

Odžveplanje jekla s trdno sintetično žlindro v ponvi

DK: 669.187.5.046.546.22
ASM/SLA: AD-a, D11n

Joža Arh

UVOD

Vsebnost žvepla je v Železarni Jesenice postala pomembna, ko smo po rekonstrukciji valjarne prešli na valjanje velikih blokov. Resen problem pa predstavlja vsebnost žvepla posebno pri jeklih za trakove, ki se valjajo le v eni smeri. Čim tanjši je trak, bolj so sulfidni vključki razpotegnjeni in fini, večja je anizotropija prečno — vzdolžno.

Negativne posledice prevelike količine sulfidnih vključkov se kažejo predvsem:

1. v slabem upogibu v prečni smeri
2. v močni trakavosti, ki predvsem pri jeklih za poboljšanje (Č 1530-31, Č 1730-31) zmanjšuje prekaljivost. Prelom ima lesno strukturo, trak pa se cepi.

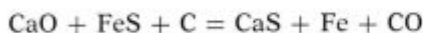
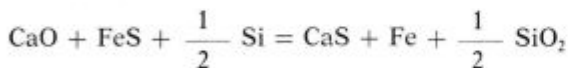
Da dosežemo zadovoljivo čistočo pri jeklih za trakove, smejo imeti nizko ogljična jekla za trakove, izdelana na električni peči, največ 0,015 % S, jekla za poboljšanje (Č 1530-31, Č 1730-31) pa največ 0,010 % S.

Zahteve so torej znane.

Problem pa je v tem, kako dosežati tako nizka žvepla.

Teoretične osnove odžveplanja

Če je jeklo izdelano z dvema žlindroma, če ga torej izpustimo iz peči skupno z rafinacijsko žlindro, ki je bodisi bela — obdelana le s CaSi ali FeSi, ali karbidne narave — obdelana s CaSi + C, potem za odžveplanje lahko napišemo naslednji reakciji:



Hitrost teh metalurških reakcij med žlindro in kovino pa je omejena z difuzijsko hitrostjo v reakciji sodelujočih elementov na meji med žlindro in kovino. Z odstranitvijo tega zavirajočega elementa bi hitrost reakcij mnogokrat povečali. Na hitrost reakcij pa znatno vpliva tudi razmerje med velikostjo fazne meje (med površino) žlindra — kovina in volumnom reagirajočih faz. S povečanjem razmerja med velikostjo faznih mej in volumnom, ali enostavnije, s povečanjem površine proti volumnu, se skrajšajo difuzijske poti, reakcije potečejo zato mnogo hitreje.

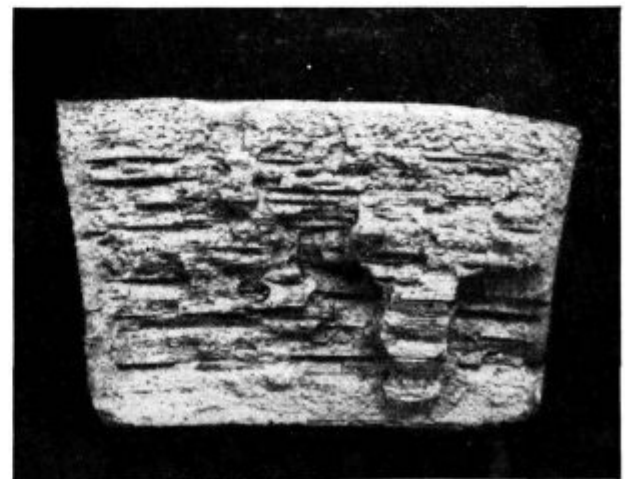
Najugodnejše pogoje za hiter potek rafinacijskih reakcij ustvarimo z enakomerno razpršitvijo finih delcev žlindre ugodne kemične sestave v obdelovanem jeklu.

