

VYSOKÁ ŠKOLA BĀŇSKÁ - TECHNICKÁ UNIVERZITA OSTRAVA
Fakulta metalurgie a materiálového inženýrství
Katedra metalurgie a slévárenství

POLITECHNIKA ŚLĄSKA
Instytut Technologii Metali

TECHNICKÁ UNIVERZITA V KOŠICIACH
Katedra metalurgie železa a zlievarenstva



XXIV. INTERNATIONAL SCIENTIFIC CONFERENCE

IRON AND STEELMAKING

Conference Proceedings

22. 10. - 24. 10. 2014

Hotel DUO, Horní Bečva, Beskydy, Czech Republic

hlavní partner



TŘINECKÉ ŽELEZÁRNY

<i>Obsah</i>	<i>strana</i>
1 30 LET VÝROBY OCELI V KYSLÍKOVÝCH KONVERTORECH TŽ, A.S. <i>Jiří CUPEK, Zbygněv PIEGZA, Henryk HUCZALA, David BOCEK</i>	1-6
2 EKONOMICKÉ PROSTŘEDÍ OVLIVŇUJÍCÍ ROZVOJ METALURGIE <i>Václav KAFKA</i>	8-12
3 ŚRODOWISKO PRACY WYDZIAŁU WIELKOPIECOWEGO WG NAJLEPSZYCH DOSTĘPNYCH TECHNIK <i>Anna KONSTANCIA</i>	13-16
4 FÁZOVÉ ZLOŽENIE AGLOMERÁTOV VYROBENÝCH S NÁHRADOU PRACHOVÉHO PALIVA <i>Roland MEŽIBRICKÝ, Mária FRÖHLICHOVÁ, Alica MAŠLEJOVÁ</i>	17-20
5 EFEKTIVNÍ APLIKACE METODY DOE V NUMERICKÉ SIMULACI OPTIMALIZOVANÉHO PROCESU ODLÉVÁNÍ SOCHORŮ V TŽ, A.S. <i>Jan MORÁVKA</i>	21-26
6 VERIFIKACE TECHNOLOGIE PLYNULÉHO ODLÉVÁNÍ OCELOVÝCH PŘEDLITKŮ KRUHOVÉHO FORMÁTU PRŮMĚRU 130 MM POMOCÍ NUMERICKÉHO MODELOVÁNÍ <i>Markéta TKADLEČKOVÁ, Karel MICHALEK, Ladislav VÁLEK, Marek KOVÁČ, Vlastimil KOLDA. Karel GRYC, Ladislav SOCHA</i>	24-32
7 VPLYV PODMIENOK LEGOVANIA IF AKOSTÍ OCELÍ NA ICH ČISTOTU <i>Marek MOLNÁR, Slavomír HERTNEKY, Gabriel TRÉFA, Jozef KIJAC, Branislav BULKO</i>	33-39
8 TRIBOLOGICAL PROPERTIES OF STEEL WELDING WITH MICRO-JET INJECTOR <i>Barbara SZCZUCKA-LASOTA; Wojciech TARASIUK</i>	40-45
9 VÝSLEDKY ZAVEDENÍ TECHNOLOGIÍ ZAPTECH V KYSLÍKOVÉ KONVERTOROVÉ OCELÁRNĚ TŽ, A.S. <i>Jiří CUPEK, Zbygněv PIEGZA, Jaromír TILL, Grigori GALPERINE, Mikhail PETRUNIN, Jaroslav OPLETAL</i>	46-55
10 ANALIZA WSKAŹNIKA UZYSKU STALI ŚREDNIO- I WYSOKOWĘGLOWYCH W PROCESIE CIĄGŁEGO ODLEWANIA STALI <i>Zdzisław KUDLIŃSKI, Jacek PIEPRZYCA, Tomasz MERDER</i>	56-59
11 OPTIMALIZÁCIA VNIKU PRECHODOVÝCH OBLASTÍ S VÝDRŽOU PRI ZNÍŽENEJ HLADINE <i>Branislav BULKO, Peter DEMETER, Marek MOLNÁR</i>	60-63
12 OPTIMALIZACE PODMÍNEK ODLÉVÁNÍ SOCHORŮ KUL. 130 MM V ArcelorMittal Ostrava a.s. <i>Ladislav VÁLEK, Radim PACHLOPNÍK, Jan PASTOREK, Roland HINTERREITER</i>	64-67
13 VLIV PARAMETRŮ OSCILACE NA POVRCHOVOU KVALITU PLYNULE LITÝCH SOCHORŮ <i>Jiří CIBULKA, Radek KRZOK, Radek HERMANN, David BOCEK</i>	68-75
14 PROBLEMATIKA ŘÁDKOVITOSTI OCELÍ U TYČÍ VYRÁBĚNÝCH Z BLOKOVÝCH PŘEDLITKŮ <i>David BOCEK, Jiří CIBULKA, Jiří CUPEK</i>	76-81

15	KOVÁRENSKÉ INGOTY A JAKOST VOLNÝCH VÝKOVKŮ <i>Miroslav GREGER, J. PETRŽELA, V. LÁSZLÓ</i>	82-87
16	POUŽITÍ WOLLASTONITU PŘI VÝROBĚ VYSOKO-CHROMOVÉ TAVENINY <i>Jaromír KALETA, Tomáš HUCZALA, Jan MORÁVKA, Karel MICHÁLEK</i>	88-93
17	MOŽNOSTI ŘÍZENÍ CHEMICKÉHO OHŘEVU BĚHEM SEKUNDÁRNÍHO ZPRACOVÁNÍ OCELI NA ELEKTROOCELÁRNĚ TŽ, A.S. <i>Tomáš HUCZALA, Jaromír KALETA, Bohuslav CHMIEL, Karel MICHÁLEK</i>	94-98
18	POUŽITÍ STATISTICKÉ HYPOTÉZY PRO OVĚŘENÍ VÝZNAMNOSTI VLIVU ZMĚNY PŘI ŘEŠENÍ NEJAKOSTNÍ VÝROBY <i>Renáta LAKOMÁ, Libor ČÁMEK</i>	99-102
19	IMPACT TOUGHNESS OF CAR BODY AFTER WELDING WITH VARIOUS MICRO-JET COOLING <i>Tomasz WĘGRZYN, Jan PIWNIK, Łukasz WSZOŁEK, P. KULAK</i>	103-109
20	REDUKCE OXIDŮ CHROMU ZE STRUSKY PŘI VÝROBĚ VYSOCE-LEGOVANÝCH OCELÍ <i>Ladislav SOCHA, Zdeněk ADOLF, Jiří BAŽAN, Pavel MACHOVČÁK</i>	110-115
21	PROJECT OF THE EXPERT SYSTEM FOR AN INDUSTRY COMPANY INCLUDING ENVIRONMENTAL DETERMINANTS <i>Tadeusz WIECZOREK, Sławomir GOLAK</i>	116-119
22	ZAGOSPODAROWANIE ŻELAZONOŚNYCH SZLAMÓW Z OCZYSZCZANIA GAZÓW ODLOTOWYCH STALOWNI KONWERTOROWEJ I WIELKICH PIECÓW <i>Miroslaw KARBOWNICZEK, Zygmunt WCISŁO, Ryszard STACHURA, Andrzej MICHALISZYN</i>	120-123
23	SOFTENING AND SWELLING OF BLAST FURNACE BURDEN MATERIALS <i>P. MIGAS, W. ŚLĘZAK, M. KOROLCZUK-HEJNAK, M. KARBOWNICZEK</i>	127-127
24	VÍCEKRITERIÁLNÍ ANALÝZA VARIANT SYPÁNÍ VYSOKOPECNÍ VSÁZKY <i>Jan KUFA, Leopold SCHIFFAUER, Petr FARUZEL, Petr KLUS</i>	128-131
25	TESTOVÁNÍ VYSOKOTEPLNÍCH VLASTNOSTÍ KOVONOSNÝCH METALURGICKÝCH ODPADŮ <i>Pavčina PUSTĚJOVSKÁ, Simona JURSOVÁ, Silvie BROŽOVÁ, Edyta KARDAS, Anna KONSTANCIÁK</i>	132-135
26	APLIKACE HILLOVY FUNKCE PŘI ANALÝZE MIMOPECNÍHO ODSÍŘENÍ SUROVÉHO ŽELEZA <i>Jan MORÁVKA</i>	136-139
27	POJIVOVÉ SCHOPNOSTI STRUSEK Z VÝROBY OCELI <i>Jozef VLČEK, Romana ŠVRČINOVÁ, Michaela TOPINKOVÁ, Jiří BURDA, Hana OVČAČÍKOVÁ, David MRÁZ</i>	140-143
28	VPLYV BOROVIČOVÝCH PILÍN NA KVALITU AGLOMERÁTU <i>Jozef HUDÁK, Jaroslav LEŠKO, Mária BUTKOVSKÁ</i>	144-147
29	VPLYV PRÍDAVKU BOROVIČOVÝCH PILÍN PRI VÝROBE ŽELEZORUDNÉHO AGLOMERÁTU NA ŽIVOTNÉ PROSTREDIE <i>Jaroslav LEŠKO, Jozef HUDÁK, Mária BUTKOVSKÁ</i>	148-151

30	ŠTRUKTÚRA AGLOMERÁTU VYROBENÉHO S POUŽITÍM DREVNÝCH PILÍN AKO NÁHRADNÉHO PALIVA <i>Mária BUTKOVSKÁ, Jozef HUDÁK, Jaroslav LEŠKO</i>	152-155
31	ALTERNATYWNE PALIWA WĘGLOWE DO ZASTOSOWAŃ W PROCESIE OTRZYMYWANIA KAMIENIA MIEDZIOWEGO W PIECU SZYBOWYM. <i>Jakub LIPART, Bartosz WĘCKI, Grzegorz SIWIEC, Jakub WIECZOREK</i>	156-158
32	ANALIZA WPŁYWU ILOŚCI ORAZ RODZAJU ZASTOSOWANYCH PALIW WĘGLOWYCH NA WYTRZYMAŁOŚĆ ZRZUTOWĄ BRYKIETÓW KOMPOZYTOWYCH DLA HUTNICTWA MIEDZI. <i>Tomasz MATUŁA, Bartosz WĘCKI, Grzegorz SIWIEC</i>	159-162
33	APPLICATION OF SOLVENT EXTRACTION FOR SEPARATION OF METAL IONS FROM LEACH LIQUOR OF EAF DUST <i>Beata POSPIECH</i>	163-166
34	BUDOWA STANOWISKA DO BADAŃ MODELOWYCH PROCESÓW ZACHODZĄCYCH W PIECU KADZIOWYM <i>Tomasz MERDER, Jacek PIEPRZYCA, Mariola SATERNUS</i>	167-170
35	BUDOWA STANOWISKA DO BADAŃ MODELOWYCH URZĄDZENIA COS <i>Tomasz MERDER, Jacek PIEPRZYCA, Zdzisław KUDLIŃSKI, Marek WARZECHA</i>	171-174
36	WPŁYW CZASU SEZONOWANIA BRYKIETÓW ZAWIERAJĄCYCH KONCENTRAT MIEDZI ORAZ WYBRANE PALIWA WĘGLOWE, NA ICH WYTRZYMAŁOŚĆ ZRZUTOWĄ <i>Jerzy ŁABAJ, Beata OLEKSIĄK, Leszek BLACHA</i>	175-178
37	STANOVENÍ TEPELNÉ KAPACITY VZORKU REÁLNÉ OCELI <i>Monika KAWULOKOVÁ, Bedřich SMETANA, Simona ZLÁ, Jana DOBROVSKÁ, Silvie ROSYPALOVÁ, Aleš KALUP, Karel MICHALEK, Karel GRYC, Markéta TKADLEČKOVÁ, Michaela STROUHALOVÁ</i>	179-182
38	CHARACTERISATION OF THERMAL ANALYSIS METHODS AND THEIR RESULTS IN RELATION TO THE SOLIDUS AND LIQUIDUS TEMPERATURES OF CONTINUOUSLY CAST STEEL BILLETS OF ROUND FORMAT WITH A DIAMETER OF 130 MM <i>Bedřich SMETANA, Simona ZLÁ, Monika KAWULOKOVÁ, Karel GRYC, Petr DOSTÁL, Michaela STROUHALOVÁ, Silvie ROSYPALOVÁ, Aleš KALUP, Jana DOBROVSKÁ, Karel MICHALEK, Ladislav VÁLEK</i>	183-186
39	POROVNANIE PEVNOSTÍ SPOJÍV GEOPOLYMÉRNEHO TYPU V RANNÝCH ŠTÁDIÁCH VYTVRDZOVANIA <i>Ladislav FRÖHLICH, Jana BUJDOVÁ</i>	187-190
40	USTAWODAWSTWO DOTYCZĄCE ODNAWIALNYCH ŹRÓDEŁ ENERGII W POLSCE <i>Manuela INGALDI</i>	191-194
41	BADANIA DOTYCZĄCE OPTIMALIZACJI KOŃCOWEGO ODTLENIANIA W PIECU KADZIOWYM <i>Włodzimierz DERDA, Marek WARZECHA</i>	195-198

30 LET VÝROBY OCELI V KYSLÍKOVÝCH KONVERTORECH TŽ, A.S.

30 YEARS OF STEEL PRODUCTION IN THE BOF STEEL PLANT IN TŘINECKÉ ŽELEZÁRNY

Jiří CUPEK^a, Zbygněv PIEGZA^a, Henryk HUCZALA^a, David BOCEK^a

^a TŘINECKÉ ŽELEZÁRNY, a.s., ČR, jiri.cupek@trz.cz, zbygnev.piegza@trz.cz,
henryk.huczala@trz.cz, david.bocek2@trz.cz

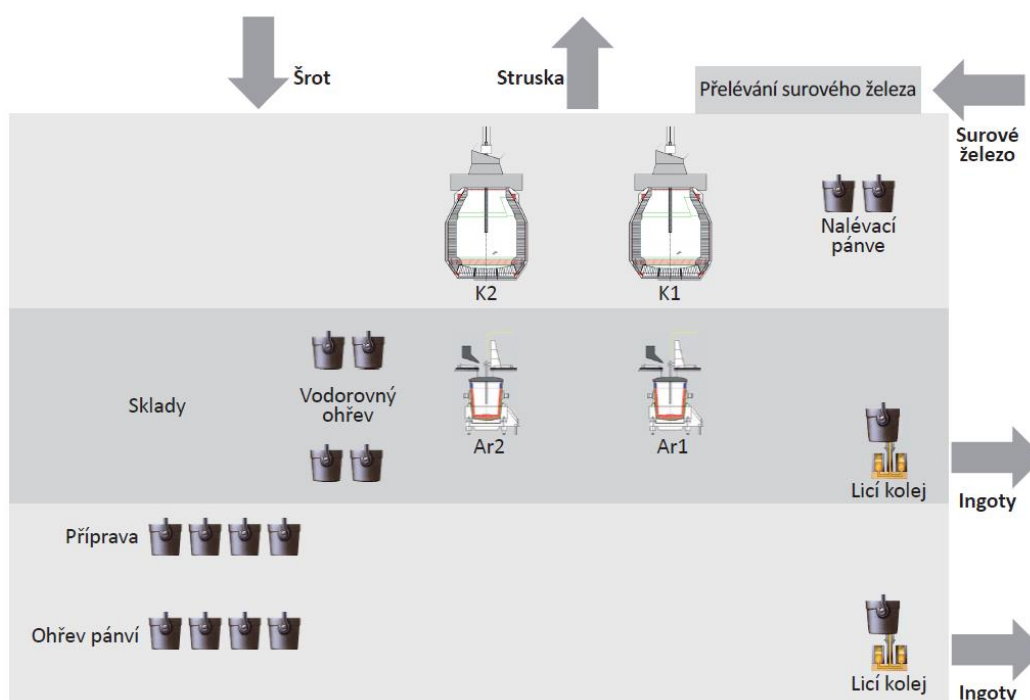


ABSTRACT

The first heat in basic oxygen furnace was produced on 21st December 1983. It was the start of modern oxygen steel making in TŘINECKÉ ŽELEZÁRNY. During the period 1983 – 2013 more than 64 million tons of steel were produced in the BOF steel plant in total. The highest production was achieved in the year 2013, above 2.5 million tons. Growth of converter steel production, from initial 700 kt in the year 1984, was enabled by continual production facility development and production process development. This paper describes the range of changes during the years, and describes present state of the art.

1. ÚVOD

Začátek novodobé výroby oceli v kyslíkových konvertorech v Třineckých železárnách je datován k 21. 12. 1983, kdy byla vypuštěna první tavba na konvertoru č. 2. Následně 11. 6. 1984 byl uveden do provozu konvertor č. 1. Za období 1983 – 2013 bylo v KKO vyrobeno celkem 64 724 891 tun oceli. Rekordní výroby bylo dosaženo v roce 2013, a to ve výši 2 534 052 t. Nárůst výroby konvertorové oceli, od počátečních 718 616 t v roce 1984, byl doprovázen stálým rozvojem výrobní základny a technologických postupů. O rozsahu změn, kterými prošla ocelárna, nejlépe svědčí schémata ocelárny z roku 1983 a nejnovější z roku 2013. V posledním desetiletí došlo také ke změnám v organizační struktuře, když v roce 2001 byly spojeny dva samostatné provozy – VZ Výroba železa a VO Ocelářenská výroba, do jednoho celku VO Výroba železa a oceli.



Obr. 1. Půdorys ocelárny v roce 1983

Chronologický přehled vývoje zásadních úprav zařízení a technologií ke zvyšování kvality oceli za období 30-leté historie ocelárny.

I. desetiletí

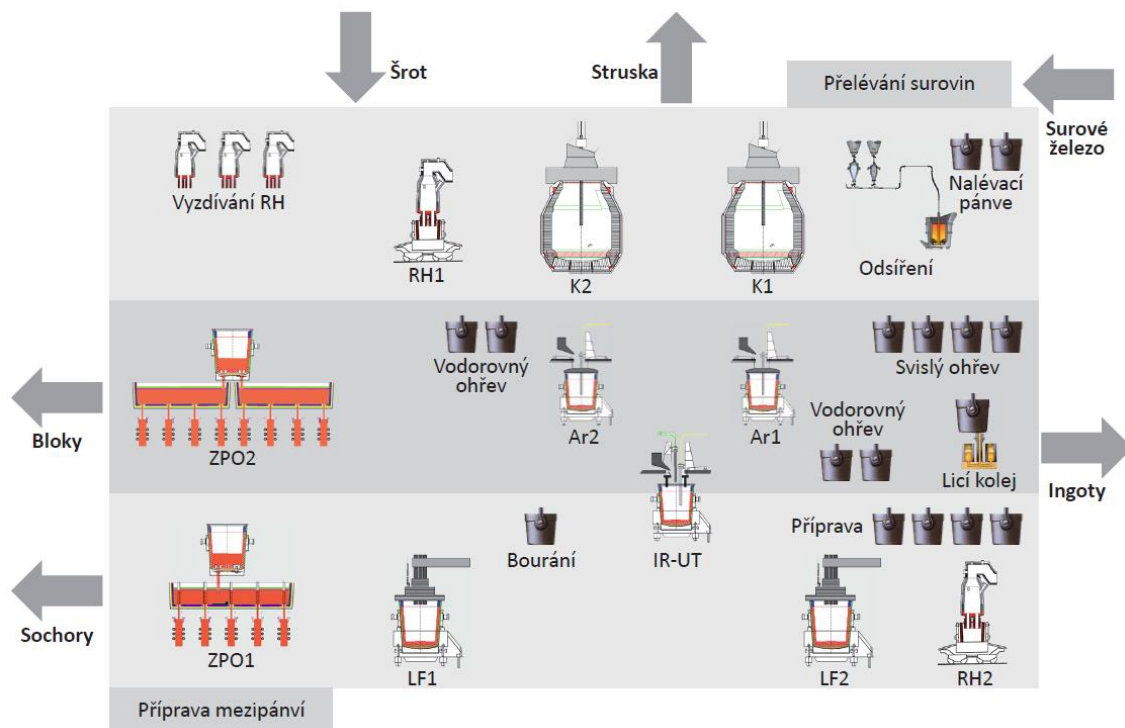
- 1987 - SL zařízení pro úpravu chemického složení
- 1989 – uvedení do provozu ZPO č. 1, lití kruhových předlitků o průměru 410 mm
- 1993 - pánvová pec č. 1
- 1993 - kombinované dmýchání na konvertoru č. 2

II. desetiletí

- 1994 - uvedení do provozu ZPO č. 2
- 1994 - kombinované dmýchání na konvertoru č. 1
- 1996 - intenzifikace vakuovací stanice zavedením inertního plynu do násosky
- 1996 - přestavba SL zařízení na IR-UT
- 1998 - náhrada vakuovacího systému DH systémem RH
- 1998 - 2000 - implementace nového modelu konvertorového procesu ZapTech
- 1999 - kruhový formát o průměru 320 mm
- 2001 - kruhový formát o průměru 525 mm
- 2003 - modernizace kontilití č. 2

III. desetiletí

- 2004 - výměna konvertoru č. 2, zavedení technologie slag splashingu a pánvová pec č. 2
- 2005 - výměna konvertoru č. 1
- 2007 - vakuovací stanice č. 2, míchač ocele v krystalizátoru průměr 525 mm
- 2008 - mimopecní odsiřování surového železa, pravoúhlý trubkový krystalizátor na kontilití č. 1
- 2010 - pětiotvorová kyslíková tryska
- 2011 - nový systém regulace hladin ocele v krystalizátorech kontilití č. 2
- 2012 - kruhový formát 470 mm, míchač ocele v krystalizátoru průměr 410 mm



Obr. 2. Půdorys ocelárny v roce 2013

2. KONVERTORY

Po dokončení výstavby ocelárny byla zahájena stavba zařízení pro jímání a následné využití konvertorového plynu, která byla uvedena do provozu v roce 1988. Zařízení začalo sloužit k jímání dříve spalovaného

konvertorového plynu do nového plynojemu na Borku. Po smíchání plynu s plynem vysokopecním a koksárenským se tento začal používat k vytápění hlubinných pecí válcoven.

Druhou nejvýznamnější akcí realizovanou na úseku konvertorů bylo zavedení kombinovaného dmýchání. Jako první byl v roce 1993 kombinovaným dmýcháním vybaven konvertor č. 2. V roce 1994 bylo stejné zařízení uvedeno do provozu na konvertoru č. 1.

Z důvodu stability výrobního procesu se řešily otázky úniku konvertorové strusky do licí pánve v závěru odpichu oceli. Po ověření dvou základních typů bezstruskového odpichu bylo v roce 1993 uvedeno do provozu zařízení pracující na principu plovoucích zátek zasouvaných v závěrečné fázi odpichu do odpichového otvoru pomocí manipulátoru.

Nejrozsáhlejší a největší opravou konvertorů v dosavadní historii byl rok 2004, kdy proběhla výměna konvertoru K2, resp. Rok 2005 s výměnou konvertoru K1. Vlastní výměna nádoby s nosným kruhem a pohony klopení konvertoru K2 proběhla v rekordním čase 32 dnů, vlastní výměna konvertoru K1 pak v délce 35 dnů společně s výměnou spodní části dymniku plynočistírny. Nové konvertory fy SMS DEMAG jsou oproti původním moderní „odlehčené“ konstrukce s unikátním lamelovým uložením nádoby 3 v nosném kruhu. Objem nádoby se zvětšil o 20 m³ při zachování hmotnosti tavby 180 t. Součástí výměny konvertorů byla i výměna elektrosoučástí, obsahujících pohony klopení konvertorů a jejich řízení.

Souběžně s modernizací výrobního zařízení probíhal vývoj konvertorového procesu. Již v roce 1985 bylo započato se zvyšováním obsahu MgO v konvertorové strusce. S použitím dolomitického vápna byla postupně zvedána životnost vyzdívek konvertorů až na rekordních 2502 taveb v roce 2001. Dalšího pokroku v životnosti vyzdívek pak bylo dosaženo zavedením technologie slag splashing v roce 2004. V roce 2007 bylo s touto technologií dosaženo na konvertoru K1 životnosti 3731 taveb. Zahájení provozu kombinovaného dmýchání v roce 1993 umožnilo další vývoj technologie vedení taveb a zajistilo splnění požadavků na kvalitu vyráběné oceli v návaznosti na připravovaný náběh zařízení plynulého odlévání č. 1. Velké úsilí bylo věnováno optimalizaci kyslíkové trysky jako jednoho z nejdůležitějších faktorů ovlivňujících proces zkujňování. Výsledkem vývoje byl přechod z původních čtyřtvorových trysek na trysky šestitvorové. Koncem roku 2010 byla zahájena další etapa optimalizace zkouškami pětivotvorových trysek. V roce 1998 byla navázána spolupráce s fy ZAPTECH, jejímž výsledkem byla obměna modelu konvertorového procesu a zavedení nových technologických postupů jako: zvyšování průsady šrotu s využitím přídavných paliv a předehřevu šrotu, použití syntetické struskové přísady ocelárenského aglomerátu, využití analýzy spalin pro řízení procesu zkujňování, garnisážní technologie údržby vyzdívek konvertorů a systém pro potlačování výhozů z konvertorů. Významné změny v řízení a technologii konvertorového procesu od roku 1998 vedly nejen k výraznému snížení výrobních nákladů, ale zároveň umožnily současně řešit enormní zpřísnění požadavků na vyráběnou ocel z hlediska obsahu fosforu, které souvisely s kvalitou výrobků a výrazným nárůstem požadavků odběratelů, zejména z oblasti automobilového průmyslu.

3. Mimopecní zpracování oceli (MPZ)

Po uvedení do provozu byla konvertorová ocelárna vybavena jednoduchou homogenizací a vakuovacím zařízením. Pro odlévání do kokil byla tato technologie dostačující. V souvislosti s výstavbou ZPO 1 bylo v roce 1987 spuštěno do provozu zařízení SL, které umožňovalo úpravu chemického složení ocele a injektáž prachových přísad do lázně bez možnosti přehřevu oceli. V roce 1996 byla provedena přestavba zařízení SL na chemický ohřev IR-UT s využitím spalování Al a Si s ohřevem oceli. Uvedením do provozu druhé pánvové pece v roce 2004 ztratilo zařízení IR-UT na svém původním významu.

Tabulka 1. Konvertory – základní technické údaje

Dodavatelé:	IPS Praha, DIZ VŽSKG Ostrava
Uvedení do provozu:	K2 – 12/1983, K1 – 6/1984
Výměna nádob:	2004 a 2005, SMS DEMAG
Objem nádob:	165 m ³
Průměr nádob:	7,5 m
Výška nádob:	8,5 m
Hmotnost tavby:	180 – 200 t
Doba tavby:	45 minut (průměr)
Odpichová teplota:	1650 (průměr)
Vsázka:	25% šrot, 75% sur.Fe
Kyslíková tryska:	6-otv., 550 – 600 Nm ³ /min.
Spodní dmýchání:	interní plyn N ₂ / Ar - 8 tvámic, 1993/94
Kapacita:	2500 kt/rok
Detektor konvertorové strusky (IR kamery) a bezstruskový odpich od r. 1993 (keramická zátka)	
Slag splashing od r. 2004 – max. životnost vyzdívky 3731 taveb (2007)	

Tabulka 2. Pánvové pece – základní technické údaje

	LF1	LF2
Dodavatelé:	Mannesmann Demag	Techint
Uvedení do provozu:	1993	2004
Transformátor:	30 kVA, 500 V	30 kVA, 500 V
Rychlost ohřevu:	4 °C/min	4 °C/min
Průměr elektrody:	457 mm	457 mm

S výstavbou ZPO 2 byla v roce 1993 uvedena do provozu také pánvová pec č. 1. V roce 2004 pak byla dána do provozu pánvová pec č. 2. Uvedení do provozu pánvové pece č. 2 znamenalo výrazný stabilizační prvek z pohledu přípravy ocele pro kontilití. Zařízení pro vakuování ocele typu DH bylo uvedeno do provozu v roce 1984. V roce 1996 došlo k intenzifikaci procesu zavedením foukání inertního plynu do násosky. V roce 1998 došlo k rekonstrukci zařízení, když proces DH byl nahrazen procesem RH, který zabezpečuje mnohem lépe

požadavky na chemické složení, obsah H v oceli i mikročistotu oceli. Z důvodu nedostatečné kapacity vakuování byla v roce 2007 uvedena do provozu druhá vakuovací stanice. Ocel připravovaná pro odlévání na ZPO 1 je vakuována ve 100 %, pro ZPO 2 cca v 60 %.

Nedílnou součástí procesu je odlévání oceli. Zpočátku, až do roku 1989, byla ocel odlévána pouze do kokil velkých (10 t) a malých (5 t), a to spodem i horem. Se spuštěním zařízení pro plynulé odlévání došlo ke snížení odlévání do kokil na dnešní úroveň 3,32 % vyrobené oceli. Nyní se odlévá pouze spodem a do malých kokil (5 t).

4. Odlévání na ZPO 1

První zařízení pro plynulé odlévání ZPO 1 bylo zprovozněno 6. října 1989. Je blokové pět proudé, uzpůsobeno sekvenčnímu odlévání. Má otočný lící stojan se dvěma rameny, která umožňují odlévat více taveb (4 - 8). V počátcích se odléval pravoúhlý kontislitek o rozměrech 250 x 320 mm (odlévání již skončilo) a 300 x 350 mm (nadále pokračuje). Významným úspěchem je zvládnutí liti kulatých předltek o průměru 410 mm v roce 1989, 320 mm v roce 1999 i 525 mm v roce 2001. Od roku 2012 se odlévá i průměr 470 mm. Je zde odléván náročný sortiment pro kolejnice, železniční dvojkolí, kovárny, k výrobě pružin, řetězů a automobilový průmysl.

Tabulka 5. Kontilití č. 2 – základní technické údaje

Dodavatel:	Concast
Uvedení do provozu:	1994
Typ:	radiální
Poloměr zakřivení:	9/16 m
Počet lících proudů:	8, rozteč 1200 mm
Formáty:	Kvadrát 150 mm
Míchač:	MEMS, SEMS

5. Odlévání na ZPO 2

Druhé zařízení pro odlévání oceli ZPO 2 je sochorové o osmi prouděch. První tuny oceli na něm byly odlity 27. 5. 1994. Odlévaly se kvadratické formáty 108, 130, 150 a 200 mm. Od roku 2003 se odlévá pouze kvadrát 150 mm. Sekvenčnost je oproti ZPO 1 vyšší, až dvanáctitavbová. Z důvodu zlepšení kvality sochorů došlo v roce 2003 k další modernizaci ZPO 2 zavedením míchačů do krystalizátoru, úpravou oblouku včetně patních válečků a také úpravou ostříkových zón. Primární úlohou je zajištění vsázky pro kontijemnou a kontidrátovou válcovnu.

6. Odsíření surového železa

Je nejnovějším technologickým celkem na ocelárně. Zařízení bylo uvedeno do provozu v listopadu 2008. Odsíření surového železa zajišťuje snižování obsahu síry v dodávaném surovém železe na požadované hodnoty, a to až na úroveň pod 0,005 %. Jako činidlo pro odsíření surového železa je používáno mikromleté fluidizované vápno s přísadou kryolitu a granulovaný hořčík s přísadou hliníku. Odsířovadla jsou dodávána samostatně a k jejich míchání dochází při vlastním podávání do injektážní trysky tzv. technologie koinjektáže. Jako nosný plyn je používán dusík. Po ukončení odsířování se z nalévací pánve stáhne struska a surové železo je připraveno k výrobě oceli. Zavedení odsířování surového železa umožnilo změnu technologie výroby surového železa a dosažení úspor ve spotřebě paliva na vysokých pecích. Současně byla zrušena nezbytnost regulace vysokých pecí na snížený obsah síry při výrobě vybraných značek oceli.

7. Automatizovaný systém řízení

Díličí i významné změny počítačové techniky ASŘ byly prováděny v souvislosti se zaváděním nových technologických celků do provozu koncem 80. a počátkem 90. let. S ohledem na rychlý rozvoj technologie výroby oceli i mimopecního zpracování oceli byly řídicí systémy (L1) neustále obnovovány. Veškeré programovací práce při tvorbě NŘÚ (L2) byly zajišťovány pracovníky provozu VI – Řídicí systémy za plného

Tabulka 3. Vakuovací stanice – základní technické údaje

	RH1	RH2
Dodavatelé:	Vítkovice	Vítkovice
Uvedení do provozu:	1984	2007
Počet vývív:	5	6
Dosahovaný H:	< 1 ppm	< 1 ppm
Měření H:	Hydris	Hydris

Tabulka 4. Kontilití č. 1 – základní technické údaje

Dodavatelé:	Vítkovice, Clecim
Uvedení do provozu:	1989
Typ:	radiální
Poloměr zakřivení:	15 m
Počet lících proudů:	5, rozteč 1500 mm
Formáty:	Obdélník 300 x 350 mm Kruhový: 320, 410, 470, 525
Míchač:	MEMS

provozu KKO. V letech 1998-2000 proběhla implementace nového modelu konvertorového procesu ZBOP. Dodavatelem modelu včetně technologie byla americká firma ZapTech Technology, LLC, se kterou neustále probíhá úspěšná spolupráce na rozvoji modelu ZBOP. Nový model byl plně zakomponován do budované nadřazené řídicí úrovně a v únoru 1999 předán do plného provozního využívání. V roce 2004 bylo přistoupeno k prosté obnově hardware, počítač AlphaServer 4100 byl nahrazen výkonnějším AlphaServerem DS25. V průběhu prvního desetiletí 21. století probíhala postupná obnova řídicích systémů jednotlivých stanic MPZ. Použity byly prostředky PLC Siemens Simatic S7 a pro vizualizaci dat produkty InTouch americké firmy Wonderware. Ze všech systémů základní úrovně, tj. ABB a Siemens jsou sbírána data v kontinuální časové řadě, tzv. trendy. Pro jejich archivaci je použit Historian SQL Industrial Server od firmy Wonderware - výhodou je snadné zobrazení trendů na pracovištích vybavených systémem InTouch. V současné době probíhá převod NŘÚ do počítačů HP IntegrityServer, včetně přípravy modelu ZBOP na portaci do nového prostředí. Po převodu dojde ke zvýšení úrovně uživatelského prostředí, bude možno zvyšovat počet současně pracujících uživatelů a dojde ke zrychlení celého systému. NŘÚ je po celou dobu existence KKO budována na osvědčené real-time konfiguraci hardware a software firem Digital, Compaq, Hewlett-Packard a Oracle.

8. Bezpečnost a ochrana zdraví

Je nedílnou a neodmyslitelnou součástí výroby oceli. Za celé období novodobé výroby oceli probíhal neustálý vývoj ke zvýšení a zkvalitnění ochrany zdraví a bezpečnosti práce, který vedl ke snížení počtu úrazů na historická minima. V oblasti zlepšování dopadu pracovního prostředí na zaměstnance probíhá každoroční „Hodnocení pracovního prostředí ocelárny,“ kde jsou posuzovány a realizovány náměty a připomínky ke zlepšení podmínek na jednotlivých konkrétních pracovištích. V roce 2013 se ocelárna zapojila do programu „Bezpečný podnik“, kterým se Třinecké železářny zasazují k maximalizaci BOZ svých zaměstnanců i externích firem a zvyšují firemní kulturu skupiny

9. Životní prostředí

Největší rozvoj zaznamenala v posledních letech oblast životního prostředí, které je věnována mimořádná pozornost. VO – výroba železa a oceli je nejen největším provozem v TŽ, ale zároveň i největším znečišťovatelem ovzduší, proto budoucnost investic není spjata pouze s technologií, ale i s ekologickými akcemi, které budou mít dopad na zlepšení životního prostředí. V dnešní době jsou připravovány i započaty další velké investiční akce v oblasti životního prostředí, které představují v nákladech více jak 2 mld. Kč. Z těch největších to je sekundární odprášení KKO, odprášení aglomerace 2 a odprášení odlévárny na VP4 a VP6. Tyto projekty obsahují nejlepší světové technologie, které umožní TŽ splnit přísné limity BAT.

Tabulka 6. Sekundární odprášení haly KKO - základní technické údaje o projektu

Látkový filtr s pulsním oklepem	
- celková filtrační plocha	28 185 m ²
- počet filtračních rukávců	6 800 ks
2 ks ID ventilátory	
- max. sací výkon ventilátoru	1 150 000 m ³ /h
Garantované parametry	
Min. množství odsávané vzdušiny	1 941 000 Nm ³ /h
Výstupní koncentrace TZL –průměrná hodnota	<=10 mg/Nm ³
Výstupní koncentrace TZL – krátkodobé maximum	<=20 mg/Nm ³
Max. hluchnost zařízení ve vzdálenosti 1 m	80 dB
Finanční náklady	900 mil. Kč

10. Perspektiva a budoucnost KKO

Současná strategie rozvoje Třineckých železáren počítá i nadále s kyslíkokonvertorovým procesem jako základním pochodem výroby oceli. Oblast primárního procesu, tj. výroba oceli v konvertorech, projde po 8 letech, které uplynuly od výměny konvertorových nádob, další investičně náročnou etapou v letech 2014 a 2015, která zahrnuje rekonstrukce plynočistírny, konvertorů č. 1 a 2 a výstavbu sekundárního odprášení KKO. Základem pro řízení konvertorového procesu bude model a technologické postupy fy ZAPTECH, s kterou spolupracujeme již 15 let. Základními faktory, které budou určovat směry dalšího vývoje modelu a vlastního procesu, jsou požadavky na snižování výrobních nákladů a plnění požadavků zákazníků na obsahy fosforu ve vyráběné oceli a nízký obsah nežádoucích prvků (Cu, Cr, Ni) při výrobě vybraných značek ocelí. Rozvoj odlévárny a mimopecního zpracování oceli bude v příštím období zaměřen na zlepšení pracovního prostředí realizací odprášení vybraných agregátů a zlepšení logistiky práce s licími pánvemi instalací sklopných stojanů. Vývoj technologie mimopecního zpracování bude orientován prioritně na oblast snižování zatahování ponorných výlevků při odlévání Al uklidněných ocelí s garantovaným obsahem síry, a výrobu Al uklidněných ocelí s vysokými požadavky na mikročistotu.

V oblasti odlévání oceli je počítáno v dalších letech se současnou strukturou tj. blokové kontilití, sochorové kontilití a odlévání do kokil. Základní otázkou se jeví další rozvoj plynulého odlévání oceli z pohledu navýšení kapacity a zajištění zvyšujících se požadavků na kvalitu sochorů pro kontijemnou a kontidrátovou trať.

11. Závěr

Třicet let provozování kyslíkové konvertorové ocelárny potvrdilo um a odbornost všech zaměstnanců ocelárny včetně středisek, která plánují, připravují vsázku, zajišťují odsun materiálů a provádějí opravy agregátů. Na základě vysoké profesní odbornosti se zvládly a vyřešily mnohé provozní problémy. Zároveň jsme s tímto potenciálem prokázali schopnosti držet krok s konkurencí, a to i v celosvětovém měřítku, kde trendem je výroba oceli s vysokými požadavky na složení a kvalitu oceli, které jsou někdy až na hranici vyrobitelnosti.

