in tudi omogočili enakovredno nastopanje v mednarodni delitvi dela.

Prav gotovo te naloge niso lahke, močno so tudi povezane z možnostmi preskrbe z osnovnim materialom. Preskrba z ustreznim osnovnim materialom pomeni življenjsko osnovo za načrtovano prestrukturiranje in nadaljnji razvoj predelave žice v SZ, zato želimo predelovalci s tem prispevkom predstaviti svoje področje dela in osnovne smerice nadaljnjega razvoja.

1. PREDELAVA ŽICE V SZ DANES

Proizvodni program predelovalcev žice v SZ sestavljajo tri glavne skupine proizvodov:

1. vijaki
2. verige
3. pletiva in gradbene mreže

K tej osnovni delitvi dodajamo še odkovke, ki so sestavni delj verig in verižne opreme.

Že sama delitev nakazuje, da gre za proizvode, ki so namenjeni industriji in široki potrošnji. V večini primerov predstavljajo standardno blago. Za vsako od teh skupin obstaja več proizvajalcev v Jugoslaviji, ki proizvedejo skupno 123 500 ton omenjenih izdelkov. Od tega izdelajo predelovalci žice v SZ 35 400 ton, kar predstavlja približno četrtno jugoslovanske proizvodnje.

Ob doseženi proizvodnji pa še vedno uvažamo približno 8 000 ton teh izdelkov. Strukturo uvoza predstavljajo predvsem izdelki višjih kvalitet in s posebnimi zahtevami, za katere doma še nimamo ustreznih materialnih pogojev, potrebnega znanja in praktičnih izkušenj. Brez dvoma je postopno osvajanje takih proizvodov, ki jih rabi domači trg in ki jih je možno tudi izvažati, osnovni motiv nadaljnjega razvoja.

Tabela 1: Količinska proizvodnja predelave žice v letu 1979

Skupina proizvodov	SFRJ		SZ predelovalci			SFRJ		SZ izvoz tone
	tone	10 ⁶ din	tone	10 ⁶ din	delež SZ % tone	tone uvoz	tone izvoz	
vijaki	73.000	2.592	14.200	600	19	2.800	18.000	4.500
verige	14.500	526	9.200	370	63	380	5.700	3.320
mreže in pletiva	36.000	789	12.000	235	33	4.800	5.000	235
SKUPAJ	123.500	3.907	35.400	1.265	28	7.980	28.700	8.063

Gvido Melink, dipl. inž., vodja tehničnega sektorja
Franc Legat, dipl. inž., vodja razvojnega oddelka

Prispevek SZ Veriga za XXVII jesensko posvetovanje strokovnjakov črne in barvaste metalurgije ter livarstva Slovenije



PO 1357/86

Tabela 1

1. PROIZVODNJA V LETU 1979 — SFRJ

	ton	000 din
vijaki + zakovice	73.000	2.592.000
verige + odkovki (naši)	14.500	526.000
mreže + pletiva	36.000	788.664
SKUPAJ	123.500	3.906.664

2. PROIZVODNJA SZ (Veriga, Žična, Plamen, Tóvil)

	ton	000 din
vijaki + zakovice	14.200	600.000
verige + odkovki	9.200	370.000
mreže + pletiva	12.000	235.000
SKUPAJ	35.400	1.205.000

3. UVOZ 1979 — SFRJ

	ton	000 din
vijaki + zakovice	2.800	200.000
verige + odkovki	380	41.000
mreže + pletiva	4.800	60.000
		neposredno/ indirektno v izmeri + 1500 ton
SKUPAJ	7.980	301.000

4. IZVOZ 1979 — SFRJ

	ton	000 din
vijaki + zakovice	18.000	320.000
verige + odkovki	5.700	130.000
mreže + pletiva	5.000	130.000
SKUPAJ	28.700	580.000

5. IZVOZ SZ 1979

	ton	000 din
vijaki + zakovice	4.500	80.000
verige + odkovki	3.310	86.500
mreže + pletiva	253	7.200
SKUPAJ	8.063	173.700

Preden bi ocenili aktualnost sedanjega programa, pogledimo še strukturo uporabljenih osnovnih materialov za posamezno skupino proizvodov. (tabela 2, stran 5)

Podatki o porabljenem materialu kažejo, da še vedno prevladujejo nizkoogljivi jekla za manj zahtevne izdelke, ki predstavljajo 65 % vsega porabljenega materiala. To kaže, da obstoječo proizvodnjo lahko razdelimo v 2 skupini izdelkov:

— v izdelke s slabšo akumulacijo in z velikim vložkom materiala navadnih kvalitet in

— v zahtevnejše izdelke z boljšim razmerjem material — vloženo delo.

Povedati moramo, da so le-ti v strukturi količinskih planov v manjšini in predstavljajo 35 % proizvedene količine.

Ceprav je potrebno upoštevati več vidikov pri tehtanju uspešnosti neke proizvodnje, se vsiljuje ugotovitev, da bo treba obstoječi program prečesati predvsem z vidika akumulativnosti, hitreje in uspešneje bi bilo potrebno osvajati proizvodnjo zahtevnih izdelkov višjih kvalitet in se bolj smelo in odločno dogovarjati o delitvi programov tudi z ostalimi jugoslovanskimi proizvajalci.

V splošnem lahko rečemo, da predelovalci sami nismo zadovoljni z doseženim, da pa so nam v stremljenju, da bi dosegli več, pogosto poleg subjektivnih težav ponagajale tudi objektivne okoliščine, na katere smo imeli zelo malo vpliva. Da je razvoj tekkel počasneje, so bili glavni vzroki predvsem v:

— počasnem osvajanju tehnologije — kadri

— v dobavah jekla, ki ni izpolnjevalo potrebnih pogojev — možnosti železarn

— v potrebni menjavi strojnega parka, ki omogoča prehod v kvaliteto — uvoz opreme

Razlog počasnejšega napredovanja v proizvodnji je tudi splošno pomanjkanje jekla v Jugoslaviji. Podatki za maj 1980 kažejo, da je izpolnjeno pod polovico planiranih dobav v okviru SZ.

4. NAČRTOVANJE SMERI RAZVOJA PREDELAVE V PRIHODNJEM SREDNJEROČNEM OBDOBJU 1981—1985

Z ozirom na zapleteno trenutno situacijo v gospodarstvu in ekonomiki naše države je ob sedanjih pogojih na osnovi razpoložljivih informacij in analiz težko dovolj natančno predvideti prihodnje dogajanje. Kljub temu pa so potrebne usmeritve, ki bodo prinesle boljše rezultate v kovinsko predelovalni industriji, jasno opredeljene:

— proizvodnja zahtevnih izdelkov

— uvajanje avtomatizacije v obdelovalne sisteme

— upoštevanje materialnih in kadrovskih omejitev

— izvozna usmerjenost proizvodnje

Na osnovi teh izhodišč smo se odločili za dve poti:

— načrtovali smo prestrukturiranje v tem smislu, da smo večji delež razpoložljivih in načrtovanih zmogljivosti namenili akumulativnim izdelkom

— nakazujemo smeri pri iskanju novih atraktivnih proizvodnih programov

Še vedno pa ostajamo zvesti osnovni dejavnosti — predelavi žice tudi v prihodnje, saj je petletno obdobje z upoštevanjem dolgoročnih možnosti prekratko, da bi bilo možno realno doseči bistvene spremembe in premike.

Tabela 2 — Struktura uporabljenih osnovnih materialov za posamezno skupino proizvodov

Skupina proizvodov	Osnovni material	
	namen uporabe	oznaka
vijaki	— jekla z garantirano sestavo za preoblikovanje v hladnem za poboljšanje za cementiranje in karbonitriranje	KV 10, Č 1102 Č 1220
	— nerjaveča jekla	Cr-Ni z nizkim C
verige	— jekla z garantirano sestavo s sposobnostjo gibanja v hladnem z garantirano varivostjo (nepomirjena jekla) za poboljšanje za cementiranje in karbonitriranje	Č 1102, Č 8330, Č 7435, Č 5420, 15 Mn-Ni, 16 MnNiCr, 16 MnNiCrMO
mreže in pletiva	— jekla trgovske kvalitete	
	— jekla z garantirano sestavo	
	— nerjavna jekla	

Pomembno je tudi dejstvo, da v našem proizvodnem programu še nismo dosegli vrha in nismo še izčrpali vseh možnosti pri napredovanju, ki jih nudi. Skladno s temi usmeritvami bodo struktura izdelkov in zahteve pri kvalitetah materialov po posameznih skupinah proizvodov naslednje: (tabela 3)

Projekcije proizvodnih planov kažejo, da bo proizvodnja izdelkov z višjimi trdnostmi pri verigah narasla in zahtevala kot osnovni material mi-

krolegirana jekla s sposobnostjo preoblikovanja v hladnem in za nadaljnjo toplotno obdelavo, pri proizvodnji vijakov in odkovkov pa jekla s sposobnostmi za hladno preoblikovanje in s posebej pripravljeno površino, ki omogoča ustrezno življenjsko dobo orodja in zahtevano površino izdelka brez dodelave. Tako zastavljen proizvodni program bo izboljšal strukturo porabljenih jekel v prid kvalitetah z novim razmerjem, ki naj bi bilo obrnjeno v primerjavi z dosedanjim. Ob tem ome-

Tabela 3 — Projekcija materialov v prihodnjem obdobju 1981—85

Izdelek		Oznaka jekla	
vijaki	— lesni vijaki	KV 10, Č 1220	vlečena žica
	karbonitrirani, galvansko zaščiteni		
	— vijaki za pločevino	KV 10, Č 1220	vlečena žica
	cena/kvaliteta, galvansko zaščiteni		
	— hladno stiskani odkovki	KV 10, Č 1220	fosfatna žica
	— matični vijaki	KV 35, KV 10	fosfatna žica
— matice	KV 35, KV 10	fosfatna žica	
— nerjavni vijaki	avstenitno jeklo z nizkim ogljikom		vlečeno in površinsko kemično obdelano
verige	— verige trgovske kvalitete	Č 1102	vlečena žica
	— verige za rud. transporterje	Č 8330, Č 7435	valjana žica do Ø 18 kolob. nad Ø 18 palice
	— verige za elevatorje	Č 5420	nad Ø 18 palice
	— verige za dvigala in privez. bremen	16 MnNiCr	vlečena žica
	— verige za delovne stroje (zaščitne, traktorske, snežne)	16 MnNiCrMO	pobakrena
		15 MnNi	vlečena žica
		16 MnNiCr	
mreže in pletiva	Materiali se vklaplajo v gornji program jekel, razen mrež za armaturo stekel in kord žice za pnevmatike, ki pa jih bo potrebno obdelati posebej, če bo ta proizvodnja zares stekla		

njamo, da upoštevamo preskrbo z osnovnim materialom kot osnovni omejitveni faktor in potrošnje materiala v prihodnje ne proučujemo. Mnenja smo tudi, da je povečanje količinske proizvodnje v predelavi, posebno če se materiali ne vklaplajo v programe železarn, ki težijo k večji proizvodnji plemenitih jekel nerealno.

3. POTREBNE SPREMEMBE IN ZAMENJAVE STROJEV IN NAPRAV ZARADI NOVE RAZVOJNE USMERITVE ŽELEZARJEV IN PREDELOVALCEV

Kakor v prvih poglavjih tega sestavka poudarjamo optimalne poti predelave žice v SZ, se v tem delu dotikamo skupnih interesov na relaciji proizvodja žice — predelava.

Želimo opozoriti na nekatere dileme in različna gledanja glede predelave žice v prihodnosti, to je s stališča železarjev in predelovalcev.

3.1.

Najprej odpiramo dilemo različnih gledanj na pojem »kvalitetno jeklo in prehod na plemeniti program«. Železarji pri tej opredelitvi bolj poudarjajo kemično sestavo in vsebnost posameznih legiranih elementov, pri čemer imajo v mislih jekla, kot na primer nerjavna, odporna proti kemičnim vplivom itd. Predelovalci pa s tem pojmom opredeljujejo jekla z garantirano sestavo, z določenimi mehanskimi lastnostmi, s sposobnostjo za posamezne postopke preoblikovanja v hladnem, z zagotovljeno varivostjo ter z ustrezno dimenzijsko in površinsko pripravo.

Verjetno se bo treba posebej, če je to skupen interes, dogovoriti o tem vprašanju in si postaviti interno klasifikacijo, ki lahko postane tudi osnova za pripravo ustreznega standarda.

3.2.

Tehnološke zahteve pri proizvodnji in pripravi žice za doseganje optimalne predelave so za posamezno skupino proizvodov naslednje:

Vijaki in hladni odkovki

— garantirana sestava kot osnovni pogoj, ki zadovoljuje zahtevam po enakomernosti materiala

— ustrezne mehanske lastnosti materiala — sposobnost preoblikovanja v hladnem

— večja/manjša — dogovorjena dimenzijska natančnost, ki jo narekuje vrsta nadaljnje predelave (zaprti stisk)

— stanje površine — fosfatirano, bakreno, kadmijirano, kar omogoča ustrezno življenjsko dobo orodja, doseganje ekstremnih zahtev pri preoblikovanju, doseganje ustreznih površin izdelovanca,

— še nekatere posebne zahteve pri dobavljenem stanju — velikost enote, antikorozijska zaščita, vrsta embalaže itd.

— v tej skupini posebej omenjamo materiale za nerjavne vijake, za kar uporabljamo avstenitno žico s čim nižjo trdnostjo, da je stiskanje mogoče. Podobno velja tudi pri mikrolegiranih jeklih.

Verige

— ker upogibanje verige, ki se, če je le mogoče, izvaja v hladnem, predstavlja pomembno operacijo pri izdelavi verig, veljajo tudi v tem primeru zahteve po neenakomernosti materiala in ustreznih mehanskih lastnostih. Predvsem se v tem primeru srečujemo s pojmom minimalnega krivinskega radija, ki ga material pri pregibu prenese in ki ob enem odvisno od načina upogibanja (klasično z lokalnimi deformacijami, sodobno s postopnim upogibom) določa mejo med delom v hladnem ali v toplem. Kvaliteta upogibanja močno vpliva na kvaliteto in trdnost zvarnega spoja.

— varjenje kot naslednja operacija tudi zahteva izpolnjevanje nekaterih pogojev. Klasični varilni stroj z elektroporovnim načinom varjenja brez odžiganja zahteva nepomirjeno jeklo, površina žice pa naj omogoča dobre kontakte med varilno elektrodo in osnovnim materialom.

Varjenje pomirjenih jekel znižuje zgornjo dovoljeno mejo za ogljik (0,18 %), površina žice pa naj bo prevlečena z 1—2 mikrona debelo plastjo bakra, ki omogoča boljše kontakte. Tako pripravo žice dosežemo z znanimi kemičnimi postopki in nadaljnjim mokrim prevlekom. Površina žice je čista, nima ostankov vlečnih praškov, ki bistveno poslabšajo kontaktne površine, zato ima dobro prevodnost pod elektrodami. S tako pripravo žice lahko z elektroporom in načinom varjenja varimo tudi mikrolegirana jekla, vendar z ustrezno manjšimi hitrostmi in ustrezno večjimi pritiski. Te tehnološke zahteve pogojujejo žico z:

— garantirano sestavo in varilno sposobnostjo

— ustreznimi mehanskimi lastnostmi za hladno upogibanje

— dimenzijsko in oblikovno natančnostjo

— stanjem površine, ki omogoča ustrezno prevodnost električnega toka

Pri izdelavi mrež in pletiv postavljamo podobne zahteve.

Če želimo doseči zahtevano — željeno lastnost žic za nadaljnjo predelavo, je potrebno pri prehodu v kvalitetni program urediti:

1. Toplotno obdelavo (peči, ki omogočajo nastavljanje režimov ohlajanja)

2. Površinsko kemično obdelavo žic in palic

Za te toplotne obdelave danes nobena od železarn nima zadosti kapacitet niti pravih peči (razen železarna Štore). Podobno pa je stanje pri kemični dodelavi. To pa pomeni nove investicije v finalizaciji pri pripravi žice. Z ozirom na to, da je nadaljnja proizvodnja žice v SZ vprašljiva, ko se tehtajo smeri nadaljnjega razvoja, odpiramo še

ново dilemo, ki naj pomaga pri iskanju optimalne rešitve s stališča nacionalnega gospodarstva. Gre za vprašanje, ali je smotrnejše

— da si železarne zagotovijo pogoje in s svojo predelavo usmerijo v njihovo osnovno dejavnost — proizvodnjo surovin ter pripravijo tudi žice do uporabnega stanja z vsemi že omenjenimi zahtevami

— ali naj se razmeroma neorganizirano in razdrobljeno opravlja priprava žice v predelavi.

Odgovor ni težak, prav gotovo pa je treba poiskati načine, da bo tako reševanje stimulatивно in zanimivo tudi za železarje.

4. ZAKLJUČKI

— Naše projekcije proizvodnih planov in dohodkovne uspešnosti kažejo za prihodnje obdobje, da je predelava žice in izdelki, ki smo jih navajali, še vedno aktualna. S kontinuiranim nadaljnjim razvojem bi veljalo obdržati prednost, ki jo imajo pred ostalimi jugoslovanskimi proizvajalci. Seveda ostaja osnovna poanta prihodnosti prehod na zahtevnejše izdelke in s tem ustrezna preusmeritev pri porabljenih materialih.

— Resnično si težko zamišljamo preusmeritev naše proizvodnje na predelavo pločevine. Take zamisli obstajajo in smo prav zato življenjsko zainteresirani, da proizvodnja žice v SZ ostane vsaj v takem obsegu kot doslej.

Čeprav pričakujemo težave pri preskrbi v prihodnjem petletnem obdobju, pa predvidene investicije v železarni Jesenice rešujejo ta problem.

— Proizvodnja izdelkov višjih kvaliteten stopenj zahteva v marsičem drugačen pristop že pri pripravi surovin in spremenjen odnos pri zagotavljanju potrebnih pogojev, predvsem pa ustrezne kvalitete in enakomernost dobav v posameznih obdobjih.

Ko govorimo o dobavljenem stanju, k temu lahko dodamo tudi nerešena vprašanja o velikosti enote, zaščiti, embalaži, itd.

— Predvsem pa iz celotnega sledi, da je treba za prehod na kvaliteten program najprej urediti dva osnovna pogoja:

1. toplotno obdelavo,
2. površinsko kemično obdelavo žice.

Ta vprašanja pa zahtevajo ustrezne nove naprave, kar zadeva področje investicij in naših realnih možnosti pri tem.

Oksidacija Mn u kiseoničkom konvertoru kod prerade visokomanganskog gvoždja

ASM/SLA: D10, D11n, Mn
UDK: 669.245 LD; 669.046.547

K. Buha, D. Pihura

Problematika izrade čelika sa povišenim sadržajem Mn u kiseoničkom konvertoru. Teoretske osnove oksidacije i redukcije mangana u uslovima proizvodnje čelika u kiseoničkom konvertoru.