Na teh spoznanjih je zasnovan način rafinacije jekla s tekočo sintetično žlindro v ponvi po Perrinu. Jeklo se spusti iz peči z veliko hitrostjo nad 10 t na minuto in višine 4 do 7 m na raztaljeno sintetično žlindro. Pri tem pride do emulzije žlindre v jeklu v obliki kapljic, premera 0,1 mm, in kot posledica zelo intenziven potek rafinacijskih reakcij.

MOŽNOST UVEDBE PERRINOVEGA POSTOPKA RAFINACIJE S SINTETIČNO ŽLINDRO V PONVI V NAŠI JEKLARNI

Naš kvalitetni program obsega precej vrst jekla, kjer je dovoljena vsebnost žvepla največ 0,010 %. Tako nizka žvepla dosegamo lahko le na električni peči, ki je opremljena z induktivnim mešalcem, pri dobrem vložku in daljši rafinaciji, torej pri najboljših pogojih.

Pri iskanju načina, kako predvsem cenejše in (tudi) hitrejšo priti do željenega rezultata, smo preiskali tudi možnosti za uvedbo Perrinovega postopka. Po tem postopku bi namreč lahko obdelovali tako elektro kakor tudi SM jekla, s čimer bi lahko predvsem izboljšali kvaliteto SM jekla. Žal smo pri iskanju prostora za primerne talilne peči naleteli na dvoje ovir, ki nam zaenkrat preprečujeta uvedbo tega postopka.



Slika 1
Lesni prelom kot posledica trakavosti oziroma prevelike količine sulfidnih vključkov

Joža Arh je diplomirani inženir metalurgije in višji strokovni sodelavec v raziskovalnem oddelku Železarne Jesenice

1. enofazne peči, ki bi jo lahko postavili med dve SM peči iz elektroenergetskih razlogov, neena-
komerna obremenitev faz, ne smemo postaviti;

2. za trifazno peč pa nimamo ustreznega prostora.

Razen navedenega bi oviral uspešno perrinizir-
ranje še premajhen padec jekla v ponev. Tega pa
zaradi visoko postavljene livne jame ne moremo
povečati. Obešalne kljuke so zato kratke, jarem
med njima leži tako nizko nad robom ponve, da
ovira curek jekla pri padcu v ponev.

Poskusi odžveplanja jekla s trdno sintetično žlindro

Z uporabo sintetične žlindre v trdnem stanju
odpadejo težave pri pretaljevanju. Žlindro je mož-
no dobiti od zunanjega dobavitelja v željeni zrna-
tosti. Uporaba trdne sintetične žlindre pa je zveza-
na z izgubo toplote, ker se žlindra mora raztaliti
na račun toplote jekla. Količina žlindre je zaradi
tega omejena na ca 2 % teže jekla v primerjavi
s 4 do 6 % pri uporabi tekoče sintetične žlindre.
Iz izstega razloga pa je tudi rafinacijski učinek trd-
nih sintetičnih žlinder manjši.

Izbira sestave sintetične žlindre in način dodajanja v ponev

Sestavo sintetične žlindre moramo tako izbrati,
da dosežemo najboljši rafinacijski učinek, to je
največjo stopnjo odžveplanja in dezoksidacije. Ta-
lišče žlindre mora biti kolikor mogoče nizko, da se
hitro raztali. Izbira je lahko zelo pestra, od na-

menko sestavljenih pretaljenih ali le zmešanih
komponent, kakor so CaO, CaF₂ in Al₂O₃, do raznih
odpadnih žlinder, npr. od pretaljevanja aluminija in
podobno.

Žlindra mora biti fino zmleta pod 1 mm preme-
ra zrna. Dodamo jo lahko na dno ponve pred vli-
vanjem ali v curek jekla ali delno na dno in delno
v curek jekla, kakor smo delali tudi pri naših
poskusih.

Rezultati preiskav:

1. Taljena sintetična žlindra sistema CaO —
Al₂O₃ eutektične sestave.

Dobavljena žlindra je imela naslednjo sestavo:

CaO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	FeO	vлага	cena
48,38	43,66	2,90	0,72	0,06 %	3,5 din/kg

Poskuse smo delali na 8 t in 60 t peči.