EKONOMICKÉ PROSTŘEDÍ OVLIVŇUJE ROZVOJ METALURGIE

Václav Kafka

Česká republika, docent.kafka@seznam.cz

1. Úvodní charakteristika ekonomického prostředí

Pro pojmenování ekonomických problémů současnosti je nevhodnější využít závěru „Davoského fóra“ /1/. Toto čtyřdenní manažerů, politiků a vědců již více než 30 let zůstává pro ekonomickou oblast patrně nejpozoruhodnější světovou událostí. Snad prvním a pozitivním výsledkem jejich letošního zasedání bylo, že polovina jeho účastníků byla v oblasti vývoje světové ekonomiky „naladěna“ optimisticky. Dodejme, že loni (r. 2013) sdílela optimismus pouze třetina. Tato skutečnost obecně naznačuje v zásadě očekávání pozitivního ekonomického vývoje.

Důležitou realitou bylo konstatování, že *ze špičky světové ekonomické výkonnosti ustupují tradiční lídři, které 4 nahrazují Švýcaři, Singapur, Finové a Němci. Polsko je na 42. místě a Česká republika (ČR) je 46. Za významné považujeme, že se přestává používat členění zemí na „rozvinuté a rozvojové“. Nahrazuje je dělení na „inovačně zdatné a inovačně chabé“.* Dodejme ještě, že známé a používané kritérium „udržitelost vývoje“ se nahrazuje „udržitelostí inovací“. To samo o sobě signalizuje zcela zásadní zdůraznění úlohy zavádění inovací ve výrobě. Pokusme se sami odpovědět, jak si v těchto kritériích Polsko, Slovensko a ČR skutečně stojí!

Na druhé straně zpráva z Davosu rozlišuje země (podle výroby větší než 17000 USD/obyvatele) na bohaté a ostatní. ČR je zařazena mezi 37 bohatých zemí.

Konkurenceschopnost zemí je hodnocena dvanácti kritérii. *ČR bohužel za rok klesla o 7 míst na 46 příčku.* Pozoruhodné je, že před námi jsou Bahrajn, Turecko a Mauretánie. A za ČR následují Barbados, Litva a Itálie. Nejhuře je v ČR hodnocena důvěra k politikům (146. místo). Na druhé straně se konstatuje, že v ČR *roste vzdělanost.*

Zpráva z Davosu *pojmenovává 31 globálních rizik, které začnou doléhat na svět již v r. 2014. Za nejzásadnější považuje: nestabilitu multipolárního světa, „ztracená generace“ - tedy mládež, která nepozná co bývala plná zaměstnanost a zabezpečené stáří a poslední - kybernetická rizika ze zneužití komunikační a informativní technologie.*

Je zajímavé, že část rizik patřících do sféry tajných služeb - jako je použití grafenu, jehož pevnost má být 100 krát vyšší než u oceli – se neuvádí.

Dále se zaměříme na obraz současného ekonomického vývoje a metalurgie.

2. Obraz současného ekonomického vývoje a metalurgie

Je známo, že současné hodnocení vývoje světové ekonomiky je spíše optimistické. Kupříkladu /2/ posuzuje závěry hodnocených dotazníků 1344 generálních ředitelů ze 68 zemí. Plných 44 % z nich předikuje pro letošní rok zlepšení globální ekonomiky. Pouze 7 % má opačný názor. Podobně vynívají i predikce pro ČR /3/. Zpřesněné údaje Českého statistického úřadu předpokládají meziroční vzrůst hrubého domácího produktu (HDP) pro r. 2014 dokonce o 2,9 %!

Pro metalurgii zveřejněné statistiky tvrdí, že světová výroba surové oceli v dubnu 2014 byla o 1,7 % větší než před rokem /4/. Dále se konstatuje, že panuje období relativní stability ve všech důležitých zemích, vyrábějících ocel /5/. Celosvětová výroba surové oceli stoupla v prvním pololetí 2014 na 821 milionů tun a tím o 2,5 % oproti minulému roku. Podle nejnovějších údajů světového svazu oceli Worldsteel přispěla k růstu znovu Čína se 3 %, Asie

s celkem 2,9 %, ale i severní Amerika s 1,7 % a Afrika 1,2 %. Oblastí s nejvyšším procentuálním růstem byla Evropská unie, kde výroba oceli stoupla o 3,8 % na 84,2 milionu tun. Z toho Německo dosáhlo růstu 4,2 %. Vytížení oceláren činí celosvětově 78,3 %, což i při rekordních výsledcích není na vysoké úrovni, bylo ale do značné míry stabilní /9/.

Na druhé straně se upozorňuje, že v příštím roce (2015) stoupne výroba oceli v Německu max. o 1,7 % na 43,6 milionů tun a to pouze za předpokladu zvýšené konjunktury /10/.

Tedy v prvním přiblížení můžeme být obecně se současným stavem vývoje spokojeni. Objevují se však důležité problémy, které tuto spokojenost narušují. Prvním je zda HDP, tedy „měřítko“ kterým výkon ekonomiky posuzujeme je skutečně plně objektivní. A druhým problémem je skutečný stav rozvoje české metalurgie.

3. Jak hrubý domácí produkt vystihuje výkon ekonomiky a spokojenost (štěstí) obyvatel

Jak je známo HDP každého státu s jistým zjednodušením zahrnuje součet přidaných hodnot (PH) všech jeho ekonomických subjektů. A PH v zásadě obsahují souhrn osobních nákladů, odpisů, hospodářského výsledku a úroků v daném roce. Dodejme, že HDP ČR v absolutní výši v r. 2013 činil 3884 mld. Kč /6/. Pracuje se ovšem s HDP vztaheným na jednoho obyvatele daného státu.

Na první problém /7/ upozorňuje porovnání HDP s ukazatelem hrubého národního produktu (HNP). HNP je definován teritoriálně. Do něj se nezapočítávají zisky cizinců v ČR, ale Čechů ze zahraničních investic ano. HNP zohledňuje totiž odliv zisků a přeshraniční transakce. *Tedy zatímco HDP ČR kupříkladu rostl mezi roky 2000 až 2012 o 40,6 %, HNP pouze o 29,5 %.* Zjištěný rozdíl je naprosto zásadní! Podobné diference mají Maďarsko a Irsko.

Další známou skutečností je, že s růstem životní úrovně (měřeno HDP) prudce narůstá spokojenost občanů. Od určité míry blahobytu (dle HDP) už k nárůstu štěstí obyvatel však nedochází! A zde se projevuje další nedostatek ukazatele HDP! Nezahrnuje totiž další ukazatele ekonomické prosperity, které mají současně významný vliv na lidské štěstí! *Tím je kupříkladu zdravotní stav obyvatel vyjádřený kojeneckou úmrtností a věkem dožití. A také třeba úroveň vzdělání!* Tento významně komplexnější ukazatel byl pojmenován Human Development Index (HDI) – „index lidského rozvoje“. Od r.1991 je zpracováván i OSN.

Pro ČR vyznívá porovnání obou ukazatelů do značné míře lichotivě. Zatímco v HDP/obyvatele jsme na 37. místě na světě, tak v HDI na 28. světovém stupínku.

O zásadním významu uvedených rozdílných hodnoceních hovoří velice názorně kupříkladu posouzení vývoje své země Američany /7/. USA si pro své potřeby vyvinuli ukazatel obdobný HDI (označili jej GPI). *Zatímco ukazatel HDP stoupá v USA mezi roky 1950 až 2008 strmě vzhůru, jejich GPI od 70. let stagnuje a má spíše tvar přímky!* A to je zcela jistě velice zásadní zjištění nejen pro Američany! Snad ještě jeden údaj z Číny. V r. 2006 si jejich ekonomové spočítali, že asi pětinu růstu jejího HDP spotřebují na vzniklé ekologické škody a vyčerpání přírodních zdrojů!

Ekonomická a politická veřejnost ukazatel HDP však zásadně nezatrácuje! Musíme si však být vědomi jeho omezení. A je velkým úspěchem, že světová odborná veřejnost na tato zjištění reaguje a uvedené komplexnější hodnocení již zahrnuje do souboru svých preferovaných charakteristik. Je třeba ovšem dodat, že v České republice se toto posouzení hodnocení výkonnosti výrobních jednotek bohužel dostatečně nevížilo.

Byť tedy s tímto komplexním přístupem se „oficiálně“ významně v ČR nepracuje, tak je třeba k němu v naší metalurgii přihlížet! A naše záměry a zejména dosažené výsledky podle něj poměřovat.

Musíme si být vědomi toho, že za dobrými technickými a ekonomickými výsledky každé ocelárny nebo slévárny je vždy pouze vzdělaný, spokojený a šťastný pracovník, který vidí ve své práci svoji perspektivu.

4. Pohled na stav rozvoje české metalurgie

Situace v českém hutnictví do jisté míry kopíruje stav v ČR. Je známo, že v poslední době se do jisté míry zvyšuje poptávka po hutních výrobcích. Nicméně po jistém „odeznění“ jak globální tak i dluhové krize stále *přetrvává rozdílná efektivnost ve výrobě*. Bohužel i v období snad obecného ekonomického růstu se setkáváme s podniky, *jejichž zisková marže je velice různá*. Obecně se obvykle předpokládá, že u zdravého ekonomického subjektu v období růstu by se zisková marže měla pohybovat okolo 10 % /11/. V metalurgii, vzhledem k jejímu nadměrnému zatížení investicemi, bychom mohli očekávat ziskovost snad asi okolo 4 %.

Skutečnost se však v řadě případů od daných snad teoretických předpokladů mnohdy nemálo odlišuje.

Jak je známo ve velkých hutních společnostech ve svém komplexu často kupříkladu méně hospodárnou válcovnu příznivě ovlivní třeba efektivnější ocelárna. Nicméně máme řadu poznatků o skutečně odlišné hospodárnosti jednotlivých výrobních jednotek.

U menších výrobních jednotek jako jsou slévárny se řada z nich *pohybuje kolem tak zvané „černé nuly“*. A známe naopak slévárny, *kde se zisková marže u „železných“ odlitků pohybuje od 10 do 14 %*. A u odlitků z neželezných kovů i nad 22 %.

Ale bohužel jenom velice málo sléváren v ČR lze zařadit mezi špičkové a dobře prosperující! *Snad pouze 10 až 20 českých sléváren lze začlenit do této excelentní skupiny*. To vysoce kontrastuje s tím, že v sousedním Německu by jich tam byla nejspíš polovina! To potvrzuje také /8/, které se opírá o názory českých odborníků v oblasti výroby odlitků.

Na další postup ve snaze o obecné zvýšení efektivnosti v metalurgii jsou již mezi odborníky poněkud odlišné názory. Jedna skupina – zastoupena spíše dobrými a špičkovými jednotkami – se často přiklání k názoru, že opakovaná pojmenování existujících problémů, jejichž řešení by vedlo ke zvýšení jejich ziskovosti je mírně řešeno nadbytečná! Často se ozývá: *My jsme si to museli také sami vyřešit! Nikdo nám přitom nepomáhal! Na to přece máme tržní prostředí, které „samoregulací“ zajistí „odstoupení“ z tržní soutěže nekonkurenčních společností!*

Stanoviska „druhé strany“ naopak vycházejí z předpokladu, že významným zdrojem problémů obecně je nevědomost, nedorozumění a obecně neznalost správného přístupu. Víme také, že v cizím provozu vidíme řadu třeba zdánlivě malých problémů. Ale u sebe doma nás „nepraští do oka“ třeba zásadní „defekt“. Prostě jsme si vytvořili „klapky na očích“.

Pokusme se proto zrekapitulovat nejdříve alespoň základní vybrané problémy, se kterými bychom se v naší metalurgii chtěli setkávat co nejméně.

4.1 Vybrané úvodní problémy

Prvním je zcela jistě *„zajištění dobrého technického stavu zařízení a jeho správného seřízení“*. Bohužel ještě dnes spatříme např. zadržávání držáků elektrod při jejich pohybu u elektrických obloukových pecí (EOP). Dále pec nejde plně naklopit, uniká hydraulická kapalina, atd. V oblasti tryskacích zařízení (TZ) registrujeme nefunkční větrné odlučovače a metacích jednotky, chybějící ampérmetry, řemeny na řemenicích metacích jednotek, atd. (Ne)seřízení je velice často u regulace elektrod u EOP. Ale bohužel obdobná situace je i u dalších agregátů. Např. u vzpomenutých TZ to jsou neseřízené větrné odlučovače, nerovnoměrné zatížení metacích jednotek, nezajištění optimální provozní směsi abraziva, atd.

Se souborem těchto problémů bychom se prakticky neměli setkávat vůbec. S těmito záležitostmi se setkáváme zejména u menších jednotek.

Druhým je *„provádění průběžné korekce pracovních postupů a režimů podle aktuálního vývoje cenové a nákladové hladiny“*. Snad prakticky v každé výrobní jednotce jsou zpracovány detailní technologické postupy (DTP) pro každou fázi výroby. Tyto předpisy platí ve stejné podobě mnohdy řadu let. Avšak ceny prakticky všech materiálů, přísad a energií se často mění.

Proto by bylo na místě také „často“ provádět příslušné korekce těchto DTP. Nejedná se pouze o změny vedoucí k nákladové optimalizaci týkající se např. vsázky a přísad. Jedná se také o minimalizaci nákladů kupříkladu na přípravu formovacích hmot, apod. Upřímně řečeno v kolika výrobních jednotkách tyto pravidelné úpravy provádíme? A tato běžná oprava (spíše kontrola) pracovních postupů se následně váže na vytváření ekonomického povědomí.

Na druhé straně máme prokázáno, že nákupčí často kupují pouze nejlevnější produkt bez ohledu na jeho kvalitu. Tím je kupříkladu zajišťování abraziva pro TZ. A právě kvalitní abrazivo zcela zásadně ovlivňuje náklady na tryskání.

Dalším problémem je využívání výpočetní techniky! Například tavicí pece! Tam se snad běžně veškeré informace o tavbě evidují. Tato data se zapíše do tavebního listu. A často se vloží i do PC. Ale bohužel se již často dále nezpracovávají.

Příkladem může být doslovně špičkově technicky vybavená moderní ocelárna, kde byly automaticky evidovány prakticky veškeré možné hodnoty. Snad i vlhkost vzduchu. A na dotaz o jejich zpracování a praktickém využívání k řízení odpověď byla velice vyhybavá.

Dnes se dokáže po ukončení tavby obratem stanovit, že vyrobená tuna oceli byla kupříkladu o 800 Kč oproti standardu dražší! Z toho odlišná skladba vsázky činila 300 Kč/t, jiná skladba kovových a nekovových přísad zdražila tunu o 250 Kč, vyšší tavicí předváha (třeba o 9 kg/t) zvýšila náklady o 115 Kč/t, lepší energetické režimy zlevnily ocel o 30 Kč/t, horší pracovní režimy zvýšily náklady o 60 Kč/t, atd. To je přece zásadní podklad pro řízení, zadávání úkolů technickému rozvoji, atd. Doplňme, že systém je vyvinut pro EOP, pánvové pece (LF), veškerou sekundárku, kyslíkové konvertory (KK) a zařízení plynulého odlévání (ZPO). A funguje v ČR ve třech ocelárnách již řadu let /13-15/!

A to také považujeme za naši velkou slabinu. Na základě výrazného pokroku ve výpočetní technice (nejen ve fotoaparátech, mobilech a počítačích), její miniaturizaci a zejména výraznému zlevnění, lze u našich agregátů řadu dat relativně levně automaticky průběžně sledovat a v PC data evidovat. A to se samozřejmě týká všech fází výroby.

Tady je třeba přivítat iniciativu Ing. Josefa Kuběny, CSc., který nastiňuje levné a jednoduché postupy využití „mikro“ výpočetní techniky v našich společnostech.

Následně se zaměříme na vybrané problémy v oblasti spíše „nadstavby“.

4.2 Vybrané problémy s „vyšším“ přínosem

Mezi ně patří v první řadě zejména otázky zaměřené na optimální využití schopností pracovníků a jejich motivace. Je to optimální využití talentu každého zaměstnance. Důsledné využití veškerých schopností pracovníků je leitmotivem pro rozvoj všech firem v příštích pěti až deseti létech! *Vychází se mimo jiné z doloženého předpokladu, že každý z nás je vybaven minimálně jedním mimořádným talentem [8]. A když se podaří tento talent objevit a pracovník následně tuto činnost vykonává, je plně spokojen a dociluje v ní mimořádných výsledků! A žije déle!*

Dále jsou to atributy, že „všichni pracovníci musí být ve své práci patřičně angažováni“! V té společnosti, kde manažeři úzkostlivě nedodrží všech *osm zásad angažovanosti*, nelze v žádném případě dlouhodobě dosahovat dobrých výsledků [8]! To jsou výchozí atributy k zapojení do zvyšování efektivity v našich společnostech zcela nové síly, jejichž přínosy jsou naprosto mimořádné.

Uvedme si to na příkladě /12/. Z průzkumu Gallupova ústavu vyplývá, že v průměrné organizaci pracuje s plným nasazením pouze 13 % zaměstnanců! Další 63 % se jich „nepřetrhne“. Zbývajících 24 % svou práci nesnáší, nebo dokonce „ničí“ výsledky ostatních. Pro ČR je podíl těchto skupin horší (8 %, 62 % a 30 %) ! A dodejme, že ve třetí skupině jsou pracovníci v práci nešťastní, neproduktivní a šíří mezi spolupracovníky negativní nálady. *Cílem je*

s pomocí motivace a reorganizací tuto skladbu změnit. Snad se může docílit /12/ i poměru 75 %, 25 % a 5 %! Dodejme, že každá změna byt pouze v procentech je, jak pro hospodárnost společnosti tak i vlastního pracovníka přínosem!

Na to navazuje ve Slévárnách Třinec, a.s. úspěšně ověřené vytváření ekonomického povědomí u pracovníků. Tento přístup vychází z paradigmatu, že všichni pracovníci si musí být vědomi základní skutečnosti, že obrazně řečeno „nepracují“ s kilogramy surovin, s kilowatthodinami elektrické energie, s časem atd., ale s hodnotou! Tedy tavič nemá na lopatě 8 kg FeMn, ale 300 Kč! Tento princip na pilotním projektu byl v Třinci ověřen a následně proškolením a zácvikem cca 150 slevačů úspěšně zaveden /16/. Roční přínosy byly velice zajímavé. U zbytkového kovu v pánvích a snížení spotřeby modelových formovacích směsí to bylo téměř 5 mil Kč. Úspory se také projeví ve snižování spotřeby energií, brusných kotoučů, abraziva, chladítek a dalších komponent. Na jejich nákladovém snížení se však podílelo více aspektů, proto nebyly separátně vyčísleny.

A tento přístup je obecně aplikovatelný prakticky v každém našem provozu!

Ale je třeba zdůraznit, že bez zdravých poměrů v provozu, bez otevřeného jednání, nelze tato opatření zavést! Tam kde panují nezdravé vztahy v odměňování, kde se pracovníci bojí říci svůj názor, nelze očekávat přínosy v oblasti vytváření ekonomického povědomí.

Snad na závěr samozřejmě neúplného výčtu kroků, které zvyšují efektivnost práce v našich slévárnách, musíme uvést oblast „jak se můžeme poučit od Německa v zavádění nových námětů a inovací“.

V německých firmách bývají téměř obecně výzkumná centra, oddělení (minimálně pracovník), která přicházejí s inovacemi a zlepšeními [8]. To má za následek, že se německé podniky drží na čele světového pokroku.

A jak je tomu u nás? Kupříkladu na našich konferencích bývá uvedena řada zajímavých a podnětných námětů a myšlenek, které by se mohly využít. Kolik z nás si položí otázku „co by šlo z toho v mé společnosti aplikovat?“ Kolik z nás se jeho šéf zeptá „co je pro nás vhodné“?

My si musíme uvědomit, že zavádění jakýchkoli třeba zdánlivě jednoduchých zlepšení (kupříkladu formou známých a mnohdy i zdiskreditovaných zlepšovacích návrhů) ve všech oblastech metalurgie je doslovně solí pro zvyšování efektivnosti naší práce. Systém stálého zlepšování a pohled na výrobní pochod z hlediska toho, jak to dělat lépe, co dobrého využít od souseda vede doslovně k oněm německým výsledkům. A také zde se máme co učit.

LITERATURA

- [1] Jirásek J. A.: Davoské fórum 2014, Moderní řízení č. 2, 2014, s. 68-69.
- [2] Příkryl J.: Ředitelé firem jsou již optimističtější, Moderní řízení č. 6, 2014, s. 30-33.
- [3] Vavroň J.: Ekonomika se rychle dostává do obrátek, Právo, s. 15, 2.7.2014.
- [4] Weltrohrstahlproduktion im April 1,7 Prozent über Vorjahr, Stahl Aktuell, 22.05.2014.
- [5] UBS – Periode relativer Stabilität in allen wichtigen Stahl produzierenden Länder, Stahl Aktuell, 22.05.2014.
- [6] Wikipedie, webové stránky, 22.7.2014.
- [7] Břečťan R.: Blahobyt měřený přes pračky a brýle, Ekonom č. 26, r. 2014, s. 18 – 21.
- [8] Odborná komise ekonomická při ČSS – 16. rok aktivní činnosti, Slévárnství č. 5 – 6, r. 2014, s. 190 - 193.
- [9] Stahlproduktion steigt wieder an: Börsen-Zeitung 24.07.2014,
- [10] Deutsche Stahlindustrie ohne Schwung bis 2015: Deutsche Mittelstands Nachrichten 22.07. 2014,
- [11] Kislíngrová, E. Podnik v časech krize. Grapa Publishing, a. s., 2010, s. 1-204, ISBN 978-80-247-3136-0.
- [12] Martoch M.: Jak vést talenty rozvíjet silné stránky, Moderní řízení 8.-9. 2014, s. 74- 75.

- [13] Čamek L., Bail V., Uher T., Kafka V., Peter M., Raška P., Bůžek Z.: Současný stav využívání metody nákladové kontroly výroby oceli v podmínkách ocelárny VÍTKOVICE STEEL a.s., XI. konference IRON AND STEELMAKING., 2001, Acta Metaallurgica Slovaca, 5/2001 (1/3), s. 48 -53, ISSN – 1335-1532,
- [14] Martinek L., Fila P., Kafka V., Bůžek Z., Prokel M.: Provozní zkušenosti s využitím znalostí nákladů jednotlivých taveb v operativním řízení elektrických obloukových pecí ocelárny ŽDAS,a.s., s. 251-259, (1/3), XI. konference IRON AND STEELMAKING., 2001, Acta Metaallurgica Slovaca, 5/2001 (1/3), ISSN – 1335-1532,
- [15] Šeděnka D., Volný R., Krayzel M., Vejmelková L., Duda V., Kafka V. Budování komplexního řídicího systému ocelárny VÍTKOVICE, HEAVY MACHINERY, a.s., IRON AND STEELMAKING, XV. INTERNATIONAL SCIENTIFIC CONFERENCE, 14.-16.9.2005, Malenovice – Frýdlant nad Ostravicí, sborník přednášek, ISBN 80-248-0947-8, s. 150 – 154,
- [16] Žižka I., Kafka V., Vladar Z., Szmek V., Novobilský M.: Vytváření ekonomického povědomí ve slévárnách Třinec, a.s., Slévárenské dny, sborník přednášek, sekce ekonomická, 12.-13.11.2013, Brno, ISBN 978-80-02-02496-7, s. 56-59.

ŚRODOWISKO PRACY WYDZIAŁU WIELKOPIECOWEGO WG NAJLEPSZYCH DOSTĘPNYCH TECHNIK

WORK ENVIRONMENT OF BLAST-FURNACE DEPARTMENT ACCORDING TO BEST AVAILABLE TECHNIQUES

Anna KONSTANCIAK^a

^a *Częstochowa University of Technology, Faculty of Production Engineering and Materials Technology, akonstan@wip.pcz.pl*

Abstract

In the paper legal conditions according to IPPC for iron and steel production processes are presented. Conditions of blast-furnace process and characteristics of its impact on the natural environment are also described. They are compared with blast-furnace processes in Polish steelworks.

1. WPROWADZENIE

Produkcja określonych wyrobów stalowych jest nadrzędnym celem ekonomicznym pracy huty. Jednakże w hucie o pełnym cyklu produkcyjnym, oprócz wyrobów gotowych, powstają odpady. Stanowią one zagrożenie dla środowiska naturalnego i ludzi. Biorąc pod uwagę te niebezpieczeństwa warto rozwijać urządzenia i technologie pozwalające zagospodarowywać te odpady [1 – 7]. W tym celu zarówno w światowym, jak i krajowym wielkopiecownictwie obserwuje się tendencje do ponownego wykorzystania tańszych, „odpadowych” paliw i tworzyw jako zamienników części koksu wielkopiecowego i tworzyw żelazonośnych, a także stosowania urządzeń do wykorzystania gazu wielkopiecowego. Poszukiwania te są zbieżne z zasadami obciążania środowiska zgodnymi z Dyrektywą Rady Unii Europejskiej 96/61/UE (Integrated Pollution Prevention and Control) oraz technikami, które zapobiegają lub ograniczają zanieczyszczenia środowiska. Opis tych technik jest zawarty w dokumentach referencyjnych (BREF-ach), wskazujących Najlepsze Dostępne Techniki BAT m.in. dla wielkich pieców, a opracowywanych przez Techniczne Grupy Robocze przy Europejskim Biurze IPPC [7]. Produktami ubocznymi z procesu produkcji surówki wielkopiecowej są: żużle, pyły i szlamy wielkopiecowe oraz gaz wielkopiecowy.

Czynnikami wskazującymi na uciążliwość oddziaływania huty na środowisko naturalne są wielkości emisji pyłów i gazów, zrzutów ścieków i ilości wytworzonych odpadów stałych. Udział wielkości emisji zanieczyszczeń środowiska dla hut zintegrowanych w odniesieniu do całego sektora stalowego stanowi ok.:

- 90% pyłów,
- 80% gazów,
- 75% ścieków,
- 85% odpadów stałych.

Głównymi producentami pyłów w hutach są spiekalnie, stalownie konwertorowe, wydziały wielkich pieców i siłowni. Pyły te są jednak wychwytywane w wysokosprawnych urządzeniach odpylających. Również w kwestii emisji gazów i pyłów obserwuje się znaczną ich redukcję w związku z instalowaniem uszczelnień w poszczególnych procesach technologicznych oraz wdrażaniem innowacyjnych przedsięwzięć technologicznych. W ostatnich latach widoczna jest

poprawa gospodarki wodą dzięki oczyszczaniu i recykulacji ścieków w zamkniętych obiegach wodnych.

2. ASPEKTY ŚRODOWISKOWE DLA PROCESU WIELKOPIECOWEGO

Technologia wielkopiecowa stosowana w polskim hutnictwie oparta jest na starannie przygotowanych materiałach wsadopwch w celu uzyskania jak największej produkcji oraz wykorzystania objętości użytecznej wielkich pieców przy najniższym zużyciu koksu. Wsad metalonośny powinien zawierać żelazo w granicach 56 – 60%, mieć odpowiednią kawałkowość, nie zawierać miąta, a także powinien posiadać uśredniony skład chemiczny. W Polsce wielkie piece wykorzystują najczęściej spiek żelaza, uzupełnieniem są grudki bogate w żelazo, rudy kawałkowe, odsiew (miąta) spieku oraz kamień wapienny i dolomit jako składniki żużlotwórcze. Podstawowym paliwem w procesie jest koks wielkopiecowy. Jako paliwo zastępcze wykorzystuje się gaz koksowniczy wzbogacony tlenem. Stosuje się również drobnoziarnisty sortyment koksu jako zamiennik części koksu wielkopiecowego. Zastosowanie odpadowych składników wsadu nie powoduje pogorszenia pracy wielkich pieców, wręcz przyczynia się do obniżenia zużycia koksu, a tym samym do zmniejszenia energochłonności, materiałochłonności i negatywnego oddziaływania na środowisko naturalne tego procesu.

Produktami procesu wielkopiecowego są zredukowane żelazo w postaci surówki, żużel oraz gaz wielkopiecowy. Surówka stanowi materiał wsadowy dla procesu stalowniczego. Żużel poddawany jest najczęściej granulacji metodą mokrą (urządzenia przy halach lejniczych). Żużle, które nie nadają się do granulacji kierowane są do dołów żużlowych, po ostygnięciu przerabiane na żużel kawałkowy. Gaz stanowi niskokaloryczne paliwo używane do spalania w nagrzewnicach, bateriach koksowniczych i innych urządzeniach energetycznych. Gaz unosi z pieca pył, którego ilość zależy od jakości przygotowania wsadu, usunięcia drobnych frakcji przed załadunkiem oraz od samej technologii. Aby uniknąć zanieczyszczenia i korozji palników, kratownic oraz regeneratorów nagrzewnic dmuchu wielkopiecowego gaz ten oczyszcza się w urządzeniach oczyszczających (odpylniki statyczne, mokra część oczyszczalni, odwaniacze cyklonowe).

Istotne elementy środowiskowe dla wydziału wielkich pieców powodujące największe zagrożenie dla środowiska, obejmują proces produkcyjny z jego licznymi aspektami okołoprocesowymi takimi jak: oczyszczanie wody chłodzącej, granulację żużla, remonty i awarie poszczególnych urządzeń [7].

Gaz wychodzący z wielkiego pieca zawiera wiele zanieczyszczeń takich jak: tlenki żelaza, metale ciężkie, węgiel, tlenek i dwutlenek węgla, wodór, opary cynku, związki siarki, amoniak, związki cyjanku, węglowodory i węglowodory aromatyczne. Praktycznie cały gaz wielkopiecowy jest wychwytywany, oczyszczany i nie ma znaczących emisji do powietrza. Mogą występować sporadyczne emisje gazu. Pośrednia emisja może zachodzić, gdy gaz jest spalany w nagrzewnicach oraz w innych instalacjach w hucie.

Wtórna emisja gazu może występować podczas operacji technologicznych na hali lejniczej, gdzie zanieczyszczenia następują głównie wskutek kontaktu żużla i surówki z tlenem z otoczenia. Porównując zanieczyszczenia gazów z krajowych wielkich pieców z wymaganiami opisanymi w dokumentach referencyjnych dla produkcji żelaza zauważa się znaczne przekroczenie norm w udziale pyłu, manganu, ołowiu, tlenku węgla.

W procesie wielkopiecowym zużywa się duże ilości czystej wody do chłodzenia pieca, zestawów dyszowych i innych urządzeń pomocniczych. Woda ta wykorzystywana jest w obiegach zamkniętych, uzupełniana w miarę potrzeb. Ponadto znaczne ilości wody zużywane są do oczyszczania gazu wielkopiecowego bogatego w CO. Woda obiegowa oczyszczająca gaz jest zanieczyszczona związkami takimi jak: cyjanki, sole zasadowe, cynk, ołów oraz w mniejszym

stopniu amoniakiem i związkami fenolowymi. Do uzupełniania obiegów wodnych używa się ścieków, które oczyszcza się w zakładowych oczyszczalniach. Zrzuty ścieków z obiegów wodnych wielkich pieców występują rzadko, wyłącznie w przypadkach awaryjnych. Porównując zrzuty ścieków z wielkich pieców w Polsce ze zrzutami stosowanymi w krajach Unii Europejskiej zauważa się nieprzekraczanie norm opisanych w BREF-ach.

Ponadto odpadami produkowanymi w wydziale wielkich pieców są odpady materiałów ogniotrwałych, pochodzące m.in. z remontów kadzi, rynien surówkowych. Niezwykle rzadko odbywa się wymiana większych elementów cernowniczych (jedynie podczas remontów częściowych lub całkowitych). Zwykle remonty wyłożenia ogniotrwałego wykonywane są częściowo.

Opadami odzyskiwanymi w procesie wielkopiecowym są: odsiew koksu i spieku, pył wielkopiecowy, szlam wielkopiecowy, skrzepy surówkowe. Odsiewy koksu i spieku powstają w namiarowni i stanowią materiały dla procesu spiekania. Ponadto ziarna koksu mogą stanowić paliwo dla procesu wielkopiecowego (ok. 5 kg/Mg surówki). Pył wielkopiecowy, odbierany z odpylników statycznych z procesu oczyszczania gazu wielkopiecowego, może być stosowany jako dodatek do spieku lub do produkcji cementu. Szlam, najdrobniejsza frakcja odpadów stałych, wychwytywany jest podczas mokrego oczyszczania gazu wielkopiecowego. Tylko częściowo może być wykorzystywany w procesie spiekania. Skrzepy surówkowe odzyskiwane z rynien spustowych oraz z maszyn rozlewniczych wykorzystuje się w procesach stalowniczych. Analizując ilości powstających odpadów w wielkich piecach w Polsce zauważa się, że wartości te nie odbiegają od dopuszczalnych, opisanych w dokumentach referencyjnych.

Bezpośrednie zagrożenia dla obsługi wielkiego pieca może stanowić hałas panujący na tym wydziale. Wymaga to stałego monitorowania i opracowywania systemu oceny ryzyka zawodowego na tych stanowiskach pracy.

Aby ograniczyć lub zapobiec niekorzystnemu oddziaływaniu na środowisko wydziału wielkopiecowego należy przestrzegać zapisów wymogów określonych w dokumencie referencyjnym dla najlepszych dostępnych technik w produkcji żelaza i stali (rozdział 4.3 BREF [7]). Obejmują one m. in.:

- metody ochrony powietrza – stosowanie bezsmołowych wyłożyń koryt i rynien spustowych; oczyszczanie gazu wielkopiecowego (z uwzględnieniem wstępnego odpylania w odpylniku statycznym, oczyszczania w płucze wieżowej, oczyszczania mokrego z wykorzystaniem płuczek „Venturiego”); odpylanie otworów spustowych, koryt i rynien spustowych; usuwanie dymów podczas spustu surówki; kondensację dymów z procesu granulacji żużla poprzez eliminację emisji siarkowodoru i SO₂;
- metody ochrony środowiska wodnego – oczyszczanie i powtórne wykorzystanie wody z mokrego oczyszczania gazu wielkopiecowego przez stosowanie zamkniętych obiegów wodnych i zamkniętej gospodarki ściekowej w zakładzie; hydrocyklonowe oczyszczanie szlamu – oddzielanie szlamu bogatego w cynk od szlamów z nieznaczną zawartością tego pierwiastka;
- metody ograniczania uciążliwości gospodarki odpadowej – zagospodarowywanie żużla, najlepiej przez jego granulację i sprzedaż lub jeśli jest to niemożliwe żużel rozdrobniony i posegregowany przekazywany odbiorcom spoza huty oraz stosowanie pyłów z urządzeń odpylających do komponowania mieszanki spiekalniczej;
- metody odzysku energii – wdmuchiwanie reduktorów do wielkiego pieca (wdmuchiwanie paliw zastępczych, takich jak: gaz ziemny, gaz koksowniczy, pył węglowy) ; odzysk energii z gazu wielkopiecowego (opalenie nagrzewnic gorącego

dmuchu); odzysk energii ze zwiększonego ciśnienia gazu gardzielowego; oszczędność energii w nagrzewnicach wielkopiecowych.

3. ZAKOŃCZENIE

Wyniki osiągnięte pod względem długości kampanii (przewidywana ilość wyprodukowanej surówki pomiędzy remontami kapitalnymi), jak i wskaźniki pracy nie odbiegają w warunkach polskich hut od najlepszych na świecie, biorąc pod uwagę zużywanie wsadu o niższych właściwościach. Rozwiązania techniczne, jak i technologiczne są wynikiem wielu lat doświadczeń, praktyki i badań naukowych. Dzisiaj technologia procesu wielkopiecowego pozwala uzyskać surówkę o wymaganej jakości, a uzyskiwany jednostkowy koszt produkcji jednej tony surówki jest bardzo konkurencyjny w porównaniu z hutami europejskimi. Należy też podkreślić, że największy ciężar odnośnie prowadzenia polityki ochrony środowiska jest realizowany zgodnie z zapisami dyrektyw europejskich.

LITERATURA

- [1] Ustawa o odpadach z dn. 27.04.2001 – Dz. U. 2001 Nr 62, poz. 628 z późn. zmianami Dz. U. z 2014 r. poz. 1101.
- [2] Sabela W., Konstanciak A.: Odpady w hutnictwie żelaza i ich wykorzystanie. Hutnik, Nr 12, 1999, s. 572-579.
- [3] Ingaldi M., Sierka E. Zarządzanie środowiskiem a efektywne zarządzanie przedsiębiorstwem. [W:] Wybrane zagadnienia produkcji i zarządzania w przedsiębiorstwie. Pod red. Konstanciak A., Kardas E. Wyd. WIPMIFS PCz, Częstochowa 2012. s. 146-154.
- [4] Konstanciak A., Pustejovska P. Ecological Possibilities of Waste Utilization in Metallurgical Processes. [W:] METAL 2013. 22nd International Conference on Metallurgy and Materials. Conference Proceedings. May 15th - 17th 2013, Brno, Czech Republic. TANGER Ltd. Ostrava 2013.
- [5] Kardas E., Brozova S. Situation in Waste Treatment in Poland. [W:] METAL 2013. 22nd International Conference on Metallurgy and Materials. Conference Proceedings. May 15th - 17th 2013, Brno, Czech Republic. TANGER Ltd. Ostrava 2013.
- [6] Ingaldi M., Jursova S. Economy and Possibilities of Waste Utilization in Poland. [W:] METAL 2013. 22nd International Conference on Metallurgy and Materials. Conference Proceedings. May 15th - 17th 2013, Brno, Czech Republic. TANGER Ltd. Ostrava 2013.
- [7] <http://www.mos.gov.pl:1092/preview/pl/ippc.html> (sierpień 2014)

FÁZOVÉ ZLOŽENIE AGLOMERÁTOV VYROBENÝCH S NÁHRADOU PRACHOVÉHO PALIVA

Roland MEŽIBRICKÝ^a, Mária FRÖHLICHOVÁ^a, Alica MAŠLEJOVÁ^b,

^a *Technická univerzita v Košiciach, Hutnícka fakulta, SR, roland.mezibricky@student.tuke.sk, maria.frohlichova@tuke.sk*

^b *U. S. Steel Košice, s.r.o. Košice, SR, amaslejova@sk.uss.com*

Abstract

Iron ore sinters generally consist of a few mineral phases, which determine the quality parameters of produced sinter. The study of sinter phase's composition is very important for sinter quality prediction or some technological parameters tuning during production. Two types of biomass - charcoal and nutshell have been studied as part of coke breeze substitution in sinter mixture. Bio-sinter contained more calcium ferrites compared to the standard sinter with coke breeze used as fuel in sinter mixture. Biomass bearing fuels have not effected significantly total phase composition of sinters. Some ash relics were not integrated into the sinter structure. Typical was the presence of lime crystals on walls of sinter pores in sinter microstructure.

