

# Vpliv žvepla v grodlju in jeklu na izdelavo specialnih toplo valjanih trakov za globoki vlek

UDK: 669.14.018.26-122.4-418.25  
ASM/SLA: STd, F23

Joža Arh, A. Pavliček

*Železarna Jesenice bo z dograditvijo nove hladne valjarne močno izboljšala svoj kvalitetni program. Povečale se bodo količine dinamno jekel, nerjavnih jekel in tudi jekla za globoko vlečenje. S tem programom pa bo jeklarna postavljena pred zelo stroge zahteve predvsem glede vsebnosti žvepla v jeklu za globoko vlečenje in dinamno hladno valjane trakove. Poleg že uvedenih ukrepov za doseganje nizkega žvepla bo potrebno še odžveplanje grodlja izven plavža.*

## UVOD

Proizvodni program Železarne Jesenice je z gradnjo nove hladne valjarne na Beli jasno določen. Železarna Jesenice bo z dograditvijo nove hladne valjarne v letu 1976 proizvajala letno poleg dinamno in nerjavnih hladno valjanih trakov v novi in stari valjarni še okrog 80 000 t hladno valjanih trakov, kvalitete Č 0147 in Č 0148 za globoko vlečenje, za kar bomo potrebovali več kot 100 000 t surovega jekla in okrog 60 000 t grodlja. Vse to jeklo bomo v naslednjih desetih letih izdelovali še v SM pečeh. Za nas pomeni prehod na novo proizvodnjo spet kvalitetni napredek, ki pa obenem zahteva od nas tudi novih naporov in prizadevanj za boljše odžveplanje grodlja, da bomo tako kos kvalitnim zahtevam.

Enako ali bolj zahtevna je proizvodnja jekla za elektrodno žico, za katero bomo potrebovali 30 000 ton surovega jekla, s čimer bi se potreba po grodlju z nizkim žveplom povečala na 77 000 ton ali kar za 45 % celotne planirane proizvodnje.

## GIBANJE ŽVEPLA V JEKLU KOT KVALITETNI POKAZATELJ DELA JEKLARJEV

Vsebnost žvepla v jeklu je vedno znak kvalitete določene vrste jekla. V našem primeru bomo z gibanjem žvepla pojasnili kvalitetni napredek železarne v zadnjih 25 letih, ki ga kaže tabela I.:

Joža Arh dipl. inž. višji strokovni sodelavec, Železarna Jesenice

Aleksander Pavliček dipl. inž. višji strokovni sodelavec, Železarna Jesenice

Tabela I: Gibanje žvepla v letnih povprečjih

Leto	Povprečna vrednost ×	Standardni odklon
1950	47	8,17 % S × 10 <sup>-3</sup>
1955	44	5,4 % S × 10 <sup>-3</sup>
1960	38,7	7,0 % S × 10 <sup>-3</sup>
1965	39,7	7,4 % S × 10 <sup>-3</sup>
1970	28,0	5,85 % S × 10 <sup>-3</sup>
1975	27,6	4,1 % S × 10 <sup>-3</sup>

Pri izračunu niso upoštevana avtomatna jekla, katerim žveplo dodajamo.

Iz tabele vidimo, da je vsebnost žvepla v jeklu postopoma padala. Večje znižanje žvepla smo dosegli po letu 1965, ko je začela obratovati valjar na Bela in ko se je povečal delež ploščatih profilov. Že v letu 1970 pa smo dosegli nekakšno spodnjo mejo v povprečju žvepla in je s surovina mi in sredstvi, ki jih imamo na razpolago, skoraj ne moremo več znižati.

Prikaz letnega povprečja žvepla od leta 1971 dalje nam nazorno prikazuje tabela II.

Tabela II: Gibanje žvepla od l. 1971 do 1975 v letnih povprečjih brez avtomatskih jekel

Leto	Povprečna vrednost ×	Standardni odklon
1971	28,2	7,47 % S × 10 <sup>-3</sup>
1972	28,3	12,04 % S × 10 <sup>-3</sup>
1973	26,9	12,08 % S × 10 <sup>-3</sup>
1974	28,3	10,02 % S × 10 <sup>-3</sup>
1975	27,6	4,1 % S × 10 <sup>-3</sup>

Oglejmo si še razmere pri hladno valjanih trakovih za globoko vlečenje Č 0147 HVT! Sedanji predpis dovoljuje največ 0,025 % S. Dejansko stanje, prikazano kot letno povprečje žvepla pri tej vrsti jekla, pa prikazuje spodnja tabela.

Tabela III: Gibanje žvepla pri jeklu za globoko vlečenje Č 0147 HVT

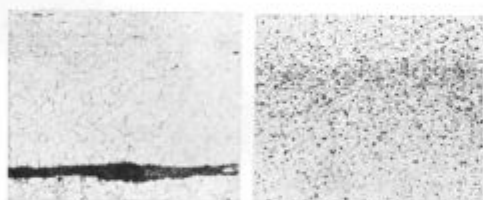
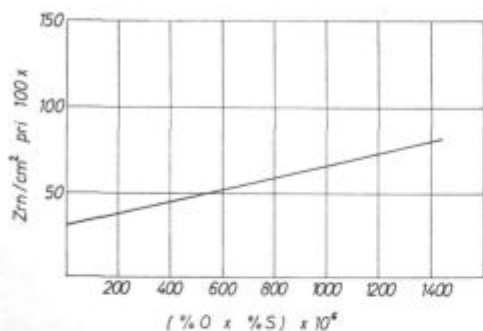
Leto	Vrsta jekla	Povprečna vrednost $\bar{x}$	Standardni odklon
1971	Č 0147 HVT	24,6	2,1 % S $\times 10^{-3}$
1972	Č 0147 HVT	24,4	2,2 % S $\times 10^{-3}$
1973	Č 0147 HVT	23,8	2,5 % S $\times 10^{-3}$
1974	Č 0147 HVT	24,2	2,4 % S $\times 10^{-3}$
1975	Č 0147 HVT	24,0	1,7 % S $\times 10^{-3}$

Ugotovimo lahko, da smo zelo blizu zgornje dovoljene meje z zelo majhnim odstopanjem in da bodo za nadaljno znižanje žvepla potrebni večji zunanji ukrepi.

**KAKSNE SO ZAHTEVE V POGLEDU ŽVEPLA PRI HLADNO VALJANIH TRAKOVH ZA GLOBOKO VLEČENJE**

Žveplo je v nepomirjenem jeklu prisotno v obliki nekovinskih vključkov kot manganov sulfid. Neprijetna lastnost žvepla pa je v tem, da v bloku močno izceja. V sredini, predvsem pa v glavi je koncentracija žvepla nekajkrat večja. Na enak način kot žveplo izceja tudi kisik.