Dodatek žlindre je znašal 10 kg/t jekla, to pa je
najmanjša količina, ki se pri takem načinu še rabi.
Ker smo žlindro morali ročno zmetati v ponev in
v curek, poskusi z večjimi količinami niso bili
možni. Vse šarže so bile izdelane po dvožlindrnem
postopku. Pri odlitju šarže je lastna žlindra tekla
v ponev skupno z jeklom. Rezultati so zbrani
v tabeli 1.

Iz tabele 1 je zlasti zanimiva šarža EA 4569, kva-
liteta Č 1530. Ta je bila izdelana brez rafinacije. Pri
tej šarži smo po oksidaciji posneli žlindro, legirali
na golo in odlili ob dodatku sintetične žlindre,
stopnja odžveplanja je znašala 55 %. Stopnja od-
žveplanja se nasploh giblje od 35 do 60 % in se
ujema z navedbami v tuji literaturi.

Tabela 1 — Rezultati odžveplanja s trdno sintetično žlindro v ponvi

Šarža	kvaliteta	količina žlindre kg/t	%S v jeklu pred prebodom	%S v jeklu po odžveplanju	stopnja odžveplanja %	Čistoča jekla po JK			
						G	A+C	B+D	skup.
EA 4450	Č 1730	10	0,030	0,015	50	G	1,52	1,80	3,32
						N	1,60	1,84	3,44
EA 4469	Č 1730	10	0,020	0,008	60	G	1,08	1,32	2,40
						N	0,84	1,32	2,16
EA 4567	Č 1530	10	0,031	0,013	58	G	2,40	1,84	4,24
						S	2,12	1,84	3,90
						N	2,28	1,88	4,16
EA 4569	Č 1530	10	0,038	0,017	55				
EA 4571	Č 1730	10	0,022	0,009	59	G	0,76	1,96	2,72
						S	0,92	2,00	2,92
						N	0,92	1,96	2,88
EA 4585	Č 1734	10	0,026	0,015	42	G	0,96	1,76	2,72
						S	0,80	1,88	2,68
						N	1,16	1,60	2,76
EA 4589	Č 1734	10	0,022	0,009	59	G	0,88	1,96	2,84
						S	0,92	1,88	2,80
						N	0,96	1,72	2,68

Poskusi s taljeno sintetično žlindro so dali dobre rezultate. Vendar je zaradi zelo visoke cene smiselno uporabljati taljeno sintetično žlindro le takrat, kadar z uporabo te žlindre lahko bistveno skrajšamo šaržo, torej da delamo brez rafinacije ali da pri zelo visokem žveplu v vložku s pomočjo sintetične žlindre še lahko izdelamo predpisano kvaliteto.

Uporaba sintetične žlindre pri normalni rafinaciji in pri načinu dela, kakršnega pri nas sedaj uporabljamo, nima nobene bistvene kvalitete prednosti, nasprotno, stroški so znašali okrog 4 stare dinarje na kg odlitega jekla, kar je odločno preveč.

2. Poskusi odžveplanja z mešanico $\text{CaO} + \text{CaF}_2$ in $\text{CaO} + \text{CaF}_2 + \text{CaSi}$

Zaradi visoke cene taljene sintetične žlindre smo poskusili tudi z netaljenimi mešanici naslednje sestave:

	CaO	CaF ₂	CaSi		cena din/kg
1.	85	15	—	%	0,35
2.	68	12	20	%	0,46

Apno in CaSi sta imela zrno pod 3 mm, jedavec pod 1 mm. Mešanico nam je v veliki količini pripravila Industrija apna Kresnice.

Poskuse smo delali z dodatkom 10 in 5 kg/t jekla pri šaržah, ki so bile izdelane z eno žlindro in dvema žlindrama.

Pri vseh poskusih smo polovico uporabljene mešanice zmetali na dno ponve, drugo polovico pa v curek jekla. Mešanica je bila v vrečah 25 do 30 kg. Vse delo smo morali opraviti ročno, kar je pri naših razmerah zelo težko.