1. ÚVOD

Železorzudné aglomeráty sú polykomponentné materiály, preto ich kvalitu a vlastnosti vždy determinujú jednotlivé fázy, z ktorých sa skladajú. Aj napriek tomu, že v súčasnosti existujú preferované minerálne fázy, ktoré disponujú najvýhodnejšími vlastnosťami pre použitie vo vysokopecnom procese [1], ich prítomnosť a množstvo nie je vždy možné docieľiť, keďže aglomeráty na seba prevzali aj úlohu regulátorov zásaditosti celej vysokopecnej vsádzky a ich zloženie v rámci jednej hutníckej prevádzky nie je stále ale sa operatívne prispôsobuje požiadavkám vysokej pece. Hoci vo svete pracujú vysoké pece aj bez aglomerátov sú tieto materiály v hutníctve železa používané a je potrebné sa neustále venovať inovácii a štúdiu spekacieho procesu. Jednou z možností je znižovať spotrebu koksového prachu implementovaním náhradných palív na báze biomasy, ktoré majú oproti fosílnym druhom vyrovnanú uhlíkovú bilanciu a znižujú tak imisné zaťaženie ovzdušia. Cieľom práce bolo zhodnotiť vplyv použitých náhradných palív na fázové zloženie aglomerátov s ohľadom na druh a substitučný stupeň aplikovaného paliva.

2. POUŽITÉ MATERIÁLY A METODIKA

Na výskum boli použité vzorky z aglomerátov vyrobených v laboratórnej spekacej panvičke. Okrem referenčného aglomerátu, kde sa ako palivo použil iba koksový prach, boli pripravené aglomeráty, kde sa časť paliva zamenila palivom na báze biomasy (drevné uhlie, škrupiny vlašských orechov) v rôznych pomeroch a to na základe hodnôt ich výhrevnosti. Preto bol podiel paliva v aglozmesi s orechovými škrupinami až 7,12 %, resp. 8,21 %. Vlastnosti použitých vzoriek pre experiment sú uvedené v **Tab. 1**. Vzorky aglomerátov boli pripravené zaliatím do epoxidovej živice a následne vybrúsené a vyleštené pre pozorovanie pod svetelným mikroskopom (SM). Pre použitie v rastrovacom elektrónovom mikroskope (REM) a vykonanie energo-disperznej spektrometrie (EDS) bola na leštené povrchy vzoriek nanosená vodivá vrstva zmesi Au-Pd hrúbky niekoľkých nm. Pomleté vzorky boli difrakčne analyzované kvôli identifikácii fázového zloženia jednotlivých aglomerátov (RTG). Okrem toho boli vzorky podrobené leptaniu za účelom dôkazu prítomnosti niektorých fáz alebo ich zvýrazneniu.

Tab. 1 Označenia skúmaných vzoriek

	Štandardný aglomerát	Aglomeráty s náhradou paliva			
		drevným uhlím		orechovými škrupinami	
Označenie	A1	DU44	DU86	OS35	OS42
Palivo v aglomese [hmot. %]	3,4	4,35	3,78	7,12	8,21
Substitúcia koksu [%]	-	44	86	35	42

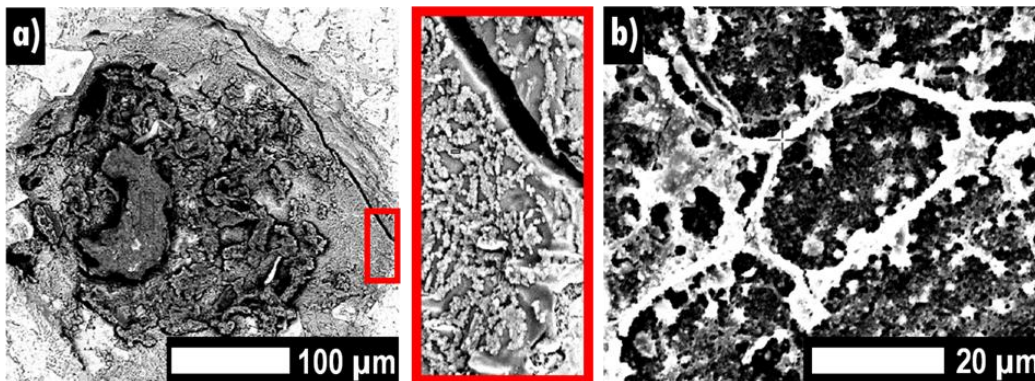
3. MIKROŠTRUKTÚRA V MIESTACH VYHORENÝCH PALIVOVÝCH ZŔŇ

Pri skúmaní priameho vplyvu alternatívneho paliva na fázové zloženie je na mieste vychádzať z mikroštruktúry oblastí, v ktorých sa palivové zrná nachádzali a po vyhorení zanechali v aglomeračnej hmote póry. Podmienky na horenie v spekanej vrstve nie sú úplne rovnaké ani po šírke pásma horenia, preto bývajú súčasťou hotového aglomerátu neraz aj zvyšky paliva. Vzorky aglomerátov boli podrobené semikvantitatívnej analýze EDS, podľa ktorej sa zistené prvky prepočítali na oxidy pochádzajúce z popolovín.

Popoloviny použitého dreveného uhlia mali výrazne bázický charakter s hlavnou zložkou CaO (~ 60 %), čo platí aj pre popoloviny z orechových škrupín. Tento fakt umožnil dostatočne presnú identifikáciu nájdených reliktov palivových zŕŇ podľa ich chemickej konštitúcie, nakoľko pre popoloviny nespálených zŕŇ koksového prachu boli typické vysoké obsahy Al₂O₃ (~ 40 %) a SiO₂ (~ 20 %). Zaujímavosťou je, že ani pri jednom z nájdených zvyškov dreveného uhlia či popola z orechových škrupín nebol zaznamenaný zvýšený podiel draslíka, ktorý má ako K₂O v popolovinách biomasy takmer zákonite vysoké zastúpenie (~ 20 %) [2]. Naproti tomu sú badateľné zvýšené koncentrácie predovšetkým Fe₂O₃ a niekedy aj Al₂O₃.

Niektoré póry, v ktorých sa nachádzali nedohorené zvyšky palív, mali steny pokryté klastrom kryštalických retiazok (**Obr. 1 a**). Z chemického hľadiska sa jedná o čiastočky čistého vápna, čo potvrdila vykonaná EDS analýza. Po orechových škrupinách zostali v póroch vápenné častice s charakteristickou sieťovitou štruktúrou (**Obr. 1 b**). V oboch prípadoch niet pochýb o tom, že nájdené kryštály sú bezprostredným pozostatkom popola zo zhorenej časti dreveného uhlia, resp. fragmentu orechovej škrupiny, ktoré neboli do hmoty aglomerátu počas spekacieho procesu integrované.

Aj napriek uvedenému rozdielu nie je pozorovateľný žiaden zreteľný vplyv druhu paliva na lokálne fázové zloženie. Vo všetkých prípadoch sa okolo pórov vyskytujú vápenaté ferity, Ca-kremičitany a veľmi často aj kryštály magnetitu so zmesovým zastúpením Mg²⁺ a Ca²⁺.



Obr. 1 Mikroštruktúra póru v aglomeráte po zhorení: a) dreveného uhlia, b) orechovej škrupiny

4. POROVNANIE FÁZOVÉHO ZLOŽENIA AGLOMERÁTOV

Fázové zloženie skúmaných aglomerátov je podľa vykonanej difrakčnej analýzy rovnaké, rozdielne sú však podiely jednotlivých fáz. V **Tab. 2** sú fázy zoskupené do skupín podľa ich druhu.

Oproti referenčnému aglomerátu je možné v ostatných prípadoch sledovať nárast podielu vápenatých feritov. Tento jav treba prisudzovať zmeneným podmienkam spekania a nie chemickej konštitúcii popola zo zhorených palív, ktoré sa značne líšia ako to už bolo uvedené vyššie. Viditeľný je hlavne nárast obsahu $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$, ktorý sa tvorí na miestach asimilácie zásaditých prísad, kde je najväčšie množstvo donora CaO. Nízke hodnoty sú zaznamenané len pri vzorkách A1 a DU86, kde je aj vysoký podiel zvyškovej fázy z aglorudy – kremeňa. Ten sa dá považovať za ukazovateľ miery asimilácie aglomeračnej rudy, ktorej druhú zložku – hematit nie je možné touto metódou rozdeliť na primárnu, sekundárnu alebo terciálnu formu [3]. Hoci sa podiely ďalšej zvyškovej fázy – dolomitu zdajú byť vyrovnané, tieto údaje skresľujú difrakčné maximá (píky) ostatných fáz, s ktorými sa dolomitové prekrývajú.

Okrem binárnych vápenatých feritov sú v aglomerátoch prítomné aj ternárne, kvaternárne či viaczložkové, ktorých jednoznačná identifikácia je mnohokrát problematická a najčastejšie sa pri pozorovaní označujú ako silikoferity vápnika a hliníka (SFCA). Výskum týchto komplexných zlúčením naberá na intenzite hlavne v poslednom čase [4] a v difrakčných databázach sa nenachádzajú, preto bol aj podiel vápenatých feritov pre tento výskum určený súčtom podielov všetkých zistených vápenatých feritov.

Najpočetnejšími sú vo všetkých vzorkách oxidy železa, ktoré sa počas spekania čiastočne redukovujú, oxidujú, a vo veľkej miere sa zúčastňujú aj tvorby ďalších zlúčenín, predovšetkým vápenatých feritov, nakoľko sa predmetné aglomeráty vyrábajú s bázicitou okolo 1,6. Extrémne prípady predstavujú opäť vzorky A1 a DU86, kde podiel hematitu je výrazne vyšší. Dôvodom je prítomnosť primárneho hematitu v nezreagovaných kúskoch aglorudy, o čom svedčia vysoké množstvá kremeňa. Najmenej oxidov železa obsahovala vzorka OS42. Tu aj napriek vysokej miere asimilácie nedosiahol podiel magnetitu 30 %. Tento deficit je spôsobený stabilizáciou

Tab. 2 RTG analýza skúmaných aglomerátov

Druh	Fáza	A1		DU44		DU86		OS35		OS42	
		Podiel [%]	Podiel [%]	Podiel [%]	Podiel [%]	Podiel [%]	Podiel [%]	Podiel [%]	Podiel [%]		
oxidy železa	Fe_2O_3	36,34	60,51	20,77	53,69	30,02	50,66	19,21	53,86	19,89	39,57
	Fe_3O_4	23,81		32,43		20,16		34,29		19,29	
	Fe_{1-y}O	0,36		0,49		0,48		0,36		0,39	
kremičitany	Ca_2SiO_4	6,60	14,16	7,22	16,96	7,44	14,06	10,72	19,52	10,19	19,67
	$\text{CaFeSi}_2\text{O}_6$	6,49		8,34		4,94		6,31		7,40	
	CaSiO_3	1,07		1,40		1,68		2,49		2,08	
vápenaté ferity	$\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$	3,07	13,25	5,32	21,83	3,52	24,16	6,91	22,35	6,56	36,15
	$\text{Ca}_4\text{Fe}_5\text{O}_{17}$	2,35		3,91		3,96		3,81		4,72	
	CaFe_5O_7	1,70		3,21		5,01		6,11		7,53	
	$\text{Ca}_2\text{Fe}_{22}\text{O}_{33}$	5,12		8,79		9,32		5,00		16,34	
	$\text{Ca}_2(\text{Al,Fe})_2\text{O}_5$	1,01		0,60		2,35		0,52		1,00	
neasimilované nerudné fázy	CaO	-	11,23	-	6,54	-	8,57	1,85	4,29	2,45	4,60
	$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$	0,97		0,76		0,07		1,15		0,06	
	SiO_2	10,26		5,78		8,50		1,29		2,09	

FeO·Fe₂O₃ v štruktúre ternárnych vápenatých feritov Ca₂Fe₂₂O₃₃.

Pri aglomerátoch vyrobených s prídavkom orechových škrupín sa zvýšená teplota v spekanej vrstve prejavila aj na obsahu kremičitanov, na tvorbe ktorých sa zúčastnil predovšetkým zreagovaný SiO₂. Aj keď boli pri mikroskopickom pozorovaní nájdené oblasti s výskytom skla, jeho celkové množstvo v rámci fázového zloženia je menej významné.

Príčinu rozdielnych teplotných profilov pri jednotlivých spekaniach treba hľadať v množstve paliva v aglozmesi. Aj keď bolo z pohľadu výhrevnosti vo všetkých prípadoch ekvivalentné množstvo, z hľadiska hmotnostného podielu sa vzorky OS35 a OS42 pripravili s dvojnásobkom paliva ako vzorky A1, DU44 a DU86, keďže koks a drevné uhlie majú veľmi príbuzné fyzikálne vlastnosti.

5. ZÁVER

Substitúciou časti koksového prachu v aglomeračnej zmesi palivami na báze biomasy sa menia podmienky spekania, čo vedie k zmene podielov niektorých fáz. Tieto zmeny sú ale zapríčinené zmeneným teplotným profilom a nie chemickou konštitúciou náhradných palív, ktorých popoloviny majú výrazne bázický charakter. Jediným rozdielom v lokálnej mikroštruktúre sú neasimilované čiastočky popola tvoriace retiazkovité klastre v prípade drevného uhlia a sieťovité vlákna v prípade orechových škrupín. Draselné zlúčeniny neboli vo vzorkách pozorované aj napriek ich vysokému výskytu deklarovanom externými analýzami popolov drevnej biomasy. Záverom možno konštatovať, že implementácia skúmaných palív do aglozmesi sa na fázovom zložení vyrobených aglomerátov neprejavila nijak negatívne, čo len potvrdzuje jej perspektívne použitie v spekacom procese.

POĎAKOVANIE

Táto práca bola podporovaná Slovenskou agentúrou na podporu výskumu (APVV), Slovenskej republiky č. APVV-0405-11.

Autori tiež ďakujú pracovníkom Výskumu a vývoja U. S. Steel Košice za pomoc pri výskumnej činnosti: Jane Godlovej, Jane Kuchtovej a Anne Vargovej za prípravu vzoriek, Slávke Hockickovej, Marte Šohajovej a Erike Janočkovej za REM-EDS analýzy a Petrovi Vrancovi za RTG analýzu.

LITERATÚRA

- [1] MALYSHEVA, T.Ya.; PAVLOV, R.M.: Influence of the Mineralogical Composition of Binders on the Strength of Sinter. *Steel in Translation*. 2012, 42, No. 11, pp.755 - 759.
- [2] VASSILEV, et al.: An overview of the composition and application of biomass ash. Part 1. Phase-mineral and chemical composition and classification. *Fuel*, 2013, 105, pp.40-76.
- [3] PANIGRAHY, S.C. et al.: Influence of MgO Addition on Mineralogy of Iron Ore Sinter. *Metallurgical Transactions*, 1984, 15B, pp.23-32.
- [4] WEBSTER, N.A.S. et al.: Silico-ferrite of Calcium and Aluminum (SFCA) Iron Ore Sinter Bonding Phases: New Insights into Their Formation During Heating and Cooling. *Metallurgical and Materials Transactions*, 2012, 43B, pp.1344-1356.

EFEKTIVNÍ APLIKACE METODY DOE V NUMERICKÉ SIMULACI OPTIMALIZOVANÉHO PROCESU ODLÉVÁNÍ SOCHORŮ V TŽ, A.S.

EFFECTIVE APPLICATION OF DOE METHOD IN NUMERICAL SIMULATION OF OPTIMIZED BILLET CASTING PROCESS IN TRINEC IRON AND STEEL WORKS

Jan MORÁVKA^a

^a MATERIÁLOVÝ A METALURGICKÝ VÝZKUM, s.r.o., Ostrava, ČR, jan.moravka@mmvyzkum.cz

Abstract

In the following article an effective, unconventional and specific application of DOE-type method of *planned experiment* in numerical simulation of billet casting is presented for a „problematical“ steel grade produced in Steelmaking Plant of TŽ, a.s. at CCM #2.

The aim of DOE application was the provision for metallurgical length stabilization of blooms (billets) through the optimization of casting speed as a function of steel overheating in tundish.

As the most practical result of realized analysis, it is worth depicting the definition of an elementary mathematical relation and/or table of combinations between casting speed and variable steel overheating during the steel casting process.

1. ÚVOD

V příspěvku je prezentováno efektivní, netradiční a specifické použití metody *plánovaného experimentu* typu DOE (Design Of Experiment) v *numerické simulaci* procesu odlévání sochorů jedné „problémové“ značky oceli na ZPO 2 v TŽ, a.s.

Základním cílem aplikace této metody bylo zajištění *stabilizace* metalurgické délky sochorů prostřednictvím *optimalizace* závislosti lící rychlosti na přehřátí oceli v mezipánvi.

Výsledek analýzy je v technologické praxi přímo uplatnitelný ve formě relativně jednoduché matematické závislosti či tabulky přiřazení lící rychlosti k měnícímu se měřenému přehřátí oceli v době odlévání tavby.

2. NUMERICKÁ SIMULACE A METODA DOE

Výhodou *numerické simulace* procesů – v daném případě plynulého odlévání sochorů – je přibližné, aproximativní prověření jejich chování pro různá (i „extrémní, havarijní“) nastavení parametrů (veličin) bez fyzických ztrát materiálu a ohrožení destrukce zařízení.

Výhodou aplikace *metody DOE* pro návrh a vyhodnocení *plánovaného experimentu* (jako sledu pokusů) je, že takovýto experiment je *optimálně navržený* (tzn., že nelze navrhnout lepší) – podrobněji viz literatura [1], [2], [3], [4]. Znamená to, že experiment DOE se vyznačuje *minimálním počtem* pokusů při *maximalizaci* získané *informace* o zkoumaných datech soustavy (agregátu), jsou při něm *dodrženy všechny* Gaussovy-Markovovy *podmínky* (pro tzv. klasický lineární model, hlavně *ortogonalita* regresorů – vysvětlujících proměnných), hodnoty faktorů jsou transformovány do úzkého intervalu max. $\langle -2, +2 \rangle$ dle [5], takže jeho výsledky jsou *statisticky i numericky* velice *spolehlivé* a *věrohodné*.

3. DOE EXPERIMENT E1

Příspěvek prezentuje statistickou analýzu výsledků prvního systematicky naplánovaného simulačního experimentu (E1, obsahujícího 9 simulačních pokusů) s *numerickým modelem* ZPO 2 firmy SMS Concast [6] pro odlévání oceli značky S355MOKOV.

Cílem analýzy výsledků experimentu E1 bylo zjistit tři základní skutečnosti o *optimálním* nastavení: závislosti licí rychlosti na přehřátí, metalurgické délky, průtoků vody v zónách sekundárního chlazení (SCH), a to pro danou značku oceli a definované podmínky jejího odlévání – podrobně viz [7].

Konkrétní plán screeningového (průzkumového) experimentu E1, navrženého podle metody DOE jako úplný 3faktorový dvouúrovňový plán s centrálním bodem, má pro 3 veličiny (tzv. faktory) $23 + 1 = 9$ pokusů, a je uveden v **tab.1** (kde T_p ... teplota přehřátí oceli nad likvidem, v ... licí rychlost, $q1$... intenzita chlazení v 1. zóně SCH, která je největší a dominantní):

Tab. 1. Konkrétní plán screeningového experimentu E1

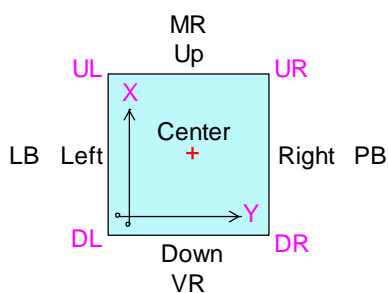
Pokus	T_p [°C]	v [m/min]	$q1$ [l/min]	Poznámka
1	15	2.2	150	
2	15	2.2	250	
3	15	2.8	150	
4	15	2.8	250	
5	40	2.5	200	Centrální bod
6	65	2.2	150	
7	65	2.2	250	
8	65	2.8	150	
9	65	2.8	250	

Pro simulaci byly definovány počáteční (okrajové) podmínky pro *ocel* (průměrné chemické složení dané oceli atd.), *krystalizátor* (KR), *sekundární chlazení* (SCH) a *okolí* ZPO2.

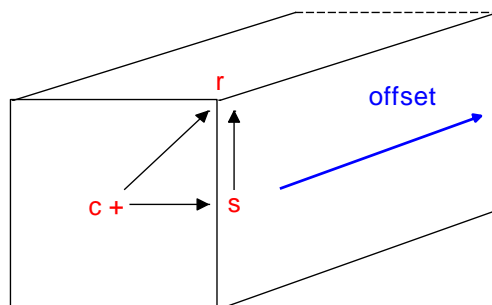
4. VÝSLEDKY SIMULAČNÍCH POKUSŮ

Výsledky simulačního experimentu byly dodány v numerickém tvaru (v příslušných souborech ve formátu tabulkového procesoru MS Excel).

Orientace a označení veličin (proměnných) v datových souborech výsledků simulačního experimentu E1 vychází z dislokace uvažovaných charakteristických bodů po průřezu a délce předlitku (sochoru) – viz **obr. 1,2** (kde c / s / r označuje jádro / střed stran / rohy sochoru):



Obr. 1. Orientace a označení proměnných



Obr. 2. Proměnné rozdílů teplot

Je zřejmé, že jako ekvivalenty *tepelně-mechanického povrchového pnutí* na sochorech je možné uvažovat statistiky průměrných rozdílů mezi centrem (jádem), středem stran a rohy sochoru, tj. c_s , c_r a s_r (obecně např. $X_s - X_r$).

Autorem studie byly doplněny další *agregované proměnné*: aritmetický průměr teplot stran, průměr teplot rohů, rozdíl teplot centrum – strany a rohy, jako i strany – rohy, a taktéž průměrná tloušťka licí kůrky.

5. MATEMATICKO-STATISTICKÉ VYHODNOCENÍ VÝSLEDKŮ

Matematicko-statistické vyhodnocení výsledků simulačních pokusů v experimentu E1 bylo uskutečněno v *grafické* a *numerické* (tabulkové i rovnicové) formě, a to jak pro celý oblouk, tak pro vybrané dílčí oblasti.

Pro analýzu byl použit statistický program *Statgraphics Centurion* (SGC) a u testování byla použita standardní hladina významnosti $\alpha = 0.05$.

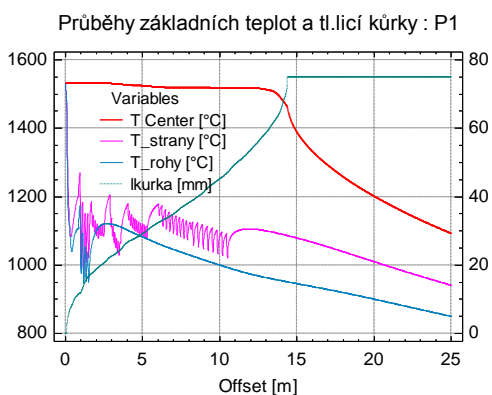
A. Základním parametrem provedených simulačních pokusů v experimentu E1 je tzv. metalurgická délka (proměnná L_m). V **tab. 2** jsou uvedeny základní vstupní údaje a tento výstupní údaj pokusů E1 (kde TRS je tažně-rovnací stolice):

Tab. 2. Základní vstupní a výstupní údaj (L_m) pokusů E1

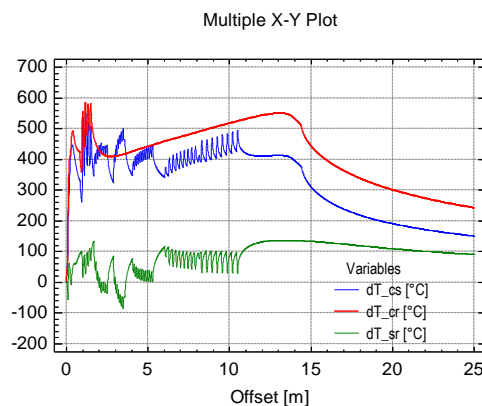
pokus	T_p [°C]	v [m/min]	q_1 [l/min]	L_m [m]	TRS
1	15	2.2	150	14.4	ano
2	15	2.2	250	13.6	(ano)
3	15	2.8	150	19.5	za
4	15	2.8	250	18.4	za
5	40	2.5	200	17.1	za
6	65	2.2	150	15.6	ano
7	65	2.2	250	14.7	ano
8	65	2.8	150	21.2	za
9	65	2.8	250	20.05	za

Z **tab. 2** je zřejmé, že nejkratší metalurgická délka $L_m = 13.6$ m se vyskytla u pokusu P2 (minimální přehřátí a licí rychlost, max. průtok v 1. zóně SCH), nejdelší byla u P8, a to 21.2 m (maximální přehřátí a licí rychlost, min. průtok v 1. zóně SCH), přičemž jejich rozdíl činí 7.6 m.

B. Pro přehled o všech pokusech po celé délce oblouku – pro definované veličiny – byly sestaveny názorné grafy u všech pokusů, pro dokumentaci jsou některé výsledky průběhu uvedených veličin po délce licího oblouku pro pokus P1 prezentovány na **obr. 3,4**:



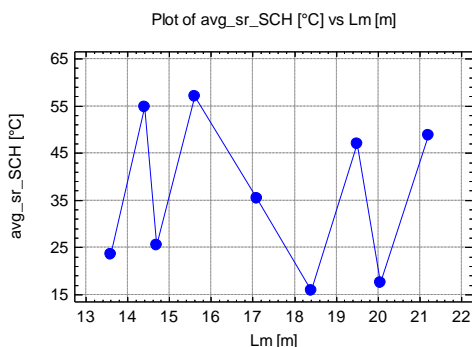
Obr. 3. Průběh základních veličin – pokus P1



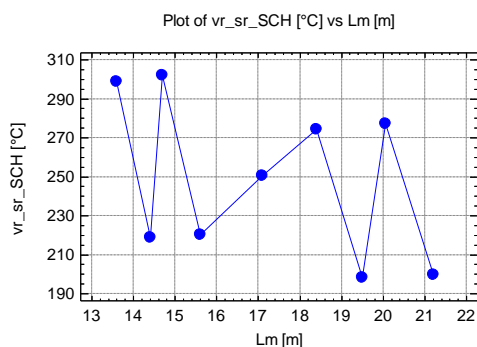
Obr. 4. Průběh diferencí teplot – pokus P1

Pro získání přehledu o souhrnných výsledcích numerické simulace ve všech pokusech experimentu E1 najednou byly sestaveny *agregované veličiny*, a to podle sledovaných veličin anebo v úsecích oblouku.

Dané veličiny (proměnné) byly graficky zobrazeny, a to s ohledem na jejich závislost na metalurgické délce L_m , s uspořádáním podle sledovaných veličin anebo v úsecích oblouku, např. viz **obr. 5,6**:



Obr. 5. Vztah avg_sr_SCH versus Lm



Obr. 6. Vztah vr_sr_SCH versus Lm

6. STABILIZACE A OPTIMALIZACE METALURGICKÉ DÉLKY

Na základě posouzení průběhů a variability hodnot základních i agregovaných proměnných popisujících celý průběh teplot v pokusech (tavbách) byla odhadnuta (sub) *optimální* hodnota metalurgické délky. Následně byla určena závislost licí rychlosti na teplotě přehřátí oceli vedoucí ke *stabilizaci* (neměnnosti) dané hodnoty metalurgické délky při proměnlivých hodnotách přehřátí oceli.

A. Optimalizace hodnoty *metalurgické délky*: jako kritéria optimality byly zvoleny střední hodnota a variační rozpětí rozdílů průměrných hodnot teplot stran a rohů (dT_{sr} = rozdíl průměrných teplot strany – rohy: $T_{strany} - T_{roh}$) po celé délce SCH.

S ohledem na *minimalizaci* uvedených statistik (včetně jejich součinu) je vhodné, aby se optimální metalurgická délka pohybovala ve vyšších hodnotách, a to více jak 17 či 18 m. Pak se metalurgická délka nachází za TRS (které je dlouhé asi 2.2 m a nachází se v rozmezí vzdálenosti asi $13.6 \div 15.8$ m od hladiny oceli v KR) a lze předpokládat zmenšení *povrchového* i *vnitřního odporu* a *pnutí* při ohýbání, rovnání a tažení předlitku.

Takováto volba vede současně k vyšším *licím rychlostem*.

S ohledem na pokus P5, který nejlépe odpovídá současným reálným podmínkám, bylo vhodné jako „startovní“ volbu vybrat délku 17 m.

B. Stabilizace *metalurgické délky*: pro zvolenou (sub)optimální hodnotu 17 m a předpoklad její konstantní hodnoty (účel stabilizace) byla odvozena *optimální* závislost licí rychlosti na přehřátí $v = f(T_p)$.

Pro tuto závislost se jako spolehlivý jevil model DOE závislosti Lm na T_p , v , $q1$ a jejich dvojných interakcích v obecném tvaru:

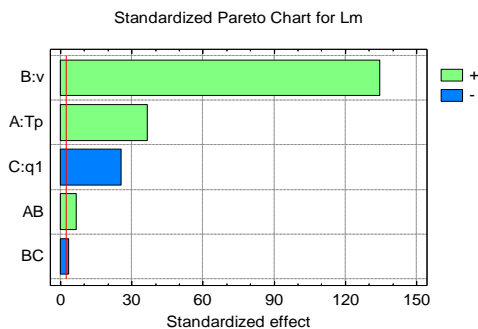
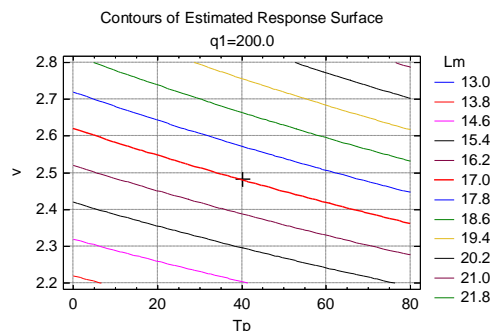
$$Lm = b_0 + b_1 T_p + b_2 v + b_3 q1 + b_4 v \cdot T_p + b_5 v \cdot q1 + e, \quad (1)$$

kde b_i ($i = 0, 1... 5$) jsou regresní koeficienty regresního modelu (DOE), e jsou rezidua regresního modelu.

Regresní model vykazuje vysokou vysvětlivací schopnost – koeficient determinace R^2 ukazující na míru vysvětlení variability Lm z 99.99 %, směrodatná chyba odhadu regresandu je asi 0.055 m, tj. asi 5.5 cm (což odpovídá standardní změně Lm u všech pokusů experimentu).

Model se jeví taky jako statisticky korektní, hodnota jeho DW statistiky a p-value této statistiky vykazuje hodnoty 3.240 / $P = 0.916$, co znamená, že rezidua nevykazují autokorelaci 1. řádu, jsou náhodná, sériově nezávislá. Z daného nepřímo vyplývá, že tvar, struktura modelu není systematicky nevhodná, ale naopak použitelná.

Základní grafy (Paretův a vrstevnicový) regresního modelu DOE dané metody jsou prezentovány na **obr. 7,8**:


Obr. 7. Paretův graf vlivů na Lm (DOE)

Obr. 8. Vrstevnicový graf Lm (DOE)

Z obr. 7 je zřejmé, že logicky a fyzikálně očekávanou dominantně vlivnou veličinou na metalurgickou délku (a nejen na ní) je *licí rychlost* – s jejím růstem roste i tato délka. Podstatně menší vliv vykazuje teplota přehřátí a ještě menší průtok chladicí vody v 1. zóně SCH.

Na základě konkretizovaného (s numerickými hodnotami) modelu (1) byl pro konstantní hodnotu metalurgické délky (požadavek stabilizace této veličiny), tj. $Lm = \text{const} = Lmc$, odvozen požadovaný model závislosti licí rychlosti na přehřátí.

Bylo přitom uvažováno, že pro křivku chlazení 8A platí pro rozsah licí rychlosti $v \in \langle 2, 3 \rangle$ m lineární (přímo úměrná) závislost průtoku $q1$ na licí rychlosti: $q1 = M \cdot v = 80 \cdot v$.

Po dosažení tohoto vztahu do rovnice (1) dostaneme po úpravách finální kvadratickou rovnici a její dvojí řešení:

$$Lm = b_0 + b_1 \cdot Tp + b_2 \cdot v + b_3 \cdot M \cdot v + b_4 \cdot v \cdot Tp + b_5 \cdot M \cdot v^2 = 0 \Rightarrow \quad (2a)$$

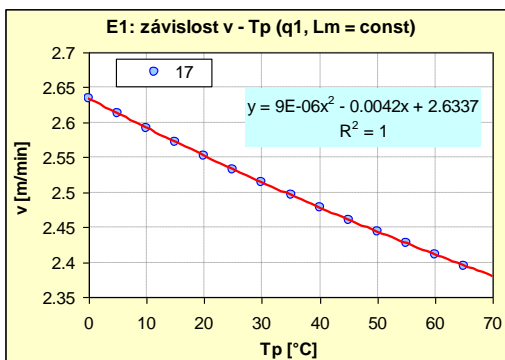
$$a(M) \cdot v^2 + b(M, Tp) \cdot v + c(Tp, Lm) = 0 \Rightarrow \quad (2b)$$

$$D = b^2 - 4ac \Rightarrow \quad (2c)$$

$$v_1 = v = \frac{-b + \sqrt{D}}{2a}, \quad v_2 = \frac{-b - \sqrt{D}}{2a}, \quad (2d)$$

$$v_1 = v = f(Tp, M, Lm) \quad \text{pro } M, Lm = \text{const}. \quad (2e)$$

Uvedené vztahy byly realizovány v tabulkovém procesoru Excel s tím, že závislost licí rychlosti (v) na přehřátí (Tp) pro $M = \text{const}$ (80 l/m) a zvolenou Lm [m], je zadána v podstatě implicitně (explicitní řešení sice existuje, ale je dost složité a nepřehledné), a je tudíž řešena numericky – viz kombinovaný (tabulka, graf) **obr. 9,10** pro volbu $Lm = 17$ m:


Obr. 9. Graf závislosti $v - Tp$ pro $Lm = 17$ m

Tp	a	b	c	D	v
0	-0.367	9.031	-21.243	50.399	2.63
5	-0.367	9.118	-21.321	51.874	2.61
10	-0.367	9.206	-21.398	53.363	2.59
15	-0.367	9.293	-21.476	54.868	2.57
20	-0.367	9.381	-21.553	56.389	2.55
25	-0.367	9.468	-21.631	57.924	2.53
30	-0.367	9.556	-21.708	59.475	2.51
40	-0.367	9.731	-21.863	62.623	2.48
50	-0.367	9.906	-22.018	65.832	2.44
60	-0.367	10.081	-22.173	69.103	2.41
65	-0.367	10.168	-22.251	70.761	2.40

Obr. 10. Závislost $v - Tp$ pro $Lm = 17$ m

Z obr. 9,10 je zřejmé, že optimální závislost $v = f(T_p)$ má tvar konvexní kvadratické (parabolické, polynomické 2. stupně) závislosti.

Vyplyvá z ní, že pro zvolenou metalurgickou délku $L_m = 17$ m by pro $T_p = 0$ °C měla být lící rychlost asi 2.63 m/min, pro širší rozmezí $T_p \in \langle 5, 65 \rangle$ °C se lící rychlost má měnit pouze v malém rozsahu o asi 0.2 m/min, a to přibližně od 2.6 do 2.4 m/min.

7. ZÁVĚR

Příspěvek obsahuje prezentaci efektivní, netradiční a specifické použití metody *plánovaného experimentu* typu DOE (Design Of Experiment) v *numerické simulaci* procesu odlévání sochorů jedné „problémové“ značky oceli na ZPO 2 v TŽ, a.s.

Základním cílem aplikace této metody bylo zajištění *stabilizace* metalurgické délky sochorů prostřednictvím *optimalizace* závislosti lící rychlosti na přehřátí oceli v mezipánvi.

Na základě výsledků simulací byla zvolena (sub)optimální hodnota metalurgické délky o hodnotě 17 m. Za předpokladu *stabilizace* její konstantní hodnoty byla odvozena optimální závislost lící rychlosti na přehřátí ve tvaru konvexní kvadratické závislosti.

Výsledek analýzy je v technologické praxi přímo uplatnitelný ve formě relativně jednoduché *matematické závislosti* (anebo *tabulky* přiřazení) lící rychlosti k měnícímu se měřenému přehřátí oceli v době odlévání tavby.

Poděkování

Tato práce vznikla při řešení projektu č. LO1203 "Regionální materiálově technologické výzkumné centrum - program udržitelnosti" financovaného Ministerstvem školství, mládeže a tělovýchovy České republiky.

LITERATURA

- [1] MONTGOMERY, D. C. 2001. *Design and Analysis of Experiments*. 5th ed. New York : Wiley.
- [2] TOŠENOVSKÝ J., NOSKIEVIČOVÁ D. 2000. *Statistické metody pro zlepšování jakosti*. Ostrava : Montanex.
- [3] JAROŠOVÁ, E. 2007. *Navrhování experimentů a jejich analýza*. 1. vyd. Praha : Česká společnost pro jakost.
- [4] MILLER, I. 2010. *DOE Návrh a analýza experimentu s pomocí MINITAB*. 1. vyd. Praha : Interquality, s.r.o.
- [5] MORÁVKA, J., MAROŠ, B. & MICHALEK, K. 2008. *Vliv neortogonality plánu experimentu na statistickou korektnost modelu*. In Sborník příspěvků 16. mezinárodní konference Technical Computing Prague 2008, Praha – kongresové centrum ČVUT, November 11. Praha : Humusoft s.r.o. a VŠCHT Praha, listopad 2008, abstrakt: s.73, příspěvek (CD): 15 s.
- [6] GRUNDY, A. N. 2012. *Simulation of hard cooling at Trinec. Comparison of VUT Brno and SMS Concast model*. Prezentace. SMS Concast, November 2012. 22 slajdů.
- [7] MORÁVKA, J. 2013. *Statistická analýza výsledků simulačního experimentu č. 1 (E1) s numerickým modelem ZPO 2 firmy Concast pro odlévání ocelí značky S355MOKOV*. Případová studie. Ostrava/Třinec : MMV s.r.o., 8. 7. 2013. 40 s.