Usporedba teoretskih i praktičkih rezultata sa posebnim osvrtom na raspodjelu Mn između metala i troske. Kraći pregled uticaja povišenog sadržaja Mn na tehnološke i ekonomske pokazatelje proizvodnje niskougljeničkog čelika. Proizvodnja čelika u 130 tonskom konvertoru u Željezari Zenica.

Zaključci za praksu koji su proizašli iz analize praćenja većeg broja talina.

UVOD

Sa razvojem konvertorskog postupka pedesetih godina započela je nova epoha u tehnologiji proizvodnje čelika. Mnogobrojna laboratorijska i industrijska istraživanja su omogućila da se savladaju kompleksni tehnološki i metalurški problemi. Kontrolni procesa odugljičavanja, odosforavanja, odsumporavanja je posvećena najveća pažnja. Tek u posljednjih deset godina počinje da se posvećuje sve veća pažnja procesima i reakcijama, koje kontroliraju ponašanje ostalih elemenata, kao što su Mn, Si, N i O itd, čiji uticaji imaju sekundarni značaj, ali nisu zanemarljivi.

Od svih spomenutih elemenata mangan ima posebno veliki značaj za našu čeličansku praksu zbog njegovog veoma visokog sadržaja u sirovom gvoždju.

Pregled stručne literature iz ovog područja ukazuje da mangan u sirovom gvoždju ima značajan uticaj na niz tehnoloških parametara u procesu konvertorske proizvodnje čelika, kao što su: brzina oksidacije ugljika, oksidacijski potencijal troske, sposobnost nastanka i količina prve troske, odsumporavanje, potrošnja vatrostalne opeke idr.

Osnovni cilj ovog zadatka je da na osnovu teoretskih saznanja i nekih praktičnih iskustava pri radu sa visokomanganskim sirovim gvoždjem pre-

zentira sve potrebne informacije, koje su neophodne pri razradi tehnologije i optimizacije konvertorskog postupka i da da kraći osvrt na problematiku proizvodnje čelika u konvertoru u Željezari Zenica sa tehnološkom problematikom i odgo-varajućim zaključcima.

1. TEORETSKE OSNOVE OKSIDACIJE I REDUKCIJE MANGANA U USLOVIMA PROIZVODNJE ČELIKA U KONVERTORU

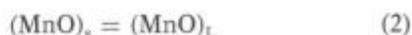
Osnovna karakteristika konvertorskog postupka je kompleksnost fizikalnih i kemijskih reakcija i procesa, koji se odvijaju simultano ili u nekom koherentnom redosljedu. Uprkos toj činjenici, postoji niz veoma značajnih parametara, koji slijedi termodinamičke i kinetičke zakone.

Kod sadašnjih istraživanja mnogi autori su pokušali izgraditi kompleksne modele, koji uzimaju u obzir međusobne reakcije između toplotnog prenosa i prenosa masa na svim reakcijskim površinama: troska — tekući metal — plin. Početkom sedamdesetih godina postalo je jasno da je za bolje poznavanje i razumijevanje fundamentalnih aspekata konvertorskog postupka potrebno pristupiti studiji parcijalnih procesa i reakcija. Utvrđeno je da kod toga igra veoma značajnu ulogu termodinamička analiza reakcija koje se odvijaju između tečnog metala, troske i plinske faze.

1.1. Oksidacija i redukcija mangana

U jednom od dosadašnjih radova autora [1] dati su osnovni podaci o termodinamičkoj reakciji mangana sa kisikom u uslovima konvertorskog postupka, zato bi se na ovom mjestu zadržali samo na nekim osnovnim aspektima.

Osnovnu reakciju između mangana i kisika u tečnom čeliku možemo zapisati u obliku:



gdje Mn i O označavaju sadržaj mangana i kisika u rastopljenom gvoždju, a $(\text{MnO})_s$ i $(\text{MnO})_L$ manganov oksid u čvrstom i tečnom stanju.

K. Buha, dipl. ing. metal., glavni tehnolog u Željezari Zenica
D. Pihura, dipl. ing. metal., samostalni istraživač, Institut Hasan Brkić, Zenica

Tabela 1

Promjene slobodne energije za reakciju			
Slobodna energija reakcije (1), ΔG_1	izraz	K_{Mn} vrijednost	Literatura
$-68400 + 30,56 T$	$\frac{a_{MnO}}{a_{Mn} \cdot a_O}$	20,08	Chipman [2]
$-69550 + 31,02 T$	$\frac{a_{MnO}}{a_{Mn} \cdot a_O}$	21,69	Kulikov [3]
$-64360 + 26,02 T$	$\frac{a_{MnO}}{a_{Mn} \cdot a_O}$	66,67	Vladimirov [4]
	$\frac{a_{MnO}}{a_{Mn} \cdot a_O}$	22,62	Janke [5]

Za reakciju (1) postoje u literaturi mnogobrojni podaci, koje navodimo u tabeli 1. Iz tih podataka zaključujemo da se vrijednosti za konstantu K_{Mn} isto tako međusobno razlikuju i da se za temperaturu 1600° C kreću od 20,1 do 66,7.

Na osnovu literaturnih podataka dobijena je za reakciju po jednadžbi (2) vrijednost slobodne energije: $\Delta G_2^\circ = 10\,700 - 5,2 T \frac{10^7}{2,37}$ (J/mol). Kom-

binacija reakcija po jednadžbama (1) i (2) omogućava izvođenje termodinamičkih podataka za sumarnu vrijednost slobodne energije cjelokupne reakcije:

$$\Delta G_3^\circ = \Delta G_1^\circ + \Delta G_2^\circ \quad (3)$$

Izračunata sumarna vrijednost slobodne energije iznosi: $\Delta G_3^\circ = -58\,400 + 25,58 T$ po Chipmanu [2], dok vrijednost konstante te ukupne reakcije:

$$[Mn] + [O] = (MnO)_L \quad (4)$$

na 1600° C iznosi:

$$K_{Mn} = \frac{a_{MnO}}{a_{Mn} \cdot a_O} = 13,70 \quad (5)$$

U početnoj fazi duvanja sa kisikom odgorijeva mangan skupa sa silicijem. Tako nastaje prva troska koja sadrži, pored (MnO) i (SiO₂), još (CaO) i (FeO). Zbog intenzivne reakcije miješanja reakcijskih komponenata i dovoljnog dotoka kisika reakcija mangana teče u veoma povoljnim kinetičkim uslovima. Kod povećanih sadržaja [Mn] u sirovom gvoždju brzina odgora mangana praktično nije ovisna od sadržaja mangana, što možemo definirati jednačinom prvoga reda:

$$V_{Mn} = \frac{d_{Mn}}{dt} = -k \quad (6)$$

odnosno u integralnom obliku:

$$Mn = Mn^0 - k \cdot t \quad (7)$$

Vrijednost konstante $-k$ pada sa porastom temperature, što direktno znači da sa vremenom duvanja pada njena vrijednost. Na taj mehanizam u najvećoj mjeri utiče sadržaj ugljika, kao i nje-

gova brzina oksidacije $-V_c$ (% C/min). Kad vrijednost $-V_c$ dostigne svoj maksimum, naglo se mijenjaju uslovi za oksidaciju mangana. Ponuda kisika je tada najmanja, pošto sa porastom temperature vodeću ulogu preuzima ugljik, dok je kod nižih temperatura glavni konkurent manganu bio silicij. Rezultat toga je da se smjer reakcije praktično okrene: mangan iz troske se počinje reducirati, što vodi povećanju mangana u tečnom metalu.

Za teoretska istraživanja je zanimljiv period oksidacije mangana kao rezultat njegove reakcije sa (FeO) u troski:



$$K_{Mn-Fe} = \frac{a_{MnO}}{a_{Mn} \cdot a_{FeO}} = \frac{(MnO)}{Mn \cdot (FeO)} \cdot \frac{\gamma_{MnO}}{\gamma_{FeO}} \quad (9)$$

Pošto je poznavanje aktivnih koeficijenata uglavnom ograničeno na jednostavnije sisteme, u većini slučajeva koristi se empirijski izraz za konstantu K_{Mn-Fe} [6]:

$$\begin{aligned} \log K_{Mn-Fe} &= \log \frac{N_{MnO}}{[Mn] \cdot N_{FeO}} = \\ &= \log \frac{(MnO)}{[Mn] (\% FeO)} = \frac{6440}{T} - 2,95 \quad (10) \end{aligned}$$

Uticao SiO₂ na konstantu K_{Mn-Fe} u sistemu MnO-FeO možemo uzeti u obzir sa korelacijskom jednačinom Fujita i Maruhashi [6]:

$$\log \frac{N_{MnO}}{[Mn] \cdot N_{FeO}} = \frac{6400}{T} - 2,30 + 1,056 N_{SiO_2} \quad (11)$$

Po podacima koje daje Fischer i suradnici [7, 8], Al₂O₃ nema praktično nikakvog uticaja na konstantu ravnoteže čak do 20 % Al₂O₃, dok P₂O₅ povećava njenu vrijednost do sadržaja 8 %, a onda sa daljnjim porastom sadržaja P₂O₅ njena vrijednost pada.

Kod analize reakcija koje se vrše između troske i metala moramo uzeti u obzir i reakciju:



Schenck i suradnici [9] su izabrali odnos $N_{MnO}/[Mn]$ kao parametar za opis reakcije redukcije (MnO) ugljikom:

$$\log \frac{N_{MnO}}{Mn} = 1,37 - \left[\frac{(N_{CaO})^2}{(N_{SiO_2})} \right] \quad (13)$$

U praksi se često upotrebljava odnos (Mn)/[Mn], koji je moguće dovesti u vezu sa jednačinama tipa (11) i (13) kroz upotrebu stehiometrijskih odnosa:

$$(MnO) = \frac{M_{MnO}}{M_{Mn}} \cdot (Mn) = \frac{70,93}{54,94} (Mn) = 1,29 (Mn) \quad (14)$$

Tako na primjer, jednačina (11) izražena u novom odnosu glasi:

$$\log \frac{(Mn)}{Mn} = \frac{6440}{T} - 2,41 + 1,056 \cdot N_{SiO_2} + \log (FeO) \quad (15)$$

Zaključci koji proizlaze iz ove analize su sljedeći:

Na prelaz mangana iz sirovog gvoždja u trosku povoljno utiče:

- visok sadržaj FeO i SiO₂ u troski
- niska temperatura

Praktična iskustva, međjutim, pokazuju da je prelaz mangana u trosku dinamična funkcija, koja se mijenja tokom vremena, kao što to jasno ilustrira slika 1, odnosno slika 2. Zato je potrebno u sljedećem poglavlju pažnju usmjeriti na analizu eksperimentalnih uticajnih parametara na mehanizam transporta mangana u trosku, i obratno, u savremenom konvertorskom procesu.

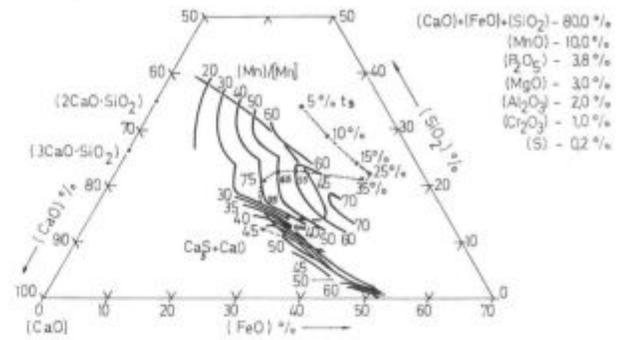
2. PRAKTIČNA ISKUSTVA OKSIDACIJE MANGANA U KONVERTORU

Kao što je rečeno u prvom poglavlju, kod ponašanja mangana u konvertoru opažamo tri karakteristične faze:

- oksidacija mangana u početnom periodu duvanja
- redukcija mangana u fazi maksimalne brzine odugljičavanja
- sekundarna oksidacija na kraju duvanja, kada brzina odugljičavanja postepeno pada

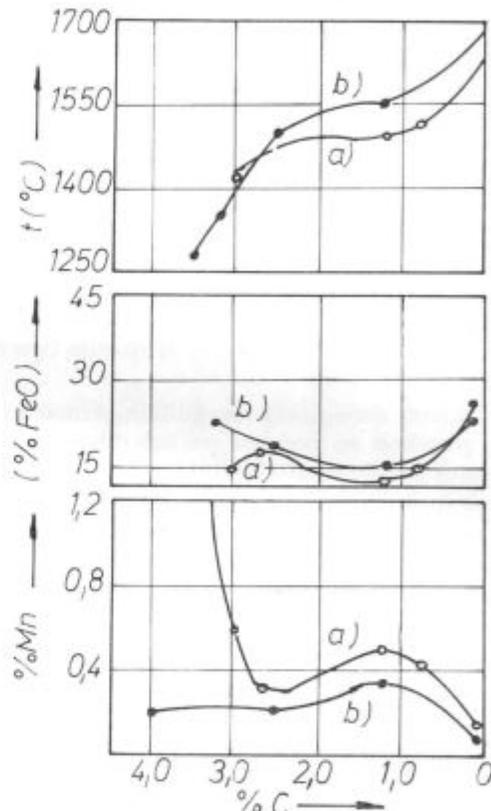
U početnom periodu duvanja kisika ponuda je veoma visoka. U toj fazi silicij ima veći afinitet prema kisiku nego mangan. Međjutim, to važi samo za uslove kada je i sadržaj dovoljno visok. Sa porastom temperature sve više i više raste aktivnost ugljika, iako njegov sadržaj postepeno pada. Paralelno sa time počinje i stvaranje CO, a sa tim i intenzivno kuhanje taline. Količina kisika, koja je na raspolaganju za reakciju, zavisi od pritiska kisika u mlaznici i udaljenosti koplja od površine kupke.

Oksidacija mangana, silicija i željeza ima za posljedicu, pored poboljšanja toplotne bilance, procesa, nastanka troske u prvoj fazi.



Slika 1
Put koncentracije Mn kod različitog vodjenja koplja u konvertoru i temperature 1620°C (Bardenheuer et al.)

Fig. 1
Mn content variations with various ways of the lance operation in the converter at 1620°C (Bardenheuer et al.)

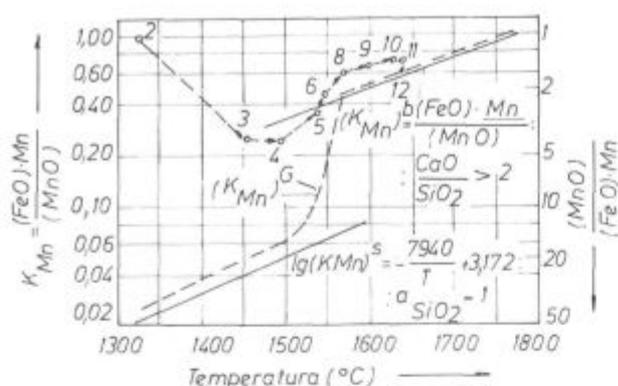


Slika 2
Parametri duvanja sirovog gvoždja u konvertoru, kao funkcija sadržaja C u uložku (temp. (FeO), [Mn])
a) visokomangansko gvoždje sa > 0,8 % Mn
b) niskomangansko gvoždje sa < 0,4 % Mn

Fig. 2
Parameters of blowing through the pig iron in the converter as a function of C content in charge /temp. (FeO), [Mn]/
a) high-manganese iron with > 0.8 % Mn
b) low-manganese iron with < 0.4 % Mn

2.1. Mehanizam nastanka troske u prvoj fazi

Za ovu analizu je od posebnog značaja uloga mangana kod ovoga procesa. Eksperimentalna istraživanja mineraloškog sastava prvih troski su pokazala [10, 11] da je njen sastav tipa: CaO-MnO-MgO-FeO-SiO₂. Kristalizirani oblik troske se pri-



Slika 3
Približavanje raspodjele Mn kod 3-tonskog LD konvertora po Plöckingerovim i Wahlsterovim¹³ podacima. Brojevi označavaju vrijednost

Fig. 3
Closing of the manganese distribution data by Plöckinger and Wahlster¹³ for a 3 t LD converter (Figures represent the values)

bližava po svome sastavu mineralu montičelit: $\text{CaO} \cdot (\text{Mn}, \text{Mg}, \text{Fe}) \text{O} \cdot \text{SiO}_2$. Prisutnost manganovog oksida u troski povoljno utiče na proces preobrazbe mineralnih faza i pregrupacije iona. Tako se znatno mijenjaju fizikalne osobine troske:

- smanjuje se viskozitet troske
- troska bolje prodire u komade nerastopljene kreča, odnosno mineralnih grupacija tipa ortosilikata ($2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$)

Promjena viskoziteta troske ima primarno značenje, posebno za početni period duvanja, pošto je u tom periodu njen viskozitet visok zbog niskih temperatura.

Zanimljivo je da je uloga mangana na kinetiku nastanka troske značajna, prije svega, u prvom periodu duvanja. U kasnijim fazama se razlike u sastavu troske sve više smanjuju.

Prema istraživanjima Baptizmanskog i suradnika [11], moguće je dovesti u direktnu korelaciju količinu nastale troske sa stepenom oksidacije mangana prema jednačini:

$$T_s = \frac{M(\text{SG}) \cdot \text{Mn} + M(\text{S}) \cdot \text{Mn} - M(\text{Č}) \cdot \text{Mn}}{\frac{55}{71} (\text{MnO})} \quad (16)$$

gdje:

M(SG), M(S), M(Č) — označavaju masu sirovog gvoždja, starog željeza i čelika u konvertoru sa odgovarajućim sadržajima mangana;

(MnO) — sadržaj oksida mangana u troski (%)

Mn — sadržaj mangana u komponentama metalnog uložka i čelika (%)

2.2. Uticaj nekih tehnoloških parametara na raspodjelu mangana u konvertoru

Sistematična istraživanja brojnih autora su pokazala da na koeficijent raspodjele mangana — $(\text{Mn})/[\text{Mn}]$ ili $(\text{MnO})/[\text{Mn}]$ utiče veliki broj para-

metara. Plöckingerova i Wahlsterova istraživanja u trotonskom konvertoru su pokazala da se u posljednjoj fazi duvanja raspodjela mangana približava ravnotežnim uslovima [13]. Njihovi rezultati su pokazani na slici 3.

$$K_{\text{Mn}} = \frac{(\text{FeO}) \cdot [\text{Mn}]}{(\text{MnO})} \quad (\text{u različitim vremenskim periodima duvanja od 2 do 12})$$

$$(K_{\text{Mn}})^b : (\% \text{CaO} / \% \text{SiO}_2) > 2$$

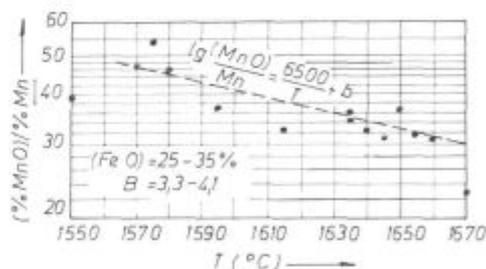
$$(K_{\text{Mn}})^s : \% \text{SiO}_2 = 1 \text{ (troska zasićena sa SiO}_2\text{)}$$

$$(K_{\text{Mn}})^t : \text{teoretska ravnoteža za dati bazicitet i temperaturu.}$$

Te rezultate su potvrdila kasnija istraživanja [11, 14, 15], čiji su rezultati dobiveni u različitim uslovima, zato nije moguće izvući kvantitativne zaključke. Evo nekih od njihovih rezultata.