Rezultate teh poskusov lahko strnemo v naslednjih zaključkih:

1. Nestaljena sintetična mešanica je bistveno slabša od staljene.

2. Pri šaržah, ki so izdelane z dvema žlindrama in so v peči legirane s Si, lahko pričakujemo določeno stopnjo odžveplanja tudi s tako mešanico, in to od 15 do 50 %, odvisno od sestave (C, Si, Mn).

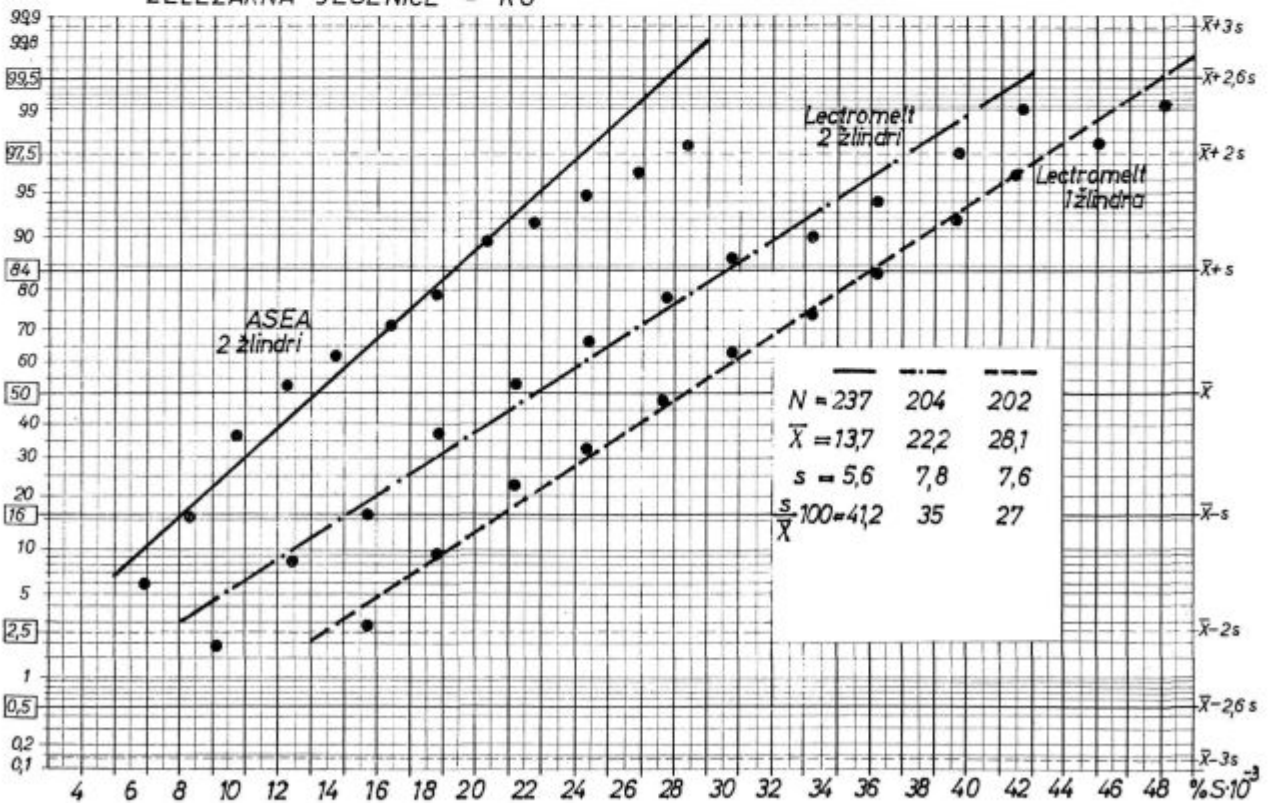
3. Z odžveplanjem lahko računamo tudi, če so šarže izdelane z eno (črno) žlindro, če imajo nad 0,30 % C. Stopnja odžveplanja znaša lahko v tem primeru do 30 %.