Oba skupaj pa kot produkt ( $\% O \times \% S$ ) močno vplivata na velikost sekundarnega zrna<sup>1</sup>. Z naraščanjem tega produkta pada velikost sekundarnega zrna in obratno. Zaradi izcej teh dveh elementov pride do pojave trakavosti. V sredini in na mestih večjih koncentracij je zrno finejše. (Glej sl. 1) Neenakomerna velikost zrna pa vpliva na

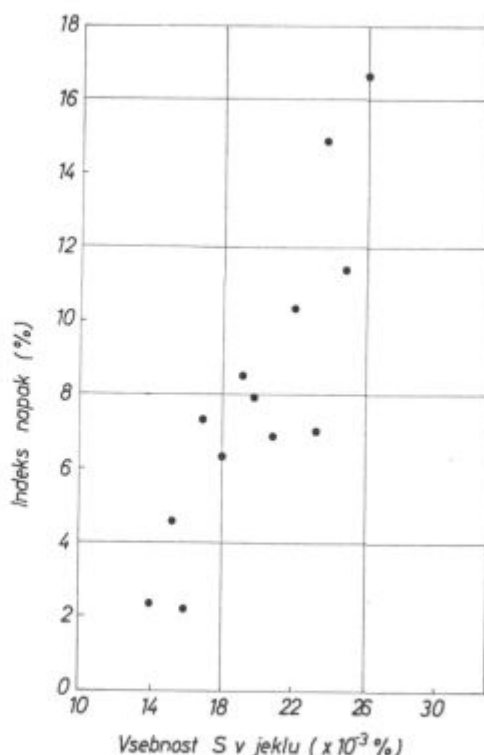


Slika 1

Odvisnost velikosti zrna od izcejanja ogljika, kisika in žvepla

Fig. 1

Relationship between the grain size and the segregations of carbon, oxygen, and sulphur



Slika 2

Vpliv žvepla na delež površinskih napak na toplovaljanem traku iz nepomirjenega jekla

Fig. 2

Influence of sulphur on the portion of surface defects in hot rolled strip of unkilld steel

mehanske lastnosti in tudi na vlečne sposobnosti jekla. Nevarnost tega pojava zmanjšujemo tako, da zmanjšujemo vsebnost žvepla in tudi kisika v jeklu, kar pa lahko reguliramo z vsebnostjo mangana.

Žveplo, kot je znano, vpliva tudi na aktivnost kisika v jeklu. Ker zavira razvijanje mehurčkov CO, na ta način slabša kuhanje jekla, s čimer se povečujejo površinske napake na blokkih,<sup>2</sup> kakor kaže slika 2. Ti razlogi so dovolj tehtni za omejevanje vsebnosti žvepla v nepomirjenih jeklih za globoko vlečenje.

Na splošno je 0,020 % S zgornja dovoljena meja za dobro nepomirjeno jeklo za globoko vlečenje.

Za dobro in enakomerno kvaliteto pa je potrebno vzdrževati čim ožje meje v kemijski sestavi, temperaturi in hitrosti livanja.

**VPLIV ŽVEPLA V GRODLJU NA ŽVEPLO OB RAZTALITVI IN NA KONČNO ŽVEPLO**

Pri SM procesu pride žveplo v jeklo v glavnem s starim železom, z grodljem in iz goriva, v našem primeru iz mazuta. Kolikšno bo žveplo ob raztalitvi, pa ni odvisno samo od količine žvepla v navedenih surovinah, ampak tudi od prostorske teže starega železa, od časa zakladanja in taljenja in

od bazičnosti žlindre. Na količino žvepla, ki pride s starim železom, ne moremo bistveno vplivati in je tudi več ali manj konstantna. Tudi žveplo v mazutu je nizko in niha v ozkih mejah. Nasprotno temu pa vsebnost žvepla v grodlju niha v širokih mejah, od 0,020 pa do 0,120 % S, ekstremne vrednosti pa so na zgornji meji lahko tudi višje.

Ker znaša delež grodlja v vložku 50 %, lahko z različno vsebnostjo žvepla v grodlju vplivamo na količino žvepla v skupnem vložku in na žveplo ob raztalitvi.

V tem delu bomo obravnavali predvsem vpliv žvepla v grodlju na žveplo ob raztalitvi. Končno žveplo v jeklu pa je močno odvisno od predpisane končnega žvepla, od bazičnosti in reaktivnosti žlindre, od temperature, trajanja rafinacije in drugih vplivov, kar nam kaže tudi velika razlika v stopnji odžveplanja, ki znaša od 25 do 60 %.

Da bi ugotovili vpliv žvepla v grodlju na žveplo ob raztalitvi, smo napravili regresijsko analizo tehniških podatkov večjega števila sarž iz redne proizvodnje.

Iz prakse vemo, da kvaliteta mazuta (% S občasno niha. Računamo tudi, da bo vsebnost žvepla

s časom le naraščala in ne padala. Iz tega razloga smo sarže razdelili v dve skupini, in sicer v tiste z visokim žveplom v mazutu in nizkim žveplom v grodlju in drugič z visokim žveplom v grodlju in nizkim žveplom v mazutu. Pregled sarž je prikazan v tabeli IV in V.

Z regresijsko analizo podatkov iz tabele IV in V smo hoteli dobiti korelacije med:

1. S v grodlju in S ob raztalitvi in S v končni analizi
2. S v mazutu in S ob raztalitvi in S v končni sestavi
3. S v grodlju in mazutu in S v I probi in končni sestavi

Rezultati regresijske analize so podani v tabeli VI in nomogramih na sliki 3 in 4.

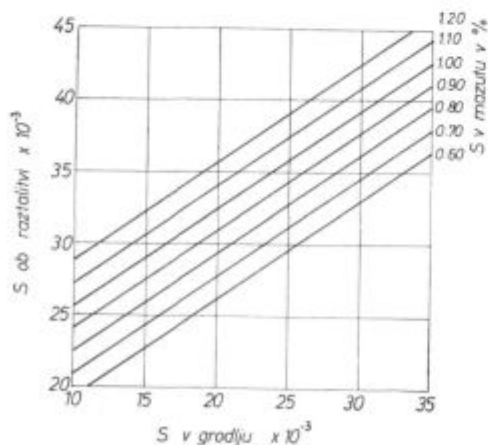
Korelacijski koeficienti so razmeroma nizki in se v selekcijah 1, 2 in 3, t. j. o vplivu S v grodlju, S v mazutu in obeh skupaj na S ob raztalitvi ( $S_T$ ) in končno žveplo ( $S_K$ ) med seboj precej razlikujejo. Pri selekcijah 4, 5 in 6 pa so korelacije za nizko žveplo v grodlju in visoko žveplo v mazutu ter obratno med seboj približno enake.

Tabela IV: Visoko žveplo v mazutu — nizko žveplo v grodlju

Sarža	Kval.	Grodlej t		S v grod. X 10 <sup>-3</sup>	S v mazutu X 10 <sup>-2</sup>	S ob raztal. X 10 <sup>-3</sup>	S v konč. X 10 <sup>-3</sup>	% grod.	S/S %
		tekoč	mrzel						
04 8045	Č 0361	23	6	25	75,76	29	23	53	20,7
04 8031	Pat. ž.	29	—	25	85,81	30	20	53	33,3
04 7998	Č 0261	26	4	27	83	35	20	53	43
04 7985	MD 240	25	4	26	90,78	38	19	53	50
04 7953	MD 240	22	7	27	117,95	37	18	53	51
04 7885	MD 240	26	4	25	112	43	25	55	42
04 7883	MD 240	23	4	26	110	40	17	50	57
04 7879	Pat. ž.	31	—	32,21	96	21	17	55	19
04 7878	Pat. ž.	26	4	26,4	109,107	42	22	55	47,5
04 7877	Pat. ž.	26	4	20	97	38	20	55	47,5
04 7875	Č 1530	28	2	20	90,96	27	12	55	56
06 0753	Č 0371	42	—	33,39	72	38	24	52,5	37
06 0750	Č 0361	42	—	25,26	88	35	17	52,5	51
06 0722	EO	42	—	30,18	81,66	35	22	52,5	37
06 0721	Č 0361	44	—	25,22	69,73	29	25	57	14
06 0685	EO	42	—	28,35	82	38	22	53,5	42
03 9512	Č 1730	27	11	30	82	38	22	52,5	42
03 9480	Č 0361	37	—	24,24	81	28	22	53	21
03 9453	Č 0147	37	—	25,42	104,94	39	25	53	36
02 9492	Č 3134	34	—	30,31	83	38	24	51,5	37
02 9468	Č 1202	25	8	23	98	36	25	51	30,5
02 9348	EO	28	4	30	76,84,82	42	21	49	50
07 9972	Č 0461	40	—	27	84,76,86	40	25	50	37
				X = 0,0267	0,886	0,0355	0,0212	41	%
				S = 0,004	0,124	0,0055	0,0033		%