VERIFIKACE TECHNOLOGIE PLYNULÉHO ODLÉVÁNÍ OCELOVÝCH PŘEDLITKŮ KRUHOVÉHO FORMÁTU PRŮMĚRU 130 MM POMOCÍ NUMERICKÉHO MODELOVÁNÍ

VERIFICATION OF TECHNOLOGY OF CONTINUOUSLY CAST STEEL BILLETS OF ROUND FORMAT WITH A DIAMETER 130 MM USING NUMERICAL MODELLING

Markéta TKADLEČKOVÁ^a, Karel MICHALEK^a, Ladislav VÁLEK^b, Marek KOVÁČ^c, Vlastimil KOLDA^c, Karel GRÝC^a, Ladislav SOCHA^a,

^a VŠB – Technická univerzita Ostrava, Fakulta metalurgie a materiálového inženýrství, ČR, marketa.tkadleckova@vsb.cz, karel.michalek@vsb.cz, karel.gryc@vsb.cz, ladislav.socha@vsb.cz

^b ArcelorMittal Ostrava a.s., Czech Republic, Ladislav.Valek@arcelormittal.com

^c MECAS ESI s.r.o., Czech Republic, marek.kovac@mecasesi.cz, vlastimil.kolda@mecasesi.cz

Abstract

The paper devotes to verification of solidification of continuously cast round steel billets with a diameter 130 mm in the ProCAST simulation programme. The aim of numerical modelling realized under the conditions of the Department of Metallurgy and Foundry and Regional Materials Science and Technology Centre (RMSTC) at VSB-TU Ostrava and in the cooperation with MECAS ESI s.r.o. company is the optimization of the production of continuously cast steel round billets in ArcelorMittal Ostrava a.s. The content of the paper gives the first knowledge about the metallurgical length, porosity and about the prediction of cracks in depending on the setup of boundary conditions of numerical model, especially of heat transfers coefficients in the zone of secondary cooling.

1. ÚVOD

Výroba sochorů má v ArcelorMittal Ostrava a.s. dlouholetou tradici. Kruhové sochory jsou využívány mimo jiné k výrobě bezešvých trubek. Hlavním smyslem zavedení unikátní výroby plynule litých kruhových předlitků o průměru 130 mm je snížení nákladů na další převálcování plynule litých sochorů, a tedy snížení celkové energetické, ekonomické i ekologické náročnosti. Aktuální licí výkon zařízení plynulého odlévání kruhových předlitků malých průměrů dosahuje průměrně 155 t/ hod, čímž se řadí k licím strojům s vysokým průměrným výkonem [1]. Výroba kruhových předlitků průměru 130 mm může být z důvodu vysoké licí rychlosti a intenzivního chlazení v sekundární oblasti doprovázena zvýšeným rizikem vzniku trhlin [2, 3, 4].

Předpokladem zvládnutí technologie výroby náročných kruhových sochorů je znalost daného procesu a porozumění mechanismům, které ovlivňují výslednou kvalitu plynule litého ocelového předlitku. Jednou z metod, která je dnes ve většině výrobních ocelárenských podniků k verifikaci procesu užívána, je metoda numerického modelování [5, 6, 7]. Metoda numerického modelování v komerčním simulačním software ProCAST byla rovněž využita při verifikaci technologie plynulého odlévání ocelových předlitků kruhového formátu průměru 130 mm. Cílem numerického modelování, které je prováděno na Katedře metalurgie a slévárství pod záštitou Regionálního materiálově technologického výzkumného centra a ve spolupráci s firmou MECAS ESI s.r.o., je případná optimalizace výroby těchto kruhových předlitků v ArcelorMittal Ostrava a.s.

2. VERIFIKACE PROCESU POMOCÍ NUMERICKÉHO MODELOVÁNÍ

Obecně je numerické modelování rozděleno do tří hlavních etap, a to tzv. pre-processingu, processingu a post-processingu. Ve fázi pre-processingu je třeba vymezit geometrii studovaného systému, vytvořit výpočetní síť a definovat parametry výpočtu (jako jsou okrajové, operační i počáteční podmínky procesu). Zahájení verifikace procesu plynulého odlévání ocelových předlitků pomocí numerického modelování by však mělo v první řadě předcházet jasné vymezení cílů a očekávaných výstupů.

Zvládnutí technologie plynulého odlévání ocelových předlitků bez vnitřních vad a nehomogenit, jako jsou porozita a trhliny či praskliny, je obvykle podmíněno znalostí teplotního pole předlitku, metalurgickou délkou, délkou dvoufázového pásma a napětových poměrů, ke kterým dochází v průběhu tuhnutí a chladnutí předlitku. Software ProCAST disponuje řadou výpočetních modulů, které umožňují predikovat všechny výše zmíněné parametry, to znamená teplotní pole, podíl utuhlé frakce, metalurgickou délku, dvoufázové pásmo, porozitu či trhliny. Podle typu požadovaného výsledku se pak musí v software ProCAST zvolit vhodný způsob výpočtu a aktivovat příslušné výpočtové moduly. Specifikaci jednotlivých modulů lze dohledat např. v [8]. **Tab.1** uvádí přehled základních požadovaných výsledků u **radiálního** plynulého odlévání ocelových předlitků, tomu zvolený výpočetní modul, způsob výpočtu a rozsah výpočetní oblasti (geometrie). Obecně se ale doporučuje zahájit modelování především verifikací teplotního pole, které je určující pro další druhy výpočtů.

Tab.1 Přehled způsobu výpočtu výrobních a kvalitativních parametrů radiálního odlévání ocelových předlitků v závislosti na požadovaném výsledku pomocí numerického modelování

OČEKÁVANÝ VÝSLEDEK	MODUL	ZPŮSOB VÝPOČTU	GEOMETRIE
TEPLTNÍ POLE	Thermal modul	Steady State	Celá radiální geometrie zahrnující primární a sekundární zónu předlitku
METALURGICKÁ DÉLKA	Thermal modul	Traveling Boundary Conditions	Celá radiální geometrie zahrnující primární a sekundární zónu předlitku
POROZITA	Thermal + APM modul	Steady State	Celá radiální geometrie zahrnující primární a sekundární zónu předlitku
NAPĚTÍ A TRHLINY	Thermal + HCS modul	Steady State	Rovná geometrie předlitku zahrnující primární i sekundární zónu
NAPĚTÍ A TRHLINY, DEFORMACE TVARU, VZDUCHOVÁ MEZERA	Thermal+ Stress Modul	MILE	Celá radiální geometrie předlitku vč. krystalizátoru

3. NUMERICKÉ MODELOVÁNÍ TUHNUTÍ PLYNULE LITÉHO OCELOVÉHO KRUHOVÉHO PŘEDLITKU O PR. 130 MM

Primární simulace, označena jako varianta V0, v oblasti verifikace technologie radiálního plynulého odlévání ocelových předlitků kruhového formátu průměru 130 mm pomocí numerického modelování byla zaměřena na predikci teplotního pole, tloušťky utuhlé kúry na konci krystalizátoru, metalurgické délky a délky dvoufázového pásma.

Definice parametrů výpočtu spočívala jednak v identifikaci termodynamických vlastností odlévané oceli. K určení těchto vlastností byla použita termodynamická databáze CompuTherm, která je integrovanou součástí SW ProCAST. V dalších etapách numerických simulací budou

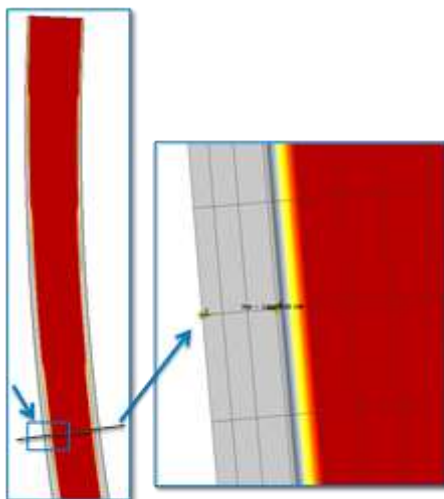
použita experimentálně identifikovaná termodynamická data získaná pomocí termické analýzy, zejména se bude jednat o teploty likvidu a solidu, křivky chladnutí (tuhnutí) a tepelné kapacity. Okrajové, počáteční a operační podmínky byly nastaveny dle technologických údajů. Změna odvodu tepla v oblasti krystalizátoru pomocí koeficientů přestupu tepla (dále HTC – Heat Transfer Coefficient) byla nastavena uživatelskou funkcí dle zkušeností řešitelů a údajů dostupných v literatuře, např. [9]. Sekundární chlazení a válečky byly nahrazeny tepelnou okrajovou podmínkou. Původní koeficienty přestupu tepla použité u varianty V0 pro popis odvodu tepla z povrchu předlitku v oblasti sekundárního chlazení byly u další základní simulace, dále v textu označované jako varianta V1, nahrazeny zpřesněnými průměrnými HTC jednotlivých ostříkových rovin dle výsledků laboratorního měření na VUT v Brně v Laboratoři přenosu tepla a proudění. U varianty V1 byly následně dopočítány i napěťové poměry v tuhoucím předlitku a predikováno nebezpečí vzniku trhlin a prasklin.

3.1 Tloušťka utuhlé kůry na konci krystalizátoru, metalurgická délka, porozita

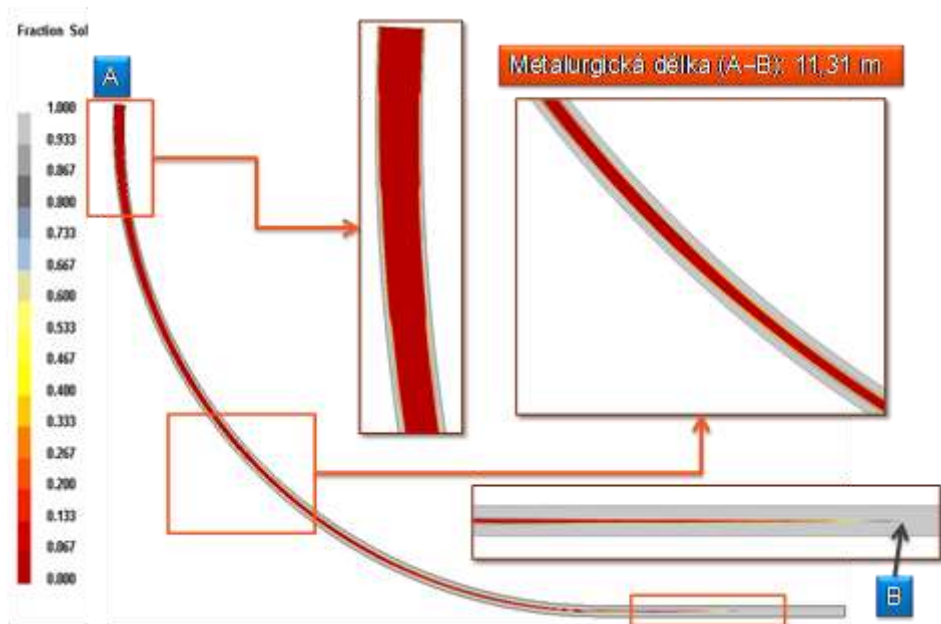
Výpočty tloušťky utuhlé kůry na konci krystalizátoru, metalurgická délka a porozita byly prováděny na polovině celé radiální geometrie. Při přípravě geometrie krystalizátoru a předlitku bylo využito zrcadlové symetrie. Důvodem použití jedné symetrické poloviny geometrie je kratší výpočetní čas při mnohem jemnějším vysítování [10].

Úroveň hladiny v krystalizátoru byla určena od horního okraje krystalizátoru. V tepelném výpočtu nebyla uvažována výlevka. Ve výpočtech byla uvažována pouze jedna část sestavy krystalizátoru. Jedná se o zakřivenou měděnou trubku, která je na své vnitřní straně v kontaktu s předlitkem a na vnější straně ochlazována vodou proudící v uzavřeném okruhu. Vodní chlazení bylo nahrazeno okrajovou podmínkou tepelného toku.

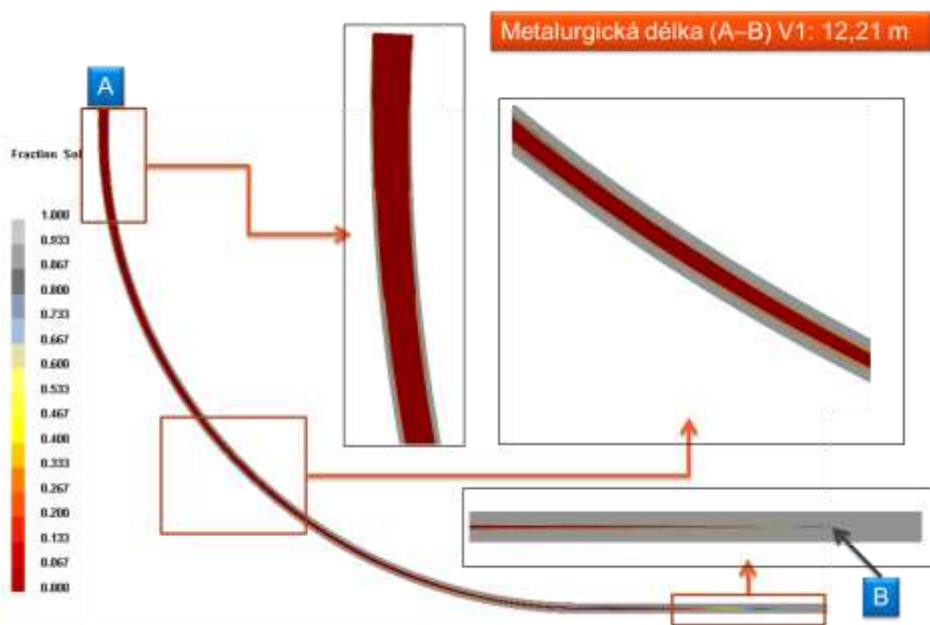
Tloušťka utuhlé kůry na konci krystalizátoru činila 10,4 mm u obou variant, tedy varianty V0 i varianty V1 (**obr. 1**). Metalurgická délka pak dosahovala při upravených parametrech výpočtu varianty V1 12,21 m (viz **obr. 2**), to znamená, že oproti původní variantě V0 se prodloužila o 0,9 m.



Obr.1 Tloušťka ztuhlé kůry na konci krystalizátoru, která činila 10,4 mm jak u V0 tak i u V1



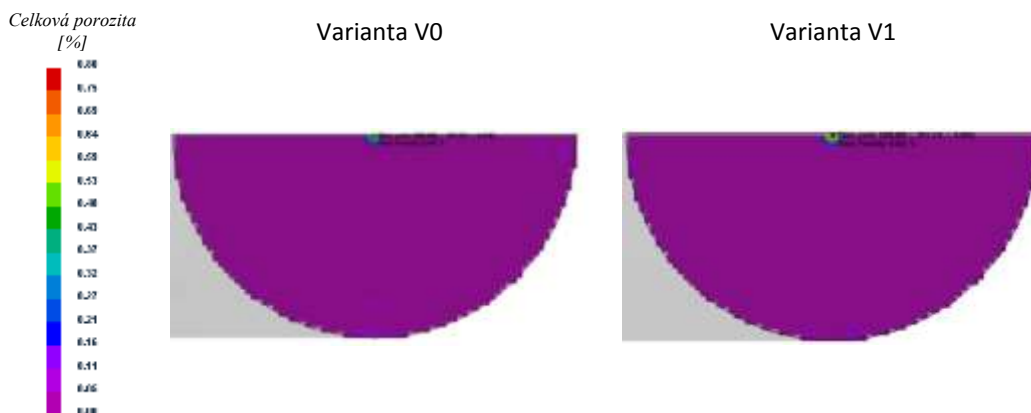
Varianta V0



Varianta V1

Obr.2 Podíl tuhé fáze – podélný řez předlitkem, stanovení metalurgické délky

Středová porozita v řezu již zcela ztuhlé části plynule litého předlitku kul. 130 mm, která je zobrazena na **obr.3**, byla počítána pomocí APM modulu (Advanced Porosity Module). Porozita je u výsledků numerické simulace představována procentem nezaplňných elementů (tedy výpočetních buněk), to znamená větší procento = větší porozita. Velikost středové porozity reagovala na změnu nastavení způsobu odvodu tepla mezi variantou V0 (původní nastavení HTC) a V1 (HTC z měření). U varianty V1 porozita mírně narostla.



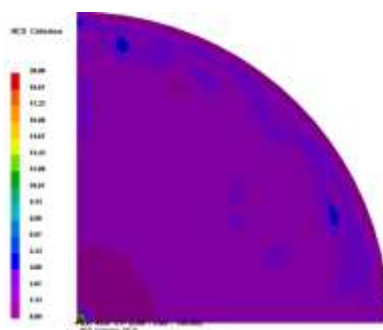
Obr. 3 Středová porozita v řezu již zcela ztuhlé části plynule litého předlitku kul. 130 mm

3.2 Trhliny

Predikce trhlin a prasklin byla počítána pomocí modulu HCS (Hot Cracking Sensitivity) již pouze pro variantu V1 – tedy variantu s HTC upravenými dle experimentálního laboratorního měření. Pro tento typ výpočtu bylo třeba geometrii zjednodušit do podoby rovného předlitku – jak je patrné z **obr. 4**. Kritérium HCS zakládá detekci porušení materiálu na empirických vztazích, které berou do úvahy teplotní gradienty, rychlost ochlazování a velikost dvoufázového pásma. Na **obr. 5** je řez předlitkem z numerické simulace, která zachycuje charakter trhlin pomocí HCS kritéria. Jak výsledky simulace potvrdily, okolí osy předlitku je kritické na vznik trhliny, které se následně mohou šířit směrem od středu k okrajům.



Obr. 4 Geometrie plynule litého předlitku kul. 130 mm použitá pro výpočet predikce trhlin a prasklin



Obr.5 Predikce trhlin v řezu předlitku pomocí numerické simulace s HCS

4. ZÁVĚR

Hlavním cílem numerického modelování v simulačním programu ProCAST, které je prováděno na Katedře metalurgie a slévárenství pod záštitou Regionálního materiálově technologického výzkumného centra a ve spolupráci s firmou MECAS ESI s.r.o., je verifikace a optimalizace výroby plynule litých kruhových ocelových předlitků o průměru 130 mm v ArcelorMittal Ostrava a.s. Program ProCAST disponuje celou řadou výpočetních modulů, které umožňují predikci teplotního pole předlitku, metalurgickou délku, délku dvoufázového pásma, porozitu, napěťových poměrů (a tedy trhlin a prasklin), ke kterým dochází v průběhu tuhnutí a chladnutí předlitku.

Jak prokázaly primární simulace základní technologické varianty, jsou výsledky numerického modelování závislé na definici vstupních parametrů, zejména pak způsobu definice odvodu tepla po délce předlitku, kdy jsou sekundární chlazení a válečky nahrazeny uživatelskou funkcí tepelné okrajové podmínky. V další etapě řešení bude proto pozornost zaměřena především na experimentální provozní ověření teplotního pole plynule litého kruhového předlitku pomocí pyrometrů a termovize. Rovněž budou v nastavení numerického modelu použita experimentálně identifikovaná termodynamická data získaná pomocí termické analýzy, zejména se bude jednat o teploty likvidu a solidu, křivky chladnutí (tuhnutí) a tepelné kapacity.

Poděkování

Tato práce je řešena s finanční podporou TA ČR projektu TA03011277 a projektu č. LO1203 "Regionální materiálově technologické výzkumné centrum - program udržitelnosti" financovaného Ministerstvem školství, mládeže a tělovýchovy České republiky.

LITERATURA

- [1] VÁLEK, L., ZAJÍČEK, I., KONEČNÝ L., PASTOREKJ.: Vybrané poznatky ze zavádění kulatiny 130 mm v ArcelorMittal Ostrava a.s. In *Teorie a praxe výroby a zpracování oceli*. Sborník přednášek. Rožnov p. Radhoštěm, 2.-3. dubna 2008, ©TANGER spol. s.r.o., s. 116-122. ISBN 978-80-86840-39-0.
- [2] PYZSKO, R., PŘÍHODA, M., MOLÍNEK, J. Numerické modelování vlivu sekundárního chlazení na proces tuhnutí sochorového předlitku. In *15. mezinárodní konference metalurgie a materiálů METAL 2006*. 23. - 25. 5. 2006, Červený zámek, Hradec nad Moravicí. 6 s.
[http://www.metal2014.com/files/proceedings/metal_06/index.htm]
- [3] DITTEL, D. Numerický model tuhnutí kruhového předlitku. Disertační práce. VŠB-TUO 2010.
- [4] RIDOLFI, FRASCHETTI, DE VITO, FERRO: Mathematical Modeling of Hot Tearing in the Solidification of Continuously Cast Round Billets. *Metallurgical and Materials Transactions B*, Vol.41B, December 2010. p.1293 - 1309
- [5] TONGMIN, W. at. all: Mould taper optimization for continuous casting steels by numerical simulation. *Research & Development*. Vol.7 No.1 (February 2010). P. 61-67. Article ID: 1672-6421(2010)01-061-07.
- [6] STRAFFELINI, G., LUTTEROTTI, L., TONOLLI, M., LESTANI, M.: Modeling Solidification Microstructures of Steel Round Billets Obtained by Continuous Casting. *ISIJ International*, Vol. 51 (2011), No. 9, pp. 1448–1453.
- [7] WARZECHA, M.: Numerical Modelling of Non-metallic Inclusion Separation in a Continuous Casting Tundish. *Computational Fluid Dynamics Technologies and Applications*. 2011. p. 359-374. ISBN 978-953-307-169-5. <http://cdn.intechopen.com/pdfs-wm/16396.pdf>
- [8] http://www.esi-group.com/sites/default/files/resource/brochures/1530/brochure_casting_lores.pdf
- [9] GUO, L. at all: Mould Heat Transfer in the Continuous Casting of Round Billet. *ISIJ International*, Vol. 47 (2007), No.8, p. 1108 – 1116.
- [10] TKADLEČKOVÁ, M., MICHALEK, K., VÁLEK, L., KOVÁČ, M., SMETANA, B., ŽALUDOVÁ, M., ZLÁ, S., DOBROVSKÁ, J.: Numerical modelling of solidification of continuously cast steel billets of round format with a diameter of 130 mm. In *Metal 2014, 23. ročník mezinárodní konference metalurgie a materiálů*, Symposium A - Pokroková výroba železa a oceli, 21. - 23. května 2014, Hotel Voroněž I, Brno, A14, 6 s.

VPLYV PODMIENOK LEGOVANIA IF AKOSTÍ OCELÍ NA ICH ČISTOTU IMPACT OF IF STEEL GRADES ALLOYING CONDITIONS ON THEIR CLEANLINESS

Marek MOLNÁR^a, Slavomír HERTNEKY^a, Gabriel TRÉFA^a, Jozef KIJAC^b, Branislav BULKO^b

^a U. S. Steel Košice, s.r.o. – Technológia procesov prvovýroby, Výskum a vývoj USSE, SR
MarekMolnar@sk.uss.com, SHertneky@sk.uss.com, GTrefa@sk.uss.com

^b Katedra metalurgie železa a zlievárnenstva, Hutnícka fakulta Technickej univerzity v Košiciach, SR
jozef.kijac@tuke.sk, branislav.bulko@tuke.sk

Abstract

According to specific production conditions and practices, the casting process of ultra low carbon interstitial free (IF) steel grades is occasionally accompanied by clogging of the submerged entry nozzles and pouring systems, which is directly related to steel cleanliness and affects both the productivity of the caster and the quality of cast products. This paper summarises the latest knowledge, research results and the plant experience focused on the impact of Phosphorus and Titanium alloying conditions on the overall cleanliness and clogging tendency of mentioned steel grades.

Key words: interstitial free steel grades, nozzle clogging, wetting angle, non-metallic inclusions

1. ÚVOD

Pochopenie pôvodu a podmienok vzniku rôznych druhov nekovových inklúzií v procese výroby ocele a identifikácia potenciálnych problémov súvisiacich s ich výskytom patria ku kľúčovým oblastiam výskumu, najmä u ocelí s vysokými požiadavkami na kvalitu finálne dodávaného materiálu. Do tejto kategórie patria aj IF akosti ocelí, vyrábané v prevádzkových podmienkach USSK na RH-OB vákuovacej stanici.

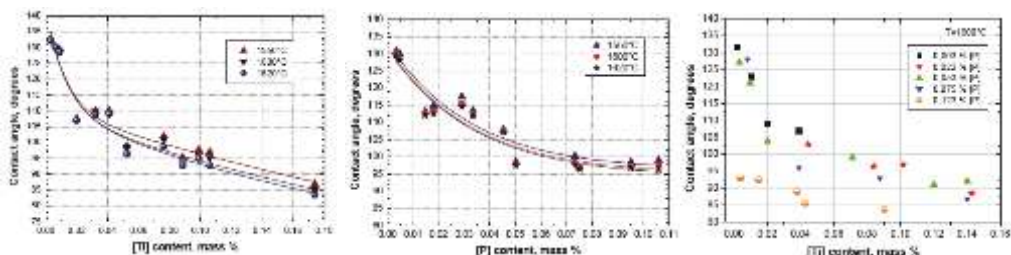
V tejto súvislosti je jednou z najčastejšie riešených oblastí výskumu uvádzaná problematika zarastania výtokových uzlov (teda clogging). Okrem celkového zníženia produktivity zariadenia pre plynulé odlievanie ocele prostredníctvom neplánovaných výmen ponorných výlevok, či predčasných ukončení liatia sa pritom výrazne zvyšuje riziko fluktuácie hladiny ocele v kryštalizátore pri náhodných vyplaveniach uvoľnených nárastov, čo vedie k celkovému zhoršeniu kvality odlievanej ocele [1, 2]. V závislosti od finálne požadovaného chemického zloženia a teda aj rôznych postupov výroby tavieb predstavujú hliníkom deoxidované IF akosti ocelí z pohľadu výskytu jednotlivých druhov nekovových inklúzií špecifickú kategóriu. Hlavným dôvodom je najmä zmena chemického zloženia, morfológie, ako aj podmienok odstraňovania najviac zastúpených druhov inklúzií na báze Al_2O_3 z objemu tekutej ocele [3]. Medzi kľúčové parametre a kritériá s priamym vplyvom na čistotu týchto akostí ocelí pritom patria práve podmienky a postupy legovania niektorých chemických prvkov vo forme ferozliatin, najmä však fosfóru a titánu počas ich spracovania na RH vákuovacej stanici [4, 5, 6]. Na finálnu metalografickú úroveň čistoty ocele a podmienky jej odlievania pritom okrem iného výrazne vplýva nielen samotné chemické a fázové zloženie jednotlivých druhov používaných ferozliatin [7, 8, 9], percentuálna úroveň samotného legovania daného prvku, ale aj technologické postupy legovania z pohľadu časovej snímky spracovania tavieb. Práve na tieto technologické parametre výroby bola zameraná hlavná oblasť výskumu, pričom samotné výsledky analýzy čistoty ocele boli doplnené aktuálne dostupnými poznatkami súvisiacimi s touto problematikou.

Na nasledujúcom **obr. 1** je klasický príklad dôsledkov zarastania výtokových uzlov (cloggingu) pri odlievaní IF akostí ocelí legovaných titánom na pozdĺžnom a priečnom reze zliatkom vnútornej medzipanvovej výlevky, ako aj typický detail morfológie identifikovaných inklúzií na báze Al₂O₃-Ti-Fe [10].



Obr. 1. Dôsledok cloggingu pri odlievaní IF akostí ocelí a detail identifikovaných inklúzií

Z pohľadu detailnejšej analýzy podmienok legovania fosfóru a titánu je potrebné hneď na úvod objasniť podstatu ich možného negatívneho vplyvu na celkovú čistotu a odlievateľnosť týchto akostí ocelí. Ako je zrejmé z doterajších výsledkov výskumu prezentovaných na nasledujúcom **obr. 2**, podstatným zistením, ktoré priamo súvisí s legovaním týchto dvoch chemických prvkov (legúr) je výrazná zmena uhla zmáčania a povrchového napätia najviac zastúpených inklúzií v oceli na báze Al₂O₃, najmä pod 10µm, ktoré sú tak viac náchylné na tvorbu nárazov na výtokových uzloch ZPO počas odlievania [11, 12].



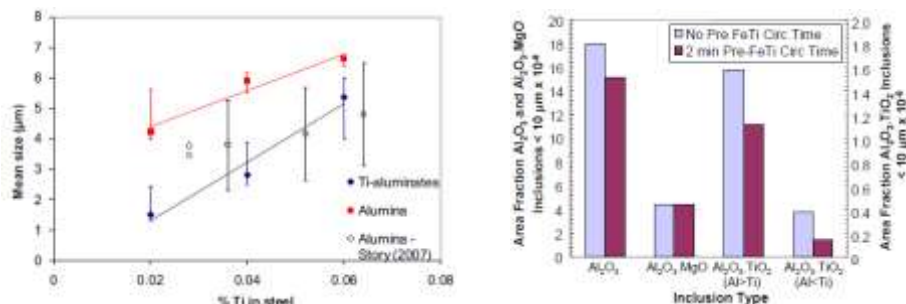
Obr. 2. Vplyv obsahu fosfóru a titánu na uhol zmáčania inklúzií na báze Al₂O₃ u IF akostí ocelí

Na základe toho je možné konštatovať, že s nárastom obsahu titánu a fosfóru u týchto akostí ocelí výrazne exponenciálne klesá uhol zmáčania Al₂O₃ inklúzií taveninou, najmä pri nižších obsahoch legovania týchto prvkov v oceli. Určité rozdiely v uhle zmáčania boli pozorované aj v súvislosti s rozdielnou teplotou. Napriek podobnému trendu je treba zdôrazniť, že tento pozorovaný efekt je u ferofosfóru o niečo menej výrazný, ako u ferotitánu.

Vo všeobecnosti pritom platí, že s poklesom uhla zmáčania nekovových inklúzií taveninou klesá schopnosť ich aglomerácie (teda spájania sa do väčších celkov) a odstraňovania z taveniny. Legovanie fosfóru ako povrchovo aktívneho prvku pritom výrazne zvyšuje aktivitu kyslíka v oceli a v prípade jeho kombinovaného legovania spolu s titánom aj aktivitu samotného titánu v tavenine [12].

Naviac, ako je zrejmé z nasledujúceho **obr. 3**, doterajšie výsledky výskumu v prípade legovania titánu potvrdili priamy vplyv jeho obsahu v oceli na veľkosť samotných inklúzií [13]. Rovnako dôležitá je aj realizácia minimálnej doby cirkulácie tavby pred samotným legovaním titánu na RH vákuovacej stanici z pohľadu vplyvu tejto technologickej operácie na výskyt jednotlivých zastúpených druhov inklúzií u IF akostí ocelí [14].

Hlavná oblasť výskumu v rámci tejto štúdie bola preto zameraná na rozšírenie a doplnenie týchto doterajších poznatkov, ktoré sú prezentované v nasledujúcom texte.



Obr. 3. Vplyv obsahu titánu a doby cirkulácie tavby pred jeho legovaním na RH vákuovacej stanici na veľkosť a výskyt jednotlivých druhov inklúzií u IF akostí ocelí

2. NÁVRH PREVÁDZKOVÝCH SKÚŠOK A POSTUP RIEŠENIA

Na základe doteraz uvedených poznatkov bola hlavným cieľom experimentálnej časti verifikácia efektívnosti navrhnutého upraveného postupu legovania fosfóru s cieľom zlepšenie celkovej čistoty a odlievateľnosti takto legovaných IF akostí ocelí. Na rozdiel od dovtedy štandardného postupu, podstata navrhutej zmeny technológie výroby na RH vákuovacej stanici spočívala v úprave času legovania fosfóru, konkrétne v skoršom prídavku ferofosfóru (FeP) v celej dávke počas oduhličenia pred prípadným fúkaním kyslíka a prídavkom hliníka. Cieľovou skupinou, na ktorej bola verifikovaná táto úprava technológie boli IF akosti ocelí, ktorých základné chemické zloženie uvádza nasledujúca **tab. 1**.

Tab. 1. Chemické zloženie cieľovej skupiny IF akostí ocelí

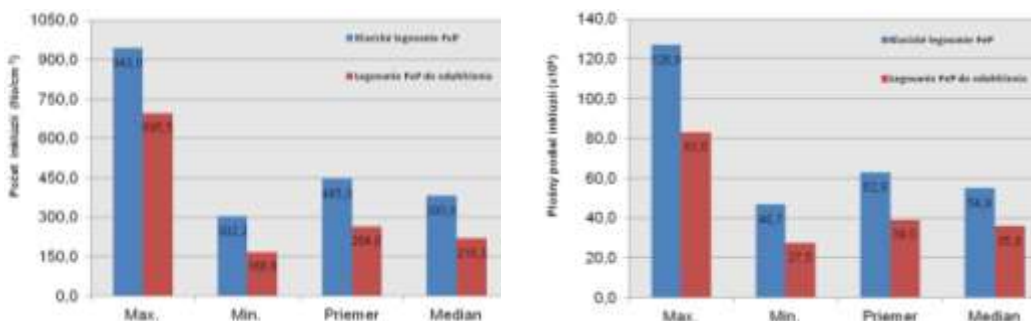
Akosť	C	Mn	Si	P	S	Al	N	Ti	Nb	V
	max.		max.		max.		max.			max.
A	0,0054	0,495-0,705	0,03	0,07-0,09	0,012	0,020-0,045	0,0065	0,023-0,038	0,020-0,035	0,01
B	0,0054	0,246-0,405	0,03	0,045-0,060	0,012	0,02-0,05	0,0065	0,040-0,055	0,015-0,030	0,01
C	0,0064	0,600-0,705	0,03	0,10-0,12	0,012	0,020-0,045	0,0065	0,025-0,040	0,030-0,045	0,01

Počas implementácie tejto zmeny boli pre štúdium vplyvu tohto opatrenia na finálnu čistotu takto vyrobených tavieb odoberané vzorky ocele z kryštalizátora, pričom pre možnosť porovnania boli rovnakým spôsobom odzorkované taktiež tavby s klasickým postupom výroby, pre ktoré bolo charakteristické neskoršie legovanie FeP po prídavku hliníka.

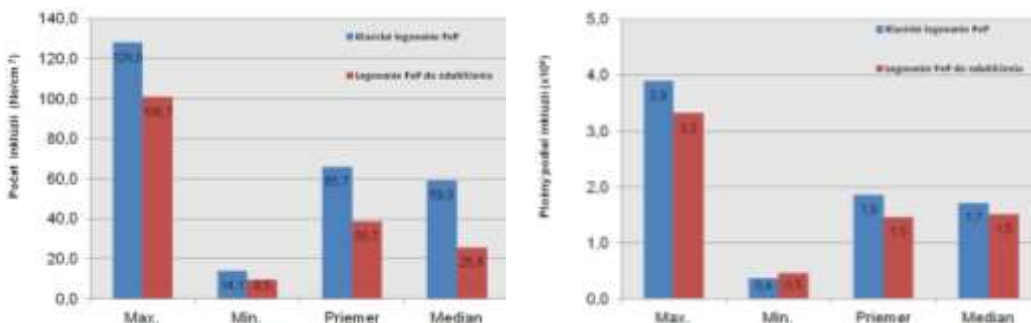
Samotná analýza čistoty odobraných a laboratórne pripravených vzoriek z vybraných tavieb bola zrealizovaná v spolupráci s U. S. Steel Research and Technology Center Munhall na ASCATE (Automated Steel Cleanliness Assessment Tool). Tento nástroj umožňuje stanoviť druh, veľkosť, distribúciu a tvar, ale aj chemické zloženie stoviek inklúzií v analyzovaných vzorkách, ich roztriedenie do jednotlivých skupín (napr. inklúzie na báze Al₂O₃, CaO - Al₂O₃, MgO - Al₂O₃ atď.) ako aj export získaných informácií do klasických dostupných programov a formátov pre ich ďalšie štatistické spracovanie. Okrem toho boli taktiež odoberané vzorky TOS (Total Oxygen Sampling) z medzipánve na stanovenie celkového obsahu kyslíka v oceli (nepriama metóda hodnotenia čistoty ocele), pričom rovnakým postupom boli zmonitorované obsahy kyslíka (ppm) opäť na tavbách s klasickým pôvodným neskorším legovaním FeP, ako aj novým navrhnutým popísaným spôsobom legovania.

3. DOSIAHNUTÉ VÝSLEDKY

Samotné výsledky hodnotenia čistoty vzoriek ocele analyzované na ASCATE z oboch porovnávaných postupov legovania ferofosfóru na sledovaných tavbách sú prezentované na nasledujúcich **obr. 4 a 5**, pričom ako hodnotiace kritéria čistoty ocele boli použité počty a plošné podiely najviac zastúpených druhov inklúzií u týchto akostí ocelí. Z pohľadu nepriameho hodnotenia čistoty ocele stanovovaného prostredníctvom merania celkového obsahu kyslíka v oceli (TOS) sú výsledky z týchto tavieb prezentované na **obr. 6**.

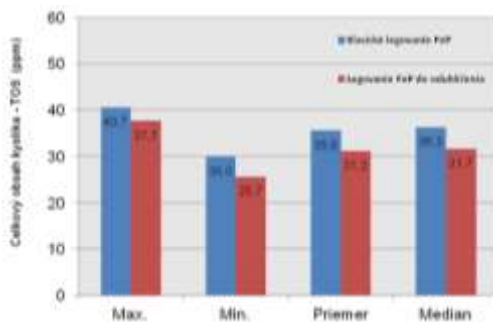


Obr. 4. Porovnanie počtu a plošného podielu Al₂O₃ inklúzií pod 10µm u oboch spôsobov legovania FeP na RH stanici



Obr. 5. Porovnanie počtu a plošného podielu Al₂O₃ x TiO_x inklúzií pod 10µm u oboch spôsobov legovania FeP na RH stanici

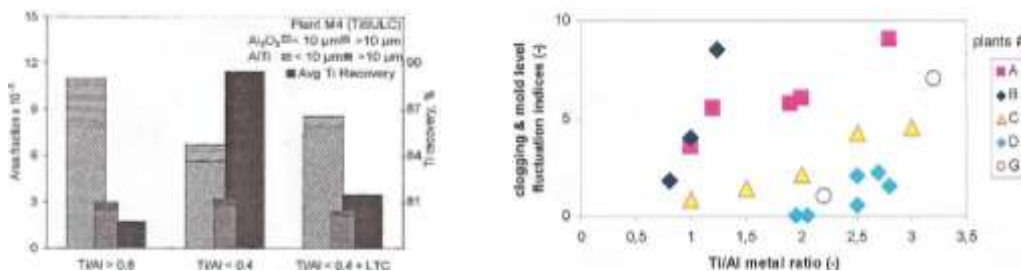
Tieto prezentované výsledky potvrdzujú, že v prípade všetkých sledovaných hodnotiacich kritérií došlo k očakávanému poklesu najviac zastúpených druhov inklúzií tak z pohľadu ich priemerného počtu, ako aj plošného podielu. Najvýraznejší pokles bol zaznamenaný práve u Al₂O₃ inklúzií pod 10µm, ktoré predstavujú až 80% z celkového obsahu všetkých druhov inklúzií a ktoré sa najvýraznejšie podieľajú na vzniku nárastov na výtokových uzloch a teda problémoch pri odliavaní. Rovnako tak zlepšenie bolo zaznamenané v súvislosti s obsahom celkového kyslíka meraného u týchto porovnávaných tavieb, keď jeho priemerný obsah u týchto akostí s pôvodným neskorým legovaním FeP predstavoval 35,6ppm a po optimalizovanej zmene legovania predstavoval 31,2ppm.