4. Pri nizko ogljičnih jeklih, ki so izdelana z eno žlindro, praktično ni odžveplanja med izpustom jekla iz peči v ponev.

NAČIN VODENJA RAFINACIJE IN POGOJI ZA DOBRO ODŽVEPLANJE MED IZPUSTOM JEKLA V PONEV Z LASTNO ŽLINDRO

Uporaba sintetične žlindre za odžveplanje med izpustom jekla ima nekaj slabih strani, zaradi katerih stalna raba ne pride v poštev.

ŽELEZARNA JESENICE - RO



Slika 2

Porazdelitev žvepla v končni sestavi za razne vrste jekla za ASEA in Lectromelt peč

1. Taljena sintetična žlindra, ki je po učinku sicer dobra, je predraga.

2. Ročno dodajanje velikih količin žlindre je prenaporno, mehanizacija dodajanja v naših uteženih razmerah ni možna.

3. Iz posameznih komponent sestavljena sintetična mešanica je sicer cenejša, dodajanje v ponev in v curek je enako težko, učinek pa je znatno slabši kot pri taljeni sintetični žlindri.

Če se zavedamo teh ugotovitev, potem nam ostane za odžveplanje ena sama možnost, in sicer izkoristiti potencialne sposobnosti rafinacijske žlindre, bele ali karbidne, do največje možne mere.

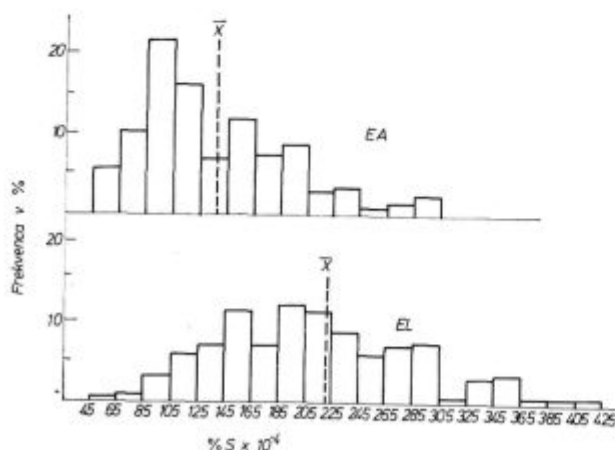
Preprosto povedano gre za to, da v peči izdelamo, potem ko smo posneli oksidacijsko (črno) žlindro in jeklo dezoksidirali z Al (1 kg/t) in FeSi, kvalitetno rafinacijsko žlindro iz apna, jedavca, CaSi in ogljika in jo pri izpustu pustimo skupaj z jeklom ali pred jeklom čim globlje v ponev, da dosežemo dobro odžveplanje.

Teža te žlindre je približno enaka, kot je bila teža taljene sintetične žlindre, to je 10 kg na tono jekla.

Izpolnjen mora biti le en pogoj, in to, prebodna odprtina mora biti dovolj velika, da žlindra lahko teče skupaj z jeklom iz peči.

Pa pogledjmo, kakšne rezultate pri takšnem delu dosežemo!

Na sliki 2 in 3 prikazujemo porazdelitev žvepla v končni sestavi za različne vrste jekla, če so izdelana z dvema žlindrama ali eno žlindro, in sicer posebej za ASEA peč, ki je opremljena z induktivnim mešalcem, in Lectromelt peč, ki je brez mešalca. Induktivni mešalec omogoča pri ASEA peči popolno odstranitev oksidne (črne) žlindre, kar edino zagotavlja, da lahko izdelamo kvalitetno rafinacijsko žlindro s čim manj FeO. Brez induktivnega mešalca na velikih 60 t pečeh, kot sta ASEA in Lectromelt, to ni mogoče. Prednost induktivnega mešalca je za dobro odžveplanje očitna.