Tabela V: Višje žveplo v grodlju — nizko žveplo v mazutu

Sarža	Kval. %	Grodlej t		S v grod. X 10 <sup>-3</sup>	S v mazutu X 10 <sup>-2</sup>	S ob razt. X 10 <sup>-3</sup>	S v konč. X 10 <sup>-3</sup>	grod.	S/S %
		tekoč	mrzel						
02 9449	Č 1205	25	4	45	69,65	33	23	51	30
02 9356	EO	27	5	57	67,63	42	21	44	50
02 9495	Č 1220	23	10	58	64,60,56	38	19	49	50
02 9355	Č 0562	24	8	40	36,41,36	45	23	49	49
03 9540	Č 0147	38	—	41,34	62	33	21	53,5	36
03 9539	Č 0371	37	—	45,34	63,62	34	20	53	41
03 9483	Č 1730	38	—	52,35	65,68	39	22	53,5	44
03 9481	Č 0461	37	—	47,23	66,63	41	24	53	36,6
04 8050	Č 03	30	9	47	56	30	23	53	23
04 8042	Č 1632	20	10	43	59	35	25	53,5	28
04 8029	Č 0545	24	5	56	69	38	23	53	40
04 8006	Č 0361	25	4	53	65,69	35	25	53	28,6
06 0721	EO	43	—	45	64,66	24	21	52,5	12,0
06 0716	EO	42	—	45	64,66	24	21	52,5	12
06 0707	EO	42	—	33,84	62	42	21	52,5	50
07 0173	LR-A	40	—	71,47	65,61	35	20	50	43
07 0172	LR-A	25	15	75	56	35	25	50	28,6
07 0163	Č 0461	25	13	36	62,52	27	16	54	40
07 0149	NV 20	34	—	50,51	64,66	30	22	49	27
07 9984	Č 0461	38	—	52	56,67,59	34	22	49	35
07 9983	Č 0261	38	—	39	53,60,60	26	17	49	34,6
07 9982	Č 1204	40	—	53	70,64,60	32	24	50	25
07 9981	Č 0261	40	—	50	36,41,36	42	25	50	40
				X = 0,0488	0,60	0,0345	0,0218	37	%
				S = 0,009	0,08	0,006	0,0024		%

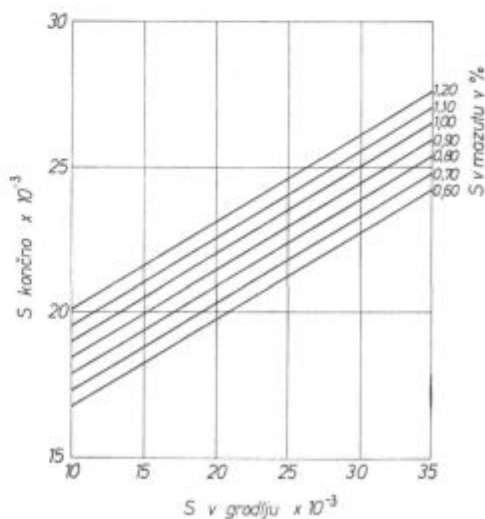


Slika 3

Vpliv žvepla v grodlju na žveplo ob raztalitvi

Fig. 3

Relationship between sulphur in pig iron and sulphur after melting



Slika 4

Vpliv žvepla v grodlju na končno žveplo v jeklu

Fig. 4

Relationship between sulphur in pig iron and sulphur in final steel

Tabela VI: Visoko žveplo v mazutu  
Nizko žveplo v grodlju

Nizko žveplo v mazutu  
Visoko žveplo v grodlju

		srednja	stand. dev.	korelacija	%			srednja	stand. dev.	korelacija	%	
1	Variable	S gr. 26,7826	$4,0559 \cdot 10^{-3}$	0,4698	22	S gr.	48,8260	$9,2375 \cdot 10^{-3}$	0,1783	3,2		
	Odvisna	S I 35,4782	$5,5911 \cdot 10^{-3}$								S I 34,5217	$5,9073 \cdot 10^{-3}$
2	Variable	S m 88,6521	$12,4338 \cdot 10^{-2}$	0,3032	9,2	S m	60,3913	$7,9414 \cdot 10^{-2}$	-0,3427			
	Odvisna	S I 35,4782	$5,5911 \cdot 10^{-3}$							S I 34,5217	$5,9073 \cdot 10^{-3}$	
3	Variable	S gr. 26,7826	$4,0559 \cdot 10^{-3}$	0,5774	33,5	S gr.	48,8260	$9,2375 \cdot 10^{-3}$	0,4095	16,7		
	Variable	S m 88,6521	$12,4338 \cdot 10^{-2}$								S m 60,3913	$7,9414 \cdot 10^{-2}$
	Odvisna	S I 35,4782	$5,5911 \cdot 10^{-3}$								S I 34,5217	$5,9073 \cdot 10^{-3}$
4	Variable	S gr. 26,7826	$4,0559 \cdot 10^{-3}$	0,3775	14,2	S gr.	48,8260	$9,2375 \cdot 10^{-3}$	0,3766	14,2		
	Odvisna	S k 21,1739	$3,3797 \cdot 10^{-3}$								S k 21,8695	$2,4365 \cdot 10^{-3}$
5	Variable	S m 88,6521	$12,4338 \cdot 10^{-2}$	-0,2461		S m	60,3913	$7,9414 \cdot 10^{-2}$	-0,1217			
	Odvisna	S k 21,1739	$3,3797 \cdot 10^{-3}$							S k 21,8695	$2,4365 \cdot 10^{-3}$	
6	Variable	S gr. 26,7826	$4,0559 \cdot 10^{-3}$	0,4376	19,2	S gr.	48,8260	$9,2375 \cdot 10^{-3}$	0,4138	17		
	Variable	S m 88,6521	$12,4338 \cdot 10^{-2}$								S m 60,3913	$7,9414 \cdot 10^{-2}$
	Odvisna	S k 21,1739	$3,3797 \cdot 10^{-3}$								S k 21,8695	$2,4365 \cdot 10^{-3}$
S gr.	S v grodlju $\cdot 10^{-3}$ v %											
S m	S v mazutu $\cdot 10^{-2}$ v %											
S I	S v prvi probi $\cdot 10^{-3}$ v %											
S k	S v končni sestavi $\cdot 10^{-3}$ v %											

V celoti zajemata S v grodlju in S v mazutu zelo majhen del vseh vplivov na S ob raztalitvi in S v končni sestavi (izraženo v procentih). Nekoliko večji je vpliv obeh skupaj ( $S_{gr}$  in  $S_m$ ) na  $S_I$  in  $S_k$ , pa še ta zajema v najboljšem primeru 33 % vseh vplivov.