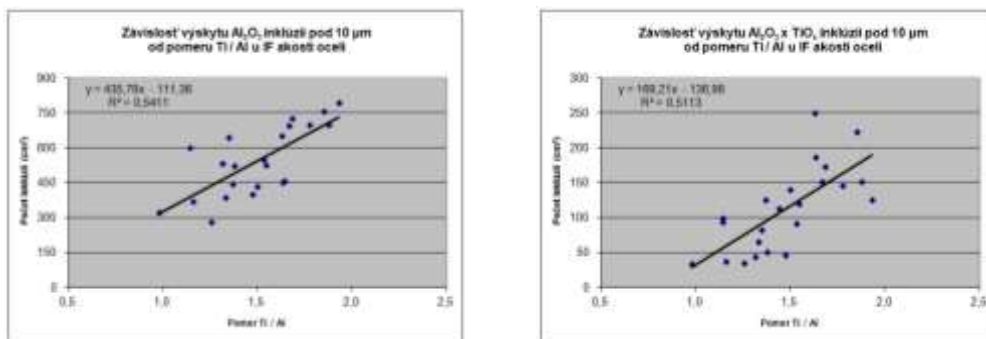
Obr. 6. Porovnanie celkového obsahu kyslíka (TOS) u oboch spôsobov legovania FeP na RH stanici

Z hľadiska chemického zloženia sledovaných IF akostí ocelí vystupuje ešte jedno kritérium, ktoré priamo súvisí s ich čistotou, zlepšenými podmienkami ich odliateľnosti, ako aj lepšimi výsledkami z kvalitatívneho hľadiska povrchovej kvality finálneho materiálu [15, 16, 17].

Jedná sa o pomer Ti / Al – teda pomer chemického zloženia týchto prvkov v oceli. Ako je zrejmé z doterajších výsledkov výskumu na **obr. 7**, práve zníženie hodnoty tohto pomeru je považované za žiaduce z pohľadu optimalizácie uvedených sledovaných kritérií. Túto závislosť z pohľadu výskytu najviac zastúpených druhov inklúzií jednoznačne potvrdili aj výsledky čistoty analyzovaných vzoriek vybraných taviieb prezentované na **obr. 8**.



Obr. 7. Závislosť plošného podielu jednotlivých druhov inklúzií, stupňa zarastania výtokových uzlov ZPO a fluktuácie (rozkmitu) hladiny ocele v kryštalizátore od pomeru Ti / Al u IF akostí ocelí



Obr. 8. Závislosť výskytu jednotlivých druhov inklúzií od pomeru Ti / Al u IF akostí ocelí

Z pohľadu technologických postupov výroby ocele je zrejmé, že konkrétne možnosti riadenia tohto kritéria s vplyvom na čistotu sledovaných IF akostí ocelí sú limitované, keďže vychádzajú z konkrétnych špecifických požiadaviek na chemické zloženie danej akosti ocele a následne aj mechanické vlastnosti vyrábaného materiálu zo strany zákazníkov.

4. ZÁVER

Analýza a kontinuálna optimalizácia podmienok výroby kvalitatívne najnáročnejších IF akostí ocelí z pohľadu ich čistoty patria medzi prioritné oblasti riešenia. Výsledky výskumu prezentované v tomto článku z tohto pohľadu prispievajú k lepšiemu pochopeniu podstaty a dôležitosti vplyvu podmienok legovania taviab týchto akostí na RH vákuovacej stanici. Zároveň poukazujú na konkrétne možnosti optimalizácie riadenia technologického postupu legovania fosfóru a titánu s cieľom zlepšenia celkovej čistoty analyzovaných IF akostí ocelí, ktorá následne zásadne vplýva jednak na podmienky ich odlievania, ako aj na kvalitu finálne spracovaného materiálu.

POĎAKOVANIE

Zo strany autorov tohto článku patrí poďakovanie jednak zástupcom prevádzky DZ Oceliareň U. S. Steel Košice, s.r.o. za ich asistenciu pri príprave a realizácii súvisiacich prevádzkových skúšok, ako aj kolegom z U. S. Steel Research and Technology Center Munhall, obzvlášť Dr. Scottovi Storymu pri príprave a analýze vzoriek ocele na ASCATe.

DISCLAIMER

The material in this paper is intended for general information only. Any use of this material in relation to any specific application should be based on independent examination and verification of its unrestricted availability for such use and a determination of suitability for the application by professionally qualified personnel. No licenses under any patents or other proprietary interests are implied by the publication of this paper. Those making use of or relying upon the material assume all risks and liability arising from such use or reliance.

ZOZNAM POUŽITEJ LITERATÚRY :

- [1] Basu, S., Choudhary, S.K., Girase, N.U.: Nozzle Clogging Behaviour of Ti-bearing Al-killed Ultra Low Carbon Steel, ISIJ International, Vol.44 (2004), No.10, pp. 1653-1660
- [2] Rackers, K.; Thomas, B. G.: Clogging in continuous casting nozzles, Proc. of the 78th Steelmaking Conf., ISS, Warrendale, PA, 1995, P. 723-734
- [3] Sasai, K., Mizukami, I.: Mechanism of Alumina Adhesion to Continuous Caster Nozzle with Reoxidation of Molten Steel, ISIJ International, Vol.41 (2001), No.11, pp. 1331-1339
- [4] Ende, M. A., Guo, M., Dekkers, R.: Formation and Evolution of Al-Ti Oxide Inclusions during Secondary Steel Refining, ISIJ International, Vol.49 (2009), No.8, pp. 1133 -1140
- [5] Wang, M., Bao, Y., Cui, H., Wu, H.: The Composition and Morphology Evolution of Oxide Inclusions in Ti-bearing Ultra Low-carbon Steel Melt Refined in the RH Process, ISIJ International, Vol.50 (2010), No.11, pp. 1606 -1611

- [6] Zinngrebe, E., Hoek, C., Visser, H.: Inclusion Population Evolution in Ti-alloyed Al-killed Steel during Secondary Steelmaking Process, ISIJ International, Vol.52 (2012), No.1, pp. 52 -61
- [7] Burty, M., Idstien, D., Samuelson, B.: Zero Clogging at Arcelor Mittal Burns Harbor-A Success Story, AISTech 2009 Proceedings, Volume I, pp 1187-1200
- [8] Tiekling, W., Overbosch, A.: Aspects of Traces in Alloys and Some Effects on Steelmaking and Casting, Clean Steel 8 International Conference, Budapest – Hungary 2012
- [9] Pande, M. M., Guo, M., Blanpain, B.: Inclusion Formation and Interfacial Reactions between FeTi Alloys and Liquid Steel at an Early Stage, ISIJ International, Vol.53 (2013), No.4, pp. 629-638
- [10] Cui, H., Bao, Y., Wang, M.: Clogging behavior of submerged entry nozzles for Ti-bearing IF steel, International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials, Vol.17 (2010), No. 2, pp. 154 - 158
- [11] Jungreithmeier, A., Pissenberger, E. : Production of ULC IF Steel Grades at Voest-Alpine Stahl GmbH, Iron&Steel Technology, April 2004, pp. 41–48
- [12] Bernhard, C., Xia, G., Karasangabo, A. : Investigating the influence of Ti and P on the clogging of ULC steels in the continuous casting process, Metec 2011 International Conference, Dusseldorf – Germany, June-July 2011
- [13] Lyons, C., Kaushik, P.: Inclusion Characterization of Titanium Stabilized Ultra-Low Carbon Steels - Impact of Oxygen Activity at Deoxidation, AISTech 2011 Conference Proceedings - Vol II, pp. 575-583.
- [14] Story, S. R., Goldsmith, G. E., Klepzig, G. E.: Study of Cleanliness and Castability in Ti-Stabilized Ultra-Low Carbon Steels using Automated SEM Inclusion Analysis, Proceedings of 7th International Conference on Clean Steel, Balatonfüred, Hungary, 2007
- [15] Story, S.R., Gupta, N.: Analyses of Ti-, Mg-, and Zr-bearing Inclusions in Ultra and Low Carbon Steels, AISTech 2010 Proceedings, Volume II
- [16] Burty, M., Peeters, L., Perrin, E.: Some Keys to Reach Long-Sequence Casting, 5th European Continuous Casting Conference, Nice 2005
- [17] Kaushik, P., Piolet, H., Yin, H.: Inclusion characterization – tool for measurement of steel cleanliness and process control, Ironmaking and Steelmaking, Vol. 36 (2009), No.8, pp 561-571

TRIBOLOGICAL PROPERTIES OF STEEL WELDING WITH MICRO-JET INJECTOR

B. Szczucka-Lasota^a, W. Tarasiuk^b

^a *WSZOP – School of Labor Safety Management in Katowice, PL, bszczucka-lasota@wszop.edu.pl*

^b *BIALYSTOK UNIVERSITY OF TECHNOLOGY, Mechanical Faculty, PL, w.tarasiuk@pb.edu.pl*

Abstract

The article focuses on chrome-manganese 42CrMo4 steel welding and covers the new possibilities of that method. Since 2011 innovate welding technology based on micro-jet cooling just after welding is being checked. Weld metal deposit (WMD) was carried out for standard MIG welding and for new welding method with micro-jet cooling. This method is very promising mainly due to the significant improvement of weld quality and reduces costs. Furthermore the parameters, such as the friction coefficient and power friction are determined. The results confirm that the micro-jet welding method reduces the abrasive wear intensity of about 20% compared to the steel after thermo-chemical treatment. The present paper aims at outlining some of the recent innovations in MIG welding which represent steps ahead to achieve the objectives outlined above.

1. INTRODUCTION

The abrasive wear is one of the important process in many industries, for example in power energy boilers, building, agricultural industry or in the production of silicate. The welding method is used for reduction the intensity of wear process and regeneration of structural elements [1-25]. MIG is an important industrial welding process, preferred for its versatility, speed and the relative ease of adapting the process to robotic automation. Developments in welding processes are strongly related with the need to increase productivity without losing quality of the weld [1-3]. Reduction of costs and competitive pricing are each day more strongly related with technological innovations. In 2011 year it was developed completely new welding technology with welding micro-jet cooling [4-16]. The technology is patented in Polen. Micro-jet technology gives chance to obtain weld that corresponds with much better wear resistance properties than the weld obtained by classical welding method. The cooling process accelerates welding technology and lowers the total cost of the deposition process. The positive impact of the process on the changes in the structure and improvement of properties of abrasion resistance makes this process more efficient. The micro-jet welding method is the innovative method which reduces the intensity of abrasive wear. The method can be used as a basic finishing or a regeneration method. An innovative technology for micro-jet is used to cool the weld surface, that is, using a micro-welding jet cooling [4-8].

2. AIM AND PLAN RESEARCH

The present paper aims at outlining some of the recent innovations in MIG welding which represent steps ahead to achieve the objective :

- increase the wear resistance of structural elements and indirectly,
- the reduction of the duration of the deposition and cost process.

The intensity of abrasive wear of the chrome-manganese 42CrMo4 steel after thermo-chemical treated and micro-jet welding process were obtained on the pin –on –disc type test .

The modified surfaces were subjected to grinding with cooling. The parameters of process were presented in paper [4]. A removed layer reached 0.01 mm. The samples after standard heat treatment and micro-jet welding process are tested in accordance to the test plan. The plan is shown in **Fig. 1**.

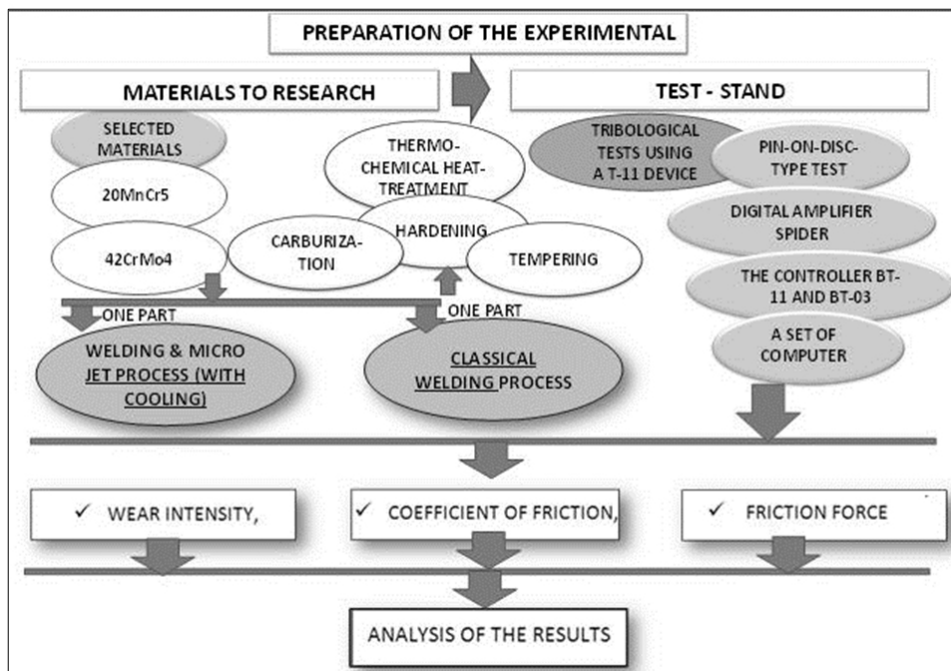


Fig. 1. Investigation plan.

3. MATERIALS TO RESEARCH

The basic materials to research were the 45MnCr5 samples after standard thermo-chemical heat-treatment and after the welding process. Parameters of the standard thermo-chemical heat treatment are presented in **Table 1**.

Table 1. Parameters of the thermo-chemical heat treatment of 42CrMo4 steel

Type of treatment	carburization	hardening	tempering
Temperature [°C]	910°C	820°C	240°C

One part of the steel were welded by classical method and the second part by the innovative micro-jet welding method. Before the discovery of micro-jet technology there were tested influences of various elements on weld metal deposit and on the surface welds [13-16]. The innovative welding process with micro-jet injector was carried out for the special prepared research station, presented in paper [4].

The cylinder steel samples have a diameter: ϕ 6 [mm] and a high of 8 [mm]. The samples and a silicate counter-samples are presented in **Fig. 2**. The silicate abrasive – disk has a diameter: ϕ 25 [mm] and the thickness up to 5 [mm]. The counter – sample was prepared in 3 main steps (**Fig. 3**). After the forming process, to obtain homogeneous characteristics of the opposed sample, the disc was subjected to autoclaving (6h) and seasoning (7 days).

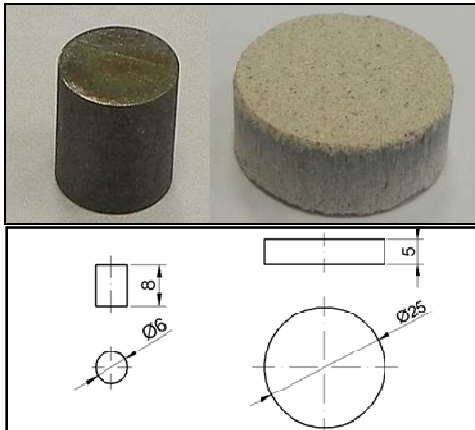


Fig. 2. Diameter of steel and silicate counter samples

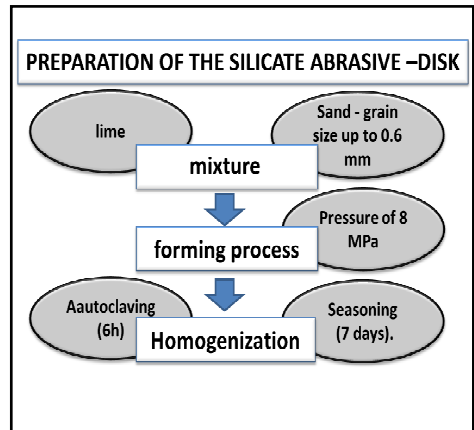


Fig. 3. Preparation of the silicate disc

4. THE RESEARCH METHOD

The tribological properties of 42CrMo4 steel after thermo-chemical treating and micro-jet welding processes were obtained on the new elaborated research T-11 band. The research band T-11 was manufactured at the Institute of Technology in Radom. The schema of the investigation band of the pin-on-disc tester is presented in Fig. 4. On the presented position in Fig. 4. it can be exported the tribological properties of the materials constituting the nodes of friction of machinery and equipment, dry, and continuous measurement and recording of temperature and friction wear [3]. In the case studies, the T-11 tester was used to determine average: intensity of wear I , friction coefficient μ , and frictional force T_{av} . The parameters were calculated according to the formula (1-3) presented in Table 2 . Each sample was placed in a specially prepared heat (Fig. 5) and it was tested five times. The time test was $t = 1800$ s

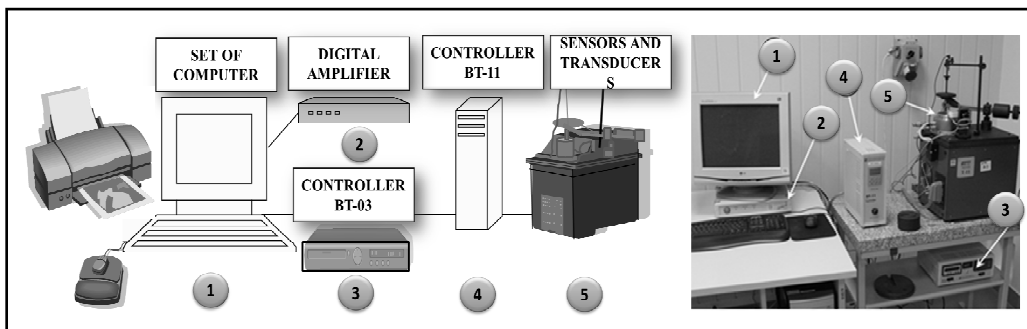


Fig. 4. Diagram of the research tam T-11, and a view of the test stand

The desired pressure on the sample was obtained by the using the laboratory balance. Each sample was weighed before the test on Radwag- laboratory balance, to the nearest ten thousandth of a gram.

Table 2. The calculated parameter – formula

Calculated parameter:	Formula:	Where:
-----------------------	----------	--------

friction coefficient μ	$\mu = \frac{T}{P},$	(1)	T – friction force, P – load of the steel sample perpendicular to the target surface silicate
intensity of wear I	$I = \frac{M_1 - M_2}{SF} \left[\frac{mg}{m^3} \right],$	(2)	M – mass of the sample before (M_1) and after (M_2) the friction test [mg], S – path of friction [m], F – cross-sectional area of the sample [m^2].
unit pressure p_t	$p_t = \frac{P}{\pi D^2} \left[\frac{N}{m^2} \right],$	(3)	P – load of the steel sample, D – sample diameter

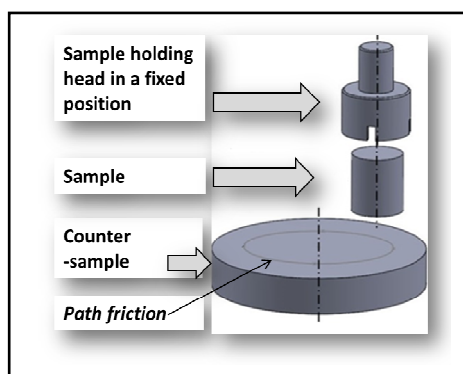


Fig. 5. Installation diagram of the steel and silicate sample

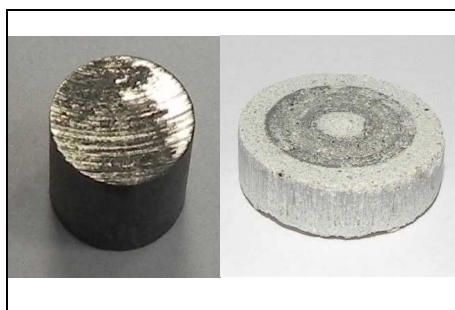


Fig. 6. View on the surface of a) steel sample and b) silicate counter-sample after the abrasion test

A load was chosen experimentally. The test was carried out at a pressure unit. The obtained results allow to determine the intensity of abrasive wear of the test samples

5. RESULTS AND DISCUSSION

The surfaces of steel and counter sample after the abrasive test are shown in the **Fig. 6**. The traces of wear were visible on silicate counter-sample. The results of investigations are presented in **Fig. 7-9**.

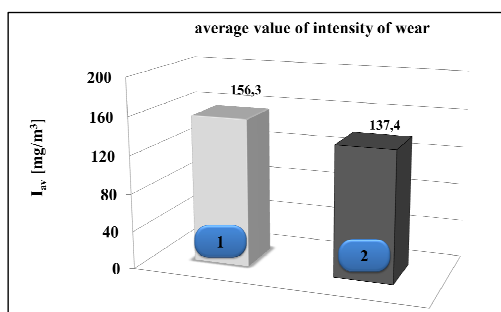


Fig. 7. Average intensity values I_{av} and a standard deviation for 42CrMo4 steel: 1 - after heat treated, 2 - after micro-jet welding process

In the table 3, there are determined: the average intensity of wear I_{av} , the average coefficient of friction μ_{av} , the average friction force T_{av} by unit pressure $p_t = 1.25$ MPa. The micro-jet welding method increase the abrasive resistance of chrome-manganese 42CrMo4 steel. The results presented in **Fig. 7** show approximately 20 % lower wear rate of the samples welding by innovative method compared with the tested samples after thermo-chemically treatment. Average values of friction force of the all tested samples are on the same level (**Fig. 8**).

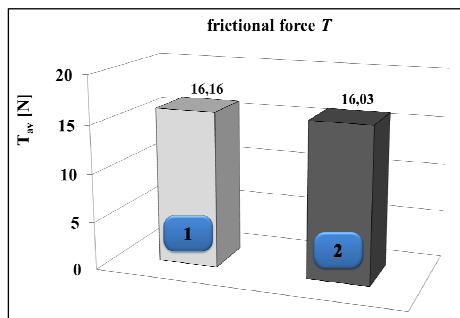


Fig. 8. Average values of the frictional force with a standard deviation for 42CrMo4 steel: 1 - after heat treated, 2 - after micro-jet welding process.

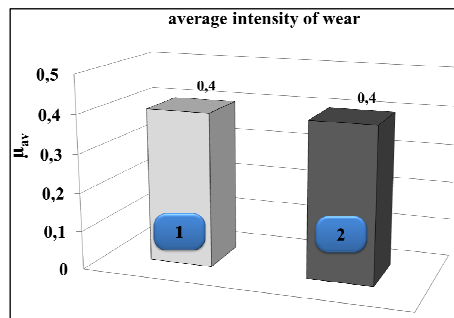


Fig. 9. Average values of friction coefficient and a standard deviation for 42CrMo4 steel: 1 - after heat treated, 2 - after micro-jet welding process

Table 3. Parameters of the thermo-chemical heat treatment of 42CrMo4 steel

Research materials: 42CrMo4	After carburization	Standard deviation	After micro-jet welding process	Standard deviation
frictional force T	16,16	2,3	16,03	1,7
friction coefficient μ	0,4	0,06	0,4	0,05
intensity of wear I	156,3	26,1	137,4	22,3

The obtained results, presented in **Table 3** are suggesting, that working conditions between the interacting materials will not change. The average values of friction coefficient for 42CrMo4 steel after heat treated and micro-jet welding process are comparable (**Fig. 9**).

6. CONCLUSION

The results confirm that:

- Surfacing micro-jet is a novel method that can be used to set the types of steel.
- Surface modification of materials deposited using a set of micro-jet provides good wear properties of materials
- Working conditions between the interacting materials do not change the. The results obtained are comparable to the materials of the classical heat treatment and after the micro-jet welding process

REFERENCES

- [1]. PIEKOSZEWSKI W., SZCZEREK M., WIŚNIEWSKI M., WILCZYŃSKI J., Eksperymentalne badania tarcia, zużycia i smarowania. Metody i urządzenia. TRIBOLOGIA, 124(1992) 88-93.
- [2]. TARASIUŁ W., KRUPICZ B., Analiza zużycia płyt formy cegły wapienno-piaskowej. TRIBOLOGIA, 4,(2008) 155-163 (in Polen)
- [3]. TARASIUŁ W., KRUPICZ B., Analiza właściwości materiałów stosowanych na płyty form cegły silikatowej, Acta Mechanica & Automatica, 3, 1, (2009) 107-110
- [4]. WĘGRZYŃ T., PIWNIK T., WIESZAŁA J., HADRYŚ D., Control over the steel welding structure parameters by micro-jet cooling, ARCHIVES OF METALLURGY AND MATERIALS, ISS 1, Vol 57, 2012, no 3, pp. 679-685.
- [5]. WĘGRZYŃ T., Nucleation Of Acicular Ferrite At Oxide Inclusion Sites In Basic Electrode Steel Metal Weld Deposit, PROC OF ISOPE '98, Montreal, Canada, 1998

- [6]. WĘGRZYN T., PIWNIK J., HADRYŚ D., Acicular ferrite in micro welding technologies, ARCHIVES OF METALLURGY AND MATERIALS, Vol 59, 2014, No 2, pp. 591-593.
- [7]. PIWNIK J., HADRYŚ D., SKORULSKI G.,: Plastic properties of weld after micro-jet cooling ; JOURNAL OF ACHIEVEMENTS IN MATERIAL AND MANUFACTURING ENGINEERING, Vol 59, 2013, No 1, pp. 20-25.
- [8]. WĘGRZYN T.: The Classification of Metal Weld Deposits in Terms of the Amount of Oxygen. PROC OF ISOPE 1999,Cupertino – California – USA IV,1999, pp. 212 – 216.
- [9]. WĘGRZYN T., The Classification of Metal Weld Deposits in Terms of the Amount of Nitrogen. PROCEEDINGS of ISOPE '2000, Seattle, USA, 2000, pp. 130 – 134.
- [10]. WĘGRZYN T., PIWNIK J., HADRYŚ D., Oxygen in Steel WMD after Welding with micro-jet cooling, ARCHIVES OF METALLURGY AND MATERIALS, Vol 58, iss 4, 2012, pp. 1067–1070.
- [11]. WĘGRZYN T., PIWNIK J., SILVA A., PLATA M., HADRYŚ D.: “Micro-jet technology in welding”, PROC OF ISOPE, Anchorage, USA, June 30–July , Vol 5, 2013, pp. 178 –180.
- [12]. WĘGRZYN T., PIWNIK J., Low alloy welding with micro-jet cooling, Archives of Metallurgy and Materials, Vol 57, 2012, No 2, pp. 539-543.
- [13]. BURDZIK R., FOLEGA P., ŁAZARZ B., STANIK Z., WARCZEK J., Analysis of the impact of surface layer parameters on wear intensity of friction pairs, ARCHIVES OF METALLURGY AND MATERIALS, Vol 57, 2012, No 4, pp. 987– 993.
- [14]. WĘGRZYN T.: “Mathematical Equations of the Influence of Molybdenum and Nitrogen in Welds”, PROC OF ISOPE '2002, Kita Kyushu, Japan, Vol IV , 2002, pp. 263 – 267.
- [15]. WĘGRZYN T., The Influence of Nickel and Nitrogen on Impact Toughness Properties of Low Alloy Basic Electrode Steel Deposits. PROC Of ISOPE '2001, Stavanger, Norway ,2001, pp. 282 – 285.
- [16]. BURDZIK R., Research on the influence of engine rotational speed to the vibration penetration into the driver via feet - multidimensional analysis, JOURNAL OF VIBROENGINEERING, Vol 15 , 2013, No 4, pp. 2114 – 2123.
- [17]. KONIECZNY Ł., BURDZIK R, FIGLUS T., The possibility to control and adjust the suspensions of vehicles, J. Mikulski (Ed.): ACTIVITIES OF TRANSPORT TELEMATICS, CCIS 395, 2013, pp. 378 – 383.
- [18]. MARKLUND P., LARSSON R., Wet clutch friction characteristics obtained from simplified pin on disc test, Tribology International, Vol 41, 2008, No 9 –10, pp. 824 – 830.
- [19]. YOSHIFUMI A., HOZUMI G., Friction and wear of carbon steel near T1-transition under dry sliding, TRIBOLOGY INTERNATIONAL, Vol 39, 2006, pp. 756 – 762.
- [20]. YANG L.J., Pin-on-disc wear testing of tungsten carbide with a new moving pin technique, WEAR, Vol 225–229 , 1999, pp. 557– 562.
- [21]. SO H., Characteristics of wear results tested by pin-on-disc at moderate to high speeds, TRIBOLOGY INTERNATIONAL, Vol. 29, 1996, No 5, pp. 415 – 423.
- [22]. BRESSANA J.D., DAROSA D.P., SOKOLOWSKIB A., MESQUITAC R.A., BARBOSA C.A., Influence of hardness on the wear resistance of 1-4 PH stainless steel evaluated by the pin-on-disc testing, JOURNAL OF MATERIALS PROCESSING TECHNOLOGY, Vol. 205, 2008, pp. 353 –359.
- [23]. MAO D., WANG X., WANG W., WEI X, Effect of boronizing on the dry sliding wear behavior of DC53/0.45 mass% C steel pairs, SURFACE & COATINGS TECHNOLOGY, Vol 207, 2012, pp. 190 –195.
- [24]. BORTOLETO E.M., ROVANI A.C., SERIACOPI V., PROFITO F.J., et al., Experimental and numerical analysis of dry contact in the pin on disc test, Vol 301, WEAR 2013, pp 19 – 26.
- [25]. RAVIKIRAN A., Effect of pin specimen contact length in the sliding direction on tribological results of pin-on-disc tests, TRIBOLOGY LETTERS, Vol 4 ,1998, pp. 49 – 58.



TŘINECKÉ ŽELEZÁRNY

hlavní partner



Hutnické listy



Hotel Duo

BESKYDY

 **JAP**[®] *TRADING* s.r.o.

esi
get it right[®]

RMSTC
Regional materials science
and technology centre



TechSoft
Engineering

VÝSLEDKY ZAVEDENÍ TECHNOLOGIÍ ZAPTECH V KYSLÍKOVÉ KONVERTOROVÉ OCELÁRNĚ V TŘINECKÝCH ŽELEZÁRNÁCH

RESULTS OF IMPLEMENTATION OF ZAPTECH PROPRIETARY TECHNOLOGIES IN BOF SHOP OF TŘINECKÉ ŽELEZÁRNY

Jiří Cupek^a, Zbygněv Piegza^a, Jaromír Till^a, Grigori Galperine^b, Mikhail Petrunin^b, Jaroslav Opletal^b

^a TŘINECKÉ ŽELEZÁRNY, a.s., ČR, jiri.cupek@trz.cz, zbygnev.piegza@trz.cz, jaromir.till2@trz.cz,

^b ZapTech Corporation, 3575 Piedmont Road NE, Bldg 15 Suite 710, Atlanta GA 30305, USA, Jaroslav.opletal@trz.cz

The presentation discusses the result of the implementation of flexible technologies of ZapTech (USA) at Trinecke Zelezarny. It describes the results of the usage of carbon fuel which enables increasing the scrap ratio up to 36%, and also the uses of preheating of scrap by gas coals which provide secure operations during winter and an increase in yield of liquid steel. The presentation demonstrates results of many years' experience of use high-magnesia content, non-hydroscopic sinter, which enables to work without burnt dolomite, reduces cost of fluxes and improves the lining life of the converters. The complex of ZapTech mathematical models provides:

- *the prevention of slopping during the heat based on predictions of the slag condition*
- *high-precision targeting of aim parameters at the taping based on the dynamics of changes in the composition of the gases*
- *optimization of the results of the main parameters of the heat at the taping based on two level correction of the technological parameters*

1. INTRODUCTION

TRINECKE ZELEZARNY (TZ) is a traditional integrated metallurgical company. It has four strands at the sinter plant, two blast furnaces, and BOF shop with two 185-ton vessels and rolling mills. The rolling mills produce a wide variety of long products including rails, wire, steel bars, semis, seamless tubes, drawn steel, etc. The plant's goals are to increase profitability through the production of higher quality steel grades.

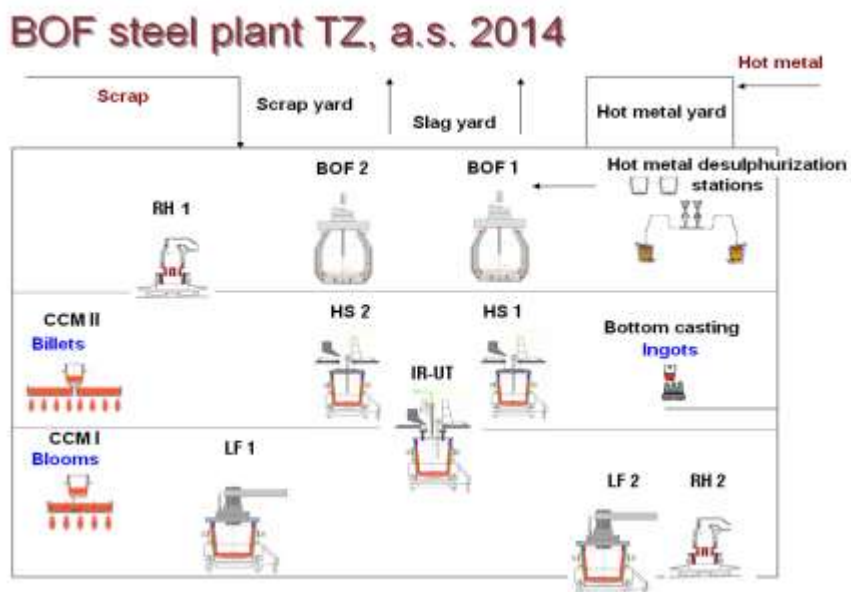


Fig. 1. Layout of TZ BOF shop - 2014

The converter shop TZ is equipped with two hot metal desulphurization stations, operated by two 185 ton LD-converters with bottom inert gas blowing by (argon or nitrogen). The converter steel plant is equipped with two homogenization stations, two ladle furnaces, one chemical heating unit and two degassing stations of RH type.

Two casters are available for steel casting. The first device for continuous casting, CC1, was put in operation on October 6, 1989, being of bloom-type, five-stream. First, a rectangular shape was cast, with dimensions of 250 x 320 mm (not any more) and 300 x 350 mm. Another major success is mastering the process of casting round blooms with a diameter of 410 mm in 1989 and 320 mm in 1999 and even 525 mm in 2001. Since 2012, a diameter of 470 mm has been cast. Sophisticated product mix is cast here such as rails, railway wheel sets, forgings, springs, chains and steel for automotive industry. The second machine for casting steel, CC2, produces billets in eight streams. The first tons of steel were cast on 27th May 1994, namely squares of 108, 130, 150 and 200 mm. Since 2003, only the square of 150 mm has been cast. Compared to CC1, sequence's length is higher, reaching up to twelve heats. In 2003, in order to improve the quality of billets, CC2 was subjected to further modernization by introducing stirrers into moulds, adjusting the bow including foot rollers and spray zones. The primary task is to provide charge for the continuous light section and continuous wire rod rolling mills.

The cooperation between TRINECKE ZELEZARNY and ZapTech started in 1998. At that time, TZ BOF shop was experienced with several serious limitations and problems, including:

- productivity was strongly depended on hot metal supply - this was especially problematic since the plant planned overhaul of one of the two blast furnaces;
- high content of phosphorus and sulfur;
- wide ranges of physical and chemical heat of hot metal which made difficult the production of high quality steel and required two-stage technology of steel production, etc.

All attempts to substantially change the results of the BOF shop operations through the use of the fuel were unsuccessful. Developed by ZapTech proprietary technologies, so-called "Z-BOP Technologies" were designed to solve similar problems. Therefore, in 1998, Z-BOP Technologies was licensed from ZapTech, which started long-term TRINECKE ZELEZARNY and ZapTech cooperation.

2. IMPLEMENTATION OF ZAPTECH TECHNOLOGIES

2.1 PHASE 1

During the Phase 1, the first technology implemented was "basic Z-BOP model for calculation of charge, fluxes, and oxygen for heat and steel making technology using the optimum quantity of solid carbon-containing fuel (coke).

Z-BOP Technologies opened possibility of highly effective use of large quantity of carbon-contained fuel. At the same time, ZapTech's proprietary methods for slag forming allowed to produce high quality steel (low content of sulfur and phosphorus) and to increase yield, as a result, significantly increased share of scrap in metallic charge, to increase flexibility of the operations of the BOF shop, increase yield and improve the quality of steel. All of these processes were part of Phase 1 of the cooperation. (Figure 2)

The introduction of this technology has enabled the BOF shop to work with higher consumption of scrap metal even at lower physical and chemical heat of hot metal, respectively maintaining the required level of production. Economic effect in this period was 1.5 -2.0 USD/ t.

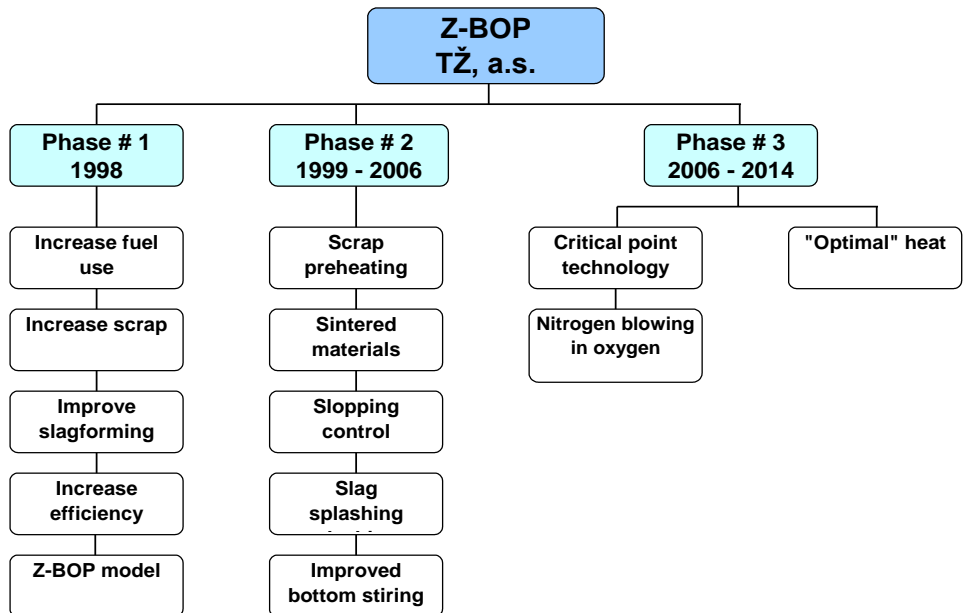


Fig. 2 Phases of implementations

2.2 PHASE 2

After the initial implementation of Z-BOP technologies, ZapTech's additional proprietary technologies were implemented: the proprietary preheating technology, technology for slopping prediction and control, slag-splashing technology for vessel maintenance and sintered flux material production and use. It should be noted that prior to that phase, all heats were conducted in two-stages because hot metal contained P (0,070 – 0,140%), Si (0,40 – 1,45%) and S (0,010 – 0,050%). As a result, at that time, the steel production was characterized by:

- unstable process pace;
- low yield;
- low scrap portion in metallic charge;
- high consumption of slag forming materials and alloys;
- low lining life;
- low lining life of the bottom plugs;
- high tap to tap time.