2.3. Uticaj temperature na raspodjelu $(\text{Mn})/[\text{Mn}]$

Iz slike 3 je moguće zaključiti da temperatura ima određen uticaj na raspodjelu mangana između troske i metala. Isto tako, vidimo da je gradijent dK_{Mn}/dt približno isti u kiselini i bazičnim troskama. To su potvrdila i praktična iskustva kod SM-čeličana, a isti takav odnos je utvrđen i kod konvertorskog postupka.



Slika 4
Uticaj temperature na koeficijent raspodjele Mn u konvertoru (H. von Ende et al)

Fig. 4
Temperature influence on the distribution coefficient of manganese in the converter (H. von Ende et al)

Na slici 4 su dati rezultati H. von Ende i saradnika [11], koji jasno pokazuju da porastom temperature tečnog metala slabi tendencija (termodinamički afinitet) prelaska mangana iz tečnog metala u trosku, odnosno pada vrijednost koeficijentna raspodjele:

$$\log \frac{(\text{MnO})}{[\text{Mn}]} = \frac{6500}{T} + b$$

2.4. Uticaj količine uduvanog kisika na oksidaciju mangana

Praktični rezultati na 40-tonskom konvertoru sa prosječnim uloškom: 4,05 do 4,30 % C, 0,50 do 0,72 % Si, 0,94—1,16 % Mn i visokim sadržajem fosfora (0,175—0,266 % P) su pokazali [11] da po-

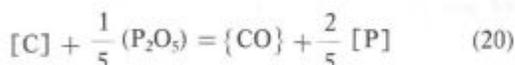
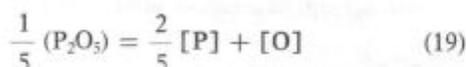
stoji direktna korelacija izmedju količine uduvanog kisika (Nm^3/t) i koeficijentata raspodjele mangana (slika 5)

Očigledno da su odnosi izmedju kemijskog sastava troske, količine uduvanog kisika (Nm^3/t), oksidacije mangana i njegovog prelaska u trosku još nedovoljno istraženi. Kompleksnost procesa (npr. rastapanje kreča u troski) i kemijskih reakcija koje se odvijaju simultano je tako velika, tako da danas nije moguće u potpunosti objasniti proces redukcije mangana iz troske.

2.5. Ponašanje sumpora i fosfora kod visokog mangana u ulošku

Prenos fosfora i sumpora iz tečnog metala u trosku i plinsku fazu moramo posmatrati s aspekta oksidacijskog potencijala metala i kemijskog sastava troske.

Neka praktična iskustva su pokazala [10, 11] da je brzina odgora fosfora u početnoj i konačnoj fazi duvanja nešto veća od brzine odgora ugljika. Termodinamična analiza tih reakcija ukazuje na slijedeće odnose:



U uslovima kada je $a_{\text{P}_2\text{O}_5} = 1$ i $p_{\text{CO}} = 1$ bar odnos izmedju ugljika i fosfora je:

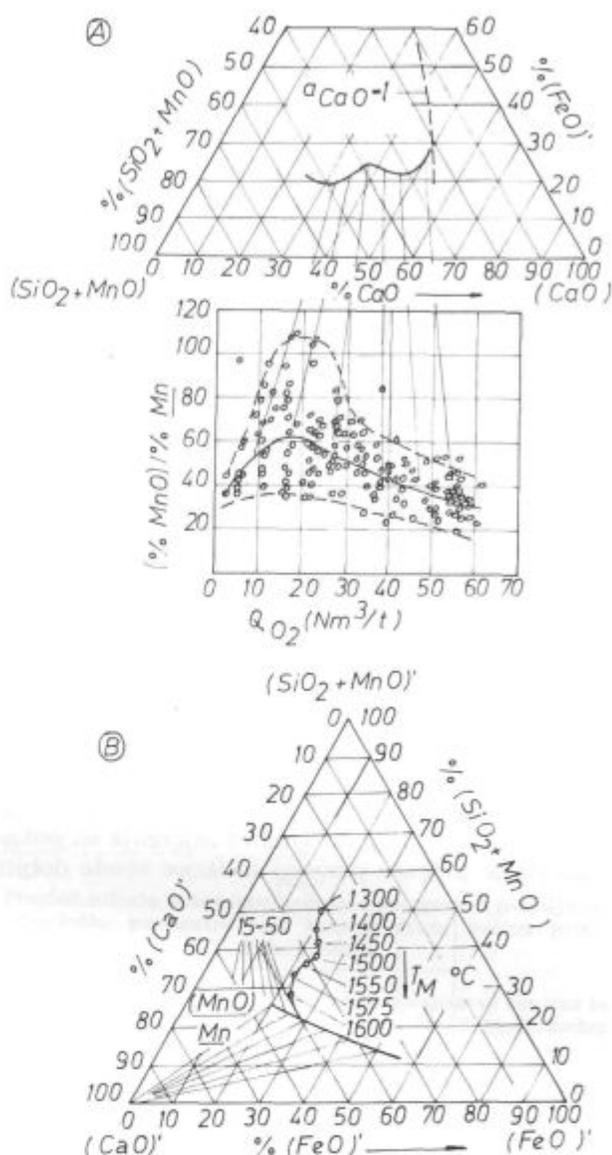
$$\log [\text{C}] = 2/5 \log [\text{P}] - \log k$$

Gradijent izmedju ugljika i fosfora 2:5 je potvrđen u praksi i veoma dobro se slaže sa teoretskim zaključcima [11].

Koeficijent raspodjele fosfora: $(\text{P}_2\text{O}_5)/\% [\text{P}^2]$ kao funkcija (MnO) u troski nije konkretno određivan, ali po nekim zaključcima možemo pretpostaviti da visok sadržaj $[\text{Mn}]$ u gvoždju nepovoljno utiče na ostvarenje fosfora iz metala. Medjutim, kao što je rečeno, čvrstih eksperimentalnih dokaza za tu tvrdnju nema.

Dosta slična situacija je i sa mehanizmom odsumporenja. U početnoj fazi procesa duvanja temperatura i bazičnost troske su niski. Medjutim, sa porastom bazičnosti raste i sadržaj (FeO) i (MnO) u troski, što opet vodi do pogoršanja uslova za prenos sumpora iz metala u trosku.

Povećani sadržaj mangana u troski povoljno utiče na viskoznost troske i brzinu rastapanja kreča, tako da poboljšava kinetičke uslove procesa. Općenito možemo zaključiti da mangan u gvoždju nema bitnijeg uticaja na mehanizam odsumporenja u konvertorskom postupku.



Slika 5

Promjena kemijskog sastava troske i koeficijenta raspodjele Mn za vrijeme duvanja u 40 tonskom LD konvertoru (H. von Ende i saradnici¹¹⁾)

A — Uticaj količine uduvanog kisika

B — Put sastava troske i temperature tekućeg metala

Fig. 5

Variation of the chemical composition of slag and the manganese distribution coefficient during the blowing period in a 40 t LD converter (H. von Ende et al¹¹⁾)

A — Influence of the amount of blown oxygen

B — Variation of the slag composition and the temperature of molten metal

2.6. Korelacija izmedju mangana i kisika kod konvertorskog postupka

Iz teoretske analize (jednačina 1) zaključujemo da u ravnotežnim uslovima i konstantnoj temperaturi postoji relacija:

$$[\text{Mn}] \cdot a_0 = \text{konstanta}$$

U literaturi je moguće naći mnogobrojne rezultate istraživanja odnosa izmedju sadržaja mangana i kisika. Ako zaobidjemo istraživanja u labora-

torijskim uslovima i neke starije studije, kod kojih nije bilo moguće mjeriti aktivnost kisika (a_o), onda je vrijedno da spomenemo samo neka od za-paženijih istraživanja:

Javojski i suradnici [16]

$$[O] = 0,0461 - 0,0425 \cdot [Mn] \quad (r_k = 0,343, u = 3,2)$$

za područje koncentracije mangana: 0,09 do 0,29 % Mn. Ovi autori navode nešto kompleksniju korelaciju:

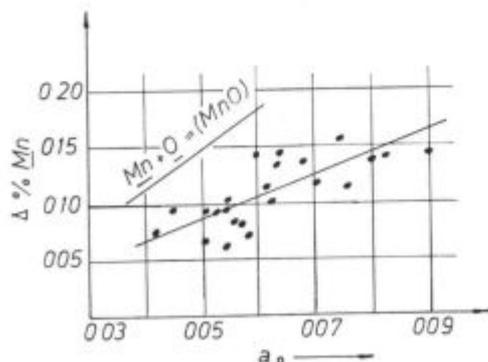
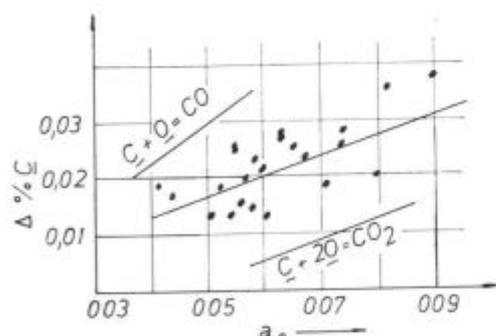
$$[O] = 0,143 \cdot C + 0,00056 (FeO) - 0,023 [Mn] + 0,0427$$

za područje koncentracije ugljika 0,05—0,10 % C sa veoma visokim koeficijentom determinacije ($r_k = 0,92$). Kod nešto viših sadržaja ugljika (0,05 do 0,18 % C) su dobili slijedeću korelaciju:

$$[O] = -0,154 [C] + 0,0006 (FeO) - 0,0181 [Mn] + 12 \cdot 10^{-7} + 0,0392$$

Ph. Catoul, J. Hancart [17]

Autori su mjerili aktivnost kisika u konvertorima različite veličine sa automatskim sistemom, direktno u konvertoru (pred izlivom). Vrijeme mjerenja je iznosilo 20 sekundi i cijela operacija je trajala oko 1 minut. Njihova mjerenja su pokazala da je moguće pomoću kisikove sonde dobiti

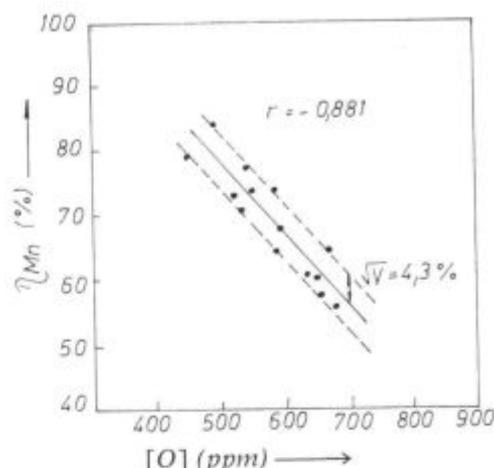


Slika 6

Korelacija između gubitka ugljika i mangana kod legiranja i aktivnosti kisika u tekućem metalu

Fig. 6

Correlation between the carbon and manganese loss during alloying and the oxygen activity in molten metal



Slika 7

Relacija između iskorištenja mangana (legiranje sa FeMn) i sadržaja kisika (aktivnost) kod proizvodnje neumirenog čelika

Fig. 7

Relationship between the manganese yield (alloying with FeMn) and oxygen content (activity) in manufacturing the rimming steel

reproduktivne rezultate i dosta visoku korelaciju između sadržaja mangana i aktivnosti kisika ako je sadržaj ugljika ispod neke kritične granice.

A. Jacquemont i saradnici [18]

Njihova mjerenja su pokazala da postoji korelacija između sadržaja mangana i aktivnosti kisika. Zanimljiva je, međutim, činjenica da postoje korelacije između stepena oksidacije elemenata (% C, % Mn, % Si, %) kod legiranja i aktivnosti kisika (slika 6 — primjer za ugljik i mangan).

T. Saeki i saradnici [19] te Nagtev i saradnici [20]

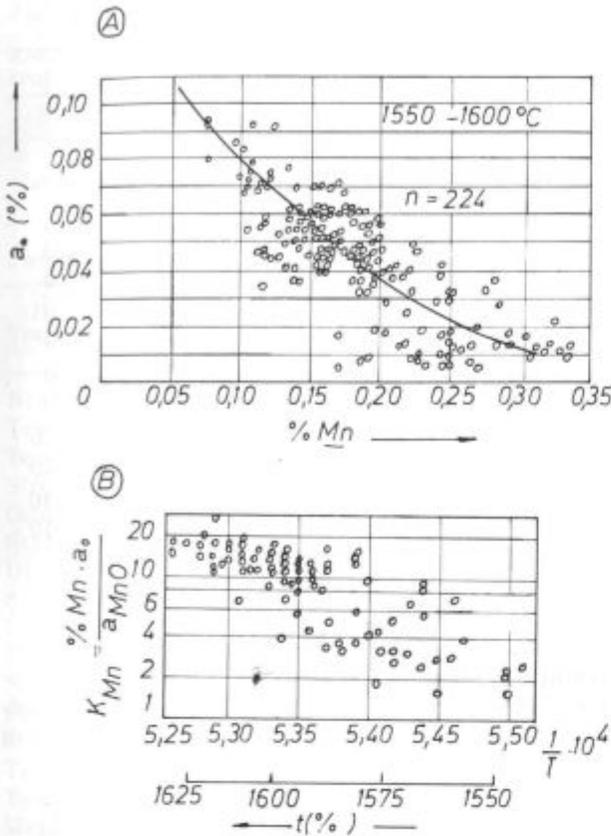
Ovi autori su našli analogne ovisnosti između aktivnosti kisika, određenog kisikovom sondom, i stepena oksidacija mangana:

$$[Mn] = 14,2 + 432 \cdot a_o \quad (r_k = 0,88, u = 7,96)$$

Na slici 7 su pokazani rezultati japanskih istraživača [19] koji su dobiveni kod praćenja odgora mangana u neumirenim čelicima.

Najnovija Boomova i Halbergova istraživanja na 300-tonskom kisikovom konvertoru su pokazala da je aktivnost kisika korelirana sa sadržajem mangana (kod sadržaja mangana u gvoždju: Mn = 0,7 %). Njihovi rezultati su predstavljeni na slici 8. To je ponovni dokaz jedne ranije studije Bardenheurera i saradnika, da je koeficijent raspodjele mangana (Mn) [Mn] moguće povezati sa sadržanjem kisika u tečnom metalu:

$$\lg O = \frac{2}{3} \lg \frac{(Mn)}{[Mn]} - \frac{8755}{T} + 2,39$$



Slika 8

Ekperimentalni rezultati odnosa mangana i aktivnog kisika u 300-tonskom konvertoru (po Boomovim i Halbergovim podacima (21))

Fig. 8

Experimental data for the ratio between manganese and active oxygen in a 300,t converter (by Boom and Halberg²¹)

Na osnovu sabranog i kritički ocijenjenog eksperimentalnog materijala pokušali smo kvalitativno ilustrirati intenzitet uticaja povećanog sadržaja mangana u gvoždju na pojedine tehnološke parametre. Rezultati su prikazani na slici 9.

3. PROIZVODNJA KONVERTORSKOG ČELIKA U 1978. GODINI

3.1. Ostvarenje proizvodnje

Dinamika porasta proizvodnje konvertorskog čelika u 1978. godini je bila znatna, mada ne u onoj mjeri koja se očekivala. Ostvarena proizvodnja sirovog čelika od 603.931 t veća je za 73,7 %, a očekivano je znatno više. Nedostatak tekućeg gvoždja osjećao se tokom cijele 1978. godine, što je imalo znatnog uticaja kako na ostvarenje planirane proizvodnje tako i na proces izrade čelika u konvertoru.

Ostvarenje proizvodnje sirovog čelika na konvertorima i ostvarenje plana konti odlivaka po mjesecima 1978. godine navedeno je na slici 10. Ostvarena proizvodnja je za 13 % manja od planirane, što nije slučaj sa izvacima koji se približuju predviđenim.

3.2. Sastav tečnog gvoždja

Neujednačenost hemijskog sastava sirovog gvoždja i dalje je aktuelan problem, kome se u dosadašnjem radu malo posvećivala pažnja. Radi ilustracije navodimo kretanje sastava gvoždja u

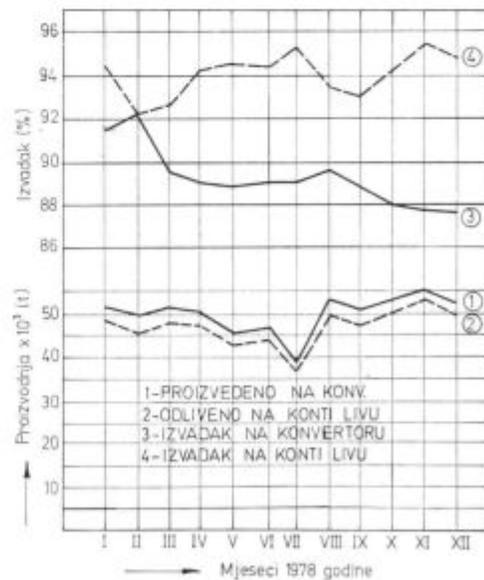
TEHNOLOŠKI PARAMETRI	Kod povećanog [Mn] u gvoždju		
	smalji	nepromijenjeno	poveća
FAZA OKSIDACIJE			
Brzina oksidacije ugljika	↔		
Oksidacij potencijal troske	↔		
Sadržaj MnO u troski			↔
Sadržaj FeO u troski	↔		
Sposobnost nastanka troske			↔
Količina troske			↔
Bazičnost troske			↔
Odsurnarenje		↔	
Odstašćenje	↔		
Temperatura tečnog čelika			↔
Talište i viskoznost troske	↔		
Vrijeme duvanja			↔
Potrošnja kisika za duvanje			↔
Erozija ognjesta opeke			↔
FAZA RAFINACIJE			
Sadržaj kisika u čeliku	b) ↔ a)		
Konačni sadržaj mangana			↔
Sadržaj konačnog ugljika			↔
Odgor elemenata Mn, Si, Al	↔		
a) Kod visokog %C (iznad 0,15%) b) Kod niskog %C (ispod 0,07%)			

Slika 9

Pregled uticaja povećanog sadržaja mangana u gvoždju na tehnološke parametre kod konvertorskog načina proizvodnje čelika

Fig. 9

Review of the influence of increased manganese content in iron on the technological parameters for manufacturing steel in converter



Slika 10

Proizvodnja konvertorskog čelika u Zeljzari »Zenica« u 1978. godini

Fig. 10

Steel production data in the converters of Zenica Steelworks for 1978

Tabela 2

Kretanje hemijskog sastava tekućeg gvoždja u mikseru u 1977. i 1978. godini								
Element	Mjere varijacije							
	Godina	N	Aritmet. sred. Mx	Standard. dev. σx	Područje varijacije Mx $\pm 2\sigma x$	Faktor V	Interval	
C	1977	4102	3,67	0,10	3,47 — 3,87	2,72	0,20	
	1978	1974	3,63	0,10	3,43 — 3,83	2,75	0,20	
Si	1977	4078	0,55	0,07	0,41 — 0,69	12,73	0,10	
	1978	1974	0,53	0,06	0,41 — 0,65	11,32	0,10	
Mn	1977	4078	3,02	0,18	2,66 — 3,38	5,96	0,20	
	1978	1974	3,05	0,10	3,08 — 3,48	3,28	0,20	
P	1977	4078	0,102	0,010	0,082 — 0,122	9,80	0,020	
	1978	1974	0,105	0,009	0,087 — 0,123	8,57	0,020	
S	1977	4102	0,040	0,005	0,030 — 0,050	12,50	0,010	
	1978	1974	0,043	0,004	0,035 — 0,051	9,30	0,010	

mikseru za 1977. i 1978. godinu u tabeli 2. Naročito nepoželjne varijacije u hemijskom sastavu su kod silicija i mangana, čije promjene znatno remete tehnološki ciklus proizvodnje konvertorskog čelika. Ne mali problem kod proizvodnje konvertorskog čelika predstavljaju veća količina visokopećne troske koja prati tekuće gvoždje i velike oscilacije u kretanju količine gvoždja u mikseru.