Vpliv ostalih pogojev na odžveplanje (npr. žlindre) je torej mnogo večji.

Zanimivo je, da je vpliv žvepla v mazutu zelo majhen. Še pri visokem žveplu vpliva na S ob raztalitvi s komaj desetimi procenti, medtem ko je pri nizkem žveplu v mazutu korelacijski koeficient celo negativen. Prav tako je korelacijski koeficient negativen pri vplivu S v mazutu na S v končni sestavi. To nam pove, da je žveplo v končni sestavi odvisno le od drugih vplivov, kakor bazičnosti in količine žlindre, temperature in reaktivnosti, kuhanja in drugih. To je razumljivo, saj skušamo med rafinacijo z vsemi sredstvi doseči čim nižje žveplo, pri čemer nas torej najmanj ovira S v mazutu.

Iz podatkov v tabelah IV in V sta izračunana nomograma na sliki 3 in 4. Iz nomograma sl. 3 razberemo, da zmanjšanje, oz. povečanje žvepla v grodlju za 0,020 % povzroči znižanje, oz. povečanje žvepla ob raztalitvi za 0,0136 % in da naj bo pri dobri kvaliteti mazuta (0,60 % S) v grodlju največ 0,020 % S, če naj dosežemo v končni sestavi jekla pod 0,020 % S. Pri slabši kvaliteti mazuta pa bo potrebno odžveplanje na 0,015 ali celo na 0,010 % S.

Ta podatek je zanimiv, ker se zelo dobro ujema s podatki F. Keller-ja in sodelavcev,<sup>3</sup> ki navajajo, da se za 0,010 % zmanjšanja, oz. povečanja S v vložku (0,020 % S v grodlju pri 50 % grodlja) zmanjša, oz. poveča S ob raztalitvi za 0,013 %.

Za zadnjo analizo smo izbrali le sarže, ki imajo v končni sestavi pod 0,020 % S, kar je naš cilj, ki smo ga zastavili že na začetku tega dela. Rezultati so zbrani v tabeli VII.

Značilno za te sarže je v povprečju razmeroma dober grodelj, zelo dobra kvaliteta mazuta in zelo dobro metalurško delo, ki se kaže v visoki stopnji odžveplanja.

Regresijska analiza pri namensko tako izbranih saržah ne pokaže prave slike. Regresijski koeficienti so negativni, to pomeni, da niti S v grodlju niti S v mazutu ne vplivata na S ob raztalitvi, oz. da je ta vpliv obraten, kar se pri dobrem metalurškem delu lahko zgodi, vendar pa ne more biti pravilo.

Iz tabele VII. vidimo, da bi moralo biti žveplo ob raztalitvi, če naj bo v končni sestavi pod 0,020 % S, pri realno nekoliko nižji stopnji odžveplanja maksimalno 0,035 %.

Iz teh treh analiz vidimo, da je vpliv žvepla v grodlju posebno močan, kadar imamo visoko žveplo v mazutu. Znižanje žvepla v grodlju je torej še posebej pomembno, kadar obratujemo z visokim žveplom v mazutu.



Tabela VII: Izbrane sarže z manj kot 0,020 %bS v končni sestavi

Sarža	Kvaliteta	S v grad. $\times 10^{-3}$	S v mazutu $\times 10^{-2}$	S ob razt. $\times 10^{-3}$	S v končni $\times 10^{-3}$	Stopnja odžvep. %
03 3005	Č 1734	32	60	38	17	55
03 3010	Č 0361 K	16	60	32	16	50
03 3024	Č 0147	30	65	33	21	36
03 3027	EO	20	50	36	21	42
04 1820	Č 0147 TVT	25	59	33	15	55
04 1826	Č 1221	28	69	38	16	58
04 1833	Č 1531	32	52	39	17	56
04 1834	Č 0147 TVT	32	50	39	20	49
04 1839	Č 1204	40	50	37	16	57
04 1843	R St 37-2	60	48	30	15	50
06 4340	Č 0362 S	26	76	39	16	59
06 4341	EO	30	54	29	17	41
06 4344	Č 0562	33	65	31	18	42
06 4348	Č 0462	25	60	29	20	31
06 4349	Č 0361 HOP	28	60	35	17	51
06 4351	EO	32	70	38	20	47
06 4352	R St 37-2	28	70	39	19	51
06 4353	EO	31	77	39	16	59
06 4354	Č 0462 TVT	23	58	37	19	49
06 4355	EO	30	70	38	19	50
06 4356	R St 37-2	39	69	33	17	48
06 4357	EO	38	76	25	14	44
06 4360	Č 0562 S	27	54	38	16	58
06 4373	EO	32	55	30	16	47
06 4378	Č 0462 TVT	32	54	38	20	47
07 4073	Č 0362 TVT	25	54	37	20	46
07 4090	Č 1206 TVT	22	54	37	16	57
		X = 0,0302 S = 0,008	0,607 0,088	0,035 0,0039	0,0175 0,002	49,4 % 7 %

Iz tabele VII vidimo, da pri zelo dobrem metalurškem delu, visoki stopnji odžveplanja in pri dobrem mazutu (0,60 % S) zadošča 0,035 % S ob raztalitvi in v povprečju 0,030 % S v grodlju. Ker pa moramo realno računati z nižjo stopnjo odžveplanja, kot je v tabeli VII, n. pr. od 30 do 40 % pri nizkem žveplu, potem povprečju 0,017 % S v končni sestavi ustreza 0,025 % S ob raztalitvi in glede na nomogram na sl. 3 od 0,015—0,018 % S v grodlju pri dobrem mazutu z 0,6—0,7 % S.

Iz vsega navedenega lahko zaključimo, da z jeklarskega stališča potrebujemo za izdelavo nepomirjenih jekel z manj kot 0,020 % S v končni sestavi kvalitetni grodelj z 0,020 in manj % S, pri 50 % grodlja v vložku in dobri kvaliteti mazuta z 0,6—0,7 % S. Poslabšanje kvalitete mazuta pa bo zahtevalo še nižje žveplo v grodlju — do 0,010 %.

V normalnih razmerah je pri rednem obratovanju z obstoječo tehnologijo pri proizvodnji grodlja neekonomična izdelava grodlja s tako niz-

ko vsebnostjo S v grodlju, to velja pri nas in tudi drugod po svetu. To pomeni, da je potrebno do pričetka rednega obratovanja nove hladne valjarne določiti tehnologijo in osvojiti proizvodnjo grodlja z nizko vsebnostjo S.

Preden se lotimo v tem članku vprašanja bodoče tehnologije izdelave grodlja, je potrebno pregledati in analizirati dosedanje rezultate pri proizvodnji grodlja, zlasti vsebnosti S v grodlju in sestave plavžne žindre.