Despite the significant increase in share of scrap in metallic charge and use of larger volume of fuel, the implementation of Zaptech's proprietary Z-BOP technologies allowed TZ BOF shop to stabilize the process of steel production, to increase flexibility in consumption of hot metal, and to increase yield and lining life.

In 1999, the optimization of the types of fuels used in the production was completed and new type of the fuel was introduced as well as the technology of scrap preheating with gaseous coals was implemented. Coke was replaced by anthracite to reduce sulfur content and to increase quantity of carbon-containing fuel the allowed in the heat. The use of anthracite permitted to reduce the impact of the humidity, to increase the speed of fuel charging (Figure 3), to increase the effectiveness of use of heat during the process, to reduce the content of sulfur and nitrogen in the steel before taping.

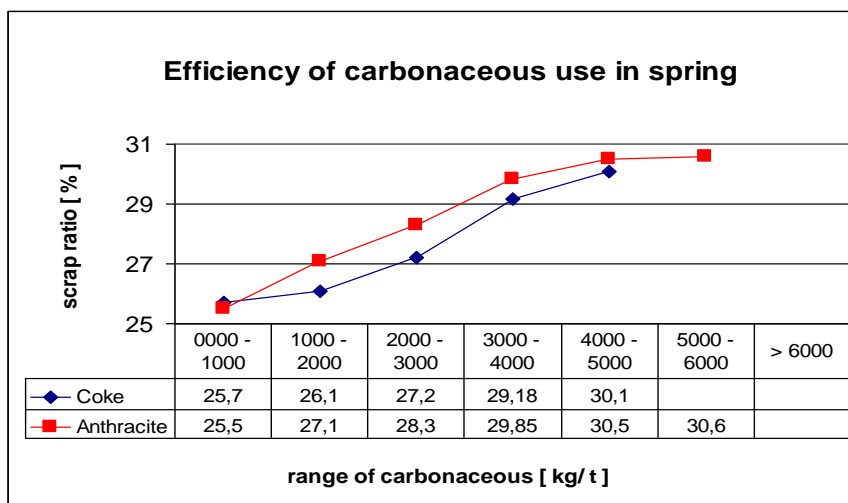


Fig. 3 Efficiency of carbonaceous use in spring time

Scrap Preheating

ZapTech's proprietary Scrap preheating technology was implemented in TZ in 1999. One of the construction conditions of TZ BOF shop is the ability to conduct blow on only one of the two BOFs. This ability presented a potential for use of ZapTech's proprietary technology for preheating scrap with bituminous coal in BOF shop.

Z-BOP preheating technology has two modules: short preheating (3-4 min) and regular scrap preheating (depending on the required share of scrap - 6 minutes or more). For an ongoing use at TZ, taking into account specifics of TZ BOF shop, the short preheating module was implemented. Use of this module provided safety of loading of hot metal in the winter conditions, as well as additional increase (~ 2-3%) of share of scrap without any changes in the content of sulphur and nitrogen in the steel.

Figure 4 shows the changes to the content of scrap as a result of use of the preheating stage. It should be noted that the effectiveness of the use of bituminous coal at that stage significantly exceeds the average level of effectiveness of the use of anthracite in the BOF heat. Because of the high effectiveness of this operation, almost 70-80% of the heats in subsequent years are done using this technology (Figure 5).

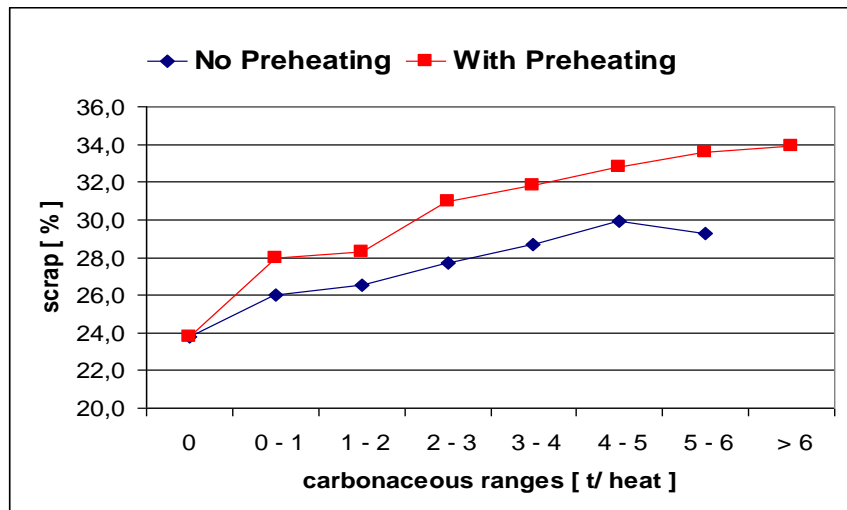


Fig. 4 Efficiency of carbonaceous use at scrap preheating

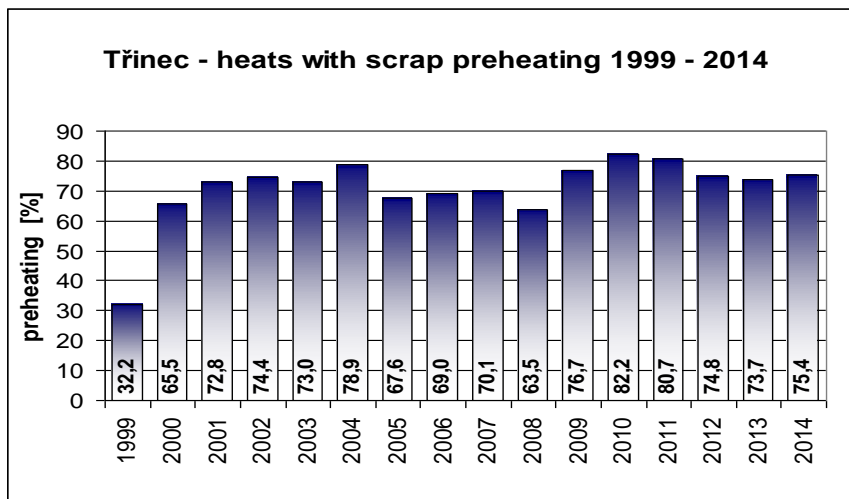


Fig. 5 Scrap preheating evolution

Average scrap ratio at TZ BOF shop prior to the implementation of ZapTech's technologies was approximately 23-25%. After the implementation of ZapTech's flexible technologies, the share of the scrap used in the BOF heat at the shop for many years was averaged at 28%, with some grades of steel using 34%. Changes in the assortment of the produced steel (more complicated grades of steel) and higher cost of scrap, fuel and oxygen forced TZ to change its strategy toward optimization of the share of scrap.

Sintered materials

One of the specifics of TZ was absence of equipment to produce its own dolomite. To remedy this situation, in 1999 ZapTech introduced technology for production of sintered fluxes at Trinecke sinter plant to replace traditional fluxes at the BOF shop. It was determined that three components of sintered flux are required. The design envisaged using sinters for the slag as the source of magnesia, iron oxides and calcium oxides. Despite the positive results from the use of several modifications of the sinter flux, because of the shortage of bin above BOF, at this time only MgO sinter is used. Transition to use of sinter fluxes not only improved slag formation, reduced the use of charging metal, but also reduced the cost of lime and stopped the use of burned dolomite (Figure 6)

MgO sinter material has the following properties:

- non-hygroscopic, strong, thus no problems with reloading;
- may be stored for several months;
- when handled, they are not subject to material degradation;
- use of it for oxygen converters provided better process stability, improved refining and increased steel yield.

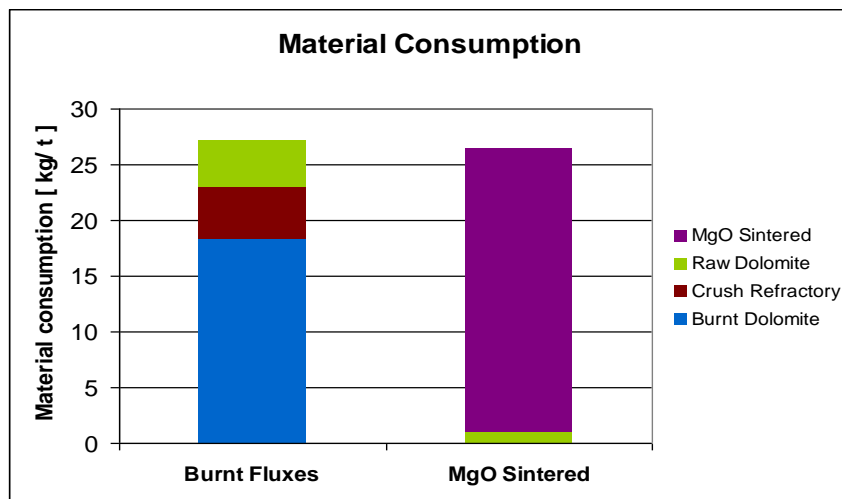


Fig. 6 Material consumption

The MgO sinter has fully replaced previously used dolomite. Use of MgO sinter flux allowed to reduce the use of slag forming materials, to reduce their cost and reduce the amount of oxygen used in the heat. Replacement of dolomite lime with MgO sinter required optimization of technology of input of slag-forming materials, and changing modes blow oxygen. Since MgO sinter is not hygroscopic, it allowed to produce it in large batches on monthly base in TZ sinter plant to be stored and used in TZ BOF shop as needed. In the past years, there were many improvements introduced to the technology to improve properties and characteristics of the sinter material.

Sloping control

Together with the new MgO sinter in BOF process was implemented the technology of Slopping control, which is now in the operation at TZ BOF shop as an everyday tool, and ZapTech keeps refining the technology. Based on the data about the composition of the loaded material, its weight and time of the loading as well as parameters for blow, this technology calculates the slopping potential. All actions were directed to calculate and control the Slag Height. The BOF heat must be conducted in such way that during the blow, the Slag Height should not exceed Critical Slag Height. The maximum slag height is controlled by optimizing the quantity of fluxes, fuels while considering the aim parameters for sulfur, phosphorous, nitrogen. Blow profile, flux profiles, and height of lance (Gap) were also optimized. It is well known that an opportunity to prevent slopping is reduced after each of the corresponding operations during the heat (loading of fluxes, changes in the position of lance, changes in intensity and quantity of blows, etc.). For example if fluxes are prepared in the bin, the only action to prevent the slopping is changes in the blow profile and the change in the intensity of blow. Possibility of calculation of the potential for slopping allows to significantly expand the chances to avoid it. In our case, as a result of additional changes in the quantity and sequence of batches of flux.

Slag Splashing

TZ began using Slag splashing technology in April 2004. Combining the improvements in process control provided through ZapTech with refractory maintenance improvements provides with

slag splashing allows significantly increased lining life, yield of steel and reduce use of gunning mixes.

Optimization of Bottom Stirring

One of the limitations to the lining life of the BOF lining is relatively low lining life of bottom plug. As a result, one of the two BOFs operates without bottom stirring almost 60-70% of the campaign. ZapTech and TZ conducted extensive work toward improvement of the lining life and improvement of the effectiveness of bottom stirring. The work included use of joint blow with nitrogen and argon, treatment of slag build-up on the bottom, optimization of the configuration of the BOF lining and optimization of the taping, etc. The result of these efforts was more than doubling lining life of bottom plugs and provision of practically equivalent lining life of BOF and duration of work vessel with bottom stirring.

As a whole, the use this technologies in the Phase 2 allowed to increase yield, increase production of steel, reduce cost of steel and stabilize production in TZ BOF shop. The economic effect in this period was 1.0 - 7.0 USD/ t.

2.3 PHASE 3

One of the strength of Z-BOP technologies is the use of proprietary mathematical model, which provide its optimal use. Therefore, as part of the use of the technologies during Phases 1 and 2, the parties implemented first level of mathematical models which provide their realization. Starting 2006, with goal to further: improve the effectiveness of the BOF shop's production; improve quality of the steel and to reduce the costs of production, ZapTech together with TZ started systematic implementation of the elements of dynamic control for the use in their modes. As of today, the results of these actions are the use of the complex, 2-level model where second level is based on the correction of the loading parameters of the heat based on the elements of dynamic control technology based on the concept of "optimal heat".

Use of this technology permitted TZ significantly increase production and achieve substantial economic effect without capital investments or use of the expensive materials.

We will only briefly describe these phases here. More detailed information about these models will be presented in a separate presentation at this conference.

Technology based on concept of "Optimal heat" supports two levels of calculations.

First level - control of the BOF heat

The main objective of the first level are: obtaining required technological parameters of BOF heat, the reproducibility of the dynamics of the process from heat to heat, better reflecting the impact of the controlled parameters of the BOF process. The task is achieved through the application of technological improvements and mathematical models of the BOF process. Change is expected (operative updating) of the model parameters. Feedback is provided (operational) through actual results BOF heat and results of dynamic optimization. The correction of the required characteristics after heat and compared with estimates and actual results allows eliminating the effects uncontrolled factors and man.

Produced results allow to:

- stabilize the thermal balance of the heat, achieve optimal temperature at turndown after the main blow;
- provide the required regime of the heat, optimal chemical composition of slag during the blow;
- achieve aimed chemical composition of steel;
- reduce the number of corrective operations during the heat;
- reduce the cycle of the heat.

As a result of this approach, the BOF shop was able to implement the Technology of quick tap and significantly increase number of heats that do not await the chemical analysis.

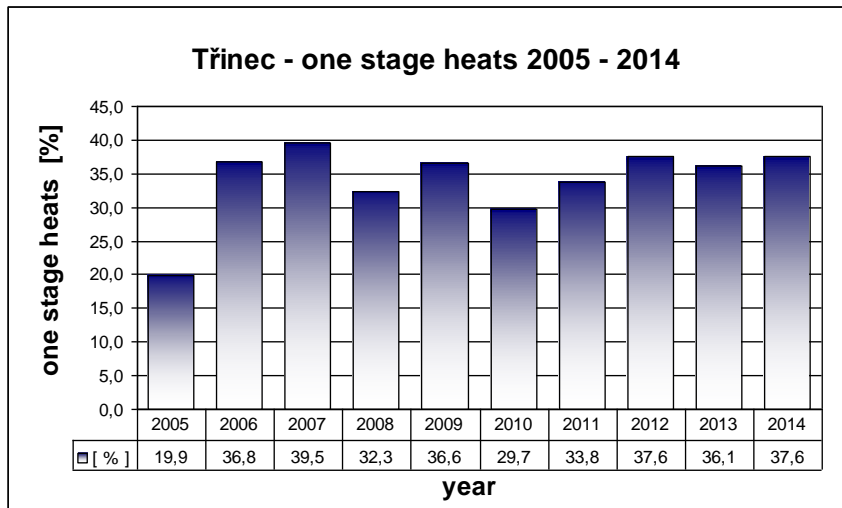


Fig. 7 Share of heats using one-stage approach

Second level - dynamic control

The main task of the second level - adjustment of local deviations from a given mode of operating the heat (stabilization of the dynamics of the technological process) and correction of parameters of the models of the first level control. The problem is solved at the expense of short-term adjustments (short-term changes) blowing and flux patterns (change the position of the lance and the intensity of the blow and redistribution of additives fluxes during blow).

Feedback is to use the results of dynamics of changes in the composition of exhaust gas of BOF and actual results BOF heat, which enables to increase the accuracy of the operations to achieve parameters of "optimal heat".

An important role at this level of control is the definition of "special" points during the blow. For example, sharp increase of content of CO₂ in the late stages of heat, also beginning of intensive decarburization BOF baths, etc. The use of "special" points "sharp increase of content of CO₂ in the late stages of heat also beginning of intensive decarburization BOF baths, clarified the calculation of the amount of oxygen in the final period, necessary to achieve a given carbon content in the metal and temperature of the bath without intermediate measurement measuring lance along the main blowing.

The implementation of the model takes into account the time lag of factual information and time of inertia (constant time) processes in BOF bath and also controlled conditions of the systems, as they have their own dynamic characteristics (for example, transport lag time for analysis BOF exhaust gas).

Use of dynamic (algorithm operating) optimization allows to:

- reduce loses of slag sloping during blow;
- provide required slag regime during the heat;
- reduce oxidation of slag and steel;
- increase the degree of control over the process, timely react to disturbances in the control systems;
- tune parameters of the first level of control.

Joint use of two-level optimizations allows to:

- achieve jointly prescribed carbon and temperature of steel at turndown;
- reduce the costs of lining maintenance;
- increase yield of liquid steel;
- increase production of steel.

The introduction of the second level control Z-BOP model allowed to achieve economic effect in steel production in stage 3 – additional 2.5 USD/t, in stage 4 – additional 2.0 USD/t.

3. CONCLUSIONS

Over the last 15 years, ZapTech implemented many technologies which allowed company TZ to complete full modernization of the production, expand the assortment of produced steel, (significantly more complicated types), increase quality of steel and reduce the cost of steel.

As a result of its cooperation with ZapTech, TZ was able to:

- increase steel production;
- increase yield of liquid steel;
- increase share of scrap in metallic charge;
- improve lining life of the BOF lining;
- reduce by 2.8x unit costs of the lining;
- economic effect from the implementation of ZapTech technologies exceeds 10.0 USD/t

Achievement of the above listed indicators was possible from the following actions:

- basic Z-BOP model with Z-BOP basic technologies;
- use of the carbon-content materials;
- scrap preheating in the BOF - implementation of the flexible technologies which allow effectively conduct process in the conditions of hot metal's shortages or excess;
- production in industrial volumes of magnesia sinter flux;
- implementation of one-stage heats and quick tap;
- Implementation of supported two-level model of control of BOF heat.

ANALIZA WSKAŹNIKA UZYSKU STALI ŚREDNIO- I WYSOKOWĘGLOWYCH W PROCESIE CIĄGŁEGO ODLEWANIA STALI

Zdzisław KUDLIŃSKI^a, Jacek PIEPRZYCA^a Tomasz MERDER^a

^a *SILESIA UNIVERSITY OF TECHNOLOGY, Institute of Metals Technology, Katowice, Poland, zdzislaw.kudliński@polsl.pl,*

Abstract

Opracowano model matematyczny umożliwiający bieżącą kontrolę i analizę efektywności procesu ciągłego odlewania stali. Jako kryterium efektywności stosowanej technologii i organizacji procesu COS przyjęto wskaźnik uzysku dobrych wlewków określony symbolem U_w , uwzględniający między innymi: pole powierzchni przekroju poprzecznego wlewka, zgar, gęstość stali, planowaną długość wlewka ciągłego, ilość wlewków wybrakowanych, planowany odpad technologiczny i masę wytopu. Wyniki analizy porównawczej dla dwóch gatunków stali – średnio i wysokowęglowej oraz różnych wymiarów przekroju poprzecznego wlewków przedstawiono graficznie.

1. Wstęp

Metoda ciągłego odlewania stali należy do nowoczesnych technologii stalowniczych i w sposób niekwestionowany spowodowała zwiększenie efektywności i jakości metalurgicznego procesu wytwarzania stali i stalowych wyrobów hutniczych. Jedną z przyczyn tego zjawiska jest znacznie większy uzysk stali w postaci wlewków ciągłych odniesiony do masy odlewanej stali niż uzysk stali w postaci kęsisk po wstępnej przeróbce plastycznej wlewków odlanych do wlewnic [3]. Większy uzysk wlewków ciągłych jest wynikiem specyfiki technologii procesu COS, a ich jakość, w określonym zakresie, można doskonalić poprzez dobór odpowiednich parametrów technologicznych procesu odlewania. Z doświadczeń przemysłowych wynika, że również ważnym czynnikiem w kształtowaniu uzysku stali w postaci wlewków ciągłych jest organizacja procesu odlewania (odlewanie wytopów pojedynczych lub sekwencji wytopów) i konieczność realizacji określonych zamówień odbiorców wlewków ciągłych. Dla zobrazowania złożoności tego problemu, przeprowadzono analizę zmiany wskaźnika uzysku wlewków ciągłych w oparciu o opracowany algorytm uwzględniający:

- odlewanie wytopów pojedynczych oraz w systemie sekwencyjnym,
- wymiary przekroju poprzecznego wlewka ciągłego,
- zamówioną długość wlewka ciągłego,
- straty stali w kadzi głównej i pośredniej,
- straty stali związane z koniecznością stosowania odpadu technologicznego od strony drąga startowego i głowy wlewka, cięciem żyły stali na odcinki o zamówionej długości i powstaniem zgorzeli,
- ilości (masy) wlewków wybrakowanych ze względu na ich nieodpowiednią jakość.

2. Wybrane elementy modelu matematycznego do obliczeń wskaźnika uzysku.

Do najważniejszych elementów składowych opracowanego modelu matematycznego, do obliczeń wskaźnika uzysku stali w postaci wlewków ciągłych należą [1, 2]:

a. masa odlanej stali:

- przy pojedynczym wytopie:

$$M_{os}^{(1)} = M_k - m_g - m_p \quad (1)$$

- w sekwencji wytopów:

$$M_{os}^{(s)} = \sum_{i=1}^x (M_{k_i} - m_{g_i}) - m_p \quad (2)$$

gdzie: M_k - masa stali w kadzi głównej, Mg

m_g - pozostałość (strata) stali w kadzi głównej, Mg

m_p - pozostałość (strata) stali w kadzi pośredniej, Mg

x - liczba wytopów w sekwencji

b. liczba odlanych wlewków ciągłych o zamówionej długości, uwzględniająca odpad technologiczny i straty cięcia:

- z pojedynczego wytopu

$$L_w^{(1)} = n \cdot \text{trunc} \left(\frac{1}{(l_w + l_c)} \cdot \left[\frac{M_{os}^{(1)}}{n \cdot s \cdot \rho} - (l_s + l_c) \right] \right) \quad (3)$$

- w sekwencji wytopów:

$$L_w^{(s)} = n \cdot \text{trunc} \left(\frac{1}{(l_w + l_c)} \cdot \left[\frac{M_{os}^{(s)}}{n \cdot s \cdot \rho} - (l_s + l_c) \right] \right) \quad (4)$$

gdzie: n - liczba odlewanych jednocześnie żył, szt

l_w - zamówiona długość wlewków ciągłych, m

l_s - odpad technologiczny od strony drąga startowego i głowy wlewka, przypadający na każdą żyłę, m

l_c - grubość cięcia wlewków, m

s - powierzchnia przekroju poprzecznego wlewka m^2

ρ - gęstość stali, $Mg \cdot m^{-3}$

c. masa wlewków dobrych (po uwzględnieniu wlewków wybrakowanych):

- zwytopu pojedynczego:

$$M_w^{(1)} = \frac{s \cdot l_w \cdot \rho \cdot (L_w^{(1)} - L_w^w)}{\left(1 + \frac{z}{100} \right)} \quad (5)$$

- z sekwencji wytopów:

$$M_w^{(s)} = \frac{s \cdot l_w \cdot \rho \cdot (L_w^{(s)} - L_w^w)}{\left(1 + \frac{z}{100} \right)} \quad (6)$$

gdzie: L_w^w - liczba wlewków wybrakowanych, szt

z - zgar, %

d. Wskaźnik uzysku wlewków ciągłych:

- dla pojedynczego wytopu:

$$U_w^{(1)} = \frac{M_w^{(1)}}{M_k} \quad (7)$$

- dla sekwencji wytopów:

$$U_w^{(s)} = \frac{M_w^{(s)}}{\sum_{i=1}^x M_{k_i}} \cdot 100\% \quad (8)$$

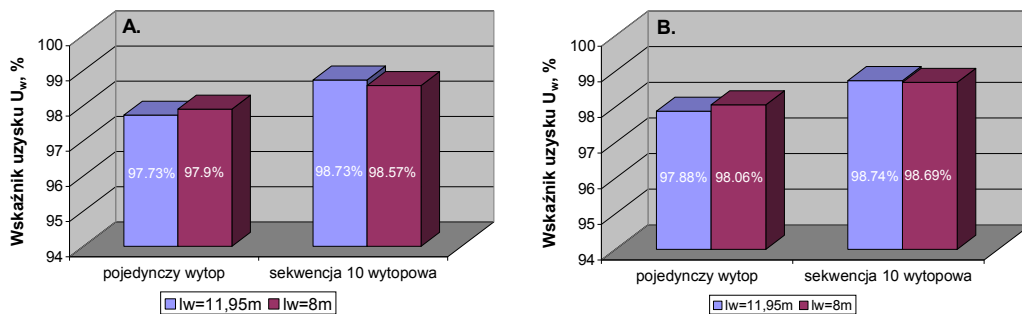
W oparciu o przedstawiony model matematyczny opracowano program komputerowy do obliczania wskaźnika uzysku wlewków ciągłych. W zależności od dowolnego parametru uwzględnionego w modelu matematycznym można przeanalizować kształtowanie się wskaźnika uzysku wlewków ciągłych U_w dla różnych wariantów organizacji procesu ciągłego odlewania stali o określić jego optymalną wartość.

3. Wyniki obliczeń wskaźnika uzysku stali w postaci wlewków ciągłych.

Obliczenia przeprowadzono w odniesieniu do procesu ciągłego odlewania stali średniowęglowej ($\rho = 7,5 \text{ Mg} \cdot \text{m}^{-3}$) w gatunku 34GS i wysokowęglowej ($\rho = 7,0 \text{ Mg} \cdot \text{m}^{-3}$) w gatunku St90PA. W obliczeniach uwzględniono: Długość odlewanych wlewków ciągłych l_w ich kształt i wymiar przekroju poprzecznego (160x160 mm i 280x400 mm), odpad technologiczny od strony głowy wlewka i drąga startowego, straty stali w kadzi głównej i pośredniej oraz stratę stali w wyniku cięcia i zgaru. Przyjęto masę odlewanych wytopów stali, w każdym przypadku równą $M_k = 320 \text{ Mg}$ oraz bezwybrakową ($L_w^w = 0$) produkcję wlewków o zamówionej długości l_w . Wyniki obliczeń w postaci graficznej przedstawiają rys. 1 i 2.

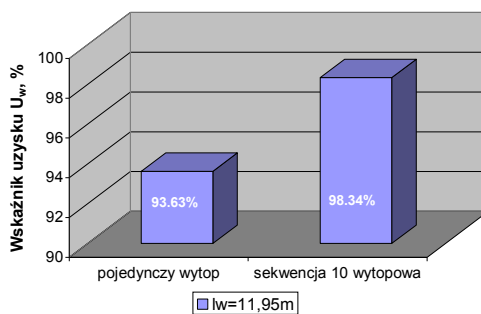
Analiza potwierdza większy uzysk stali w postaci wlewków ciągłych w przypadku sekwencyjnego odlewania. Istotny wpływ na kształtowanie się wskaźnika uzysku posiada wymiar przekroju poprzecznego wlewków ciągłych. Wraz z jego wzrostem, rosną straty stali związane z cięciem wlewków niewymiarowych – o długości mniejszej od l_w . Zastosowanie sekwencyjnego sposobu odlewania tego rodzaju wlewków sprzyja zwiększeniu wskaźnika uzysku (rys.2). Gęstość odlewanej stali nie posiada istotnego wpływu na wskaźnik uzysku wlewków (rys. 1).

Przedstawione wyniki obliczeń efektywności procesu ciągłego odlewania stali, reprezentowanej przez wskaźnik uzysku, wskazują o możliwości optymalizowania procesu w zakresie: ilości wytopów w sekwencji, długości odlewanych wlewków i wielkości odpadu od strony głowy wlewka i drąga startowego.



Rys.1. Zależność wskaźnika uzysku stalowych wlewków ciągłych od organizacji procesu ciągłego odlewania:

A. stali średniowęglowej ($\rho = 7,5 \text{ Mg} \cdot \text{m}^{-3}$); B. stali wysokowęglowej ($\rho = 7,0 \text{ Mg} \cdot \text{m}^{-3}$).



Rys.2. Zależność wskaźnika uzysku stalowych wlewków ciągłych od organizacji procesu ciągłego odlewania stali średniowęglowej ($\rho = 7,5 \text{ Mg} \cdot \text{m}^{-3}$) we wlewiki o przekroju 280x400 mm.

LITERATURA

- [1]. Raport projektu badawczego KBN Nr 774239203, "Zastosowanie zaawansowanej techniki w procesach wytwarzania żelaza i stali.
- [2]. Dokumentacja technologiczna procesu COS na 6, żyłowym urządzeniu w stalowni konwertorowej ArcelorMittal Poland S.A.
- [3]. Kudliński Z.: Technologie odlewania stali. Wyd. Pol. Śląskiej, Gliwice, 2006.

OPTIMALIZÁCIA VNIKU PRECHODOVÝCH OBLASTÍ S VÝDRŽOU PRI ZNÍŽENEJ HLADINE OPTIMIZATION OF CREATION OF INTERMIX SLAB LENGTH BY HOLDING TIME ON LOW LEVEL

Branislav BULKO^a, Peter DEMETER^a, Marek MOLNÁR^b

^a *Technická univerzita v Košiciach, Katedra metalurgie železa a zlievarenstva, SR,*
branislav.bulko@tuke.sk, peter.demeter@tuke.sk

^b *U. S. Steel Košice, s.r.o., 044 54 Košice, Slovakia,* mmolnar@sk.uss.com

Abstract

One of the the possible ways, how to study the flow processes in tundish is physical modelling. Consecutively increasing demands on quality of produced steel and decreasing production costs, together with demands on high productivity lead us to optimization of transition areas, which are generated during continuous casting of various steel grades. Optimization is based on analysis of chemical composition of casted slabs in dependance to shortening the length of transition area and other technological factors as casting speed, initial level of steel in Tundish and speed of refilling of the tundish to working level during transition casting. This paper is solving the question of influence of holding time with low level of steel in Tundish during its refilling with new steel grade.

1. ÚVOD

Dôležitou etapou pri plynulom odlievaní ocele v sekvencii je napájanie tavieb za sebou, zvlášť pri odlievaní rôznych akostí. Tento technologický proces je charakteristický vznikom takzvaných prechodových oblastí [1,2]. V praxi môžu štandardne vzniknúť tieto tri prípady:

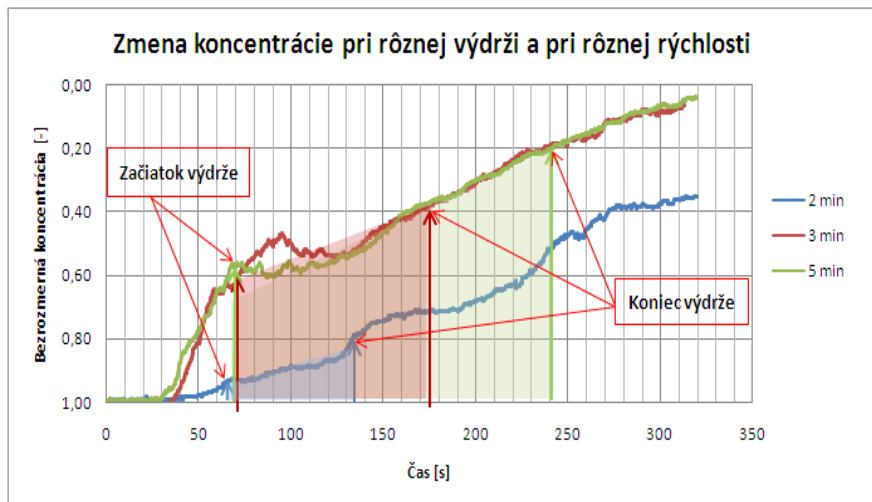
- Napájanie akostí, u ktorých sa obsah prechodového prvku dotýka
- Napájanie akostí, u ktorých sa obsah prechodového prvku prekrýva
- Napájanie akostí, ktorých je obsah prechodových prvkov odlišný

Všetky tri prípady sú viac či menej vhodné pre optimalizáciu, teda skrátenie prechodových oblastí [3, 4, 5, 6]. Ďalším, veľmi efektívnym spôsobom, je optimalizácia legovania prechodových prvkov v rámci ich definovaného rozsahu.

Z hľadiska skrátenia dĺžky prechodovej oblasti bolo prevedených niekoľko experimentov, kedy nebola medzipanva doplnená na pracovnú hladinu maximálnou rýchlosťou plynule, ale s výdržou pri určitej výške hladiny ocele.

2. SIMULÁCIA LIATIA S VÝDRŽOU PRI ZNÍŽENEJ HLADINE OCELE V MEDZIPANVE

Ako by vyzeralo napájanie dvoch rozdielnych akostí pri rôznej časovej výdrži, bolo nasimulované na vodnom modeli. Simulované boli tri časové výdrže v prepočte času na dielo, a to: 2 min, 3 min a 5 min. Tieto merania boli spracované do grafu (**Obr. 1**).



Obr. 1: Porovnanie zmeny koncentrácií pri rôznej časovej výdrži a rýchlosti

Jednotlivé simulácie prebiehali pri dvoch rôznych rýchlostiach. Pri výdrži 2 min. bolo liate rýchlosťou 0,8 m/min a ďalšie dve simulácie pri rýchlosti 1,2 m/min. Z grafu (Obr. 1) je vidieť jasný rozdiel v krivkách medzi 2 minútovou výdržou a 3 a 5 min. výdržou. Tento rozdiel je spôsobený spomínanou rozdielnou rýchlosťou odlievania.

Pri rýchlosti 0,8 m/min výdrž začala skôr, z dôvodu menšieho prietoku na výtokových otvoroch medzipanvy. Úsek krivky v čase výdrže nezmenil svoj uhol, ktorý zvierá s časovou osou na tupší, ale práve naopak, zmenil ho na ostrejší, čo znamená, že úsek zmeny koncentrácie sa predĺži a zmena percentuálneho zloženia prechodového prvku na diele bude na väčšom dĺžkovom úseku odliatej bramy.

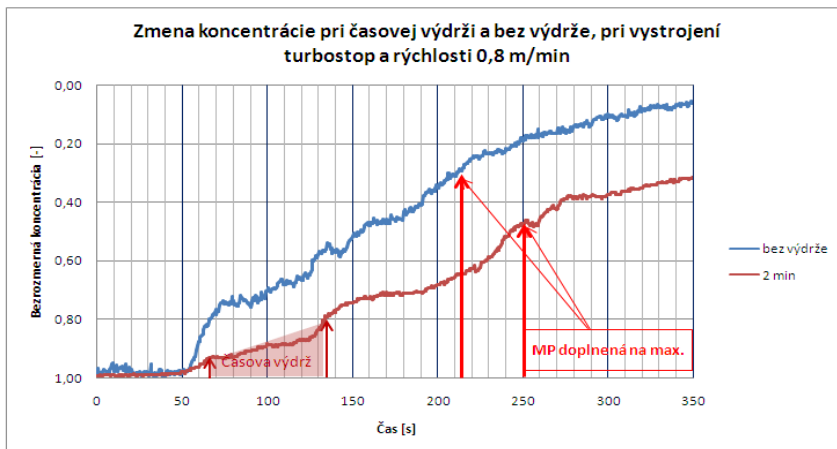
Pri rýchlosti 1,2 m/min doplnenie medzipanvy na výšku hladiny 270 mm, čo v skutočnosti na diele je 30 ton tekutej ocele, bolo dosiahnuté o cca 5 sekúnd neskôr, ako pri rýchlosti 0,8 m/min. V momente, kedy sa znížil prítok vody z liacej panvy, kedy začal úsek výdrže, uhol krivky sa vychýlil na ostrejší a sledovaná koncentrácia prestala skoro lineárne zmenšovať svoju hodnotu, a v určitom časovom úseku mala narastajúci charakter. Vychýlenie krivky, aj pri tejto rýchlosti odlievania, charakterizuje skutočnosť, že úsek zmeny koncentrácie sa predlžuje, čím sa v skutočnosti predlžuje prechodová oblasť odliavaných dvoch po sebe nasledujúcich akostí.

3. POROVNANIE ZMENY KONCENTRÁCIE PRI SIMULÁCII ODLIEVANÍ S ČASOVOU VÝDRŽOU A BEZ VÝDRŽE PRI ROVNAKOM VYSTROJENÍ A ROVNAKEJ RÝCHLOSTI ODLIEVANIA

Ďalší výskum bol zameraný na porovnanie simulácií s časovou výdržou s plynulým dopĺňaním rovnako vystrojenej medzipanvy pri rýchlosti 0,8 a 1,2 m/min. Tieto vyhodnotenia boli spracované do dvoch grafov. Pre rýchlosť 0,8 m/min bol spracovaný graf Obr. 2 a pre odliavanú rýchlosť 1,2 m/min bol spracovaný graf Obr. 3.

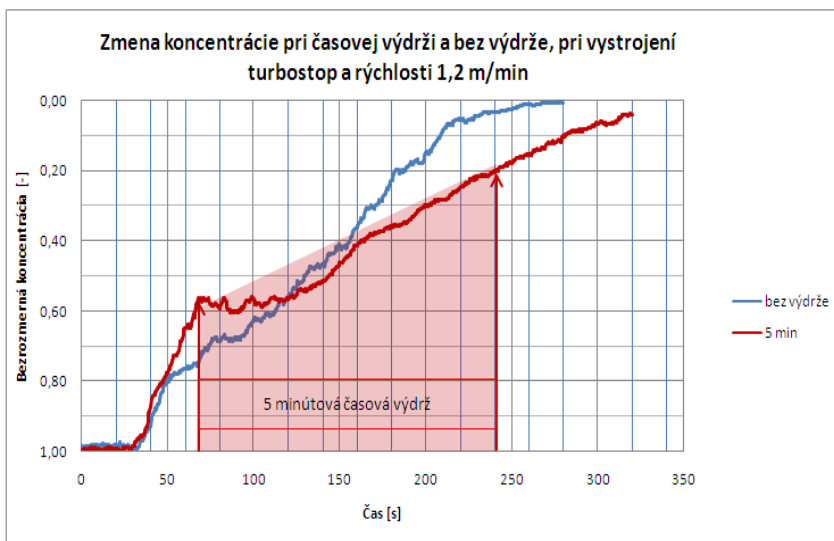
Z grafu (Obr. 2) je jasnejšie vidieť rozdiel medzi krivkami pri časovej výdrži a pri plynulom dopĺňaní medzipanvy. V časovom úseku výdrže je už na začiatku rozdiel v koncentráciách týchto dvoch kriviek. U krivky bez výdrže je v čase 67 sekúnd hodnota koncentrácie 0,80, pričom v tom istom čase je u druhej krivky s výdržou hodnota 0,97. Na konci výdrže v čase 137. sekundy odlievania je u krivky bez výdrže hodnota koncentrácie 0,54 a v tom istom čase u krivky s výdržou je hodnota 0,78. Dá sa teoreticky konštatovať, že pri odlievaní s výdržou sa

koncentrácia 0,80 posunula presne o dĺžku odliatu odliateho za časovú hodnotu výdrže, čiže 70 sekúnd odlievania na modeli, čo na diele predstavuje čas 2 minúty.