Povećane količine visokopećne troske štetno djeluju na izdržljivost obloge miksera, otežavaju

formiranje troske na početku procesa proizvodnje, povećavaju količine dodatog kreča i remete režim duvanja kod izrade taline. Nedostatak sirovog gvoždja umanjuje zadatak miksera da izjednačuje hemijski sastav gvoždja prije ulivanja u konvertor.

3.3. Izrada čelika u konvertoru

U toku 1978. godine izradjene su i na konti livu odlivene slijedeće vrste čelika, navedene u tabeli 3. Navedena proizvodnja ostvarena je sa prosječnom težinom taline od 119 tona i vremenom izrade jedne taline od 59 minuta. Ovi rezultati su znatno bolji od rezultata iz 1977. godine.

Isto tako, povećan je udio sirovog željeza u ulošku, tako da je u prosjeku odnos sirovo željezo — staro željezo u 1978. godini iznosio 81,6:18,4. Potrošnja osnovnih i pomoćnih materijala za proizvodnju 1 tone sirovog čelika navedena je u tabeli 4. Prema podacima iz tabele 4 proizlazi da je struktura i potrošnja uloška po toni sirovog čelika znatno povoljnija u 1978. nego u 1977. godini.

Tabela 3

Interna oznaka	Oznaka po JUS	Količina u t
OOT	—	324
OOD	—	113
Z8N	—	83.076
Z10NA	—	16.394
Z10N	—	27.610
Z13N	—	160.716
Z22N	—	119.249
Z22NG	—	28.797
35LU	—	20.612
37ND	Č 0361	3.191
37NT	Č 0361	29.769
VZN	—	460
34N	Č 0261	966
52D	—	5.088
42D	Č 0461	496
42T	Č 0460	649
St3Sp	—	2.607
C15	—	1.815
21Mn4	—	301
15Mn3	—	2.052
ČBR40	ČBR 40	68.631
52BT	—	1.754
52BD	—	912
Ukupno		603.931

Tabela 4

Vrsta uloška	1977 kg/t	kg/t 1978
Tekuće gvoždje	989,93	913,28
Staro željezo	163,82	205,66
Ukupno sirovo + staro	1153,75	1118,94
Bazicitet troske	3,5	3,5
Fe iz rude	1,75	0,48
Ukupno Fe-legura	5,56	5,78
Metalurški kreč	61,56	77,23
Boksit	10,57	4,63
Fluorit	0,99	0,65
Sitni koks	1,02	0,41
Kvarcni pijesak	4,52	2,65

Tabela 5

Red. broj	% C	% Si	% Mn	% P	% S	Primjedba
1.	3,55	0,46	2,2—2,8	0,075	0,043	prosječna vrijednost
2.	4,14	0,41	2,8—3,5	0,109	0,049	
3.	4,37	0,68	> 3,5	0,105	0,043	

Tabela 7

Vrsta uloška, temperatura, vrijeme, odnosi i izvaci	% Mn u gvoždju		
	2,2—2,8	2,8—3,5	3,5
Broj talina	10	10	10
Težina taline [t]	122	122,6	124
Temp. sirovog željeza [°C]	1288	1300	1300
Sirovo gvoždje [kg/t čelika]	876	882	861
Odnos sirovo/staro željezo	80/20	77/23	76/24
Staro željezo [kg/t čelika]	222	265	269
Ukupno sirovo + staro [kg/t čelika]	1092	1147	1120
Čisto trajanje izrade taline [min]	51	64	74
I doduvavanje [min]	1	1	1,3
II doduvavanje [min]	—	—	1
Bazicitet troske	3,8	4,5	5,5
FeO u konačnoj troski [%]	24,1	20,3	21,6
MnO u konačnoj troski [%]	20,6	19,8	20
Temp. čelika pred izljev iz konvertora [°C]	1657	1640	1653
Temp. čelika u livnom kazanu [°C]	1617	1616	1620
Metalurški kreč [kg/t čelika]	56,2	58,7	68,6
Boksit [kg/t čelika]	—	4,1	4,7
Potrošnja kisika [Nm ³ /t čelika]	50	55,8	58,2
Vučenje troske: da, ne	ne	da	da
Izvadak $\left(\frac{\text{metalni uložak}}{\text{težina taline}}\right)$ [%]	90,0	88,1	86,8

3.4. Problematika izrade konvertorskog čelika zbog visokog sadržaja mangana u gvoždju

Visok sadržaj Mn u sirovom gvoždju u uslovi- ma proizvodnje konvertorskog čelika u Željezari Zenica zahtjeva izradu čelika sa vučenjem troske u toku procesa. Na osnovu literaturnih podataka [1], prerada takvog tečnog gvoždja u kiseoničkom konvertoru smanjuje produktivnost konvertora za 15 %.

Za ocjenu uticaja sadržaja Mn na proces izrade čelika u kiseoničkom konvertoru u našim uslovi- ma analizirali smo po 10 talina sa nižim, srednjim i visokim sadržajem Mn u sirovom gvoždju. Dosa- dašnja praksa izrade čelika pokazala je da se sa sadržajem Mn do 2,8 % u sirovom gvoždju može raditi bez vučenja troske u toku izrade. Zbog toga gvoždje sa sadržajem Mn do 2,8 % možemo sma- trati optimalnim po hemijskom sastavu u uslovi- ma Željezare Zenica (tabela 5)

Uticaj povišenog sadržaja Mn u gvoždju (iznad 2,8 %) direktno se odražava na dužinu vremena izrade čelika u kiseoničkom konvertoru. Na osno- vu analize vremena izrade čelika talina sa različi-

Tabela 6

Sadržaj Mn u gvoždju %	Vreme izrade			
	čistog duvanja		čistog trajanja taline	
	min	%	min	%
2,2—2,8	18	100	51	100
2,8—3,5	27	133,3	64	125,5
3,5	27	133,3	74	145,1

tim početnim sadržajima mangana su različita i navedena u tabeli 6.

Sadržaj Mn iznad 2,8 % zahtijeva za 33 % duže vrijeme čistog duvanja, odnosno čistog trajanja taline za 25—45 %. Uticaj sadržaja Mn u gvoždju na potrošnju metalnog i nemetalnog uloška, tem- peraturu metala i izrada prikazan je u tabeli 5. U tabeli su navedene prosječno ostvarene vrijed- nosti od po 10 talina za tri vrste sirovog gvoždja.

Ako se uzme za bazu gvoždje sa sadržajem Mn do 2,8 % i uporede ostvarene vrijednosti (tabela 7) sa gvoždjem sa povišenim sadržajem Mn zapa- žamo slijedeće:

— da je čisto trajanje taline sa povišenim sadržajem Mn znatno duže

— da su izvaci čelika, kod povišenog sadržaja Mn u gvoždju, za 2—3 % niži,

— da je povećan utrošak nemetalnih dodataka po toni čelika

— veći je utrošak kisika po toni čelika.

Prikaz potrošnje metalnog i nemetalnog uloška u kiseoničkom konvertoru, temperatura tekućeg čelika i izvatka u zavisnosti od sadržaja Mn u gvoždju dat je u tabeli 7.

ZAKLJUČCI

Na osnovu analize savremene literature (oko 65 originalnih članaka i studija) u posljednjih 10 godina je kritički pregled o ponašanju mangana u kisikovom konvertoru.

U prvom dijelu su opisani osnovni termodinamički zakoni oksidacije mangana u tečnom čeliku i njegove redukcije iz troske u uslovima konvertorskog procesa.

U drugom poglavlju su analizirani uticaji različitih tehnoloških parametara na mehanizam oksidacije i redukcije mangana.

— Pokazano je da sa porastom temperature tečnog metala pada vrijednost koeficijenta raspodjele mangana ($MnO/[Mn]$);

— Praktična iskustva su pokazala da se vrijednost odnosa, definiranog kao $\frac{(FeO) \cdot [Mn]}{(MnO)}$ u toku

proces duvanja sve više i više približava ravnotežnoj vrijednosti K_{Mn} . Njena vrijednost ovisi od bazičnosti troske.

— Na oksidaciju mangana u tečnom metalu utiče količina uduvanog kisika (Nm^3/t sirovog gvoždja). Odnos $MnO/[Mn]$ kao funkcija količine uduvanog kisika (Q_{O_2}) pokazuje maksimum kod nižih vrijednosti Q_{O_2} .

— Sa porastom sadržaja (FeO) u troski raste raspodjele mangana: $MnO/[Mn]$.

— Na kinetiku svih procesa koji se odvijaju u konvertoru utiče povećani sadržaj mangana u gvoždju neposredno preko ubrzanog procesa nastanka troske. S druge strane, veći sadržaj mangana ima znatan uticaj na sadržaj kisika, posebno kod niskih koncentracija ugljika.

Treba naglasiti da mehanizam reakcija i procesa na koje utiče povećani sadržaj mangana u gvoždju i tečnom čeliku nije još dovoljno izučen. Zato smatramo da ova dokumentalističko-progresivna studija predstavlja solidnu osnovu za daljnja istraživanja konvertorskog procesa.

— Trend porasta proizvodnje konvertorskog čelika u Željezari Zenica može biti usporen ukoliko se ne pridje efikasnijem rješavanju.

— da sadržaj Mn u sirovom željezu ne prelazi više od 3 %. U uslovima izrade sirovog željeza u

Željezari Zenica postoje svi uslovi da se ovo ostvari,

— da se napravi studija sadržaja Mn u sirovom gvoždju na tehničko-ekonomske pokazatelje izrade čelika u Konvertorskoj čeličani Željezare »Zenica«,

— da se empirijsko vodjenje procesa izrade talina sve više zasniva na vlastitim istraživanjima, kao što je to navedeno u studiji,

— da organizacija održavanja postrojenja i uređaja zadovolji tražene potrebe uvodjenjem nužnih rješenja i iznalaženem drugih prilaza,

— da uvođenje novih vatrostalnih materijala za livne sisteme i kazane mora biti što hitnije izvršeno,

— da se niska izdržljivost vatrostalnog ozida konvertora ozbiljno prostudira zbog velikih troškova nabavke vatrostalnog materijala,

— da se problematika konti liva rješava, odnosno uzima kao sastavni dio problematike proizvodnje čelika u konvertoru.

Literatura

1. K. Buha, D. Pihura: Metalurški procesi i kemizam reakcija kod konvertorskog načina izrade čelika (I), Dokumentalističko-progresivna studija, Metalurški institut »Hasan Brkić« — Zenica, Br. 0,35/I, Šifra: DPS/36
2. J. Chipman, J. B. Gero u. T. B. Winkler: J. Metals, Trans., 188 (1959) S. 341/45.
3. I. S. Kulikov: Raskislenje metalov, Izd. »Metallurgija« (1975), Moskva
4. L. I. Vladimirov, et. al.: Zur. Fiz. — Him. 3 (1973) S. 548 do 551
5. O. Janke, W. A. Fischer: Arch. Eisenhüttenwes., Nr. 3 (1976) S. 147—151
6. Y. Kawai, K. Mori: Equilibrium and Kinetics of Slag-Metal Reactions, Transactions ISIJ, Vol. 13 (1973) S. 303—317
7. W. A. Fischer, H. J. Fleischer: Archiv f. Eisenhüttenwes., 36 (1965) S. 791.
8. W. A. Fischer, P. W. Bardenheuer: Archiv F. Eisenhüttenwes., 39 (1968) S. 637
9. H. Schenck, M. G. Froberg, T. El. Gammal: Archiv f. Eisenhüttenwes., 31 (1960) S. 567
10. A. N. Glazov, et al.: Stal 9 (1978) S. 796—800
11. H. von Ende et al.: Arch. f. Eisenhüttenwes., H. 3 (1968) S. 177—185
12. S. V. Kominov et al.: Izv. VUZ Černaja metallurg. 7 (1976) S. 45—50
13. E. Plöckinger, M. Wahlster: Stahl, u Eisen 80 (1960) S. 407—416 ibid. Tech. Mitt. Krupp. 17 (1959) S. 259—305
14. G. W. Perbix: Journal of Metals 7 (1966) S. 824—831
15. A. F. Miscimov: Stal 10 (1965) S. 897—906
16. V. I. Javojski et al.: Izvestija Akad. Nauk SSSR, Metally, No. 3 (1967) S. 15—22
17. Ph. Catoul, J. Hancart: C. R. M. No. 41, Decemb. (1974) S. 11—18
18. A. Jacquemont et al.: Revue de Metallurgie 7—8 (1976) S. 537—548
19. T. Saeki et al.: Trans. ISIJ, Vol 18 (1978) S. 501—509
20. V. P. Nogtev et al.: Stal 7 (1978) S. 597—599
21. R. Boom, N. Halberg: Stahl u Eisen, No. 22, 2. Nov. (1978) S. 1133—1138

ZUSAMMENFASSUNG

Auf Grund der Analyse der zeitgenössischen Fachliteratur (rund 65 Artikel und Studien) der letzten zehn Jahre wird eine kritische Übersicht über das Betragen von Mangan im Sauerstoffblaskonverter gegeben.

Im ersten Teil werden die thermodynamischen Gesetze der Oxydation von Mangan im flüssigen Stahl und dessen Reduktion aus der Schlacke unter den Bedingungen des Konverterverfahrens beschrieben.

Im zweiten Teil werden die Einflüsse verschiedener technologischer Parameter auf den Mechanismus der Oxydation und Reduktion von Mangan analysiert.

Es wird gezeigt, dass mit dem Anstieg der Badtemperatur der Wert des Verteilungskoeffizienten für Mangan $(MnO)/[Mn]$ fällt.

Praktische Erfahrungen zeigten, dass sich der Wert des Verhältnisses, definiert als $\frac{(FeO) \cdot [Mn]}{(MnO)}$ im Laufe des Sauerstoffblasens mehr und mehr dem Gleichgewichtswert K_{Mn} nähert. Dieser Wert ist von der Schlackenbasizität abhängig.

— Die Oxydation von Mangan im Bad ist von der Menge des eingeblasenen Sauerstoffes Nm^3/t Roheisen abhängig. Das Verhältnis $(MnO)/Mn$ als Funktion der eingeblasenen Sauerstoffmenge (Q_{O_2}) zeigt sein Maximum bei kleineren Q_{O_2} Werten.

— Mit dem Zuwachs von FeO in der Schlacke wächst der Verhältnis der Manganverteilung $(MnO)/[Mn]$.

— Der höhere Mangangehalt im Roheisen beeinflusst alle im Konverter verlaufenden Prozesse unmittelbar über die schnelle Schlackenbildung. Andererseits hat ein höherer

Mangangehalt einen starken Einfluss auf den Sauerstoffgehalt besonders bei kohlenstoffarmen Stahlsorten.

Es ist zu betonen, dass der Mechanismus der Reaktionen und Prozesse die von höherem Mangangehalt im Roheisen und Stahlbad beeinflusst werden, noch nicht genügend erforscht ist. Unserer Meinung nach stellt diese Studie eine solide Grundlage für weitere Forschungen des Konverterprozesses dar.

Trend des Produktionszuwachses an Konverterstahl im Stahlwerk Zenica kann verlangsamt werden inwieviel die Probleme nicht wirkungsvoller gelöst werden:

— dass der Mangangehalt im Roheisen die Grenze von 2,8 % nicht übersteigt. Im Hüttenwerk Zenica sind alle Bedingungen für die Erzielung dieses Zieles gegeben,

— eine Studie über den Einfluss von Mangan im Stahlroheisen auf die technisch-ökonomischen Parameter der Stahlerzeugung im Konverterstahlwerk des Hüttenwerkes Zenica ist auszuarbeiten,

— dass die Instandhaltung den Bedürfnissen des Stahlwerkes durch Einführung nötiger Lösungen und anderer Eingriffe genügt,

— die Einführung neuer feuerfester Stoffe für die Pfannen und Giesssysteme ist so schnell wie möglich zu vollführen,

— die schlechte Halbarkeit der feuerfesten Zustellung von Konverter ist wegen der hohen Kosten für das feuerfeste Material gründlich zu erforschen,

— die Problematik der Stranggiessanlage ist als ein Bestandteil der Problematik der Stahlerzeugung im Konverter zu betrachten und soll mit der zusammen gelöst werden.

SUMMARY

Based on the analysis of the up-to-date references (about 65 original papers and studies) in the last 10 years a critical review of behaviour of manganese in the oxygen converter is presented. The first part treats the basic thermodynamic laws of the oxidation of manganese in molten steel and its reduction from the slag under the conditions of the converter process.

In the second chapter the analysis of the influences of various technological parameters on the mechanism of oxidation and reduction of manganese is given.

— It is shown that the value of the distribution coefficient of manganese $(MnO)/[Mn]$ is reduced with the increased temperature of molten metal,

— Practical experiences showed that the value of the ratio $\frac{(FeO) \cdot [Mn]}{(MnO)}$ is approaching more and more to the equilibrium value K_{Mn} during the blowing process. Its value depends on the slag basicity.

— The oxidation of manganese in molten metal is influenced by the amount of blown oxygen (m^3) t raw steel at N. T. P. / . $(MnO)/[Mn]$ ratio as the function of blown oxygen (Q_{O_2}) shows maximum value at low Q_{O_2} values.

— Increased (FeO) content in slag increases the manganese distribution coefficient $(MnO)/[Mn]$.

— The kinetics of all these processes in the converter is influenced by the increased amount of manganese in iron directly by the accelerated process of the slag formation. On the other hand, the increased manganese content has an essential influence on the oxygen content, especially at low carbon concentrations.