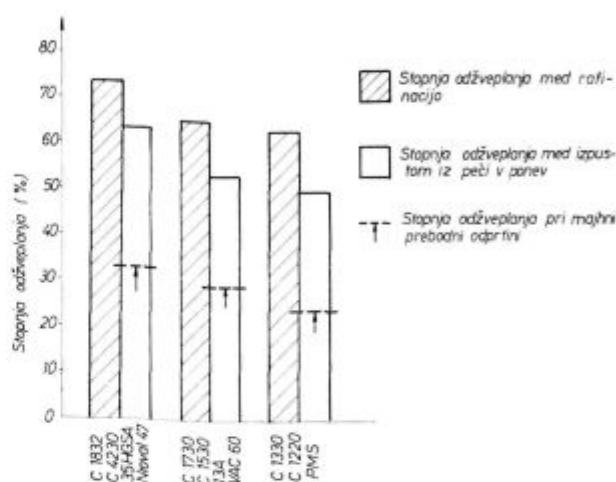


Slika 3

Porazdelitev žvepla pri ASEA peči, ki ima induktivni mešalec (EA) in Lectromelt peči (EL), ki nima mešalca za sarže, ki so izdelane z dvema žlindrama

V tabeli 2 je prikazano nekaj rezultatov odžveplanja za različne vrste jekla v času rafinacije, to je od dodatka rafinacijske žlindre pa do končne probe.

Na sliki 4 prikazujemo stopnjo odžveplanja med celotno rafinacijo in posebej med izpustom jekla, če je prebodna odprtina velika in drugič, če je majhna. Iz slike vidimo, da več kot 80 % skupnega odžveplanja znaša prav odžveplanje med izpustom jekla in da je odžveplanje med izpustom jekla za polovico slabše, če ni dobrega mešanja jekla in žlindre.

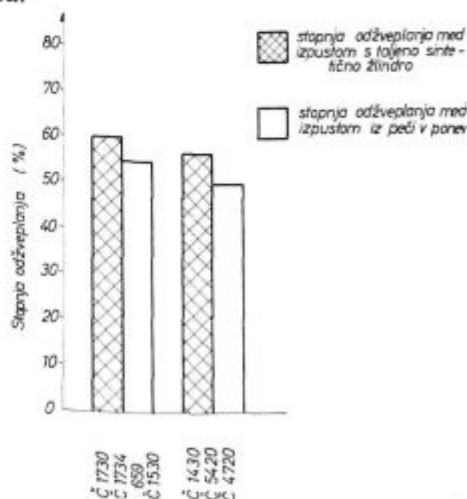


Slika 4

Primerjava celotne stopnje odžveplanja med rafinacijo z odžveplanjem med izpustom jekla pri veliki in majhni prebodni odprtini

Na sliki 5 pa prikazujemo stopnjo odžveplanja med izpustom jekla iz peči v ponev z dodatkom taljene sintetične žlindre v ponev in curek v primerjavi z normalno stopnjo odžveplanja med izpustom jekla.

Očitno je, da je prednost, ki jo dosežemo s taljeno sintetično žlindro, tako majhna, da se ne izplača.



Slika 5

Primerjava stopnje odžveplanja med izpustom jekla s taljeno sintetično žlindro in stopnjo odžveplanja med izpustom z lastno rafinacijsko žlindro

Tabela 2 — Prikaz stopnje odžveplanja in končnega žvepla pri različnih vrstah jekla.

Kvalite- ta	Žveplo v končni analizi		Odžveplanje med rafinacijo v %		SESTAVA			Število podat- kov
	\bar{X} $\times 10^{-3} \% S$	S $\times 10^{-3} \% S$	\bar{X}	S	C $\times 10^{-2} \%$	Si $\times 10^{-2} \%$	Mn $\times 10^{-2} \%$	
Č 1832	9,1	2,4	73,0	6,5	72 - 80	30 - 40	60 - 70	20
Č 4230	7,9	2,5	71,2	5,2	62 - 72	120 - 140	40 - 50	20
Č 1220	13,2	4,7	61,1	14,7	12 - 16	20 - 30	30 - 40	20
Č 1330	11,8	2,5	65,6	15,5	20 - 25	20 - 30	40 - 50	5
Č 1530	11,6	4,1	64,9	11,1	44 - 50	20 - 30	60 - 70	20
Č 1730	10,5	3,4	65,5	11,3	59 - 65	20 - 30	60 - 70	20
VAC 60	10,8	2,9	64,8	12,0	8 - 10	80 - 100	155 - 170	20
HP 5	11,4	5,2	54,4	17,8				10
HPA 10	9,1	3,7	65,4	12,6	20 - 27	90 - 110	110 - 130	16
13A	9,5	3,5	67,3	9,2	63 - 68	15 - 35	50 - 60	20
PMO	10,4	3,4	63,8	10,0	65 - 75	20 - 30	75 - 100	9
PMS	17,0	4,1	43,6	15,0	15 - 20	max 8	25 - 50	20