#### PREGLED REZULTATOV DOSEDANJEGA ODŽVEPLJANJA GRODLJA V PLAVŽU

V zadnjih 10 do 15 letih obratovanja plavžev smo imeli različne pogoje, toda na grobo lahko ločimo tri značilna obdobja:

- I. obdobje do 1970. leta
- II. obdobje 1971 in 1972. leto
- III. obdobje od 1973. leta do danes

V prvem obdobju je značilno delo s kislim sintrom in kislom kosovno rudo ter z uporabo dolomitiranega apnenca Mežaklja neenakomerne kemične sestave v vsipu. Plavžne žlindre so kisle z vsemi pozitivnimi in negativnimi posledicami: lahko tekoče z veliko sposobnostjo desulfurizacije, odporne na toplotne spremembe plavža pri naglih ohladitvah, visoko razmerje (S) : /S/, toda tudi s sočasnim negativnim vplivom na indirektno redukcijo. Kisle žlindre imajo negativen vpliv na stabilnost in enakomerno delo plavža, ker se tvori prva žlindra že pri nižjih temperaturah, t. j. v višjih legah plavža. Zaradi razširjene cone tvorbe žlindre se ta meša s cono redukcije in taljenja rude; redukcija železove rude je otežkočena, ker gosta kislina žlindra v višjih conah plavža poslabša plinsko propustnost.

Drugo obdobje karakterizira pričetek obratovanja nove aglomeracije, izdelava manj kislega sintra, višji delež sintra v vsipu, delni prehod na

apnenec z nizko vsebnostjo MgO, manj kisle in bolj viskozne žlindre z nizkim razmerjem (S) : /S/.

To obdobje je bilo prehodno in je trajalo do novembra 1972 s popolno ustavitvijo kamnoloma Mežaklja.

Za tretje obdobje je značilno: visok delež bazičnega sintra v plavžnem vsipu (nad 70 %), uporaba v glavnem apnenca Solkan, delo s plavžnimi žlindrami, bazicitete (CaO : SiO<sub>2</sub>) 1, 2 in več ter nizko razmerje (S) : /S/. Zaradi lažjega prikaza podajamo tabelo VIII.

Iz tabele je razvidno, da se je vsebnost MgO znižala od 13 in več na 2 % MgO v plavžni žlindri, s tem da manjkajočo vsebnost MgO nadomešča CaO. Hkrati s tem pojavom je opazno nihanje razmerja (S) : /S/ paralelno z nihanjem bazicitete žlindre (CaO : SiO<sub>2</sub>). V zadnjem času tudi pri višji baziciteti žlindre (CaO : SiO<sub>2</sub>) ostaja razdelitev žvepla med žlindro in grodljem nizka. Razlog

Tabela VIII: Analiza plavžne žlindre Železarne Jesenice

PLAVŽ I

Leto	Vsebnost v %					CaO	CaO + MgO	(S)
	SiO <sub>2</sub>	CaO	MgO	Mn v gr.	S v gr.	SiO <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub>	/S/
1963	33,76	32,53	12,96	2,34	0,039	0,96	1,35	49
1964	33,95	33,71	12,62	2,16	0,026	0,99	1,36	65
1965	34,07	32,37	13,00	2,54	0,042	0,95	1,33	37
1966	34,35	31,42	15,69	2,52	0,045	0,91	1,37	40
1967	34,75	29,91	15,33	2,45	0,044	0,86	1,30	32
1968	35,09	29,89	14,91	2,00	0,042	0,85	1,28	32
1969	35,95	28,74	15,59	1,66	0,042	0,80	1,23	25
1970	35,86	28,60	15,52	2,51	0,040	0,80	1,23	27
1971	34,95	31,95	12,26	2,42	0,046	0,91	1,26	21
1972	35,42	36,00	7,76	2,20	0,052	1,02	1,25	19
1973	35,25	41,60	2,57	1,93	0,053	1,19	1,25	20
1974	35,33	43,14	2,05	1,41	0,051	1,22	1,28	22
I. pol. 1975	34,45	43,88	2,24	1,16	0,047	1,28	1,34	24

PLAVŽ II

1963	34,42	32,79	13,60	2,25	0,042	0,95	1,35	55
1964	33,90	33,29	13,30	2,37	0,045	0,98	1,37	45
1965	34,25	32,40	13,51	2,67	0,043	0,95	1,34	38
1966	34,39	30,97	15,76	2,46	0,046	0,90	1,36	38
1967	34,55	29,94	16,02	2,48	0,043	0,86	1,33	52
1968	35,06	28,81	16,24	2,06	0,037	0,82	1,28	49
1969	36,91	26,16	16,47	1,96	0,035	0,71	1,15	39
1970	35,62	28,09	16,12	2,58	0,039	0,79	1,24	30
1971	35,14	31,89	12,28	2,53	0,043	0,91	1,26	23
1972	35,90	35,70	7,32	2,26	0,049	0,99	1,20	21
1973	35,18	41,03	2,72	2,13	0,055	1,17	1,24	19
1974	35,23	43,01	2,14	1,41	0,051	1,22	1,28	22
I. pol. 1975	34,58	43,54	2,12	1,19	0,051	1,26	1,32	22

Tabela IX: Analiza plavžne žlindre in pokazatelji odžveplanja v plavžu po obdobjih

## PLAVŽ I

Obdobje	Vsebnost v %					CaO	CaO + MgO	(S)
	SiO <sub>2</sub>	CaO	MgO	Mn v gr.	S v gr.	SiO <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub>	/S/
1963—1970	34,75	30,83	14,45	2,27	0,040	0,89	1,30	36
1971—1972	35,19	33,97	10,01	2,31	0,049	0,97	1,25	20
1973—1975	35,01	42,54	2,29	1,32	0,051	1,21	1,28	21

## PLAVŽ II

1963—1970	34,90	30,35	15,13	2,35	0,041	0,87	1,30	43
1971—1972	35,52	33,80	9,80	2,40	0,046	0,95	1,23	22
1973—1975	35,00	42,53	2,33	1,58	0,053	1,21	1,28	21

lahko iščemo v nizki vsebnosti MgO v plavžni žlindri. Znano je, da MgO pozitivno vpliva na znižanje viskoznosti žlindre, zviša desulfuzacijske sposobnosti žlindre kot tudi vpliva na mirnejši hod plavža. V tabeli I ni navedena vsebnost Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> v žlindri, in sicer iz razloga, ker se ta v teh obdobjih ni bistveno menjala in je bila v mejah 13—15 % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