It is necessary to stress that the mechanism of reactions and processes influenced by the increased manganese content in iron and molten steel is not yet enough explained. Thus we are of the opinion that the presented review gives a solid basis for the further investigations of the converter process.

Tendency of the increased production of converter steel in Zenica Steelworks will start to decline if the following problems will not be efficiently solved:

— Mn content in pig iron should not exceed 2.8 %. In the production cycle of pig iron production in the Zenica Steelworks all the conditions exist to achieve this,

— analysis of the influence of manganese content in pig iron must be made in order to clarify the technical and economical parameters for manufacturing steel in the Converter Steel Plant of the Zenica Steelworks,

— the organization of the equipment maintenance must enable the introduction of necessary solutions and other measures,

— the introduction of new refractory materials for the casting systems and ladles must be achieved at the fastest,

— influences on the low life of converter lining must be analyzed in order to reduce the maintenance cost of the refractory material,

— the problematics of continuous casting must be solved or it must be taken as a part of the converter steel-making problematics.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании рассмотрения современной научной литературы (прибл. 65 оригинальных статей и научных трактатов) последних 10-ти лет подан критический обзор о поведении марганца в кислородном конвертере.

В первой части работы описаны основные термодинамические законы окисления марганца в жидкой стали и его восстановления из шлака при условиях процесса в конвертере. В другой части работы рассмотрены влияния различных технологических параметров на механизм окисления и восстановления марганца. Установлено, что с повышением t -ры жидкого металла уменьшается значение коэффициента распределения марганца $(MnO)/Mn$. Практические опыты показали, что значение отношения $\frac{(FeO) \cdot [Mn]}{(MnO)}$ во время процесса вдувания все больше приближается значению равновесия K_{Mn} .

Это значение зависит от основности шлака.

На окисление марганца в жидком металле влияет количество вдутого кислорода (Nm^3/T чугуна). Отношение $(MnO)/Mn$ как функция количества вдутого кислорода (Q_{O_2}) максимальное при низких значениях (Q_{O_2}).

С увеличением содержания (FeO) в шлаке отношение распределение марганца $(MnO)/Mn$ увеличивается.

На кинетику всех процессов, которые происходят в конвертере влияет увеличенное содержание марганца в металле непосредственно при ускоренном процессе образования шлака. С другой стороны, более высокое содержание марганца имеет значительное влияние на содержание кислорода в особенности при низких концентрациях углерода. Надо подчеркнуть, что механизм реакции и процесса на которые влияет увеличение содержание

марганца в жидком чугуне и в жидкой стали пока ещё недостаточно исследован. Поэтому можно принять, что этот документально-прогрессивный научный трактат представляет собой солидное основание для дальнейшего исследования процесса расплавления в конвертере.

Может случиться, что направление развития увеличения производства стали в металлургическом заводе Зеница окажется в замедлении, если не будет выполнен переход к более эффективным решениям, а именно:

— содержание марганца в чугуне не должно превышать 2,8 %. Для осуществления этого в металлургическом заводе Зеница, что касается производства чугуна, имеются все условия;

— надо приготовить научное исследование о влиянии содержания марганца в чугуне на технические и экономические показатели изготовления стали в конвертерном сталеплавильном цехе металлургического завода Зеница;

— необходимо, чтобы организация поддержания сооружений и оборудования удовлетворяла требованиям для введения необходимых решений и поощряла к находчивости новых методов;

— для заливочной системы и ковша надо немедленно ввести новые сорта огнеупорного материала;

— из-за высоких расходов на поставку огнеупорного материала надо основательно изучить низкую устойчивость этого огнеупорного материала для футеровки конвертера;

— надо продолжать с рассмотрением проблематики непрерывного литья, т. е. эта проблематика должна считаться как составная часть проблематики производства стали в конвертере.

Meritve viskoznosti metalurških žlinder z vibracijskim viskozimetrom

1. Viskoznost rafinacijskih žlinder za EPŽ

UDK: 539.57

ASM/SLA: D10f, x29s

A. Rosina

S pomočjo novo razvitega elektronskega vibracijskega viskozimetra smo merili viskoznost rafinacijskih žlinder za postopek EPŽ pri različnih temperaturah. Ta viskozimeter omogoča meritve tudi do 10^{-2} Pas.

Preiskane žlindre so vsebovale 15 do 90 % CaF_2 , ki odločilno vpliva na viskoznost. Viskoznost žlinder se z naraščajočim deležem CaF_2 praviloma manjša, izjema je žindra s približno 60 % CaF_2 , ki odstopa od ugotovljene odvisnosti. Ta pojav lahko tolmačimo s faznim diagramom sistema CaO-CaF_2 .

1. UVOD

Pri prvih raziskavah strukture staljenih metalurških žlinder^{1,2} smo obdelali obsežno področje plavžnih in rafinacijskih žlinder elektroobločnih peči. Te raziskave so obsegale predvsem določitev viskoznosti, električne prevodnosti ter površinske napetosti, torej fizikalnih lastnosti, iz katerih lahko sklepamo o strukturi teh žlinder.

Razvoj posebnih metalurških rafinacijskih postopkov, ki so jih uvedli v našo tehnološko prakso — tu mislimo predvsem na postopke elektropretaljevanja pod žindro (EPŽ) in ponovne metalurgije — je med drugim narekoval tudi obsežnejše znanje o lastnostih teh žlinder. Zato smo usmerili naše delo na določitev fizikalnih lastnosti — predvsem viskoznosti — žlinder, ki jih uporabljajo pri pretaljevanju pod žindro, ter sintetičnih rafinacijskih žlinder, ki so jih razvili v oddelku za ekstraktivno metalurgijo metalurškega inštituta v Ljubljani.³

Problem, ki ga je bilo potrebno rešiti pred raziskavo in ki ni omogočal uporabe enake raziskovalne tehnike, kot smo jo uporabljali pri dosedanjih raziskavah, je bila zelo majhna viskoznost raziskovanih žlinder, saj te vsebujejo velik delež CaF_2 . Doslej uporabljani viskozimeter ni omogočal meritev dinamične viskoznosti pod $2 \cdot 10^{-1}$ Pas, kar je bilo premalo za načrtovane meritve. Viskoznost teh žlinder je dokaj majhna in v SI sistemu reda velikosti 10^{-1} do 10^{-2} Pas. Zato smo s pomočjo strokovnjakov Inštituta za elektroniko in vakuumsko tehniko v Ljubljani in skopih literaturnih po-

datkov razvili elektronski vibracijski viskozimeter, s katerim smo lahko načrtane raziskave uresničili. Rezultati izvedenih meritev, ki še niso dovolj natančni in imajo nekatere pomanjkljivosti, so vendarle omogočili, da smo dobili prve podatke o lastnostih raziskanih žlinder, pri nadaljnih raziskavah pa bomo lahko s pomočjo pridobljenih izkušenj odpravili nekatere napake ter pomanjkljivosti in izpopolnili uporabljeno merilno metodo.

Iz tega vidika moramo tudi obravnavati in ocenjevati rezultate, ki jih navajamo v nadaljevanju tega članka.

2. VISKOZNOST METALURŠKIH ŽLINDER

Podatki o viskoznosti povedo, kako bo žindra pri določeni temperaturi tekla. Ti podatki omogočajo, da določimo najprimernejšo sestavo žlindre in delovno temperaturo za optimalen potek reakcij med kovinsko talino in staljeno žindro. Viskoznost raste z velikostjo molekul, oziroma z velikostjo ionskih delcev, vendar oboje ni nujno in velja le splošno. Na viskoznost dokaj vpliva temperatura, pri kateri prične žindra kristalizirati ter je viskoznost v temperaturnem območju kristalizacije funkcija temperature in časa. Viskoznost žlinder je odvisna tudi od načina njihovega nastanka. Posebno pomembno je pri tem nihanje temperature, ki lahko povzroči, da postane žindra tako gosta (npr. če se v sistemu CaO-SiO_2 izloča $2 \text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$), da se strdi.

Bazične žlindre so podvržene kristalizaciji. Z rastočo bazičnostjo se hitro zvečuje kristalizacijska sposobnost žlindre v območju med likvidusom in solidusom. Pri ohlajevanju bazičnih žlinder posamezne komponente kristalizirajo in viskoznost se poveča.

Staljene kisle žlindre lahko močno podhladimo in zanje velja ravno obratno kot za bazične žlindre. Pri ohlajevanju so te žlindre tekoče v širšem območju kot pri ogrevanju zmesi kristaliziranih komponent, ki še niso med seboj reagirale. Čim bolj dobiva žindra značaj elektrolita, toliko manj bo viskozna in toliko bolj bo reaktivna.

Izhodišče vrednotenja izmerjene viskoznosti je domneva, da je v ionskih tekočinah viskoznost odvisna od anionskega polmera, ker so kationi (razen pri nekaterih fluoridih) premajhni, da bi vplivali na tekočinske lastnosti.

3. PODATKI O RAZISKANIH RAFINACIJSKIH ŽLINDRAH ZA EPŽ

Raziskave fizikalnih lastnosti rafinacijskih žlinder za EPŽ smo omejili na skupno 6 različnih sestav, ki so jih razvili v oddelku za ekstraktivno metalurgijo Metalurškega inštituta. Uporabljajo jih pri pretaljevanju pod žlindro pri laboratorijskih ter polindustrijskih poskusih na metalurškem inštitutu in tudi pri industrijskem obratovanju v Železarni Ravne. Kemično sestavo teh žlinder navajamo v tabeli I.

Tabela I — Kemična sestava preiskanih žlinder
Table I — Chemical Composition of the Investigated Slags

Oznaka	CaO	% MgO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaF ₂
M-1	25,24	14,36	1,06	43,90	15,10
M-2	36,30	—	1,53	29,02	32,21
M-3	20,74	0,10	0,78	27,30	49,80
M-4	0,39	0,40	1,30	34,91	60,94
M-5	18,12	—	1,05	—	74,13
M-6	6,72	—	0,94	—	89,76

Iz podatkov raznih avtorjev^{5,6}, predvsem pa Winterhagerja in sodelavcev,⁴ smo ugotovili, da se vrednost gostote žlindre podobne sestave, kot so bile raziskane, v temperaturnem intervalu med 1730 in 1920 K spremeni od 1,5 do 2,1 %, odvisno od sestave žlindre. To smo tudi upoštevali pri uporabljenih podatkih o gostotah in dobili vrednosti, ki so navedene za posamezne vrste žlinder v tabeli III. Čeprav so razlike gostote in njene spre-

membe s temperaturo sorazmerno majhne, jih moramo vendarle upoštevati pri ocenjevanju vrednosti viskoznosti, ki smo jih izračunali iz ugotovljenega števila vibracij in privzetih vrednosti gostote žlinder.

4. MERITVE

4.1. Elektronski vibracijski viskozimeter

Čeprav zasledimo prve navedbe o možnosti uporabe elektromagnetnega vibracijskega viskozimetra v sovjetskih literaturnih virih že v šestdesetih letih,⁷ smo morali počakati še nadaljnih 10 let, da bi dobili boljše podatke o možnosti uporabe takega viskozimetra za merjenje viskoznosti metalurških žlinder. Leta 1974 so namreč Parabin, Peščihin in Ljamcev⁸ ter Arsentev, Vinogradov in Lisickij⁹ objavili poleg opisa tudi prve podatke o izmerjenih vrednostih viskoznosti metalurških žlinder. S pomočjo strokovnjakov Inštituta za elektroniko in vakuumsko tehniko v Ljubljani smo tako lahko razvili merilnik viskoznosti, ki omogoča meritve tudi v območju pod 10⁻¹ Pas in ki je primeren za najnižja merilna območja.

Shema tega elektronskega vibracijskega viskozimetra vidimo na sliki 1.

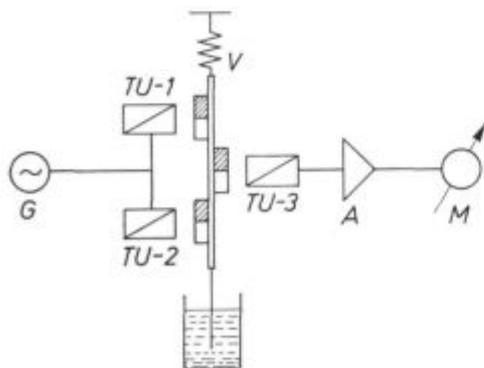
Elektronski vibracijski viskozimeter sestavlja jo naslednje glavne enote:

- generator (G) za napajanje pogonskih tuljav vibratorja,
- vibrator (V) s pogonskima (TU-1, TU-2) in odzemno tuljavo (TU-3),
- ojačevalnik napetosti (A) odzemne tuljave,
- merilnik napetosti (M) odzemne tuljave.

Generator, s katerim lahko spreminjamo frekvenco in amplitudo vibracij, napaja pogonski tuljavi. Zaradi gibanja letvice vibratorja, ki je opremljena s permanentnimi feritnimi magneti, se v odzemni tuljavi inducira napetost. Ta napetost je šibka ter jo zaradi tega ojačujemo z linearnim ojačevalnikom. Izhodno napetost tega ojačevalnika meri kot linearno funkcijo amplitude gibanja vibratorjeve letvice poseben merilnik. Frekvenco generatorja moramo uravnati tako, da je usklajena z lastno rezonanco vibratorja. Letvica vibratorja je toga vezana z molibdensko palico, premera 1 mm, ki je služila kot čutilo v mediju, katerega smo želeli določiti viskoznost.

4.2. Umerjanje vibracijskega viskozimetra

Vibracijski viskozimeter smo morali najprej umeriti, da smo ugotovili medsebojno odvisnost med številom vibracij (n), ki jih merimo kot ojačeno inducirano napetost odzemne tuljave in med viskoznostjo medija. Za umerjanje smo izbrali dvakrat destilirani 87 % glicerol, ker so zanj znani podatki o njegovi gostoti in njeni odvisnosti od



Slika 1
Shema elektronskega vibracijskega viskozimetra
Fig. 1
Scheme of the electron vibration viscosimeter

Tabela II — Podatki za umerjanje elektronskega vibracijskega viskozimetra^{10, 11}
 Table II — Data for the Calibration of the Electron Vibration Viscosimeter

87 % glicerol					
temp. (K)	293	303	313	323	333
št. vibracij n	88	91	94	95	96
$10^3 \cdot n^{-1}$	11,36	10,99	10,64	10,53	10,42
η (Pas)	0,153	0,078	0,044	0,027	0,018
ρ (kgm ⁻³)	1226	1220	1214	1209	1202
$\sqrt{\eta \cdot \rho}$	13,696	9,755	7,309	5,713	4,651
80 % glicerol					
temp. (K)	293	303	313	323	333
št. vibracij n	93,5	95	96	97	98
$10^3 \cdot n^{-1}$	10,70	10,53	10,42	10,31	10,20
η (Pas)	0,060	0,034	0,021	0,014	0,009
ρ (kgm ⁻³)	1208	1202	1197	1191	1184
$\sqrt{\eta \cdot \rho}$	8,514	6,393	5,014	4,083	3,264
70 % glicerol					
temp. (K)	293	303	313	323	333
št. vibracij n	96	96	96	97	98
$10^3 \cdot n^{-1}$	10,42	10,42	10,42	10,31	10,20
η (Pas)	0,023	0,014	0,009	0,007	0,005
ρ (kgm ⁻³)	1181	1176	1171	1166	1159
$\sqrt{\eta \cdot \rho}$	5,212	4,058	3,246	2,782	2,407
60 % glicerol					
temp. (K)	293	303	313	323	333
št. vibracij n	97	97	97	98	98
$10^3 \cdot n^{-1}$	10,31	10,31	10,31	10,20	10,20
η (Pas)	0,011	0,007	0,005	0,004	0,003
ρ (kgm ⁻³)	1155	1150	1146	1140	1134
$\sqrt{\eta \cdot \rho}$	3,564	2,837	2,387	2,135	1,844
50 % glicerol					
temp. (K)	293	303	313	323	333
št. vibracij n	97	97	99	99	99
$10^3 \cdot n^{-1}$	10,31	10,31	10,10	10,10	10,10
η (Pas)	0,006	0,004	0,003	0,002	0,002
ρ (kgm ⁻³)	1129	1125	1120	1115	1109
$\sqrt{\eta \cdot \rho}$	2,03	2,121	1,833	1,493	1,489

temperature¹⁰ ter ustrezni podatki o viskoznosti.¹¹ Globina potapljanja molibdenske palice v glicerol, kasneje pa v žilindro, je znašala vselej 10 mm.

Določanje viskoznosti s pomočjo meritev števila vibracij letvice vibratorja v tekočem mediju omogoča upoštevanje medsebojne povezanosti gostote in viskoznosti medija. Iz podatkov, navedenih v tabeli 2, in to iz vrednosti $\sqrt{\eta \cdot \rho}$ ter tisočkratne obratne vrednosti števila vibracij, smo določili umeritveno premico, katere enačba glasi $y = -100,56 + 10,08 x$ pri vrednosti $r^2 = 0,95$.

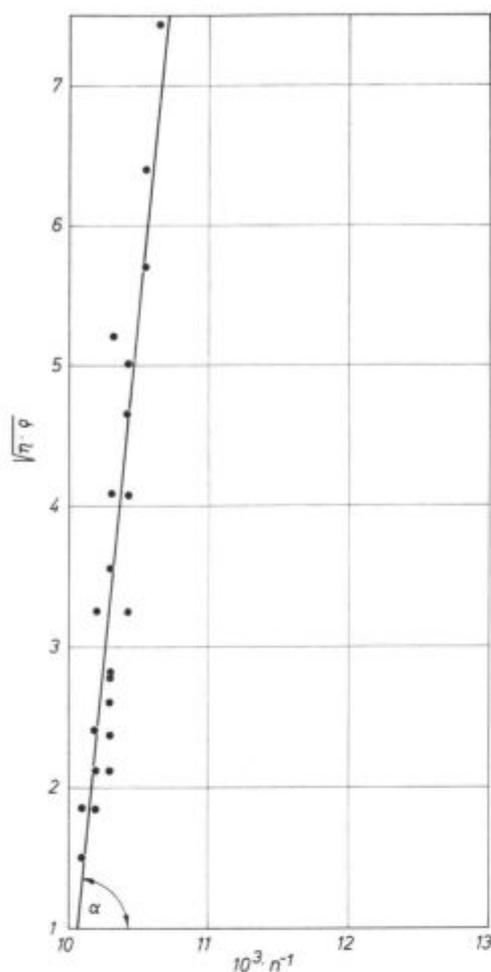
Iz podatkov tabele II konstruirani umeritveni diagram kaže slika 2.