ZAKLJUČEK

Celoten problem odžveplanja jekla pri doseganju strogih zahtev za jekla za trakove lahko skrcimo na naslednje:

1. S pravilnim vodenjem rafinacije na peči, ki ima induktivni mešalec, lahko dosegamo dovolj nizka žvepla, če ob koncu sestavimo z dodatki jedavca, ogljika in CaSi dobro žlindro in če poskrbimo, da se žlindra med izpustom jekla v ponev z jeklom dobro meša.

2. Od trdne sintetične žlindre je dovolj učinkovita le taljena sintetična žlindra, saj zagotavlja od 50 do 60 % odžveplanje.

Zaradi visoke cene pa bi bila uporaba upravičena le, če bi rafinacijo močno skrajšali ali če bi delali brez nje.

Ker pa je mehanizacija dodajanja žlindre v curek težavna, je to tudi razlog proti uporabi sintetične žlindre za odžveplanje jekla.

ZUSAMMENFASSUNG

Ein zu hoher Schwefelgehalt im Stahl, das zu Bändern gewalzt wird, ist schädlich. Die negativen Folgen zu grosser Menge an plastischen sulfidischen Einschlüssen zeigen sich vor allem:

1. im schlechten Biegetest in der Querrichtung
2. in starker Zeilenstruktur, die vor allem bei Vergütungsstählen die Durchhärbarkeit verschlechtert. Der Bruch weist eine Holzfaserstruktur auf und neigt zu spalten.

Alle Stahlsorten, die aus angewendeten Gründen nur kleine Schwefelgehalte enthalten dürfen, werden in Elektroöfen erzeugt.

Bei der Suche nach einem Verfahren das Schwefel schnell und billig zu entfernen, haben wir auch umfangreiche Versuche zur Entschwefelung mit einer geschmolzenen synthetischen Schlacke aus CaO und Al_2O_3 , eutektischer

Zusammensetzung im festen Zustand und mit einer Mischung aus $CaO + CaF_2$ und $CaO + CaF_2 + CaSi$ durchgeführt. Die Versuche zeigten, dass bei Stählen, die im Zweischlackenprozess erzeugt worden sind und mit einer Menge von 10 kg Schlacke pro Tonne behandelt worden sind, ein Entschwefelungsgrad bis zu 60 % zu erzielen ist. Die Schlacke ist teilweise in die Pfanne und der Rest in den Stahlstrahl beim Abstich zugegeben worden.

Der Nachteil der geschmolzenen festen synthetischen Schlacke ist vor allem hoher Preis.

Die Anwendung ist deshalb nur berechtigt, wenn die Refinationszeit stark verkürzt wird, oder ohne dieser der Stahl abgestockt wird.

Die Entschwefelung mit der Mischung aus $CaO + CaF_2$ und $CaO + CaF_2 + CaSi$, wenn diese in die Pfanne und in den Stahl zugegeben wird, ist viel schlechter und wirksam nur über 0.30 % C im Stahl.

SUMMARY

Die beste Entschwefelung beim Zweischlackenprozess wird erreicht, so dass mit einer gerechten Refinationsführung die Schlacke vor dem Abstich mit CaF_2 , CaSi und C behandelt wird, und so abgestochen wird dass eine intensive Mischung mit dem Stahl erreicht wird. Auf diese Art wird eine Entschwefelung bis 65 % auf eine billigere und einfachere Art erreicht.