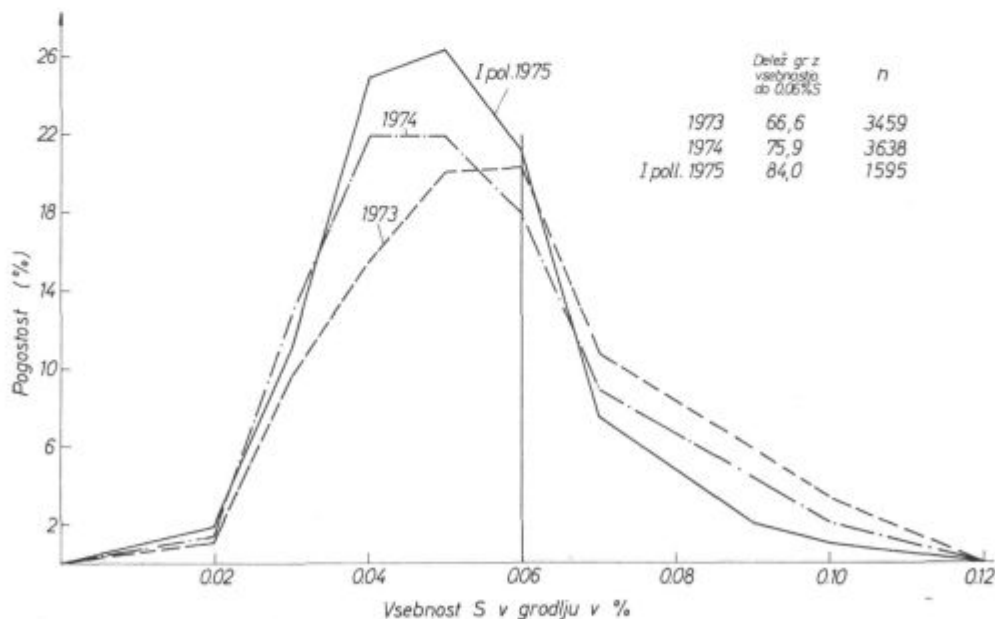
Na splošno nam takšna vsebnost Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> v žlindri tudi ustreza, ker razširja področja obstojnosti bazičnih in visoko bazičnih žlinder in s tem omogoča zvišanje desulfuzacijskega potenciala (4). Sumarni povprečni prikaz treh obdobjev podajamo v tabeli IX.

Iz zgornje tabele je razvidno skokovito naraščanje vsebnosti S v grodlju ter enako sunkovito

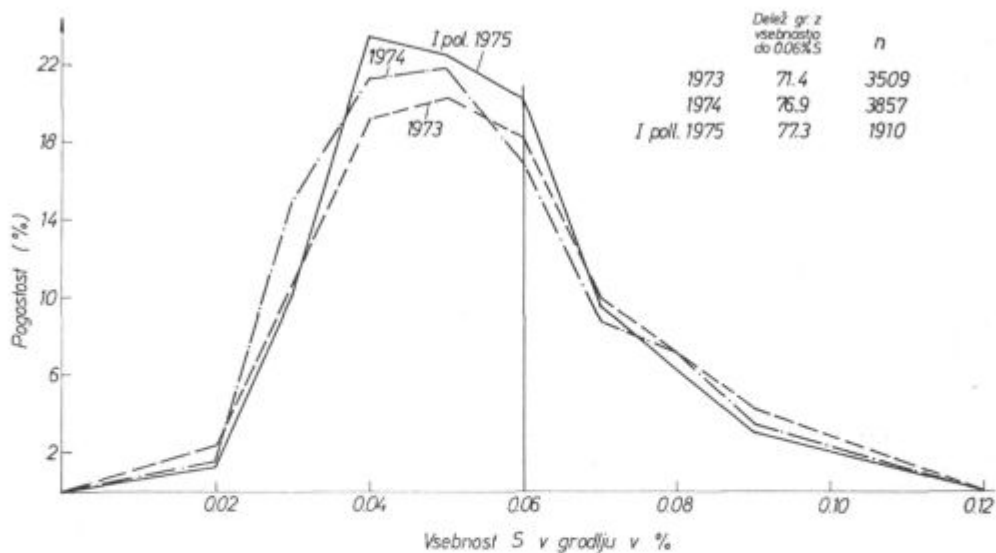
spreminjanje vsebnosti MgO v plavžni žlindri po obdobjih. V zadnjem obdobju je vsebnost Mn v grodlju padla in je s tem v zvezi tudi znižan vpliv Mn na odžveplanje grodlja.

## STATISTIČNI PRIKAZ GIBANJA S V GRODLJU

Povprečna vsebnost žvepla v grodlju je v tem polletju nekoliko nižja kot v letu 1973 in 1974, toda zanimivo je, kakšen delež proizvodnje zadovoljuje zahtevo za 0,02 % S v grodlju. Na sliki 5 in 6 je podana razdelitev grodlja po skupinah glede vsebnosti S v grodlju. Število vzorcev je veliko, da bi se izognili nepravemu prikazovanju distribucije S v grodlju, ker smo imeli občasno

Slika 5  
Distribucija vsebnosti S v grodlju plavža št. 1 za obdobje 1973 — 75Fig. 5  
Sulphur distribution in pig iron of the No. 1 blast furnace from 1973 to 1975





Slika 6

Distribucija vsebnosti S v grodlju plavža št. 2 za obdobje 1973 — 75

Fig. 6

Sulphur distribution in pig iron of the No. 2 blast furnace from 1973 to 1975

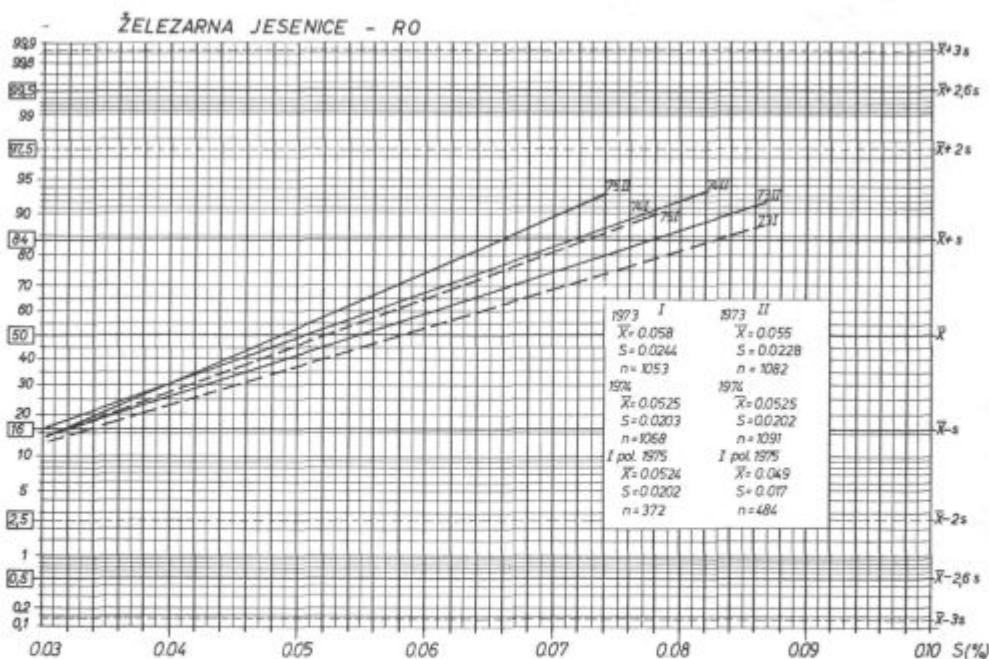
ohladišve ter tvorbo in odstranjevanje nasedlin. Vsebnost do 0,02 % S v grodlju ni prekorala 2 % na leto, kar predstavlja 3000 t grodlja/l in je nezadostna pri zahtevi 80 000 t/l. Iz slik je razvidno zvišanje deleža grodlja z vsebnostjo do 0,06 % S. To zvišanje je bolj izrazito na plavžu 1 kot na plavžu 2.

Meja 0,06 % S v grodlju je povzeta iz sedanjega kvalitetnega normativa OTK, ker se tak grodelj

razvrsti v I. kvaliteto (II. kvaliteta grodlja je do 0,09 % S itd.)

Iz dokumentacije OTK smo prevzeli prikaz srednje vrednosti ( $\bar{X}$ ) vsebnosti S v grodlju in standardnega odklona (S) za obdobje 1973, 1974 in I. pol. 1975 za plavž 1 in 2.