4.3. Rezultati meritev

Po enačbi umeritvene premice je vrednost tangensa naklonskega kota 10,08. Poznavanje te vrednosti omogoča pri privzetih vrednostih gostote žilindre³⁻⁶, da lahko iz izmerjenega števila vibracij izračunamo preko vrednosti $\sqrt{\eta \cdot \rho}$ viskoznost žilindre. Pri upoštevanju vrednosti naklona umeritvene premice ($\tan \alpha = 10,08$) in pri znanih vrednostih $10^3 \cdot n^{-1}$ ter gostote žilindre, kar je navedeno v tabeli III, je vrednost $\sqrt{\eta \cdot \rho}$ enaka:

$$\sqrt{\eta \cdot \rho} = 10,08 \cdot (10^3 \cdot n^{-1}) - 100,56 \text{ in iz tega}$$

$$\eta = \frac{[10,08 \cdot (10^3 \cdot n^{-1}) - 100,56]^2}{\rho}$$



Slika 2
Umeritveni diagram za določevanje viskoznosti
Fig. 2
Calibration plot for the viscosity measurements

S pomočjo tega izraza izračunane vrednosti viskoznosti žlinder so zbrane v zadnji koloni tabele III, grafični potek temperaturne odvisnosti viskoznosti preiskanih žlinder pa vidimo na sliki 3.

4.4. Diskusija rezultatov

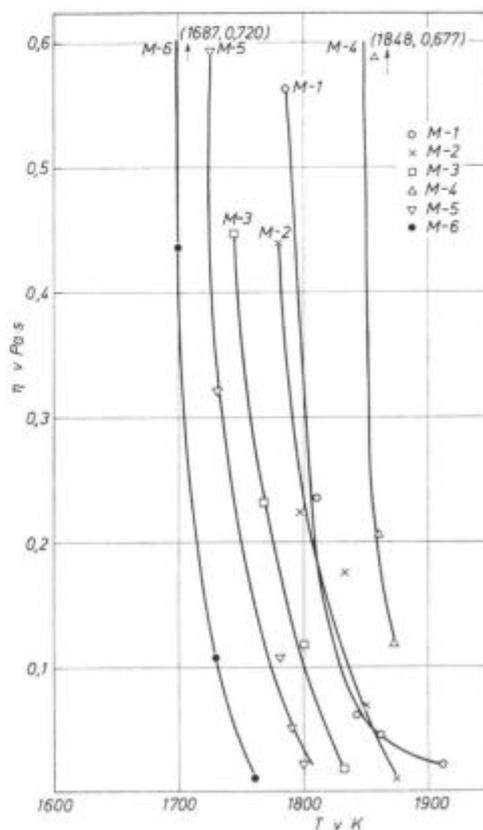
Potek krivulj viskoznosti na sliki 3 ter ustrezni podatki, zbrani v tabeli III kažejo, da je najviskoznejša žindra M-4, po vrstnem redu pa ji sledijo: M-1, M-2, M-3, M-5 in M-6. Temperaturna območja, v katerih smo merili viskoznost teh žlinder, so bila:

- Pri žindri M-1: 1793—1911 K
- Pri žindri M-2: 1779—1876 K
- Pri žindri M-3: 1746—1833 K
- Pri žindri M-4: 1848—1872 K
- Pri žindri M-5: 1725—1801 K
- Pri žindri M-6: 1687—1760 K

Temperaturna območja izmerjenih viskoznosti so zelo ozka, kar je za sorazmerno nizke vrednosti, ki smo jih merili, tudi razumljivo. To je tudi razlog, da imajo krivulje velik naklonski kot. Pre-

hod krivulj v nekoliko položnejši del pod 0,1 Pas je dovolj izrazit le pri nekaterih žindrah, kar je najverjetneje posledica spodnje meje občutljivosti merilnega inštrumenta. To mejo bomo morali pri nadaljnjih raziskavah podrobneje raziskati in ugotoviti vpliv posameznih dejavnikov merilne aparature na izmerjene količine.

Vzporeditev rezultatov izmerjenih viskoznosti s kemično analizo preiskanih žlinder kaže na nedvomno prevladujoč vpliv dodatka CaF₂ na viskoznost. Žindre z velikim deležem CaF₂ imajo majhno viskoznost, kar velja za pretežni del žlinder. Najbolj tekoča je žindra M-6, ki vsebuje največji delež CaF₂, namreč 89,76 %. Njej sledi M-5 z 74,13 % CaF₂, nato pa z izjemo M-4 z 60,94 % CaF₂ žindra M-3, ki vsebuje 49,80 % CaF₂. S padajočim deležem CaF₂ istočasno narašča vpliv ostalih žlindrnih komponent, od katerih prevladujeta v preiskanih žindrah Al₂O₃ in CaO. Izrazito odstopanje od te ugotovitve je žindra M-4, ki ima v preiskanem temperaturnem območju izmed vseh žlinder največjo viskoznost, četudi je delež prisotnega CaF₂ v njej velik, saj znaša 60,94 %. Pojasnilo za ta pojav daje fazni diagram sistema CaF₂-Al₂O₃^{12,13}. Čeprav se vrednosti tališč ter eutektske sestave obeh navedenih avtorjev med seboj nekoliko razlikujeta, je tališče žindre M-4 dane sestave izmed raziskanih žlinder največje in



Slika 3
Temperaturna odvisnost viskoznosti preiskanih žlinder
Fig. 3
Temperature influence on the viscosities of the investigated slags

Tabela III — Izmerjene vrednosti viskoznosti preiskanih žlinder pri različnih temperaturah
 Table III — Viscosity Values of the Investigated Slags

Žlindra	Temp. (K)	n	$10^3 \cdot n^{-1}$	ρ (kgm ⁻³)	$\sqrt{\eta \cdot \rho}$	η (Pas)
M-1	1785	72	13,89	2769	39,451	0,562
	1820	80	12,50	2749	25,440	0,235
	1843	89	11,24	2735	12,739	0,059
	1861	90	11,11	2725	11,429	0,048
	1911	93	10,73	2685	7,598	0,021
M-2	1779	74	13,51	2896	35,621	0,438
	1801	80	12,50	2881	25,440	0,225
	1833	82	12,20	2860	22,416	0,176
	1850	88	11,36	2849	13,949	0,068
	1876	96	10,42	2832	4,474	0,007
M-3	1746	74	13,51	2868	35,621	0,442
	1779	80	12,50	2848	25,440	0,227
	1801	85	11,77	2835	18,082	0,115
	1833	94	10,64	2817	6,691	0,016
M-4	1848	70	14,29	2794	43,483	0,677
	1860	81	12,35	2789	23,928	0,205
	1872	85	11,77	2784	18,082	0,117
M-5	1725	72	13,89	2664	39,451	0,593
	1780	86	11,63	2636	16,670	0,105
	1791	90	11,11	2630	11,429	0,050
	1801	93	10,73	2625	7,598	0,022
M-6	1687	70	14,29	2626	43,483	0,720
	1701	75	13,33	2620	33,806	0,436
	1731	86	11,63	2608	16,670	0,107
	1760	88	11,36	2596	13,949	0,075

sicer med 1800 in 1900 K. Rezultati doslej opravljenih raziskav na metalurškem inštitutu v Ljubljani¹⁴ potrjujejo take ugotovitve. Pri tem lahko domnevamo, da je raziskana žlindra M-6 praktično dvokomponentna ter prisotne nečistoče, ki jih je dokaj malo, skoraj ne vplivajo na spremembo tališča.

5. ZAKLJUČKI

Rezultate izvedene raziskave lahko strnemo v naslednje zaključke:

1. Za merjenje viskoznosti raziskanih sintetičnih žlinder, katerih najpomembnejša značilnost je njihov fluoridni značaj, smo uporabili nov tip viskozimetra. Razvili smo ga skupno s strokovnjaki Inštituta za elektroniko in vakuumsko tehniko v Ljubljani s pomočjo zelo skopih literarnih podatkov⁷⁻⁹. Uporabljeni viskozimeter meri število amplitud, s katerimi vibrira letvica vibratorja ter nanjo vezana molibdenska palica, ki je segala v staljeno žlindro. Z umerjanjem z glicerolom različne koncentracije ter pri različnih temperaturah smo določili umerjevalno premico medsebojnega

odnosa med kvadratnim korenem produkta viskoznosti in gostote ter številom vibracij. Z njeno pomočjo smo nato določili viskoznost posameznih žlinder v temperaturnih območjih nad njihovim tališčem, upošteva je njihovo gostoto. Uporabljeni vibracijski viskozimeter omogoča meritve viskoznosti tudi pri majhnih vrednostih viskoznosti, tj. v območju pod 0,1 Pas.

2. Za vse raziskane žlindre smo ugotovili temperaturno odvisnost viskoznosti. Najbolj viskozna je žlindra M-4, sledijo pa ji M-1, M-2, M-3, M-5 in M-6. Praviloma — z izjemo žlindre M-4 — pada viskoznost raziskanih žlinder s povečanjem deleža CaF₂. Temperaturna območja izmerjenih viskoznosti so zelo ozka ter imajo krivulje velik naklonski kot. Izmerjene vrednosti so v skladu z rezultati meritev pri podobnih žlindrah^{4-6, 15-17}, ki pa so sorazmerno skromni.

3. Opravljene meritve viskoznosti, ki smo jih izvedli s pomočjo merjenja števila amplitud vibracijske letvice ter ugotovljeni rezultati so dovolj natančni in tudi njihova odvisnost od temperature je takšna, da opravičujejo nadaljevanje raziskave. To nameravamo opraviti tudi za druge vrste žlinder, ki so močno tekočne.

Literatura

1. Dobovišek B., A. Rosina: »Nadaljevanje študije strukture staljenih metalurških žlinder in talin«, (I. del), Poročila Metalurškega inštituta v Ljubljani, (Ljubljana), avgust 1971, SBK 206/41-69, nal. MI 815
2. Rosina A., F. Seme, B. Hofbauer: »Nadaljevanje študije strukture staljenih metalurških žlinder in talin«, (II. del), Poročila Metalurškega inštituta v Ljubljani, (Ljubljana), september 1973, SBK 206/154-72, nal. MI 141
3. Koroušič B., V. Prešern: »Osvajanje proizvodnje EPŽ žlinder in eksotermičnih praškov za potrebe EPŽ-peči R-915Y-TO v Zelezarni Ravne«, (I. del — Laboratorijske preiskave žlinder), Poročila Metalurškega inštituta v Ljubljani, (Ljubljana), november 1971, nal. MI 73
4. Winterhager H., R. Kammel, A. Gad: »Elektrische Leitfähigkeit, Dichte und Oberflächenspannung fluoridhaltiger Schlacken für das Elektro-Schlacke-Umschmelzverfahren«, Forschungsberichte des Landes Nordrhein-Westfalen, Westdeutscher Verlag, (Köln und Opladen), 1970, Nr. 2115
5. Jakobašvili S. B., I. I. Frumin: »Isledovanie mežfazovo najteženija na granice šlak metal i povernostno natjaženija svaročnih šlakov«, Avtomatičeskaja svarka (Kijev) 14 (1961), No. 6, str. 14—19
6. Gerlach J., U. Hennig, H.—D. Pötsch: »Dichte, Viskozität und Al_2O_3 -Sättigungskonzentration kryolithhaltiger Schmelzen«, Erzmetal (Stuttgart) 31 (1978), Hf. 7—8, str. 333—338
7. Štengelmejer S. V.: »Elektromagnitnih vibracionij viskozimetr«, Zavodska laboratorija, (Moskva), XXX (1964), No. 2, str. 238—239
8. Parabin V. V., L. A. Peščihin, K. K. Ljamcev: »K voprosu o viskozimetrii metalurgičeskij rasplavov vibracionim metodom«, Zavodska laboratorija, (Moskva), XL, (1974), No. 4, str. 415—417
9. Arsentev P. P., B. G. Vinogradov, B. S. Lisickij: »Izmenenije vjazkosti rasplavov na osnove železa na elektro-vibracionom viskozimetru«, Izvestija visših učebnih zavedenij — Černaja metalurgija, (Moskva), (1974), No. 7, str. 181—183
10. VDI Wärmeatlas 1974, Verlag VDI (Düsseldorf), Blatt D c 7, Blatt D c 9
11. Hodgmen C. H.: »Handbook of Chemistry and Physics«, Fortienth Ed., Chemical Rubber Publishing Co., (Cleveland, Ohio), 1958, str. 2169
12. Zmodin G. I., A. K. Catterdži: »Osobenosti kristalizacii šljakov sistemi Al_2O_3 - CaF_2 «, Izv. AN SSSR, Metali, (Moskva), 6 (1971), str. 46—52
13. Mitchell A., B. Burel: »The phase diagram of CaF_2 - Al_2O_3 electroslag fluxes«, Journal of Iron and Steel Institute, (London), 4 (1970), str. 407
14. Koroušič B., V. Prešern: »Osvajanje proizvodnje EPŽ žlinder in eksotermičnih praškov za potrebe EPŽ-peči R-915Y-TO v Zelezarni Ravne«, (II. del — industrijski poskusi), Poročila Metalurškega inštituta v Ljubljani, (Ljubljana), januar 1972, nal. MI 73
15. Hoyle G., P. Dewsnap, D. J. Salt, E. M. Barrs: The British Iron and Steel Research Association (BISRA) MG/A/416-66, London, 1966
16. Kato M., S. Minowa: »Viscosity Measurements of Molten Slag, Properties of Slag at Elevated Temperature, Part. I.«, Transactions ISIJ (Tokyo), Vol. 9 (1969), Nr. 1, str. 31—38
17. Povolockij D. Ja., V. Ja. Miščenko, G. P. Vjatkin, A. V. Puzirev: »Fiziko-hemičeskie svojstva rasplavov sistemi CaO - Al_2O_3 - CaF_2 «, Izv. visših učebnih zavedenij, Černaja metalurgija (Moskva), (1970), No. 12, str. 8—12

ZUSAMMENFASSUNG

Die Entwicklung der Elektroschlackeumschmelzverfahren und der Pfannenmetallurgie hat die Notwendigkeit der Viskositätsmessung dieser Schlacken hervergerfen. Für die Messung der Schlackenviskosität, die der Grössenordnung 10^{-1} bis 10^{-2} Pas ist, haben wir einen neuen Typ des Viskosimeters entwickelt. Dieser Viskosimeter misst die Amplitudenzahl mit welcher die Vibratorleiste vibriert und auf welcher ein Molibdenstab befestigt ist der in die Schlacke reicht.

Die Messungen ergaben die grösste Viskosität bei der Schlacke M-4, dieser folgen die Schlacken M-1, M-2, M-3, M-5 und M-6. Nach der Regel, mit Ausnahme der Schlacke M-4, fällt die Viskosität der untersuchten Schlacken mit dem steigenden CaF_2 Gehalt. Die Temperaturbereiche der ausgemessenen Viskosität sind sehr eng, die entsprechenden Kurven haben einen grossen Neigungswinkel. Die gemessenen Werte stimmen mit den Literaturangaben über die Viskosität ähnlicher Schlacken überein.

SUMMARY

Development of the electro-slag remelting processes and of the ladle metallurgy demands the necessity for determining the viscosity of those slags. A new type viscosimeter was developed for measuring the viscosities of order 10^{-1} to 10^{-2} Pas. It measures the number of amplitudes of the vibrator lamina being connected to a molybdenum wire which is immersed into the slag.

The measured viscosities of slags M-4, M-1, M-2, M-3, and M-6 are decreasing. Regularly — slag M-4 is an exception — the viscosity of the investigated slags decreases with the increased CaF_2 content. Temperature intervals of measured viscosities are very narrow thus the corresponding curves have a great angle of inclination. The measured values agree with the data in references on the viscosities of similar slags.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Развитие способов электрического переплава стали под шлаком и металлургии ковша были причиной необходимости определения вязкости этих шлаков. Для измерения их вязкости, которая лежит в пределах от 10^{-1} до 10^{-2} Pas разработан новый тип вискозиметра. Этот вискозиметр измеряет число амплитуд, с которыми происходит вибрация рейки вибратора и в соединении с ней молибденого шпильки погруженного в шлак.

Установили, что самую высокую вязкость показывает шлак

с обозначением M-4, за ним же шлаки M-1, M-2, M-3, M-5 и M-6. По правилу — за исключением шлака M-4 — вязкость исследованных шлаков уменьшается с повышением содержания CaF_2 .

Темпный диапазон измеренных вязкостей лежит в очень узких пределах, имеет соответствующие кривые с большим углом отклонения. Измеренные значения согласуются с данными о вязкости, которые известны в специальной литературе о подобных шлаках.

Prispevek k teoriji odžveplanja jekla v elektro obločni peči

UDK: 669.046-546

ASM/SLA: D11n

B. Koroušić

Ravnotežne reakcije pri odžveplanju jekla. Kriterij: dejanska kapaciteta žvepla in njegova ocena za jeklarske žlindre v rafinacijski periodi. Vpliv bazičnosti žlindre in vsebnosti Al_2O_3 in MgO na kapaciteto žvepla. Praktičen primer ocene stopnje odžveplanja v elektroobločni peči. Napotki za prakso glede kontrole procesa odžveplanja.

RAVNOTEŽNE REAKCIJE PRI ODŽVEPLANJU JEKLA

Porazdelitev žvepla med kovino in žlindro je pri jeklarskih temperaturah odvisna od termodinamičnih (**kemična reakcija na medfazni površini**) in kinetičnih parametrov (**procesov prenosa mase**).

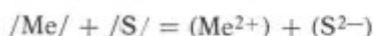
Na reakcijo žvepla, raztopljenega v tekočem jeklu z žlindro, ponavadi gledamo z vidika ionske teorije žlindre:



za katero velja konstanta ravnotežja:

$$K_{O^S} = \frac{a_{S^{2-}} \cdot a_O}{a_{O^{2-}} \cdot a_S} \quad (2)$$

V tem primeru morata kisik in žveplo ustrezati kriteriju naslednjih dveh ravnotežnih reakcij:



Enačba (2) kaže, da na odstranjevanje žvepla iz tekočega jekla ugodno vpliva **nizka aktivnost kisika v talini** in **visoka aktivnost O^{2-} ionov v žlindri**.

V nadaljnji diskusiji se bomo izognili analizi vpliva kinetičnih parametrov na doseg ravnotežja in sploh mehanizma prenosa žvepla iz taline v žlindro. Zato bomo osnovno pozornost posvetili vplivu kisika na porazdelitev žvepla v pogojih elektroobločne jeklarske peči.

Kapaciteta žvepla

Richardson in sodelavci¹ so vpeljali kriterij: kapaciteta žvepla — C_S , ki so ga definirali takole:

$$C_S = (\% S) \left(\frac{P_{O_2}}{P_{S_2}} \right)^{1/2} \quad (3)$$

Ta kriterij upošteva dva pomembna dejavnika:

topnost žvepla v žlindri (% S) in

vpliv vsebnosti kisika, oziroma žvepla v kovinski fazi,

ker veljajo ravnotežne reakcije:

$$O_2 = 2 /O/ \Delta G^0 = -56000 - 1,38 T \quad (4)$$

$$S_2 = 2 /S/ \Delta G^0 = -63040 + 10,54 T \quad (5)$$

Kombinacija enačbe (3) z enačbami (4) in (5) omogoča, da izpeljemo dejansko kapaciteto žvepla: $C_S /O/ = (\% S) \cdot a_{O/a_S}$, ki je bolj primerna za praktično uporabo.