Obr. 2: Zmena koncentrácie pri výdrži a bez výdrže pri rýchlosti 0,8 m/min

Porovnaním zobrazených kriviek v grafe (**Obr. 3**) je vidieť zmenu koncentrácie od hodnoty 0,80. Od tohto bodu dochádza ku rozdielnemu priebehu u obidvoch kriviek. Dochádza ku rozdielnemu zmiešaniu tekutiny v dôsledku zmeny pritekajúceho množstva z liacej panvy s určitým časovým oneskorením. V konečnom dôsledku ide o zistenie, v ktorom čase klesne koncentrácia na minimálnu hodnotu. Ak sa porovná hodnota 0,20 na konci výdrže, čo je v čase 242. sekundy s tou istou hodnotou pre krivku bez výdrže, je vidieť, že u druhej krivky bola hodnota 0,20 dosiahnutá už v 181 sekunde, čo je rozdiel 61 sekúnd. Ak uvažujeme hodnotu bezrozmernej koncentrácie 0,10, rozdiel v dosiahnutí je medzi obidvoma krivkami ešte väčší, až 72 sekúnd. Z týchto zistených rozdielov sa dá konštatovať, že aj pri rýchlosti odlievania 1,2 m/min sa predlžuje prechodová oblasť.



Obr. 3: Zmena koncentrácie pri výdrži a bez výdrže pri rýchlosti 1,2 m/min

3. ZÁVER

Počas procesu plynulého odlievania ocele sa často vyskytujú prípady, kedy je nevyhnutné v jednej sekvencii odliať rozličné akosti ocele vzhľadom na aktuálne naplánovanú produkciu, čo má za následok vznik prechodových oblastí. Existujú rôzne spôsoby riešenia tohto problému.

Modelovania procesov prúdenia ukazujú, že aj rýchlosť liatia vplýva na dĺžku prechodovej oblasti, ak je rýchlosť nízka, dĺžka prechodovej oblasti narastá [5, 6]. Dopĺňanie medzipanvy s výdržou pri zníženej hladine nemá praktický prínos, naopak, dochádza ku predĺženiu prechodovej oblasti.

LITERATURA

- [1] LI, B., TSUKIHASHI, F.: Vortexing Flow Patterns in a Water Model of Slab Continuous casting Mold, ISIJ International, Vol. 45, 2005, No. 1, p. 30-36
- [2] BULKO, B.: Vplyv krycich a rafinačných praškov na životnosť vymurovky medzipanvy, Diplomova praca, 2006, Košice
- [3] CUPEK, J., BOCEK, J., MILATA, R., CIBULKA, J., LASOTA, M.: Optimization of blooms 525 mm and length at the bloom caster in Trinecke železarny, a. s., In.: Iron And Steelmaking, 2011, Horní Bečva, Česká Republika, p.172-176
- [4] MOLNAR, M.: Proposal of Tundish Configuration for Steel Continuous Casting, Introductory Study of Research Project No.V299, USSE Research, 2008
- [5] BULKO, B., KIJAC, J., DEMETER, P.: Influence variation of steel impact point in tundish, Acta Metallurgica Slovaca-Conference, Vol. 1, 2010, No. 4, p. 140-142
- [6] DORADO, T., COEDO, A.G., FERNANDEZ, B.J.: Materials Science Forum, Vol. 383, 2001, p. 131-142, DOI: 10.4028/www.scientific.net/MSF.383.131

OPTIMALIZACE PODMÍNEK ODLÉVÁNÍ SOCHORŮ KUL. 130 MM V ArcelorMittal Ostrava a.s.
OPTIMIZATION OF CONTINUOUS CASTING OF BILLETS ROUND SECTION 130 MM
IN ArcelorMittal Ostrava a.s.

Ladislav VÁLEK^a, Radim PACHLOPNÍK^a, Jan PASTOREK^a, Roland HINTERREITER^a

^a ArcelorMittal Ostrava a.s., ČR, ladislav.valek@arcelormittal.com,
radim.pachlopnik@arcelormittal.com, jan.pastorek@arcelormittal.com,
roland.hinterreiter@arcelormittal.com

Abstract

Continuous casting of round billets rd130 mm has been introduced in ArcelorMittal Ostrava a.s. These billets are used for rolling of seamless pipes especially in ArcelorMittal Tubular Products Ostrava a.s. More effective production of billets, it means avoiding of rerolling of billets is the main purpose of continuous casting of billets rd130 mm. Continuous casting of billets rd130 mm is sporadic matter in the worldwide scale. It hasn't been found conventional high productivity casting machine which was being able to cast this billet size with heat size of cc 200 tons. High difficulty to cast this billet size and to reach high quality degree of billets is the reason. CCM No. 3 was used to cast aimed steel grades in ArcelorMittal Ostrava a.s., which was put into operation in 1999 as a caster with open casting technology from tundish to mould. First trials have been realized by using of the open protected casting technology while special bellows were used between tundish and mould. The technology of submerged casting by using slide gate system with SEN and casting powder has been introduced after verification of castability of steel grades with minimum content of Al 0,020 wt% and verification of technical economic indicators from seamless pipes producer. Continuous casting of billets rd130 mm was introduced for selected steel grades in 2013. Special calculations to next technology optimization of casting in respect of reaching higher casting speeds have been done by the help of the grant project of TA CR project No. TA03011277 in cooperation with VSB Technical University of Ostrava. Next selected results are mentioned in the article.

1. ÚVOD

Řešení problematiky odlévání sochorů kul. 130 mm, a to technologii otevřeného odlévání, resp. otevřeného chráněného odlévání bylo zahájeno již v roce 2005. Bylo řešeno několik projektů, rovněž investičních. Popis těchto prací byl již publikován [1], včetně historie odlévání

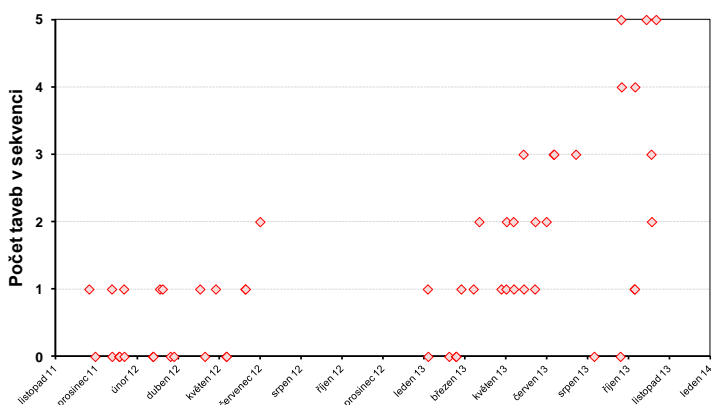


Obr. 1 : Pohled na šoupátkový systém C52 s výlevkou

sochorů malých průměrů v ArcelorMittal Ostrava a.s. [2]. V rámci tohoto publikačního příspěvku jsou prezentovány výsledky optimalizované technologie, pro kterou byl využit šoupátkový systém C52 instalovaný na mezipánev ZPO – viz **obr. 1**. Návrh a optimalizace technologie odlévání byl řešen rovněž v rámci grantového projektu TA ČR pod ev.č. TA03011277. V rámci tohoto projektu je řešena problematika zjišťování materiálových vlastností ocelí pro bezešvé trubky a vývoj numerického modelu tuhnutí oceli [3-5]. Výsledky materiálových vlastností a vyvíjený model tuhnutí jsou využívány pro ověření podmínek tuhnutí oceli. Cílem je zejména zvýšit licí rychlosti při dosažení vysoké kvality sochorů.

2. POSTUP OPTIMALIZACE PODMÍNEK ODLÉVÁNÍ SOCHORŮ

V období 10-12/2010 byly provedeny provozní zkoušky na zapůjčeném zařízení systému C52 na jednom licím proudu. Byl instalován systém C52 bez regulace šoupátka s ohledem na výšku hladiny oceli v krystalizátoru. Tzn., že byl instalován systém, kdy bylo na začátku odlévání šoupátko systému C52 před startem otevřeno na 100 % a na konci odlévání bylo uzavřeno (bez zpětné vazby na hladinu oceli v krystalizátoru). Rychlost odlévání byla regulována průměrem výlevky šoupátka a výškou hladiny oceli v mezipánvi. S ohledem na tyto provozní zkoušky bylo rozhodnuto o zakoupení a instalaci kompletního systému na všech šesti licích proudů. První zkouška odlévání se systémem C52 na všech šesti licích prouděch s automatickým řízením polohy otevření šoupátka dle výšky hladiny oceli v krystalizátoru byla realizována v 12/2011. Další zkoušky pokračovaly až do roku 2013, kdy po vyřešení řady dílčích problémů se podařilo v 09/2013 odlít 5 taveb v jedné sekvenci (doba lití jedné tavby činila cca 100 minut).



Obr. 2: Vývoj počtu taveb odlitých v sekvenci

případy, kdy nebyla sekvence úspěšně odlita. K těmto případům však zejména docházelo na začátku řešení zavádění odlévání sochorů kulatiny 130 mm.

3. OPTIMALIZOVANÉ PARAMETRY

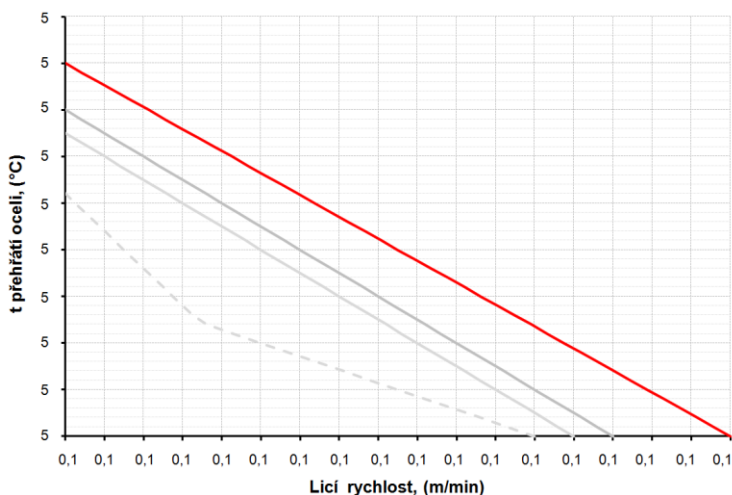
Z pohledu výroby tekuté oceli a mimopecního zpracování byly přijaty nejlepší technologické postupy pro zabránění zamrznání a zarůstání výlevek. Byla optimalizována teplota oceli a obsahy hliníku, vápníku a síry v oceli. Z pohledu rizika průvalů a vzniku podélných povrchových trhlin u peritektických ocelí byl optimalizován obsah uhlíku.

Značná pozornost byla věnována úspěšnosti startování licích proudů. Byla provedena řada úprav v oblasti mezipánve, ale rovněž bylo zavedeno používání šoupátka licí pánve s větší výlevkou. V oblasti mezipánve byla zavedena pracovní vyzdívka na bázi suchého zásypu. Byla optimalizována doba vysokoteplotního ohřevu mezipánve. Součástí projektu uzavřeného odlévání byla rovněž úprava mezipánvového vozu (instalace zdvihu mezipánve) a zavedení systému ohřevu výlevek v pozici vysokoteplotního ohřevu. Postupným vývojem a zkouškami se prokázalo za nezbytné upravit víko s hořáky vysokoteplotního ohřevu mezipánve. Poslední práce v oblasti mezipánve se soustředily na výšky startovacích hrnců v mezipánvi a pořadí startování jednotlivých licích proudů, tak jako tvar startovacích hrnců. V rámci oblasti mezipánve byla provedena rovněž optimalizace aplikace rafinační a izolační strusky.

Z pohledu vlastního šoupátka mezipánve bylo velmi důležité nastavit polohy otevření při startování licích proudů. S tím souvisela úprava licí rychlosti a zmíněné teploty oceli, tak jako optimalizace startovacích hrnců v mezipánvi.

Vývoj počtu taveb v sekvenci s využitím šoupátkového systému C52 je uveden na **obr. 2**. Za odlitou tavbu je v grafu považováno odlití min. 150 tun sochorů. Při zvyšování počtu taveb v sekvenci byly současně prováděny zkoušky s novými značkami ocelí. Dále pokračovalo řešení úspěšného startování licích proudů. Proto lze i v roce 2013 nelézt v grafu

Vývoj křivek licích rychlostí je uveden na **obr. 3**. V počátku řešení problematiky byla po zkušenostech s výskytem podélných trhlin a průvalů zavedena atypická lomená křivka



Obr. 3 : Vývoj křivek doporučených licích rychlostí (R01A)

s minimální licí rychlostí při výskytu průvalů. Postupnou optimalizací technologie odlévání byla tato atypická křivka narovnána a postupně byly licí rychlosti zvyšovány. Uvedený případ se týká odlévání tzv. měkké značky oceli pod označením R01A (EN 10027-2). Nejvýše uvedená přímka je poslední doporučená licí rychlost. V současné době jsou dokončovány

numerické simulace tuhnutí plynule lité oceli pro ještě vyšší licí rychlosti, a to až 5,8 m/min.

Se šoupátkovým systémem C52 byla řešena také úprava délky ponorné výlevky a její centrování v krystalizátoru. Rovněž také dosed výlevky na šoupátko, včetně její fixace. Dále pak intenzita foukání inertního plynu do šoupátka.

Důležité byly také úpravy provedené v rámci primárního chlazení – krystalizátoru. Byl zaveden upravený oscilační faktor. Dle výsledků průvalovitosti byl ověřen a zaveden nový typ Cu vložky. Bylo nutno rovněž nahradit starší typ senzorů pro měření hladiny oceli v krystalizátoru. Pozornost byla zaměřena také na umístění těchto senzorů a tloušťku stěny Cu vložky. V rámci primárního chlazení byla optimalizována hladina oceli v krystalizátoru a průtok chladicí vody, tak jako typ licího prášku a způsob aplikace licího prášku.

V oblasti sekundárního a terciárního chlazení byly provedeny úpravy nastavení průtoku vody v jednotlivých zónách, a to pro jednotlivé jakosti oceli. Dále byly provedeny úpravy přítlaku tažných a rovnacích stolic. Velká pozornost byla věnována značení sochorů a ohlížení sochorů.

Zpětným rozbořem výrobních a kvalitativních dat sochorů a bezešvých trubek bylo zjištěno, že za poslední důležité výrobní parametry lze označit zavedení nového typu licího prášku (02/2013) a zavedení nového typu Cu krystalizátorové vložky pod označením Convex (03/2013). Současně bylo upraveno již zmíněné centrování ponorných výlevek v krystalizátorech a byly zvýšeny přítlaky tažných stolic. Z pohledu zlepšení startování licích proudů a tzv. nezamrzání výlevek ocelí bylo důležité zavedení nového způsobu umístění startovacích trubek s jejich vrchním zešikmením a znovu zavedení startovacích kroužků na startovací trubice (10/2013).

Konkrétní hodnoty parametrů optimalizované technologie jsou součástí tzv. Licích postupů daných značek ocelí.

4. VERIFIKACE TECHNOLOGIE ODLÉVÁNÍ

Kvalita sochorů, pro válcování bezešvých trubek v dceřiné společnosti ArcelorMittal Tubular Products Ostrava a.s. byla na přijatelné úrovni pro běžnou výrobu. Požadovaná úroveň kusových výtěžků při výrobě trubek činila 90 %. V rámci verifikace byly dosaženy průměrné výtěžky na úrovni 92 %, a to včetně zahrnutí výsledků náročných značek ocelí. Celková výroba v roce 2013 činila 11,7 kt sochorů (celkem čtyři značky oceli).

5. ZÁVĚR

V rámci řešení problematiky odlévání kul. 130 mm byla realizována zkušební výroba sochorů s využitím šoupátkového systému s ponornou výlevkou na jednom licím proudě. Následně byla realizována investiční akce pro instalaci systému C52 pro všech 6 licích proudů. Pro úspěšné zavedení odlévání předmětných sochorů bylo nutno provést nezbytné úpravy na ZPO. Mnohé z nich byly provedeny již před zahájením ověřování systému C52 na jednom licím proudě. Rovněž bylo nutno nastavit, resp. upravit řadu parametrů technologie odlévání a rovněž výroby tekuté oceli a jejího mimopecního zpracování. Zavedení výroby s ověřením optimalizovaných podmínek technologie a kvalitativních parametrů sochorů a následně vyrobených bezešvých trubek bylo realizováno v roce 2013. Výroba kul. 130 mm s maximálně 5. tavnými v sekvenci byla zavedena pro nejměkčí ověřovanou jakost oceli pod interním značením R01A. Kvalita sochorů byla na požadované úrovni pro běžnou výrobu. Kusové výtěžky sochorů byly na stejné úrovni jako při válcování trubek z převálcovaných sochorů z kv. 180 mm na kul. 130 mm. V dalším řešení je zaměřena pozornost o zvládnutí podmínek odlévání u dalších značek ocelí. S ohledem na řešení grantového projektu jsou dokončovány verifikace podmínek tuhnutí oceli pro vysoké licí rychlosti odlévání.

Projekt ev. č. TA03011277 „Výzkum a vývoj v oblasti numerických a materiálových analýz tuhnutí oceli s aplikačním výstupem pro optimalizaci technologie plynulého odlévání oceli v inovativních rozměrech sochorů“ je řešen s finanční podporou TA ČR.

LITERATURA

- [1] VÁLEK, L.; ZAJÍČEK, I.; KONEČNÝ, L.; PASTOREK, J. Vybrané poznatky ze zavádění kulatiny 130 mm v ArcelorMittal Ostrava a.s. In. Teorie a praxe výroby a zpracování oceli: 2.-3. duben 2008. Hotel Relax, Rožnov p. Radhoštěm, Česká republika. Ostrava: TANGER: 2008, s. 116-122. ISBN 978-80-86840-39-0
- [2] VÁLEK, L.; PACHLOPNÍK, R.; PASTOREK, J.; MAREK, A. Možnosti výroby sochorů malých kruhových průměrů v ArcelorMittal Ostrava a.s. In. Oceláři, 30. ročník konference o teorii a praxi výroby a zpracování oceli: 3.-4. duben 2014. Lázeňský dům Libuše, Karlova studánka, Česká republika. Ostrava: TANGER: 2014, s. 102-108. ISBN 978-80-87294-49-9
- [3] TKADLEČKOVÁ, M.; MICHÁLEK, K.; VÁLEK, L.; KOVÁČ, M.; SMETANA, B.; ŽALUDOVÁ, M.; ZLÁ, S.; DOBROVSKÁ, J. Numerical Modelling of Solidification of Continuously Cast Steel Billets of Round Format With a Diameter of 130 mm. In. METAL 2014, 23rd International Conference on Metallurgy and Materials: May 21st - 23rd 2014. Hotel Voronez I, Brno, Czech Republic. Ostrava: TANGER: 2014, 6 p.
- [4] GRYC, K.; SMETANA, B.; STROUHALOVÁ, M.; ŽALUDOVÁ, M.; MICHÁLEK, K.; ZLÁ, S.; VÁLEK, L.; KALUP, A.; DOBROVSKÁ, J. Determination of Solidus and Liquidus Temperatures in the Low Carbon Steel Using Three Devices for High-Temperature Thermal Analysis and Specialized Programs. In. METAL 2014, 23rd International Conference on Metallurgy and Materials: May 21st - 23rd 2014. Hotel Voronez I, Brno, Czech Republic. Ostrava: TANGER: 2014, 7 p.
- [5] SMETANA, B.; ŽALUDOVÁ, M.; ZLÁ, S.; ROSYPALOVÁ, S.; KALUP, A.; DOBROVSKÁ, J.; MICHÁLEK, K.; STROUHALOVÁ, M.; DOSTÁL, P.; VÁLEK, L. Important Aspects of Phase Transformations Temperatures Study of Steels by Use of Thermal Analysis Methods. In. METAL 2014, 23rd International Conference on Metallurgy and Materials: May 21st - 23rd 2014. Hotel Voronez I, Brno, Czech Republic. Ostrava: TANGER: 2014, 6 p.

VLIV PARAMETRŮ OSCILACE NA POVRCHOVOU KVALITU PLYNULE LITÝCH SOCHORŮ IMPACT OF OSCILLATION PARAMETERS ON THE SURFACE QUALITY OF CAST BILLETS

JiříCIBULKA^a, RadekKRZOK^a, RadekHERMANN^a, DavidBOCEK^a

^a TŘINECKÉ ŽELEZÁRNY, a.s., ČR, jiri.cibulka@trz.cz, radek.krzok@trz.cz, radek.hermann@trz.cz, david.bocek@trz.cz

Abstract

The paper deals with the impact of oscillation parameters (i.e. negative strip time and its ratio in oscillation cycle) on surface quality of peritectic steel grades cast into billets 150x150 mm. Short negative strip time of 0,088 s and its ratio increased to -37 % seem to be very convenient for these grades. Short negative strip time assures generation shallow oscillation marks, which is very important. The reason is that deep oscillation marks were found very harmful because columnar crystals were present under such oscillation marks. It was observed that the columnar crystals start to grow in positions of billets surface bending. As they grow towards the billet centre, the columnar crystals gradually join together in a certain depth so that they enclose some areas of subsurface layer giving the impression of big grains development. Presence of columnar crystals in subsurface layer is, of course, undesirable because they can crack during rolling process and therefore generate surface defects of final products. However, negative strip time is not the only variable causing the final oscillation marks appearance. It was confirmed that oscillation marks depth is also influenced by casting powder properties in the particular mould position. So, mould flux properties (such as liquid pool depth on the steel mould level) should be included in the next analysis. Negative strip ratio increased to -37 % seems to be a good compromise to ensure good shell compression together with sufficient lubrication. Negative strip ratio increased up to -50 % was proven too high for analysed conditions because it is not capable to assure adequate lubrication for peritectic steel grades.

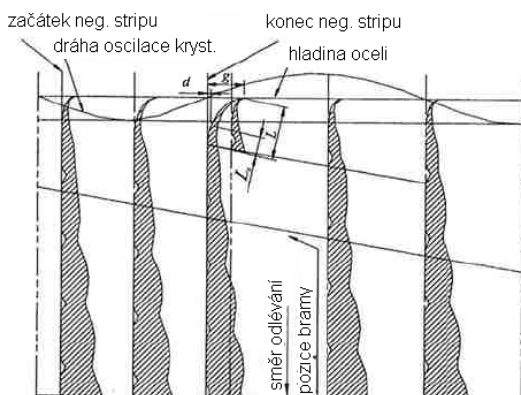
1. ÚVOD

Oscilace krystalizátoru představuje základní nástroj pro ovlivnění povrchové kvality plynule litých předlitků, neboť přímo určuje vývoj oscilačních vrásek, tření v krystalizátoru a kompresní zacelování trhlinek v licí kůrce. Předkládaný článek se zabývá vlivem různých režimů nastavení oscilace na vznik oscilačních vrásek a povrchovou kvalitu sochorů peritektických ocelí rozměru 150x150 mm. Získané výsledky jsou také dávány do souvislosti s dalšími procesními parametry plynulého odlévání.

2. VLIV PARAMETRŮ OSCILACE NA PRŮBĚH ODLÉVÁNÍ

Pro zajištění žádaných dějů v oblasti menisku je potřeba vhodně zvolit dva základní parametry: zdvih a frekvenci oscilací. Oba parametry musí být nastavovány pro různé skupiny oceli odlišně, přičemž musí být v průběhu odlévání dále regulovány tak, aby se při různých licích rychlostech zachovala požadovaná hloubka oscilačních vrásek, kompresní zacelování licí kůrky a také mazání.

Hloubka oscilačních vrásek, kompresní zacelování licí kůrky a mazání jsou určovány dvěma základními parametry oscilačního cyklu. Prvním je doba negativního stripu $T_n(s)$, která představuje časový úsek, během kterého se krystalizátor pohybuje ve směru lití rychlosti vyšší, než je odlévací rychlost. Je definována vztahem:



Obr. 1: Schéma formování oscilačních vrásek [2].

menisku, který po ohnutí v údobí pozitivního stripu vytvoří oscilační vrásku (**obr. 1**). Na druhou stranu je však doba negativního stripu velice důležitá, protože zajišťuje kompresní zacelování necelistvostí v licí kůrce a dochází během ní k strhávání licího prášku do prostoru mezi stěnou krystalizátoru a povrchem předlitku. Delší doba negativního stripu tak lze využít k snížení rizika vzniku průvalu a u některých ocelí také k podpoření mazání [1].

Druhým nesmírně důležitým základním parametrem oscilačního cyklu je podíl negativního stripu během jedné periody $\%T_n$ (%). Obecně se uvádějí dvě základní definice podílu negativního stripu, přičemž většinou se využívá tzv. alfa verze, která lépe popisuje kompresní zacelování depresí v licí kůrce [3]. Je dána následujícím vztahem:

$$\%T_n = \frac{V_c - 2 \cdot S \cdot f}{V_c} \cdot 100 \quad (2)$$

kde V_c je odlévací rychlost (mm/min), S je celkový zdvih krystalizátoru (mm) a f je frekvence oscilací (kmity/min).

Podíl negativního stripu se využívá především pro řízení protichůdných požadavků na kompresní zacelování licí kůrky a zajištění dostatečného mazání. Pokud se podíl negativního stripu zvyšuje (tj. jde více do záporných hodnot), zlepšuje se kompresní zacelování licí kůrky, ovšem za cenu horšího mazání. Pro zajištění dobrého mazání je pak vhodné volit nižší podíly negativního stripu, u kterých je maximální relativní rychlost mezi stěnou krystalizátoru a povrchem předlitku nižší. Maximum relativní rychlosti je z pohledu mazání klíčové, neboť brání infiltraci licího prášku do pracovního prostoru krystalizátoru a zvyšuje tak tření.

Konkrétní volba základních parametrů oscilačního cyklu (tj. T_n a $\%T_n$) pro dané podmínky závisí na druhu oceli a odléváním formátu. Z pohledu chemického složení oceli se jako kritérium využívá tzv. feritický potenciál FP , který je pro nízkolegované oceli dán vztahem:

$$FP = 2,5 (0,5 - C_p) \quad (3)$$

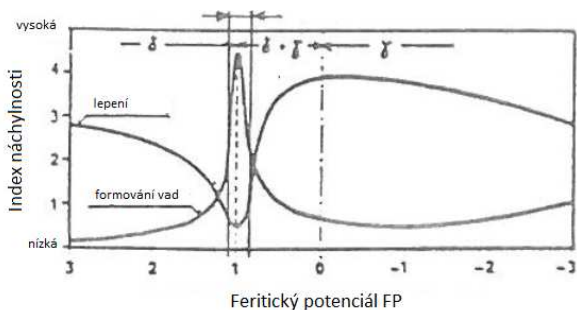
$$C_p = [\%C] + 0,02 [\%Mn] + 0,04 [\%Ni] - 0,1 [\%Si] - 0,04 [\%Cr] - 0,1 [\%Mo] \quad (4)$$

kde C_p je tzv. uhlíkový ekvivalent.

$$T_n = \frac{60}{\pi \cdot f} \cos^{-1} \left(\frac{v_c}{\pi \cdot S \cdot f} \right) (1)$$

kde f je frekvence oscilací (kmity/min), V_c je odlévací rychlost (mm/min) a S je celkový zdvih krystalizátoru (mm). Zbytek oscilačního cyklu představuje dobu pozitivního stripu T_p , se kterým se však v praxi příliš nepracuje.

Doba negativního stripu hraje významnou roli v průběhu vzniku oscilačních vrásek. Při delších dobách negativního stripu se formují hlubší oscilační vrásky, neboť dochází k růstu



Obř. 2: Náchylnost oceli k lepení ke stěně krystalizátoru a vznik depresí v závislosti na feritickém potenciálu [1].

Je pochopitelné, že vznik oscilačních vrásek, tření v krystalizátoru a samotný vývoj povrchové kvality sochorů není určován pouze nastavením parametrů oscilace. Důležité je také sledovat další procesní proměnné, jako jsou vlastnosti licích prášků, průběh jejich natavování a přestup tepla v krystalizátoru.

3. NÁVRH PROVOZNÍCH ZKOUŠEK

Provozní experimenty navazovaly na dříve publikované výsledky [4], kde byl sledován vliv základních parametrů oscilačního cyklu na povrchovou kvalitu sochorů (resp. tyčí) peritektických ocelí. K tomuto účelu bylo využito hydraulické oscilace, která byla pokusně instalována na jednom z osmi licích proudů sochorového zařízení plynulého odlévání TŽ. Zbýlých sedm licích proudů bylo vybaveno standardně používaným elektromechanickým pohonem. Základní výhodou hydraulické oscilace je, že umožňuje v průběhu odlévání měnit jak zdvih, tak také frekvenci oscilací, čímž lze nastavit libovolnou dobu negativního stripu a její podíl v oscilačním cyklu, přičemž lze oba parametry zachovat konstantní průběžné odlévací rychlosti. U elektromechanického pohonu jsou možnosti poněkud omezenější, neboť v průběhu odlévání lze měnit pouze frekvenci, nikoliv však zdvih, takže při změnách licích rychlostí dochází k změně doby negativního stripu (mezi cca 0,084 až 0,100 s) při jejím konstantním podílu v oscilačním cyklu (-14 %).

Z výsledků uvedených v [4] vyplynulo, že pro peritektické oceli je vhodné volit krátké doby negativního stripu a její vyšší podíly, což je logické, neboť peritektické oceli mající feritický potenciál okolo jedné vykazují tendenci spíše formovat vady, než se lepit ke stěně krystalizátoru (**obr. 2**). Osvědčil se především oscilační předpis s dobou negativního stripu 0,088 s a jeho podílem zvýšeným oproti elektromechanické oscilaci na -37 %. Jako perspektivní pak bylo navrženo odzkoušet další zvýšení podílu negativního stripu až na -50 %, což by mělo přinést ještě lepší kompresní zacelování trhlinek v licí kůrce.

V rámci předkládaných výsledků bylo odlito několik sekvencí peritektických ocelí, u kterých byl na licím proudě vybaveným hydraulickou oscilací použit oscilační předpis zajišťující konstantní dobu negativního stripu 0,088 s a jeho podíl zvýšený na -50 %. Pro vyhodnocení účinku aplikovaného oscilačního předpisu byla odebrána série vzorků oscilačních vrásek z reprezentativních míst povrchu sochorů a to jak pro hydraulickou, tak také elektromechanickou oscilaci, jejichž nastavení se výrazně lišily. Odebrané vzorky byly podrobeny metalografické analýze leptáním v roztoku nitalu, kdy byla sledována mikrostruktura v podpovrchových vrstvách oscilačních vrásek a byla proměřena také jejich hloubka. Získané poznatky byly dávány do souvislosti s výslednou povrchovou kvalitou válcovaných drátů.

Na základě feritického potenciálu lze u dané oceli definovat její náchylnost k formování vad nebo lepení ke stěně krystalizátoru (viz **obr. 2**). Podle charakteru oceli je nezbytné vhodně zvolit základní parametry oscilačního cyklu s cílem minimalizovat vznik nežádoucích jevů jako je lepení licí kůrky ke stěně krystalizátoru nebo vznik příliš hlubokých oscilačních vrásek a tím zajistit maximální povrchovou kvalitu odlévaných sochorů.

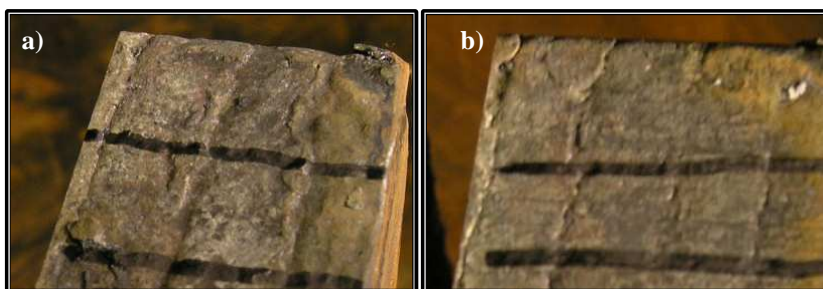
4. DISKUZE VÝSLEDKŮ

Velice zajímavé informace přinesly rozborů vzorků odebraných usekvence jakosti s následujícím typickým chemickým složením: C 0,2 %, Mn 1,3 %, Si 0,1 %, P 0,015 %, S 0,025 %, Cr 1,15 %, která vykazuje feritický potenciál cca 0,80 %. Na **obr. 3** jsou uvedeny typické oscilační vrásky pozorované na povrchu sochorů při nízkých odlévacích rychlostech. Při nízkých odlévacích rychlostech byl mezi elektromechanickou a hydraulickou oscilací značný rozdíl v dobách negativního stripu (viz **tab. 1**). Metalografické rozborů vzorků uvedených na **obr. 4** potvrzují, že díky krátké době negativního stripu aplikované na hydraulické oscilaci je možno dosáhnout výrazně mělkých oscilačních vrásek. Překvapivější však je skutečnost, že pod hlubšími oscilačními vráskami typickými pro sochory odlišit elektrické oscilací jsou přítomné četné kolumnární krystaly. Přítomnost kolumnárních krystalů svědčí o zvýšeném odvodu tepla, což je zvláštní, protože hlubší oscilační vrásky vyplněné licím práškem představují větší teplotní bariéru, než vrásky mělké, takže lze očekávat spíše nižší odvod tepla. Možné vysvětlení nabízejí autoři [5], kteří pozorovali výskyt kolumnárních krystalů i pod mělkými oscilačními vráskami. Kolumnární krystaly pod mělkými oscilačními vráskami se však začínaly vlivem vyššího odvodu tepla propojovat mnohem dříve, takže pod povrchem předlitků vznikaly obrazce připomínající jemnější zrna, než v případě hlubokých oscilačních vrásek. Z uvedených skutečností lze tedy analogicky odvodit, že v současně analyzovaném případě je odvod tepla pod mělkými oscilačními vráskami tak vysoký, že by se kolumnární krystaly musely začít spojovat ihned pod povrchem, a proto jejich přítomnost není prakticky zaznamenána (výjimku tvoří místní krátké kolumnární krystalky). V literatuře je uvedený jev také vysvětlován existencí jemnozrné struktury nacházející se ihned pod povrchem předlitku (tzv. chillzone) [6], za kterou se teprve začínají formovat kolumnární krystaly [7] [8]. Současná pozorování však ukazují, že kolumnární struktura se může za určitých podmínek začít formovat i ihned pod povrchem sochorů, čímž dochází k absenci rychle ztuhlé jemnozrné struktury.

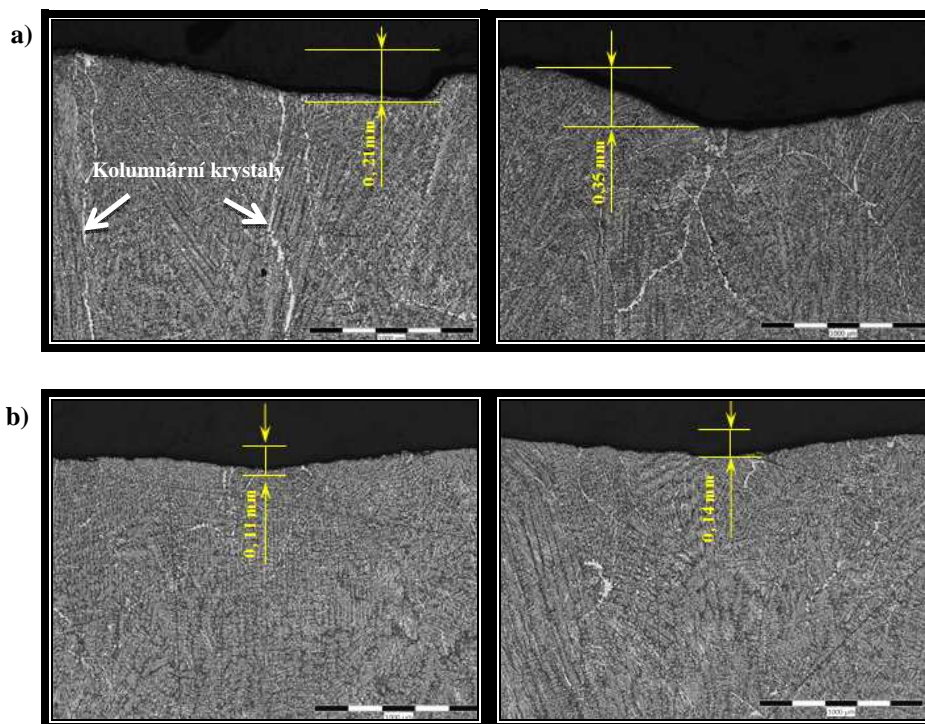
Z **obr. 4** je dále patrné, že kolumnární krystaly vznikají v okolí ohybu povrchu sochorů, a jak již bylo výše uvedeno, tak se směrem do objemu sochoru postupně spojují, čímž ohraničují určité objemy materiálu, které tak tvoří objekty připomínající nadměrná zrna. Je pochopitelné, že přítomnost kolumnárních krystalů není pod povrchem předlitků žádoucí, neboť materiál je pak náchylný na praskání během válcování.

Tab. 1: Porovnání nastavených parametrů hydraulické a elektromechanické oscilace při rychlosti liti 2,2 m/min.

Oscilace	Rychlost liti (m/min)	T_n (s)	% T_n (%)	Hloubka vrásek (mm)
Elektromechanická oscilace	2,2	0,100	-14	0,28
Hydraulická oscilace	2,2	0,088	-50	0,13



Obr. 3: Typické oscilační vrásky při aplikaci: a) elektromechanické oscilace ($V_c = 2,2$ m/min, $T_n = 0,100$ s, % $T_n = -14$ %); b) hydraulické oscilace ($V_c = 2,2$ m/min, $T_n = 0,088$ s, % $T_n = -50$ %).



Obr. 4: Mikrostruktura pod pod povrchem oscilačních vrásek při aplikaci: a) elektromechanické oscilace ($V_c = 2,2$ m/min, $T_n = 0,100$ s, $\%T_n = -14$ %); b) hydraulické oscilace ($V_c = 2,2$ m/min, $T_n = 0,088$ s, $\%T_n = -50$ %).