Prikaz popolnoma jasno kaže zelo visok standardni odklon (S) na obeh plavžih in nihanje kva-



Slika 7

Diagram porazdelitve žvepla v grodlju

Fig. 7

Diagram of sulphur distribution in pig iron

litete grodlja. Število vzorcev je v letošnjem polletju nižje zaradi remonta plavža 1 in miniranja nasledlin plavža 2.

### PREDLOG TEHNOLOGIJE PRI PROIZVODNJI GRODLJA Z NIZKO VSEBNOSTJO ŽVEPLA

Iz prikazanega stanja lahko ugotovimo, da bi bila sedanja kvaliteta grodlja neprimerna za proizvodnjo jekla za globoki vlek. Verjetno bomo sedanje rezultate obdržali tudi v bodoče. Zato lahko povzamemo sedanje pogoje, prikazane na tabeli X.

Tabela X: Podatki obratovanja plavžev

Poraba koksa (z 10 % S)	600 kg/t grodlja
Količina žlindre	490 kg/t grodlja
Vsebnost MgO v žlindri	2 — 3 %
Količina S v vsipu	6,5 — 7 kg/t grodlja
Količina Mn v vsipu	20 — 22 kg/t grodlja

Za znižanje viskoznosti plavžne žlindre in zvišanje njene desulfurizacijske sposobnosti bomo morali zvišati vsebnost MgO v plavžni žlindri. Računi kažejo, da bi lahko dosegli z dodajanjem 600 kg martinske žlindre na vsip ca 6 % MgO v žlindri. Ugodnost pri uporabi martinske žlindre na plavžu ni samo zvišanje MgO v žlindri, temveč bi pri tem znižali porabo apnenca v vsipu plavža, oz. v sinter mešanici, baziciteto sintra bi imeli pod 1,2, zvišali bi vsebnost Mn v vsipu, kar tudi podpira odžveplanje, obogatili bi vsip z Fe itd.

Pri tem računamo, da bi z uporabo SM žlindre v plavžnem vsipu imeli plavžno žlindro take sestave, ki je prikazana v tabeli XI.

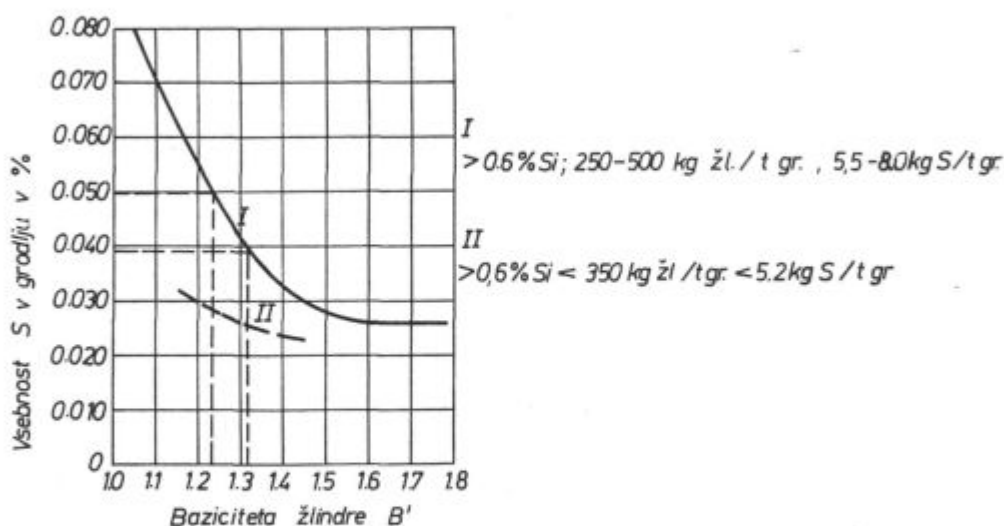
Iz tabele je razvidno, da se spreminja le vsebnost CaO in MgO, da se baziciteta  $(CaO + MgO)/SiO_2$  približuje vrednosti 1,4. V literaturi (5) je navedene diagram odvisnosti vsebnosti S v grodlju od bazicitete, računane po Kalyanramu. (Glej sliko 8.) Ta diagram je dobljen na podlagi rezultatov obratovanja različnih plavžev. Iz tabele X je razvidno, da našim razmeram v tem diagramu

Tabela XI: Analiza plavžne žlindre

	% SiO <sub>2</sub>	% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	% CaO	% MgO	CaO/SiO <sub>2</sub>	CaO + MgO/SiO <sub>2</sub>	B'
Sedanja	34,5	14,0	42,5	2,3	1,23	1,31	1,23
Računana	34,0	14,0	41,0	6,0	1,20	1,36	1,31

$$B' = \frac{\% CaO + 0,7 \% MgO}{0,96 \% SiO_2 + 0,18 \% Al_2O_3}$$

$$B' = \frac{\% CaO + 0,7 \% MgO}{0,96 \% SiO_2 + 0,18 \% Al_2O_3}$$



Slika 8

Kalyanramov diagram odvisnosti vsebnosti žvepla v grodlju od bazicitete žlindre B'

Fig. 8

Kalyanram's diagram of relationship between the sulphur content in pig iron and the basicity of B slag

ustreza krivulja I. Pri vstavitvi bazicitete B' iz tabele XI sedanje in izračunane (perspektivne) plavžne žlindre dobimo vsebnost S v grodlju, v prvem primeru 0,05 % in v drugem 0,04 % S.

To pomeni, da bi z zvišano vsebnostjo MgO v plavžni žlindri od sedanjih 2 % na 6 % zvišali desulfurizacijske sposobnosti plavžne žlindre. V letu 1974 smo imeli v vsipu plavža 1 in tudi plavža 2 več kot 8 kg S/t grodlja in ta krivulja za te razmere ni ustrezna. Znižanje vsebnosti S od 0,04 % na 0,02 % S in manj v grodlju bi morali doseči z odžveplanjem zunaj plavža z uporabo CaO ali Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ali CaC<sub>2</sub> ali pa z mešanico teh sredstev za odžveplanje. Nizka vsebnost S v prebodnem grodlju z naknadnim odžveplanjem omogoča doseganje zaželene vsebnosti S v grodlju za potrebe jeklarne pri izdelavi jekla za globoki vlek.

### EKONOMIKA ODŽVEPLANJA GRODLJA ZUNAJ PLAVŽA

V literaturi so na razpolago ekonomski izračuni za odžveplanje grodlja zunaj plavža za različne namene. Iz članka (6) lahko povzamemo, da je odžveplanje grodlja zunaj plavža zelo ekonomično le tedaj, ko se seštejejo ekonomski efekti pri proizvodnji grodlja in jekla. Napačno je gledanje, da stroške odžveplanja grodlja zunaj plavža lahko pokrijemo samo z boljšo ekonomiko pri proizvodnji grodlja, ne da bi se ozirali na vse ekonomske prednosti pri proizvodnji jekla, ki jih omogoča delo z grodljem z vsebnostjo pod 0,02 % S.