Zveza med temi izrazi je naslednja:

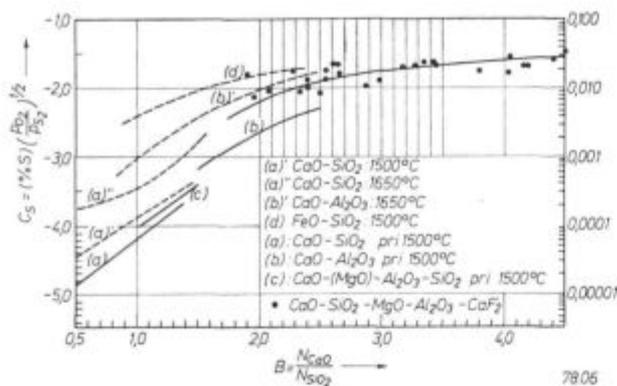
$$C_S = (\% S) \frac{a_O}{a_S} \cdot 10^{\frac{770}{T} - 1,30} = C_{S/O/} \cdot 10^{\frac{770}{T} - 1,30} \quad (6)$$

Uporabnost $C_{S/O/}$ izhaja iz dejstva, da je danes mogoče aktivnost kisika direktno meriti v tekočem jeklu s kisikovo sondo, medtem ko pri formulaciji izraza C_S te možnosti še ni bilo. Aktivnosti kisika in žvepla je bilo namreč mogoče le indirektno meriti (kot je to razvidno iz enačbe (4), preko uravnavanja parcialnega tlaka kisika in žvepla v plinski fazi).

V literaturi zasledimo nekaj podatkov o kapaciteti žvepla binarnih in večkomponentnih sistemov.¹ V praksi elektroobločne peči pa imamo opravka s 5-komponentnim sistemom tipa: $CaO-SiO_2-Al_2O_3-MgO-CaF_2$, za katerega podatki o C_S ni so znani.

Da bi razširili uporabnost C_S tudi na te sisteme, smo opravili obsežna merjenja vsebnosti kisika in žvepla v jeklu tipa EC.80 (16 MnCr 5), z istočasno analizo sestave žlindre ob koncu rafinacijske periode, oziroma tik pred prebodom šarže iz 25-tonske peči.

Na osnovi znanih koeficientov interakcije za kisik in žveplo in znane vsebnosti žvepla v žlindri smo lahko izračunali vrednost $C_{S/O/}$, oziroma C_S (glej enačbo (6)). Te podatke smo primerjali z omenjenimi podatki za C_S nekaterih znanih žlindrin sistemov. Na **sliki 1** so prikazani rezultati teh preiskav.



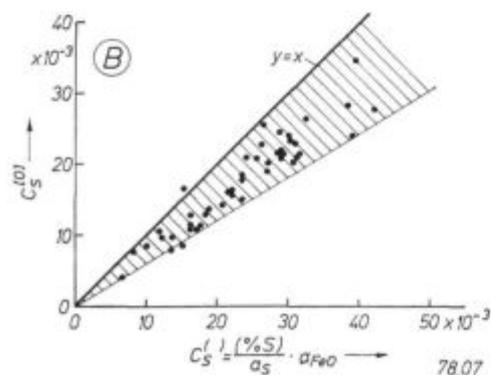
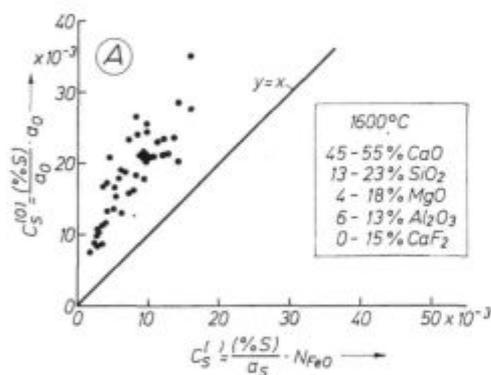
Slika 1
Odvisnost kapacitete žvepla — C_S od bazičnosti žlindre — N_{CaO}/N_{SiO_2} pri temperaturi okoli $1600^\circ C$

Fig. 1
Relationship between the sulphur capacity C_S and the slag basicity N_{CaO}/N_{SiO_2} at about $1600^\circ C$

Oglejmo si na kratko uporabnost dobljenih rezultatov:

V pogojih termodinamičnega ravnotežja med žlindro in tekočim jeklom je mogoče izraz za kapaciteto žvepla povezati z oksidacijskim potencialom žlindre:

$$Fe_1 + /O/ = (FeO) \Delta G^\theta = -28900 + 12.51 T \quad (7)$$



Slika 2
Ocena pogojev ravnotežja v 25 tonski elektro obločni peči s primerjavo vrednosti kapacitete žvepla

Fig. 2
Estimation of conditions for obtaining equilibrium in a 25 t electric arc furnace compared with the values of the sulphur capacity

oziroma
$$a_O = a_{FeO} \cdot 10^{\frac{-6320}{T} + 2.734} \quad (8)$$

Če vrednost a_O v enačbi (6) nadomestimo z enačbo (8), dobimo izraz:

$$C_S = (\% S) \frac{a_{FeO}}{a_S} \cdot 10^{\frac{-5550}{T} + 1.43} = C_S^{(')} \cdot 10^{\frac{-5550}{T} + 1.43} \quad (9)$$

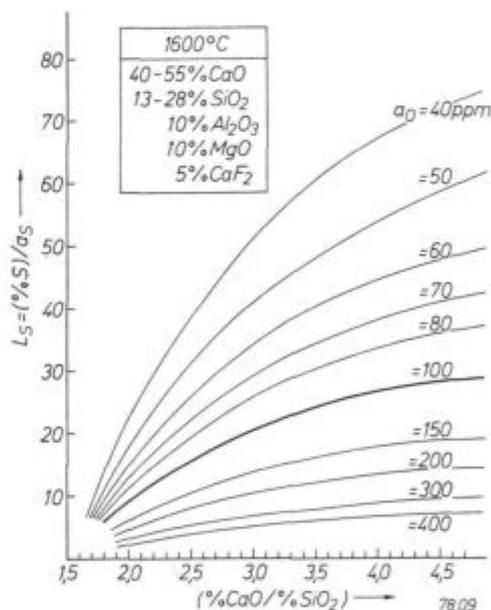
To pomeni, da je mogoče vrednost C_S oceniti tudi preko sestave žlindre, to je znane aktivnosti (FeO) v žlindri.

Na sliki 2 je prikazana primerjava vrednosti

$$C_S^{(0)} = (\% S) \cdot \frac{a_O}{a_S} \text{ in } C_S^{(')} = (\% S) \cdot N_{FeO}/a_S,$$

oziroma $C_S^{(')} = (\% S) \cdot a_{FeO}/a_S.$

Iz dobljenih rezultatov izhajajo pomembni zaključki, da obstaja določeno pseudoravnotežje v rafinacijski periodi elektroobločne peči med žlindro in jeklom.²



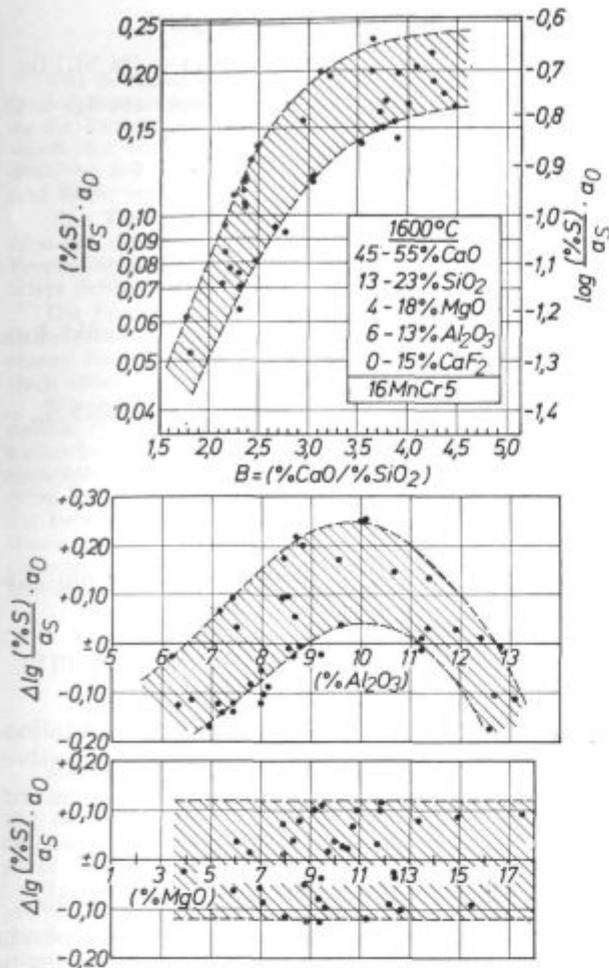
Slika 3
Vpliv bazičnosti žlindre in vsebnosti kisika na koeficient porazdelitve žvepla v rafinacijski periodi elektro-obločne peči

Fig. 3
Influence of the slag basicity and oxygen content on the sulphur distribution coefficient in the refining period of the electric arc furnace

Za jeklarsko prakso so zanimiva predvsem naslednja vprašanja:

1. V kakšni zvezi sta stopnja odžveplanja jekla in vsebnost kisika v rafinacijski periodi elektroobločne peči?

2. Kako vpliva oksidacijski potencial žlindre (predvsem % FeO v žlindri) na koeficient porazdelitve žvepla med žlindro in jeklom (L_S)?



Slika 4

Vpliv bazičnosti žlindre ter vsebnosti Al_2O_3 in MgO na kapaciteto žvepla — $(\% \text{S})/a_s \cdot a_0$ v pogojih elektro-jeklarske peči

Fig. 4

Influence of the slag basicity and Al_2O_3 and MgO contents on the sulphur capacity $(\% \text{S})/a_s \cdot a_0$ in the conditions of the electric arc furnace

Na prvo vprašanje lahko odgovorimo z uporabo enačbe (6) in z uvajanjem koeficienta porazdelitve žvepla — $L_S = (\% \text{S})/a_s$

$$C_S = (\% \text{S}) \frac{a_0}{a_s} \cdot 10^{\frac{770}{T} - 1,30} = L_S \cdot a_0 \cdot 10^{\frac{770}{T} - 1,30} \quad (10)$$

Z uporabo omenjene odvisnosti $C_S = f(\% \text{CaO}/\% \text{SiO}_2)$ s slike 1 za konkretne jeklarske pogoje lahko na osnovi enačbe (20) poiščemo funkcionalno odvisnost $L_S = (\% \text{S})/a_s$, ki jo v grafični obliki ponazarja slika 3.

Izpeljane odvisnosti veljajo za pogoje elektro-obločne peči, in sicer za rafinacijsko periodo.

Uporaba diagrama na sliki 3 je demonstrirana s praktičnim primerom (glej prilogo 1).

Na osnovi velikega števila poskusnih šarž, ki smo jih posneli na 25-tonski elektroobločni peči pri izdelavi konstrukcijskega jekla EC 80 (16 MnCr

5) smo z regresijsko analizo ovrednotili rezultate glede porazdelitve žvepla med žlindro in kovino v pogojih elektroobločne peči.

Na sliki 4 so prikazani rezultati statistične analize v grafični obliki, iz katerih je razvidno, da imata bazičnost žlindre ($\% \text{CaO}/\% \text{SiO}_2$) in vsebnost (Al_2O_3) v žlindri največji vpliv na parameter:

$$C_S^{0/0} = \frac{(\% \text{S})}{a_s} \cdot a_0 \quad (11)$$

RAVNOTEŽNE REAKCIJE PRI ODŽVEPLANJU JEKLA — NAPOTKI ZA PRAKSO

Na primeru sistema Fe-Mn-Si-Al-O je demonstrirana uporaba modela, ki sloni na predpostavki, da v tekočem jeklu po izvršeni dezoksidaciji z Mn in Si vsebnost kisika kontrolirajo prisotni oksidni vključki.

Pri istočasni dezoksidaciji jekla z Al, Mn in Si potekajo kompleksne reakcije, v katerih Al sodeluje kot reakcijski partner enkrat z aktivnim kisikom, raztopljenim v talini, drugič z nastalimi oksidnimi vključki $\text{SiO}_2\text{-MnO-FeO}$. Iz tega izhaja pomemben zaključek za prakso, da pri dezoksidaciji z Al ni mogoče zanemariti naravo in vsebnost oksidnih vključkov. To je pomembno zlasti pri izdelavi konstrukcijskih jekel, pri katerih je potrebno doseči predpisano vsebnost Al, ki je pomemben za kontrolo velikosti avstenitnega zrna.

Teoretično izpeljane enačbe za oceno vsebnosti kisika v dezoksidiranem jeklu so pomembne zlasti pri oceni odgora legirnih elementov in dezoksidantov, ki se danes vse bolj kontrolirajo s procesnimi računalniki.

Obnašanje žvepla v rafinacijski periodi elektroobločne peči ima velik praktičen pomen, ker je odstranjevanje žvepla iz tekočega jekla z delovanjem reakcije žlindra-kovina vezano na precejšnjo porabo surovin in energije, pa tudi dosti časa traja.

Tendence, da se rafinacijska perioda v elektropeči skrajša na minimum, zahtevajo natančno vodenje procesa in intenzifikacijo reakcij med žlindro in kovino.

Raziskave zadnjih let na področju odžveplanja zunaj peči so pokazale, da je pri teh procesih zelo pomemben kisik, kar je teoretično znano že dalj časa.

Z uporabo kriterija kapacitete žvepla: $(\% \text{S}) \cdot a_0/a_s$ smo demonstrirali teoretične možnosti pri ocenjevanju vpliva kisika na stopnjo odžveplanja. Očigledno je, da bo treba te odnose še bolj poglobiti, ker bo na ta način obvladanje kontrole procesa na znatno večjem nivoju, kot je danes. Pri tem so pomembni ukrepi, ki vodijo do homogenizacije tekočega jekla (npr. **elektromagnetno premešavanje**) in intenzifikacija reakcij na fazni meji žlindra-kovina (npr. **vpihovanje žlindre z nosilnim plinom direktno v talino**).

Na osnovi dobljenih rezultatov smo lahko ugotovili, da obstaja določeno ravnotežje glede obnašanja žvepla in kisika med žlindro in tekočim jeklom v rafinacijski periodi elektroobločne peči.

Na osnovi znane odvisnosti parametra $(\% S) \cdot a_O/a_S$ od kemične sestave žlindre smo lahko izpeljali diagram, ki omogoča oceno vsebnosti žvepla, oziroma stopnje odžveplanja kot funkcijo bazičnosti žlindre in vsebnosti kisika (priloga 2).

Z uporabo regresijske analize številnih eksperimentalnih rezultatov, dobljenih v 25-tonski elektroobločni peči je izdelan praktičen diagram, ki kaže, da imata na vrednost kriterija $(\% S) \cdot a_O/a_S$ največji vpliv bazičnost žlindre $(\% \text{CaO}/\% \text{SiO}_2)$ in vsebnost (Al_2O_3) .

Optimalne pogoje za doseganje visoke stopnje odžveplanja v elektroobločni peči je mogoče torej doseči z natančno kontrolo kemične sestave žlindre in zanesljivo dezoksidacijo jekla, pri čemer je najpomembnejša kontrola aktivnega kisika v talini.

PRILOGA 1

Praktični primer:

Zanima nas, koliko vsebnost žvepla lahko pričakujemo v talini po končani rafinaciji v elektroobločni peči pri izdelavi konstrukcijskega jekla EC-80 (16 MnCr 5) pri naslednjih tehnoloških pogojih:

1. Kemična sestava jekla takoj po legiranju z FeMn, FeCr in SiMn.

C = 0,19 %, Si = 0,21 %, Cr = 1,08 %, Mn = 1,38 %, S = 0,024 %, Ni = 0,04 %, V = 0,01 %, Cu = 0,15 %, Mo = 0,09 %, P = 0,021 %, Al_K = 0,012 %, O = 0,0085 %.

2. Kemična sestava rafinacijske žlindre (po raztalitvi):

53,33 % CaO, 16,67 % SiO₂, 10 % Al₂O₃, 10 % MgO, 5 % CaF₂, 0,1 % S.

3. T = 1630° C.

4. Teža tekočega jekla = 29000 kg.

5. Teža rafinacijske žlindre = 350 kg.

Izhajamo iz znane bilance žvepla:

$$(\% S/A - \% S/GL) G_M = ((\% S_{GL}) - (\% S)_A) G_S$$

Če predpostavimo, da je vsebnost $(\% S)_A = 0$ velja relacija*:

$$\frac{\% S/A - \% S/GL}{(\% S)_{GL}} = \frac{\% S/A}{(\% S)_{GL}} - \frac{1}{L_S} = m$$

$$\% S/GL = \frac{\% S/A}{1 + m \cdot L_S}$$

Vrednost L_S ocenimo iz diagrama na **sliki 3** za bazičnost:

$$\frac{\% \text{CaO}}{\% \text{SiO}_2} = 3,2 \text{ in aktivnost kisika: } a_O = 0,0085 \cdot f_O = 0,0085 \cdot 0,733 = 0,0062$$

$$L_S = \frac{(\% S)}{\% S} = 35$$

Sedaj lahko iz izpeljane enačbe ocenimo ravnotežno vsebnost žvepla v jeklu:

$$\% S/GL = \frac{\% S/A}{1 + m \cdot L_S} = \frac{0,024}{1 + 0,012 \cdot 35} = 0,0170$$

To pomeni, da je mogoče z uporabljano rafinacijsko žlindro doseči skoraj 30 % stopnjo odžveplanja:

$$\Delta S = \frac{0,0240 - 0,0170}{0,0170} \cdot 100 = 30 \%,$$

kar se lepo ujema s praktičnimi ugotovitvami.

Ali bo teoretična vrednost stopnje odžveplanja dosežena ali ne, je odvisno od kinetike procesov in seveda pogojno od vsebnosti kisika v tekočem jeklu v rafinacijski periodi.

* Pri tem smo zanemarili vpliv kemične sestave jekla na koeficient aktivnosti žvepla:

$$\log f_S = 0,21 \cdot \% C + 0,065 \% Si - 0,022 \% Cr - 0,025 \% Mn - 0,18 \% O = -0,0062, f_S = 0,786$$

Literatura

- Richardson, F. D.: Physical Chemistry of Melts in Metallurgy, Vol. 2, Academic Press London (1974)
- Koroušić, B.: Wirkung der Stahldesoxidation auf die Entschwefelung und die Art der Nichtmetallischen Einschlüssen bei der Stahlerschmelzung Radex-Rundschau H. 3 (1980) S. 249—259

ZUSAMMENFASSUNG

Das Betragen von Schwefel in der Raffinationsperiode im Lichtbogenofen hat eine grosse praktische Bedeutung, da die Entfernung von Schwefel aus dem flüssigen Stahl durch die Wirkung der Reaktion zwischen Schlacke und Stahlbad mit einem grossen Aufwand von Zeit, Rohstoffen und Engie verbunden ist.