Wenn der Abstichloch zu klein ist und ein intensives Mischen der Schlacke mit dem Stahl nicht gewährleistet wird, wird der Entschwefelungsgrad um die Hälfte kleiner.

Too high sulphur content in steels for strips is harmful. The excess amount of sulphide inclusions causes

1. bad bending in transverse direction,
2. heavy banded structure which reduces the through hardenability mainly in steels for hardening and tempering. Fracture has fibrous appearance, the strip slits.

All the steels which must contain low sulphur are manufactured in electric furnaces.

Investigations to find the fastest and cheapest way of reducing sulphur in the furnace led to numerous

desulphurisation tests using melted slag of CaO and Al_2O_3 with eutectic composition being in solid state, and with the mixtures $\text{CaO} + \text{CaF}_2$ and $\text{CaO} + \text{CaF}_2 + \text{CaSi}$. Experiments showed that 60 % desulphurisation can be obtained with steels manufactured by a double-slag process, using 10 kg slag per ton steel. The slag was partially added into the ladle, and partially into the steel jet during tapping.

The disadvantage of the melted synthetic slag is its high price and use is justified only when refining time is highly reduced or the steel is not refined at all.

Desulphurisation by $\text{CaO} + \text{CaF}_2$ and $\text{CaO} + \text{CaF}_2 + \text{CaSi}$ mixtures added into the ladle and jet is considerably lower and effective only with steels having over 0.30 % C .

The best desulphurisation in the double-slag process is obtained by correct refining with a good refining slag which is at the end treated by CaF_2 and CaSi and C and tapped so that it is intensively mixed with the steel in the ladle. Thus even 65 % desulphurisation can be obtained in a considerably cheap and simple way. If the tapping hole is too small that steel and slag do not mix desulphurisation is half lower.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Для прокатки полос чрезмерное содержание серы в стали нежелательно и вредно. Отрицательные последствия чрезмерного количества сульфидных включений заключается главным образом в плохом изгибе в поперечном направлении и значительной строичной структуры, которая главным образом при сортах стали для улучшения, уменьшает прокаливаемость. Структура излома древесноволокнистая, наступает расщепление полос.

Все сорта стали, которые из упомянутых причин должны содержать лишь незначительное количество серы, производить в электрических печах.

Чтобы получить самый быстрый и самый дешёвый способ выделки стали с низким содержанием серы, выполнили широкий ряд опытов десульфурации с синтетическим расплавленным шлаком состоящий из $\text{CaO} + \text{Al}_2\text{O}_3$, эвтектического состава в твёрдом состоянии и смеси $\text{CaO} + \text{CaF}_2$ с $\text{CaO} + \text{CaF}_2 + \text{CaSi}$. Опыты показали, что при добавке 10 кг шлака на тонну стали можно сталях произведенных с двумя шлаками получить уменьшение серы до 60 %.

Шлак добавали частично в ковш, частично в струю стали во время выпуска стали из печи. Слабая сторона способа заключается главным образом в дорогом расплавленным синтетическим шлаке; поэтому применение способа оправдывается только при очень большом сокращении рафинирования стали или, ещё лучше, совсем без рафинирования. Обессеривание с смесью $\text{CaO} + \text{CaF}_2$ и $\text{CaO} + \text{CaF}_2 + \text{CaSi}$ при добавке в ковш и в струю стали гораздо слабее и эффективно лишь при сталях с содержанием свыше 0.30 % C .

Самую эффективную десульфурацию стали с двумя шлаками можно получить при помощи качественного рафинированного шлака, полученного правильным рафинированием. К концу процесса шлак обрабатывали с CaF_2 и CaSi и C , выпуская его из печи при интенсивном перемешивании с расплавом стали. Этим, весьма простым и дешёвым способом можно получить десульфурацию стали до 65 %. В случае, если выпускное отверстие недостаточно велико, то перемешивание шлака и стали во время выпуска не удовлетворяет требованию, и эффект десульфурации на половину меньше.