### ZAKLJUČEK

Železarna Jesenice bo po letu 1976, ko bo zgrajena nova hladna valjarna na Beli, proizvajala poleg dinamov in nerjavnih tudi hladno valjane trakove za globoko vlečenje. Ta jekla smejo vsebovati največ 0,020 % žvepla iz različnih kvalitet-

nih razlogov. Za izdelavo nepomirjenega ali tudi pomirjenega jekla z manj kot 0,020 % S, v končni sestavi pa potrebujemo kvalitetni grodelj z 0,020 in manj % S pri 50 % grodlja v vložku SM peči in dobri kvaliteti mazuta z 0,6 do 0,7 % S. Poslabšanje kvalitete mazuta pa bo zahtevalo še nižje žveplo v grodlju do 0,010 %.

Sedanji kvalitetni predpisi pri proizvodnji grodlja omogočajo proizvodnjo grodlja z višjo vsebnostjo S v grodlju. Zato je danes povprečna vsebnost S v grodlju 0,05 % S. Zahteva po grodlju z vsebnostjo pod 0,02 % S po pričetku obratovanja nove hladne valjarne zaradi predvidenega kvalitetnega programa nam narekuje:

— znižati viskoznost obstoječih žlinder z višjim % MgO v plavžni žlindri,

— s tem v zvezi izboljšati desulfurizacijske sposobnosti plavžne žlindre in zvišati razdelitev žvepla med žlindro in grodljem od sedanjih 25 na 45,

— za dvig vsebnosti MgO v plavžni žlindri uporabiti SM žlindro v količini 600 kg na vsip, ki razen zvišanja stopnje odžveplanja v plavžu omogoča nižjo uporabo apnenca v vsipu in aglomeraciji, bogati vsip z Mn kar ugodno vpliva na odžveplanje, dviga vsebnost Fe v vsipu,

— odžveplati grodelj naknadno zunaj plavža na zaželeno vsebnost S v grodlju.

Ekonomičnost takega načina dela pri proizvodnji grodlja je izražena v seštevku ekonomskih efektov pri proizvodnji grodlja in jekla.

### Literatura:

1. Journal of Metals July 1970 str. 42
2. Nisskin Steel Techn. Rep. 1970 (23) 38—47
3. Stahl und Eisen 1964 str. 1572
4. Izv. VUZ Črna metalurgija 1975 št. 2 str. 17/21
5. Entschwefelung von Roheisen 1968 str. 40 (Verlag Stahl und Eisen)
6. Studija in aplikacija optimalnega načina odžveplanja grodlja za potrebe jeklarn in livarn (Poročilo Metalurškega inštituta v Ljubljani, marec 1972)

### ZUSAMMENFASSUNG

Das Erzeugungsprogramm des Hüttenwerkes Jesenice ist durch den Bau des neuen Kaltbandwalzwerkes in Bela klar festgestellt. Das Hüttenwerk Jesenice wird durch die Aufstellung des neuen Kaltbandwalzwerkes im Jahr 1976 neben den Elektroblech- und nichtrostenden Stahlbandqualitäten noch etwa 80.000 Tonnen Kaltband für Tiefziehqualitäten der Marke C 0147 und C 0148 erzeugen.

Der Stahl für Tiefziehqualitäten sollte maximal 0,020 % S enthalten.

Die Stahlwerker des Hüttenwerkes Jesenice geben sich unaufhörlich die Mühe den Schwefelgehalt im Stahl zu erniedrigen, und zwar durch den Gebrauch von Masutester Güte mit maximal 0,8 % S, durch die Anwendung von bestem Stahlroheisen und ebenso gutem Kalk und guter Arbeit. Schon im Jahr 1970 haben wir einen Schwefelmindestwert im Durchschnitt 0,028 % S und beim Tiefziehstahlqualitäten 0,024 % S erreicht. Diese unterste Grenze

kann mit jetzt angewendeten Rohstoffen und Mitteln nur schwer unterschritten werden. Wenn wir den strengen Schwefelvorschriften genügen wollen, wird die Entschwefelung des Roheisens ausserhalb des Hochofens dringend.

Die Anwendung von 170 kg SM Schlacke/T Roheisen bzw. 600 kg SM Schlacke im Möller würde eine Viskosität der Hochofenschlacke wegen des höheren MgO Gehaltes in der Schlacke hervorrufen.

Der Schwefelgehalt im Roheisen würde etwa 0,040 % S betragen. Den gewünschten Endschwefelgehalt im Roheisen würden wir durch die Entschwefelung des Roheisens ausserhalb des Hochofens einstellen.

Die Wirtschaftlichkeit dieser Arbeitsweise bei der Erzeugung von Roheisen mit niedrigen Schwefelgehalt ist durch die Summe der ökonomischen Effekte bei der Erzeugung von Roheisen und Stahl gegeben.

## SUMMARY

Production program of Jesenice Ironworks is clearly defined by the erection of the new cold rolling plant in Bela. When this plant will be completed in 1976 Jesenice Ironworks will produce about 80 000 t cold rolled strips for deep drawing of C 0147 and C 0148 quality beside the electrical and stainless steel cold rolled strips.

Steel for deep drawing should contain not more than 0.020 % sulphur.

Steelmakers in the Ironworks constantly endeavour to decrease sulphur content in steel by use of quality heavy oil with less than 0.8 % sulphur, by use of quality pig iron, good metallurgical lime, and with careful process operation. Already in 1970 some lower limits were achieved:

0.028 % S in average and 0.024 % S in cold rolled strips for deep drawing. This limit can not be reduced with the same used raw materials. If strict demands for low sulphur should be fulfilled only desulphuration of pig iron outside the blast furnace is still left.

Addition of 170 kg open-hearth furnace slag per ton pig iron or 600 kg open-hearth furnace slag to burden would reduce viscosity of blast furnace slag due to the higher MgO content in it. Sulphur content in pig iron would be about 0.040 % and by the desulphuration outside the furnace the desired sulphur amount in pig iron could be achieved. Profitableness of such a method in production of pig iron with low sulphur is expressed by adding the economical effects of pig iron and steel production.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С постройкой нового холодного прокатного цеха в Бели ясно определена программа производства Metallургического завода Есенице. Кроме динамо и холодно-катаных полос из нержавеющей стали Metallургический завод Есенице уже в этом году (1976) изготовит прибл. 80.000 т холодно-катаных полос марок С-0147 и С-0148 для глубокой вытяжки. Сталь для глубокой вытяжки не должна содержать серы свыше 0,020 %. Сталевары завода непрерывно трудятся уменьшить содержание серы в стали с употреблением качественного мазута с содержанием серы не более 0,8 %, применением качественного чугуна, металлургической извести а также добросовестной работой. Уже в 1970-го г. удалось в сталелитейном цехе снизить содержание серы в среднем на 0,028 %, а в стали холодно-катаных полос для глубокой вытяжки даже

на 0,024 %. Дальнейшее уменьшение содержания серы при употреблении в настоящее время сырья и применяемых способов производства пока невозможно. Чтобы удовлетворить высоким требованиям на содержание серы остается только обессеривание чугуна вне домы. При добавке СМ-шлака в количестве 170 кг/т чугуна или 600 кг в засыпку получается возможность, как последствие повышение содержания в шлаке, снижение вязкости шлака доменной печи. В этом случае содержание серы в чугуне прибл. 0,040 % S и желательное содержание S можно получить при дальнейшей обработке чугуна вне домы. Экономичность такого способа работы при производстве чугуна с низким содержанием серы проявляется в итоге как кумулятивная величина экономических эффектов производства чугуна и стали.