Die Tendenz, die Raffinationsperiode im Lichtbogenofen auf ein Minimum zu verkürzen, fordert eine exakte Prozessführung und die Intensivierung der Reaktionen zwischen Schlacke und Stahlbad.

Die Forschungen auf dem Gebiet der Entschwefelung haben in den letzten Jahren gezeigt, dass bei diesen Prozessen Sauerstoff eine wichtige Rolle spielt, was theoretisch schon lange bekannt ist.

Mit der Anwendung des Kriteriums der Schwefelkapazität $(\% S) \cdot a_0/a_s$ haben wir die theoretischen Möglichkeiten bei der Bewertung des Sauerstoffeinflusses auf den Entschwefelungsgrad demonstriert. Es ist offenbar nötig diese Verhältnisse näher zu erläutern, da auf diese Weise die Beherrschung der Prozesskontrolle auf einem höheren Niveau als heute sein wird. Dabei spielen eine grosse Rolle diejenigen Eingriffe, welche zur Homogenisierung des Stahlbades führen, wie zum Beispiel elektromagnetisches

Rühren und die Intensivierung der Reaktionen auf der Phasengrenze Metall-Schlacke (zum Beispiel Einblasen synthetischer Schlacken mit dem Trägergas direkt in die Schmelze).

Auf Grund der bekannten Abhängigkeit des Einflussparameter $(\% S) \cdot a_0/a_s$ von der chemische Zusammensetzung der Schlacke konnte ein Diagramm ausgeführt werden, nach welchem die Schätzung des Schwefelgehaltes bzw. des Entschwefelungsgrades als Funktion der Schlackenbasizität und des Sauerstoffgehaltes möglich ist. (Beilage 1).

Mit Hilfe der Regressionsanalyse der zahlreichen experimentellen Ergebnisse aus einem 25 Tonnen Lichtbogenofen ist ein praktisches Diagramm ausgearbeitet worden aus welchem zu ersehen ist dass auf den Wert des Kriteriums $(\% S) \cdot a_0/a_s$ die Schlackenbasizität $(\% CaO/\% SiO_2)$ und der Tonerdegehalt (Al_2O_3) den grössten Einfluss haben.

Die optimalen Bedingungen zur Erzielung eines hohen Entschwefelungsgrades im Lichtbogenofen können durch eine exakte Kontrolle der chemischen Zusammensetzung der Schlacke und durch eine zuverlässige Stahldeoxydation erreicht werden, wobei die Kontrolle der Sauerstoffaktivität im Bad eine dominante Rolle spielt.

SUMMARY

Behavior of sulphur in the refining period in the electric arc furnace has an important practical meaning since the desulphurisation of molten steel by the slag-metal reactions is connected with the long duration and consumption of raw materials and energy.

Tendencies to reduce the refining period in the electric arc furnace to a minimum demand accurate regulation of the process and the intensification of the slag-metal reactions.

Investigations in the recent years in the field of desulphurisation outside the furnace showed the important role of oxygen which was theoretically known already for some time.

Applying the criterion of the sulphur capacity: $(\% S) \cdot a_0/a_s$ enabled to demonstrate the theoretical possibilities in estimating the influence of oxygen on the degree of desulphurisation. It is evident that these relations must be thoroughly analyzed since only thus the process control can reach higher level than it is today. Besides, the

measures for better homogenization of molten steel (e. g. electromagnetic stirring) and the intensification of reactions on the slag-metal boundary (e. g. submerged introduction of slag by a carrier gas directly into the melt) are of a great importance. Based on the known relationship between the $(\% S) \cdot a_0/a_s$ and the chemical composition of slag a diagram can be plotted which enables the estimations sulphur content or degree of desulphurisation as a function of the slag basicity and oxygen content (Appendix 1). Application of the regression analysis of numerous experimental results obtained in a 25 t electric arc furnace enabled to construct a practical plot which shows that criterion $(\% S) \cdot a_0/a_s$ depends mainly on the slag basicity $(\% CaO/\% SiO_2)$ and (Al_2O_3) content.

Optimal conditions to obtain a high degree of desulphurisation in the electric arc furnace can be achieved by the accurate control of the chemical composition of slag and reliable deoxidation of steel where the control of active oxygen in the melt has a dominant role.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Поведение серы в течение рафинирования в дуговой электрической печи имеет большое практическое значение, так как удаление этого элемента из жидкой стали при действии реакции шлак-металл находится в связи с значительной утратой времени, сырья и энергии.

Цель, чтобы длительность рафинирования в дуговой электрической печи сократили на минимум указывает на необходимость точного соблюдения процесса и интенсификации реакций между шлаком и металлом.

Современные исследования в области обессеривания вне печи показали, что при этих процессах значительную роль имеет кислород что теоретически уже давно известно.

При применении критерия способности поглощения серы $(\% S) \cdot a_0/a_s$ автор статьи подал теоретические возможности оценки влияния кислорода на степень обессеривания. Несомненно, что эти отношения еще требуют значительного усовершенствования, что дает возможность владеть над контролем процесса в более широком, в сравнении с теперешним, уровне. При этом большое значение имеют меры, предпринятые для гомогенизации

жидкой стали (например, электромагнитное смешивание) и интенсификация реакций на границах фаз (например, продувание шлака с разлителем непосредственно в расплав).

На основании известной зависимости параметра $(\% S) \cdot a_0/a_s$ от химического состава шлака выполнена диаграмма, которая позволяет произвести оценку содержания серы от степени обессеривания как функции основности шлака и содержания кислорода (приложение 1).

При применении регрессивного анализа многочисленных результатов, полученных в промышленной 25-ти т. дуговой электрической печи выведена практическая диаграмма, которая показывает, что на значение критерия $(\% S) \cdot a_0/a_s$ самое большое влияние оказывают основность шлака $(\% CaO/\% SiO_2)$ и содержание (Al_2O_3) .

Оптимальные условия для достижения высокой степени обессеривания в дуговой электрической печи возможно получить при точном соблюдении химического состава шлака и надежном раскислении стали, причем доминирующую роль представляет контроль активного кислорода в расплаве стали.

Odgovorni urednik: Jože Arh, dipl. inž. — Člani dr. Jože Rodič, dipl. inž., Franc
Mlakar, dipl. inž., dr. Aleksander Kveder, dipl. inž.,
Darko Bradaškja, tehnični urednik

Oproščeno plačila prometnega davka na podlagi mnenja Izvršnega sveta SRS
— sekretariat za informacije št. 421-1/172 od 23. 1. 1974

Naslov uredništva: ZPSŽ — Železarna Jesenice, 64270 Jesenice, tel. št. 81-341
int. 880 — Tisk: TK »Gorenjski tisk, Kranj

VSEBINA

UDK: 669.245LD;669.046.547
ASM/SLA: D10, D11n, Mn

Metallurgija — proizvodnja jekla — LD konvertor — oksidacija

K. Buha, D. Pihura

Oksidacija Mn u kiseoničkom konvertoru kod prerade visokomanganskog gvoždja

Železarski zbornik 15 (1981) 1 s 7—17

Proizvodnja niskougličnih čelika iz gvoždja sa povišenim sadržajem Mn u kiseoničkom konvertoru zahtijeva posebnu tehnologiju i teoretska objašnjenja. Iz toga razloga obradili smo kraći pregled teoretskih osnova oksidacija i redukcije Mn u kiseoničkom konvertoru, pregled uticaja sadržaja Mn na niz tehnoloških parametara. Analizom ostvarenih rezultata praćenja proizvodnje u 130-tonskom konvertoru prikazani su ostvareni tehnološki i ekonomski pokazatelji proizvodnje čelika u konvertoru sa gvožđem koje je imalo 2,8 do 4,5 % Mn.

Iz zaključaka za praksu jasno proizlazi da kod sadržaja Mn u gvožđu do 2,8 % ne treba primjenjivati posebnu tehnologiju, odnosno nakazana je problematika koju treba rješavati u uslovima proizvodnje niskougličnih čelika u kiseoničkom konvertoru sa povišenim sadržajem Mn u gvožđu u Željezari »Zenica« Zenica.

Avtorski izvleček

UDK: 539.57
ASM/SLA:D10f, X29s

Metallurgija — postopek EPZ — rafinacijske žlindre — viskoznost — meritve z elektronskim vibracijskim viskozimetrom

A. Rosina

Meritve viskoznosti metalurških žlinder z vibracijskim viskozimetrom

I, Viskoznost rafinacijskih žlinder za EPZ

Železarski zbornik 15 (1981) 1 s 19—24

S pomoćjo novo razvitega elektronskega vibracijskega viskozimetra smo merili viskoznost rafinacijskih žlinder za postopek EPZ pri različnih temperaturah. Ta viskozimeter omogoča meritve tudi do 10^{-2} Pas.

Preiskane žlindre so vsebovale 15 do 90 % CaF_2 , ki odločilno vpliva na viskoznost. Viskoznost žlinder se z naraščajočim deležem CaF_2 praviloma manjša, izjema je žindra s približno 60 % CaF_2 , ki odstopa od ugotovljene odvisnosti. Ta pojav lahko tolmačimo s faznim diagramom sistema $CaO-CaF_2$.

Avtorski izvleček

UDK: 669.046-546
ASM/SLA: D11n

Metallurgija — jeklarstvo — elektroobložna peč — odžveplanje

B. Koroušić

Ravnotežne reakcije pri odžveplanju jekla

Železarski zbornik 15 (1981) 1 s 25—29

Opisane so ravnotežne reakcije, ki potekajo pri odžveplanju jekla v redukcijskih pogojih EO-peči. Vpeljan je kriterij »dejanska« kapaciteta žvepla in njegova ocena za jeklarske žlindre v rafinacijski periodi.

Podan je praktičen primer uporabe izpeljanih odnosov pri oceni stopnje odžveplanja v EO-peči.

Avtorski izvleček

INHALT

UDK: 539.57
ASM/SLA:D10f, X29s

Metallurgie — ESU Verfahren — Raffinationsschlacken — Viskosität — Messungen mit dem elektronischen Vibrationsviskosimeter

A. Rosina

Viskositätsmessungen der Raffinationsschlacken mit dem Vibrationsviskosimeter

I. Viskosität der ESO Raffinationsschlacken

Zelezarski zbornik 15 (1981) 1 S 19—24

Mit der Hilfe des neu entwickelten Elektronenvibrationsviskosimeter ist die Viskosität der Raffinationsschlacken beim ESU Verfahren und verschiedenen Temperaturen gemessen worden. Dieser Viskosimeter ermöglicht die Messungen bis zu 10^{-2} Pas.

Die untersuchten Schlacken enthielten 15 bis 90 % CaF_2 welcher entscheidend die Viskosität beeinflusst. Die Schlackenviskosität wird beim Wachsen des CaF_2 Anteils regelrecht kleiner, eine Ausnahme bildet die Schlacke mit 60 % CaF_2 welche von der festgestellten Abhängigkeit abweicht. Dieses Phänomen kann an dem Phasendiagramm des Systemes CaO-CaF_2 erklärt werden.

Auszug des Autors

UDK: 669.245LD;669.046.547
ASM/SLA: 10D, D11n, Mn

Metallurgie — Stahlerzeugung — LD Konverter — Oxydation

K. Buha, D. Pihura

Oxydation von Mangan im Sauerstoffaufblaskonverter bei der Verarbeitung von manganreichem Roheisen

Zelezarski zbornik 15 (1981) 1 S 7—17

Die Erzeugung von Kohlenstoffarmen Stählen aus Roheisen mit höherem Mangangehalt im Sauerstoffaufblaskonverter verlangt eine besondere Technologie und theoretische Erklärungen. Aus diesem Grunde wird eine kurze Übersicht der theoretischen Grundriss der Oxydation und Reduktion von Mn im Sauerstoffaufblaskonverter, sowie eine Übersicht von Einflüssen des Mn-Gehaltes auf eine Reihe technologischer Kennwerte gegeben. Die erzielten technologischen und ökonomischen Parameter der Produktion von Stahl im 130 t Sauerstoffaufblaskonverter aus Stahlroheisen mit einem Mn Gehalt von 2,8 bis 4,5 %, werden mittels der Analyse der Produktionsergebnisse gezeigt.

Aus der Zusammenfassung für die Praxis geht klar heraus, dass beim Mn-Gehalt im Roheisen bis zu 2,8 % keine besondere Technologie angewendet werden soll, bzw. die Problematik die bei den Bedingungen der Erzeugung von Kohlenstoffarmen Stählen im Sauerstoffaufblaskonverter mit höherem Mn Gehalt im Roheisen des Hüttenwerkes Zenica zu lösen ist, wird angegeben.

Auszug des Autors

UDK: 669.046-546
ASM/SLA: D11n

Metallurgie — Stahlerzeugung — Lichtbogenofen — Entschwefelung

B. Koroušić

Gleichgewichtsreaktionen beim Entschwefeln von Stahl

Zelezarski zbornik 15 (1981) 1 S 25—29

Die beschriebenen Gleichgewichtsreaktionen verlaufen bei der Entschwefelung von Stahl im Lichtbogenofen unter reduzierenden Bedingungen.

Das Kriterium der «tatsächlichen» Schwefelkapazität wird eingeführt und dessen Beurteilung an Raffinationsschlacken in der Raffinationsperiode.

Ein praktischer Beispiel der Anwendung der ausgeführten Verhältnisse bei der Beurteilung des Entschwefelungsgrades im EO-Ofen wird angegeben.

Auszug des Autors

CONTENTS

UDK: 669.245LD;669.046.547
ASM/SLA: 10D, D11n, Mn

Metallurgy — Steelmaking — LD converter — Oxidation

K. Buha, D. Pihura

Oxidation of Mn in the Oxygen Converter in Treating High-Manganese Pig Iron

Zelezarski zbornik 15 (1981) 1 P 7—17

Manufacturing low-carbon steel out of high-manganese pig iron in the oxygen converter demands a special technology and theoretical explanations. Thus a review of theoretical fundamentals on the oxidation and reduction of manganese in the converter, and the influence of manganese content on numerous technological parameters are presented. Analysis of the obtained results in studying the production cycle in a 130 t converter gives the achieved technological and economical parameters of steel manufacturing in the converter when pig iron contained 2.8 to 4.5 % Mn.

The conclusions clearly show that Mn content up to 2.8 % does not demand any special technology, and they present the problematics which must be solved if low-carbon steel is to be manufactured from high manganese pig iron in the oxygen converter of the Zenica Steelworks.

Author's Abstract

UDK: 539.57
ASM/SLA:D10f, X29s

Metallurgy — ESR process — Refining slags — Viscosity — Measurements with electron vibration viscosimeter

A. Rosina

Viscosity Measurements of Metallurgical Slags by a Vibration Viscosimeter

I. Viscosity of Refining Slags for the ESR Process

Zelezarski zbornik 15 (1981) 1 P 19—24

By a new developed electron vibration viscosimeter the viscosities of refining slags for the ESR process were measured at various temperatures. This viscosimeter enables measurements down to 10^{-2} Pas.

The investigated slags contained 15 to 90 % CaF_2 which essentially influences the viscosity. The slag viscosity is regularly reduced by the increased CaF_2 content, an exception occurred with the slag containing about 60 % CaF_2 which deviates from the determined relationship. This phenomenon can be explained by the $\text{CaO}\cdot\text{CaF}_2$ phase diagram.

Author's Abstract

UDK: 669.046.546
ASM/SLA: D11n

Metallurgy — Steelmaking — Electric arc furnace — Desulphurisation

B. Korošić

Equilibrium Reactions in Desulphurisation of Steel

Zelezarski zbornik 15 (1981) 1 P 25—29

The equilibrium reactions occurring in the desulphurisation of steel under the reducing conditions of the electric arc furnace are described. The criterion of «actual» sulphur capacity and its estimation for steelmaking slags in the refining period is introduced. A practical example for the application of deduced relationships in estimating the degree of desulphurisation in the electric arc furnace is given.

Author's Abstract

СОДЕРЖАНИЕ

УДК: 539.57
АСМ/САА: D10f, X29s

Металлургия — способ ЭШП — рафинировочные шлаки —
— вязкость — измерения с электронным вибрационным
вискозиметром

A. Rosina

Измерения вязкости металлургических шлаков с вибрационным
вискозиметром.

I. Вязкость рафинированных шлаков для ЭШП
Zelezarski zbornik 15 (1981) 1 С 19—24

При помощи вибрационного вискозиметра нового выпол-
нения велась измерения вязкости рафинировочных шлаков для
употребления при способе ЭШП при различных температурах.
Этот вискозиметр дает возможность выполнять измерения до
10⁻² Pas

Исследованные шлаки содержат 15 до 90 % СаF₂, что имеет
решающее значение на вязкость. С увеличением содержания
СаF₂ вязкость по правилу уменьшается. Исключение представляет
шлак с содержанием 60 % СаF₂, который отступает от установ-
ленной зависимости. Это отступление можно объяснить с фазовой
диаграммой системы СаО-СаF₂.

Автореф.

УДК: 669.245LD:669.046.547
АСМ/САА: D10, D11n, Mn

Металлургия — производство стали — кислородный конвертер —
окисление

K. Buha, D. Pihura

Окисление Mn в кислородном конвертере при переработки чугуна
с высоким содержанием Mn

Zelezarski zbornik 15 (1981) 1 С 7—17

Производство малоуглеродистой стали из чугуна с повышен-
ным содержанием Mn в кислородном конвертере требует специ-
альную технологию и теоретическое разъяснение. На осно-
вании этого авторы рассмотрели и подали краткий обзор теоре-
тических оснований окисления и восстановления Mn в кислоро-
дном конвертере и обзор влияния содержания Mn на целый ряд
технологических параметров. Анализом полученных результатов
прослеживания производства в 130 т. конвертере приведены полу-
ченные технологические и экономические показатели произво-
дства стали из чугуна с содержанием 2,8 до 4,5 % Mn в кислоро-
дном конвертере.

В итоге результатов исследования можно вывести заключе-
ние, что при содержании Mn в чугуне до 2,8 % надо применять
специальную технологию. Намечена также проблематика, с кото-
рой надо считаться при изготовлении малоуглеродистой стали в
кислородном конвертере из чугуна с повышенным содержанием
Mn взав во внимание углавия в металлургическом заводе «Зени-
ца» в г. Зеница.

Автореф.

УДК: 669.046-546
АСМ/САА: D11n

Металлургия — производство стали — электрическая дуговая
печь — удаление серы

B. Kogoušić

Равновесные реакции при обессеривания стали

Zelezarski zbornik 15 (1981) 1 С 25—29

Дано описание равновесных реакций, которые происходят
при обессеривании стали при восстановительных условиях в ду-
говой электропечи.

Внесен критерий «действительная мощность» серы и ее оцен-
ка для шлака стали в период рафинирования.

На практическом примере рассмотрено применение выпол-
ненных соотношении при оценки степени обессеривания в дуговой
печи.

Автореф.