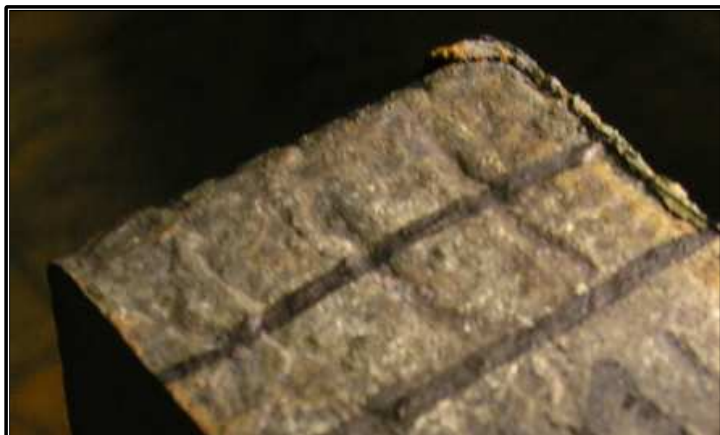
Obdobné vzorky oscilačních vrásek byly také odebírány i při vyšších odlévacích rychlostech, kdy se doby negativního stripu na hydraulické a elektromechanické oscilaci postupně vyrovnávají (viz **tab. 2**). Nejzajímavějším zjištěním těchto analýz je, že i při aplikaci krátké doby negativního stripu dosahované díky hydraulické oscilaci je možno na povrchu sochoru nalézt zřetelnější, jakoby více rozevřené vrásky, které se koncentrují spíše v blízkosti hran sochorů (**obr. 5**). Strukturální analýzy (viz **obr. 6**) ukázaly, že se jedná o oscilační vrásky s výrazně vyšší hloubkou, které svým charakterem odpovídají spíše stavu na elektromechanické oscilaci při nižší odlévací rychlosti (tedy při delší době negativního stripu). Také v podpovrchové vrstvě jsou celkem často koncentrovány kolumnární krystaly, které svým spojením v určité hloubce opět vytvářejí dojem tvorby nadměrných zrn.

Jedná se tak o oscilační vrásky, které svým charakterem neodpovídají nastaveným parametrům oscilace, a jejich tvorba musí být zásadně ovlivněna dalšími proměnnými. Protože byly koncentrovány především v blízkosti hran, kde je v krystalizátoru vyšší odvod tepla, dá se

usuzovat, že v blízkosti hran mohl být licí prášek více viskózní, takže při ohýbání menisku během doby pozitivního stripu mohl docházet k pohlcení většího množství licího prášku, který díky vyšší viskozitě byl méně „poddajný“ než v jiných místech.

Tab. 2: Porovnání nastavených parametrů hydraulické a elektromechanické oscilace při odlévací rychlosti 2,4 m/min.

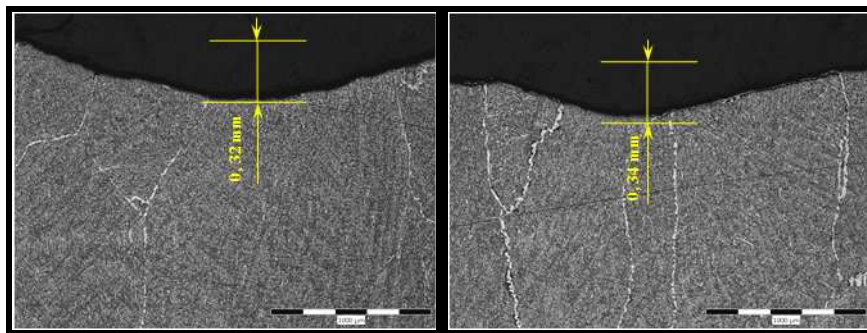
Oscilace	Rychlost lití (m/min)	T_n (s)	$\%T_n$ (%)
Elektromechanická oscilace	2,4	0,092	-14
Hydraulická oscilace	2,4	0,088	-50



Obr. 5: Nestandardní oscilační vrásky koncentrované v blízkosti hran sochorů odlévaných s krátkou dobou negativního stripu a vyšší odlévací rychlosti ($V_c = 2,4 \text{ m/min}$, $T_n = 0,088 \text{ s}$, $\%T_n = -50 \%$).

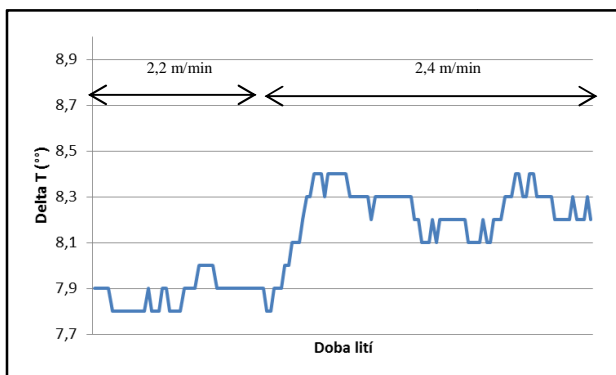
Jak již bylo uvedeno dříve, tak nestandardní oscilační vrásky byly pozorovány při vyšších odlévacích rychlostech, což je zřejmě důsledek zvyšování odvodu tepla v krystalizátoru (tj. růst ΔT) s růstem odlévací rychlosti (**obr. 7**). Licí prášek je tak při vyšší odlévací rychlosti více podchlazen a tedy i viskóznější, čímž jsou vytvořeny podmínky pro vznik zmíněného jevu. Pro pochopení celého mechanismu bude tedy

nezbytné sledovat také tloušťku licího prášku, nejlépe v různých částech krystalizátoru, což je u formátu 150x150 mm celkem problematické. Při větší tloušťce tekuté vrstvy licího prášku se dá předpokládat nižší pravděpodobnost vytvoření nestandardních oscilačních vrásek, protože u hladiny oceli bude dostatek licího prášku o nízké viskozitě. Během odebírání vzorků oscilačních vrásek nebyla tloušťka tekuté vrstvy licího prášku bohužel sledována, takže bude při následných analýzách potřeba tento parametr dále doplnit.



Obr. 6: Mikrostruktura pod povrchem nestandardních oscilačních vrásek při krátké době negativního stripu a vyšší odlévací rychlosti ($V_c = 2,4 \text{ m/min}$, $T_n = 0,088 \text{ s}$, $\%T_n = -50 \%$).

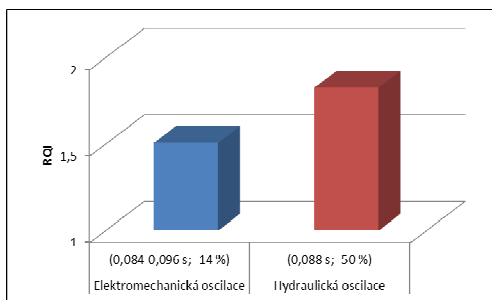
Prozatím diskutované skutečnosti v sobě zahrnovaly pouze analýzu vlivu doby negativního stripu na formování oscilačních vrásek a s tím související podpovrchovou strukturu. Důležitou součástí správného nastavení základních parametrů oscilace však zahrnuje také volbu vhodného podílu negativního stripu, který řídí protichůdné požadavky na kompresní zacelování licí kůrky a mazání. Důsledky správné volby podílu negativního stripu během odlévání jsou hůře měřitelné, než je tomu v případě doby negativního stripu. Například při nastavení nízkého podílu negativního stripu (např. +10 %) lze očekávat formování pravidelných oscilačních vrásek v důsledku dobrého zabírání licího prášku. Nízký podíl negativního stripu však nemusí zajistit dostatečnou kompresi licí kůrky, takže v licí kůrce mohou být přítomny různé mikronecelistvosti, které se během válcování mohou otevřít a přenést na konečný vývalek.



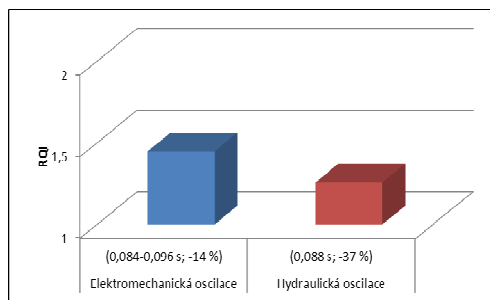
Obr. 7: Vliv rychlosti lití na odvod tepla v krystalizátoru.

Pro ohodnocení přínosů oscilačního předpisu s podílem negativního stripu zvýšeného až na -50 % bylo proto využito výsledků povrchové kvality finálních výrobků z válcovny. Povrchová kvalita byla hodnocena pomocí tzv. RQI koeficientu, který je stanovován instalovaným defektoskopickým zařízením DefectomatHotRod. Jeho hodnota se pohybuje od jedné výše, přičemž vyšší hodnota indikuje horší povrchovou kvalitu vývalků.

Výsledky povrchové kvality drátů pro ocel s typickým chemickým složením C 0,1 %, Mn 0,4 %, Si 0,1 %, P 0,015 % a S 0,015 %, která má feritický potenciál roven cca jedné (tj. ocel s nejvyšší náchylností k formování vad), jsou uvedeny na **obr. 8**. Z výsledku plyne, že při nastavení podílu negativního stripu na -50 % dochází k znatelnému zhoršení povrchové kvality drátů, což je způsobeno nedostatečným vnikáním licího prášku do prostoru mezi povrchem sochoru a stěnou krystalizátoru. Podíl negativního stripu zvýšený až na -50 % je tak pro odlévání peritektických ocelí do sochorů 150x150 mm příliš vysoký a je potřeba jej volit níže. Dřívější zkušenosti ukázaly, že jako vhodné je u peritektických ocelí volit podíl negativního stripu přibližně -37 % [4], což lze potvrdit také pomocí **obr. 9**, kde je uveden výsledek povrchové kvality drátů při dřívějším podílu negativního stripu -37 % pro stejnou skupinu peritektických ocelí jako na **obr. 8**.



Obr. 8: Hodnocení povrchové kvality drátů pro podíly negativního stripu -14 % a -50 %.



Obr. 9: Hodnocení povrchové kvality drátů pro podíly negativního stripu -14 % a -37 %.

5. ZÁVĚR

Provedené práce prezentují vliv základního nastavení oscilace na povrchovou kvalitu peritektických ocelí odlévaných do sochorů rozměru 150x150 mm. Z výsledků vyplynulo, že pro odlévání peritektických ocelí je vhodné dosahovat krátké doby negativního stripu, díky které se formují mělké oscilační vrásky. Mělké oscilační vrásky jsou velice důležité, neboť jak bylo uvedeno, pod hlubokými oscilačními vráskami se mohou vyskytovat výrazné kolumnární krystaly. Pozorované kolumnární krystaly byly iniciovány především v místech nerovností (tj. ohybu) povrchu sochorů, přičemž směrem ke středu předlitku se postupně spojují a ohraničují tak určité oblasti podpovrchové vrstvy, což dává dojem tvorby jakýchsi nadměrných zrn. Kolumnární krystaly jsou pochopitelně nežádoucí, protože mohou během tvářecích operací

praskat a způsobovat tak vznik povrchových vad. Dále bylo pozorováno, že doba negativního stripu není jediným faktorem určujícím hloubku oscilačních vrásek. Velice důležité se jeví natavování licího prášku, které se může v různých místech krystalizátoru lišit. Jako kritická se zdá rohová oblast krystalizátoru, kde v důsledku vyššího odvodu tepla může být licí prášek více viskózní, což může vést k vytvoření hlubší (opticky se jeví jako více rozevřené) oscilační vrásky. Jev je patrný především při vyšších odlévacích rychlostech, kdy je odvod tepla v krystalizátoru (tj. ΔT) vyšší.

Pro zajištění maximální povrchové kvality sochorů je nutné zvolit také správný podíl negativního stripu v oscilačním cyklu. Pro studované podmínky se jako optimální jeví podíl negativního stripu -37 %, který zajišťuje vhodný kompromis mezi kompresním zacelováním licí kůrky a mazáním v krystalizátoru. Při podílu negativního stripu zvýšeného až na -50 % již dochází k nedostatečnému mazání, což se projevuje zhoršenými výsledky povrchové kvality na vývalcích.

Z uvedeného tak vyplývá, že pro celkové pochopení vývoje oscilačních vrásek je nezbytné sledovat nejen nastavení oscilace, ale také průběh natavování licího prášku v průběhu odlévání. Provedené práce tak bude nezbytné dále doplnit o poznatky v oblasti natavování licích prášků, což je předmětem dalšího zkoumání.

LITERATURA

- [1] WOLF, Manfred. M. Continuous casting. vol. 9. Initial solidification and strand surface quality of peritectic steels. USA: Iron and steel society, 1997, 496 p. ISBN 18-863-6221-1.
- [2] BO, K., CHENG, G., WU, J., ZHAO, P., WANG, J.: Mechanism of oscillation mark formation in continuous casting of steel. Journal of University of Science and Technology Beijing. Vol. 7. No. 3. 2000. p 189-192.
- [3] KOZAK, B., MOJUMDAR, D., CHAUDHARI, P. Slab surface optimization utilizing fixed minimum negative strip time. *AISTech*. Indianapolis. 2007.
- [4] CIBULKA, J., PINDOR, L., CUPEK, J., KUFA, J., KAWA, F. První zkušenosti s provozováním hydraulické oscilace na sochorovém zařízení plynulého odlévání v TŽ, a.s. *Horní Bečva: Iron and Steelmaking*. 2011.
- [5] OHBA, Y., KITADE, S., TAKASU, I. Austenite grain refining of as-cast bloom surface by reduction of oscillation mark depth. *ISIJ International*, Vol. 48, No. 3, 2008, p. 350-354.
- [6] RAMINEZ-LOPEZ, P. E., MILLS, K. C., LEE, P. D., SANTILLANA, B. A unified mechanism for oscillation mark formation. *Düsseldorf: METEC*. 2011.
- [7] KRAUSS, G. Solidification, segregation, and banding in carbon alloy steel. *Metallurgical and material transactions*, Vol. 34B, No. 6, December 2003, p. 781-792.
- [8] HERRING, D. H. Segregation and banding in carbon and alloy steel, www.industrialheating.com.

PROBLEMATIKA ŘÁDKOVITOSTI OCELÍ U TYČÍ VYRÁBĚNÝCH Z BLOKOVÝCH PŘEDLITKŮ ISSUE OF BANDING IN STEEL BARS PRODUCED FROM CAST BLOOMS

David BOCEK^a, Jiří CIBULKA^a, Jiří CUPEK^a

^a TŘINECKÉ ŽELEZÁRNY, a.s., ČR, david.bocek@trz.cz, jiri.cibulka@trz.cz, jiri.cupek@trz.cz,

Abstract

The paper describes evaluation of steel banding (sometimes so-called “ghost line”) and the possibility how to change it in killed steel bars designed for automotive, oil and engineering industry in Třinec iron and steel works. It is possible to influence the banding during steel production by chemical composition changing or setting of suitable conditions during either continuous casting or bars rolling with different reduction ratio. Many consumers buy steel according to old specifications with requirements to keep just chemical composition, micro and macro-purity, mechanical properties (yield strength, tensile strength, toughness properties), hardenability and eventually grain size. The banding is not usually included even though it can influence the machinability, impact test performed in low temperatures and eventually distribution of MnS inclusions which can lead to cracking in structure lines.

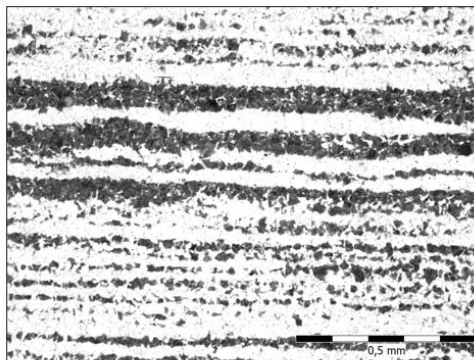
1. ÚVOD

Řádkovitost struktury je jednou z mnoha měřitelných parametrů oceli. Z literárních poznatků je samotná řádkovitost dána segregačními jevy, které vznikají během tuhnutí oceli (během plynulého odlévání nebo odléváním do kokil). To znamená, že určitá „genetická informace“ ohledně budoucí řádkovitosti je dána materiálu během tuhnutí oceli v průběhu odlévání. Samotná řádkovitá struktura vzniká během přeměny lící struktury v austenitickou strukturu po ohřevu na tvářecí teplotu vyšší než A₃ a během následného procesu tváření materiálu (kováním, válcováním...). Existuje řada teoretických možností jak řádkovitost ovlivnit, otázkou je, zda jdou vždy využít v praxi. V podmínkách TŘINECKÝCH ŽELEZÁREN, a.s. byly u plynule litých předlitků ověřeny různé metody pro snížení řádkovitosti a některé z nich jsou uvedeny v tomto článku.

2. MOŽNOSTI OVLIVNĚNÍ ŘÁDKOVITOSTI TYČÍ

Řádkovitost oceli je charakterizována jako zřetelná feriticko-perlitická struktura, kde ferit a perlit je vyloučen v různě širokých řádcích, které jsou od sebe různě vzdáleny, viz. příklad **obr. 1**.

Někdy namísto feritu a perlitu se může vyskytovat martenzit a bainit. V podmínkách TŘINECKÝCH ŽELEZÁREN, a. s. je řádkovitost u tyčí prům. 22 - 300 mm hodnocena na základě požadavků zákazníků dle různých norem (ČSN 42 0469, PN 63/H-04504, UNI 8449, ASTM E1268) nebo dle firemních specifikací např. MAN, Bosch, Danfoss, ZF, atd. Nejčastěji hodnocenou normou je UNI 8449 a ČSN 42 0469. Metoda hodnocení řádkovitosti dle ČSN hodnotí počet souvislých řádků v zorném poli při 50 nebo 100x násobném rozlišení. Naproti tomu metodika UNI hodnotí vzdálenost a šířky jednotlivých pásů. Některé



Obr. 1: obrázek řádkovité F-P struktury u cementační oceli (dle UNI 8449 – třída III a dle ČSN 42 0469 – 2B třída 3)

normy (např. ASTM) hodnotí mikrotvrdot v jednotlivých pásmech a jejich rozptyl.

V případě požadavku na snížení řádkovitosti oceli je nutné se v první fázi zabírat možnostmi snížení segregančních jevů jak z pohledu chemického složení oceli, tak z pohledu možných opatření během odlévání oceli.

Chemické složení

Ocel je charakterizována chemickým složením dle výrobního ocelářského procesu (např. konvertorová ocel nebo elektrické pece), procesem odlévání (např. plynule litá ocel, odlévání do kokil), velikostí a tvarem odlévaného a válcovaného materiálu (např. bloky, sochory, bramy) nebo finálním použitím (tyče, pásy, plechy) nebo koncovým účelem použití [1].

Obecně je řádkovitost způsobena segregančními vlivy, které způsobují legující prvky během tuhnutí oceli. Následným tvářecím procesem za tepla jsou segregace uspořádány ve směru tváření, kde výsledkem je řádkovitost objevující se ve struktuře materiálu.

Požadované výrobní chemické složení je většinou dáno zákazníkem, popřípadě normou, a samotní výrobci ocele mají malé možnosti, jak ovlivnit možnost segregace změnou chemického složení a tím nepřímo řádkovitost. Navíc jsou chemickým složením limitovány i jiné požadované parametry (prokalitelnost oceli, mechanické vlastnosti, velikost zrna...).

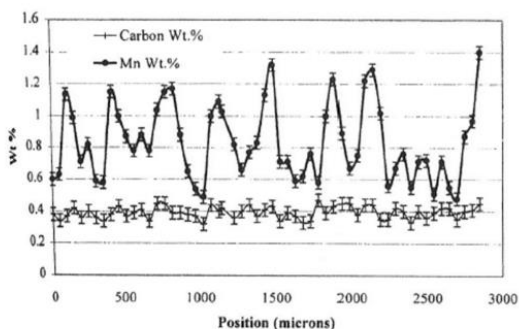
Tab. 1: segreganční koeficienty pro vybrané prvky [1]

Prvek	k – koeficient segregace
P	0,14
Nb	0,23
Cr	0,33
Mn	0,71
Ni	0,83

Jednou z možných změn v chemickém složení, je omezování prvků s velkým koeficientem segregace, viz **tab. 1**. Prvky s nízkou hodnotou segregace *k* budou mít větší tendenci segregovat a naopak. Z tohoto pohledu je důležité snižovat obsah P, který má velkou tendenci segregace během tuhnutí oceli.

Italskými věci bylo zjištěno že při obsahu P 0,036% může být segregace obsahu P ve středové části předlitku až 10 větší než v jiných oblastech matrice, naopak nižší hodnoty segregace oproti P mají Mn (zvýšení 2,7x), S (zvýšení 2,3 x), C (zvýšení 1,6x) a Cr (zvýšení 1,8x) [4] .

Z pohledu segregace je nezanedbatelný vliv obsahu Mn, který je v oceli přítomen ve větší koncentraci než P, přestože má vyšší (příznivější) koeficient segregace. Dle Dr. Krause [1] při obsahu Mn 1,00% se může rozpětí chemického složení Mn vyskytovat od 0,70 do 1,60%.



Obr. 2: Rozptyl chemického složení obsahu Mn a C u tepelně zpracovaných tyčí prům. 95,25 mm značky 4140 stanovené elektronovou mikroanalýzou.

Z pohledu **tab. 1** je vhodné využít možnost zvýšení obsahu Ni na úkor Cr (pokud je to ekonomicky snesitelné). Obecně je segregace v ocelích udávána jako rozptyl obsahu C k tavební hodnotě stanovené ze vzorku odebraného v průběhu odlévání. Z pohledu porovnání rozptylů segregací C a Mn je u segregace C nepatrná vůči Mn viz **obr. 2**. Na druhou stranu z pohledu vlivu na mechanické hodnoty (R_e , R_m), je obsah C roven 1/6 obsahu Mn. Např. rozptyl Mn 0,18% je srovnatelný s běžným rozptylem C 0,03% bez výrazného vlivu na mechanické hodnoty (R_m , R_e).

Během tváření a následného ochlazování vzniká jako první ferit v oblastech austenitu s nižším obsahem Mn a C. Naopak v oblastech s vyšším obsahem Mn se vytváří perlit, kde je také vytlačován C. Během tohoto procesu se vytváří austenitická zrna. Austenitická velikost zrna je

menší než délka mikrosegregací a feritická zrna nukleují na hranicích austenitických zrn a rozhraní Mn „chudých“ oblastí s vyšší teplotou A3. Tyto zrna nerostou společně se směrem válcování a tvoří hranice příčně k směru válcování směrem k Mn chudým oblastem. Pomocí obsahu Mn se dá řídit mikrostruktura feritu a perlitu při nižších koncentracích, nebo vytváření primární bainitické a martenzitické struktury při vyšších koncentracích. Feritické řádky jsou doprovázeny protáhlými vměstky MnS, což může být nepříznivé z pohledu nebezpečí vzniku mikrotrhlin. [3].

V případě snižování řádkovitosti je třeba brát v úvahu i vliv obsahu karbidotvorných prvků V nebo Mo, které snižují lokálně obsah C. Malé množství těchto prvků segreguje v mezidendritických oblastech a stabilizují řádky sferidizovaným karbidem v austenitu [1].

Plynulé odlévání

Mezi další možnosti ovlivnění segregace patří zajištění vhodných podmínek během plynulého odlévání, to znamená snížit teplotní gradient během tuhnutí oceli, což se dá ovlivnit zejména: - snížením přehřátí oceli

- zajištěním vhodné lící rychlosti
- intenzitou sekundárního chlazení
- použitím elektromagnetického míchače MEMS, FEMS, popřípadě Dual-Coil
- soft reduction
- optimalizací proudění oceli v krystalizátoru pomocí speciálních ponorných výlevky
- výběrem vhodného odlévacího formátu

Pokud to umožňuje konečný výrobek a požadovaný stupeň protváření, pak z pohledu segregacních jevů je výhodnější použití menších rozměrů plynule litých předlitků (např. sochorů) oproti velkým blokům. Na druhou stranu nízký stupeň protváření < 7:1 může být nepříznivý z pohledu neprotvářených dendritů (zbytkové lící struktury) [1].

Ohřev materiálu

Střídavé řádky jsou výsledkem různorodosti chemického složení v mikrostruktuře, orientovaných rovnoběžně ve směru válcování materiálu. Přidání mechanického nebo tepelného zpracování může odstranit nebo snížit mikrosegregace samozřejmě za cenu zvýšených výrobních nákladů. Například vysoký stupeň homogenizace vyválcovaných tyčí při prohřátí segregací v oceli za zvýšených teplot (často na 1200 °C) po velmi dlouhou dobu (nad 100 hod) snižuje řádkovitosti [2], na druhou stranu nese sebou riziko zhrubnutí zrna. Otázkou je, zda jednou z možností by bylo provést delší výdrž na teplotě během ohřevu plynule litých předlitků nebo ingotů před samotným válcováním.

3. VÝBĚR PARAMETRŮ PRO HODNOCENÍ ŘÁDKOVITOSTI

Pro ověření možnosti ovlivnění řádkovitosti byla provedena analýza dosažených výsledků u cementační značky oceli 18NiCrMo5 dle UNI 7846, která je zejména určená pro výrobu hřídelí motorů a převodových ústrojí. Rozbor byl proveden z pohledu vlivu chemického složení, použití elektromagnetického míchání, stupně protváření a možnosti ovlivnění řádkovitosti během ohřevu plynule litých předlitků v krokové a hlubinné peci. Značka 18NiCrMo5 byla odlévána na blokovém kontilitiv ZPO č. 1 do kruhových formátu 410 a 525 mm, které byly následně válcovány do tyčí ϕ 40 – 300 mm. Rozmezí chemické složení hodnocených taveb značky 18NiCrMo5 je uvedeno v následující **tab. 3**.

Tab. 3: chemické složení značky 18NiCrMo5 (%)

prvek	C	MN	SI	P	S	Cr	Ni	Mo	AL	N
min.	0,18	0,81	0,26	0,009	0,019	0,89	1,30	0,18	0,022	0,0034
max.	0,21	0,90	0,34	0,022	0,031	0,97	1,42	0,21	0,034	0,0118

Za období 2011-2014 bylo metodou hodnocení řádkovitosti UNI 8449 stanoveno 312 výsledků. Stanovená řádkovitost byla odfiltrována pro tyče rozměrů 90 – 120 mm válcovaných z kruhových předlitků ϕ 410 a 525 mm.

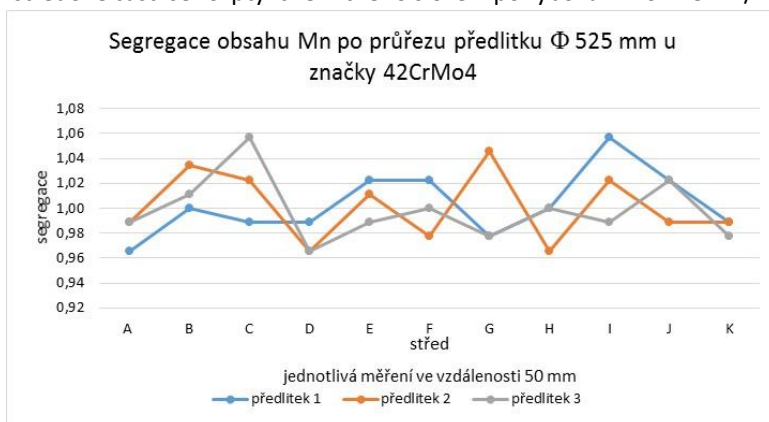
Pro stanovení segregace obsahu Mn byly použity kruhové předlitky ϕ 525 mm značky 42CRMO4, které byly podélně rozřezány.

4. DOSAŽENÉ VÝSLEDKY

Cílem bylo dosáhnout stabilních výsledků řádkovitosti odpovídající hodnotě max. III (dle UNI 8449), což je současný trend ze strany požadavků zákazníků pro automobilový průmysl.

Z pohledu vlivu chemického složení jsme se zaměřili na vliv obsahu P, protože ostatní prvky C, Mn, Cr, Ni a Mo musely být dodrženy v úzkém rozmezí z důvodu nutnosti plnění prokalitelnosti. V případě obsahu P od 0,009 – 0,022% nebyl zjištěn žádný významný vliv na řádkovitost.

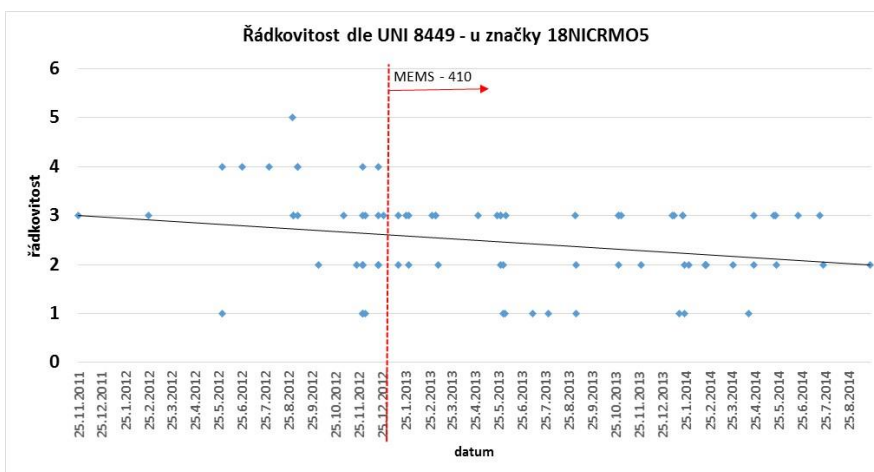
Dále byla sledována segregace obsahu Mn po průřezu předlitků 525 mm v podélném a příčném směru u značky 42CrMo4 s tavebním obsahem Mn 0,88%, tedy podobným jak u značky 18NiCrMO5. Analýza byla provedena pomocí ručního rentgenového spektrometru DELTA PREMIUM. Segregace obsahu Mn byla sledována ve třech podélně rozřezaných předlitcích ϕ 525mm. Obsah Mn byl měřen ve středové části a po průřezu s krokem vzorkování 50 mm. Ve středové části se rozptyl chemického složení pohyboval v rozmezí +/- 0,08%.



průřezu předlitků vykazovaly rozdíl +/- 0,05%, jak je patrné na **obr. 3**. Naměřené výsledky vykazují větší segregace u obsahu Mn ve srovnání s dřívějšími výsledky segregací obsahu C, kde byl stanoven rozptyl obsahu C +/- 0,03% při tavebním obsahu C 0,409% [5].

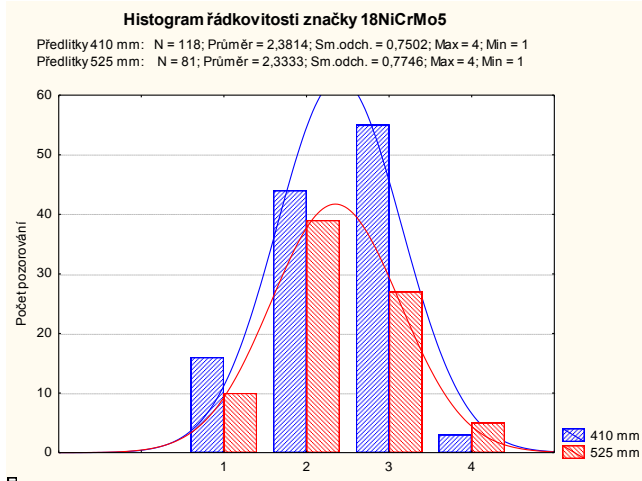
Obr. 3: Segregace obsahu Mn po průřezu předlitků ϕ 525mm.

Největší závislost byla zjištěna v případě použití elektromagnetického míchače, který byl u formátu ϕ 410 mm zprovozněn od listopadu 2012. V případě použití míchače došlo ke snížení řádkovitosti na požadovanou úroveň max. III dle UNI, jak lze pozorovat na **obr. 4**. Z pohledu hodnocení makroleptů baumanových otisků došlo použitím míchače k zvětšení zóny rovnoosých krystalů o 53% oproti taveb bez použití míchače.



Obr. 4: Vliv elektromagnetického míchání na řádkovitost oceli

Dále byl zkoumán vliv rozměru plynule litých předlitků z pohledu řádkovitosti. Nepatrně příznivější výsledky měl formát ϕ 525 mm oproti formátu ϕ 410 mm. Na histogramu na **obr. 5** lze pozorovat, že formát 410 měl větší četnost případů hodnocení řádkovitosti stupněm 3, zatímco formát ϕ 525 měl více případů stupně 2. Jedním z důvodů může být větší stupeň protváření v případě použití většího formátu.



Pro srovnání u tyčí ϕ 100 mm je při použití předlitků ϕ 410 mm protváření 16,8 a zatímco u ϕ 525 mm je 27,5. Dalším ovlivňujícím faktorem může být doba ohřevu v krokové peci, kdy předlitky ϕ 525 mm jsou déle ohřívány oproti menšímu formátu.

Vliv sekundárního chlazení během plynulé odlévání je z pohledu možnosti ovlivnění segregací u velkých blokových předlitků ϕ 410 a 525 mm zanedbatelný.

Obr. 5: histogram řádkovitosti dle použitého formátu předlitků

V posledním kroku byl ověřován vliv možnosti prodlouženého ohřevu v hlubinné peci namísto použití krokové pece. U hlubinné pece byla odzkoušena dvojnásobná doba ohřevu. Pro samotné posouzení vlivu možného typu ohřevu byly z tyčí prům. 95 mm odebrány vzorky pod povrchem, v $\frac{1}{4}$ průměru a ze středové oblasti. Z **tab. 4** je patrné, že ohřev plynule litých předlitků

Tab. 4: dosažená řádkovitosti dle typu ohřevu

ohřev	povrch	$\frac{1}{4}$ průměru	střed
Hlubinná pec	2	2	3
Kroková pec	2	3	3

s delší dobou výdrže se příznivě projevil na snížení řádkovitosti o 1 stupeň z úrovně 3 na úroveň 2 (dle UNI) v oblasti $\frac{1}{4}$ průměru. V ostatních oblastech byly výsledky

srovnatelné. Nevýhodou této metody zlepšení řádkovitosti je ekonomická stránka výroby a nebezpečí spálení materiálu.

5. ZÁVĚR

Provedená práce prezentuje možnosti ovlivnění řádkovitosti z pohledu odlévání předlitků na blokovém zařízení plynulého odlévání s následným válcováním do tyčí. Předpoklad snížení řádkovitosti u značky 18NiCrMo5 pouze snížením obsahu P nebyl potvrzen. Z pohledu ovlivnění řádkovitosti se příznivě projevilo zavedení elektromagnetického míchání. Rozdíl mezi použitými plynule litymi bloky 410 a 525 mm a následný vliv stupně přetváření při hodnocení stejných rozměrů válcovaných tyčí nebyl potvrzen. Byla ověřena možnost ovlivnění řádkovitosti ohřevem plynule litych předlitků v hlubinné peci, která při prodloužené výdrži na teplotě vykazuje příznivější výsledky v ¼ průměru tyče oproti ohřevu v krokové peci.

Z výše uvedených poznatků vyplývá, že řádkovitost je možné do jisté míry ovlivnit elektromagnetickým mícháním a za jistých okolností bude do budoucna nutné zvážit možnost zařazení ohřevu plynule litych předlitků v hlubinné peci.

LITERATURA

- [1] KRAUS, GEORGE.: Solidification, Segregation, and Banding in Carbon and Alloy Steels, Metallurgical and Materials Transactions, Dec 2003, p. 781
- [2] HERRING H. Daniel.: Segregation and Banding in Carbon and Alloy Steel,
<http://www.industrialheating.com/articles/91318-segregation-and-banding-in-carbon-and-alloy-steel>
- [3] F. D'Errico: Failures Induced by Abnormal Banding in Steels, J Fail. Anal. and Preven., 2010, 10:351-357.
- [4] FATTORINI, F., RONCHIATO, G.: Influence of Ghost Lines on the Performance of Continuously Cast Special Structural Steels, *Metallurgical Science and Technology Vol. 8 (2), 1990 p. 42-53*
- [5] Bocek, D.; Cupek, J.: Zkušenosti s provozováním EMS na blokovém kontilít v TŽ, a.s.: Teorie a praxe výroby a zpracování oceli 2011, 27. ročník ocelářské konference, Rožnov pod Radhoštěm, str. 176-180

KOVÁRENSKÉ INGOTY A JAKOST VOLNÝCH VÝKOVKŮ

INGOTS FOR FORGING AND QUALITY OF FREE FORGED FORGINGS

Greger, M.,^a Petržela, J.^b, László, V.^b

^a VŠB – Technická univerzita Ostrava, Fakulta metalurgie a materiálového inženýrství, ČR
miroslav.greger@vsb.cz

^b VÍTKOVICE HEAVY MACHINERY., ČR

Abstract

Ingoty určené pro kování mají různou hmotnost - od stovek kilogramů až po několik set tun. Podobným způsobem se liší i požadavky na jakost kovárenských ingotů. Požadavky mohou být zaměřeny na nejvyšší vnitřní i povrchovou čistotu oceli pro výkovky kotoučů a kruhových desek např. při jejich použití v jaderné a klasické energetice, anebo na požadavky na dobrou jakost oceli v ose podélných výkovků válců a lodních hřídelí.

Abstract

Ingots intended for forging have different weight - from hundreds of kilos up to several hundred tonnes. Requirements to quality of forging ingots also differ in a similar way. The requirements may be focused on the highest internal and external surface cleanliness of steel for forgings for blades and circular plates, for example for their exploitation nuclear and conventional power engineering, or these requirements may concentrate on good quality of steel in the longitudinal axis of forged rolls and naval shafts.

Klíčová slova: kovárenské ingoty, technologie kování, vlastnosti výkovků

Keywords: forging ingots, forging technology, properties of forgings

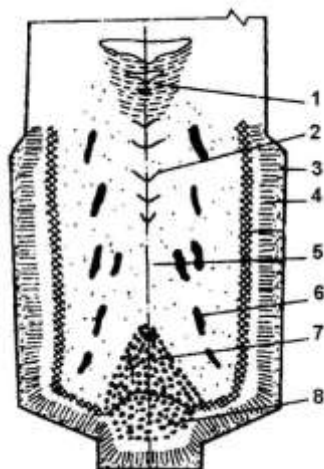
1. ÚVOD

Způsoby použití kvalitních průmyslově vyráběných homogenních syntetických strusek v hutních provozech přináší řadu metalurgických a následně ekonomických výhod. Tyto lze spatřovat nejen v oblasti dosažení požadované čistoty oceli, ale také v možné náhradě absence moderních a rovněž finančně náročných technologických zařízení pro výrobu a mimopecní zpracování oceli. Pomocí výrobní technologie s použitím syntetických strusek můžeme tak dosáhnout výborných parametrů odsíření s koncovými obsahy síry až 30 ppm.

2. ZÁKLADNÍ FAKTORY OVLIVŇUJÍCÍ POŽADOVANÝ STUPEŇ ODSÍŘENÍ OCELI

Z ocelárenského hlediska nepředstavuje výroba malých ingotů žádný vážný problém. Segregace, vznikající v průběhu tuhnutí ingotů malých rozměrů není tak výrazná a v případech, kde potlačení tohoto jevu je důležité, si lze pomoci například použitím technologie elektrostruskového přetavování ve vakuu. Avšak většina podobných, komplikovaných tavicích metod není použitelná pro výrobu velkých ingotů [1]. Čím je ingot větší, tím obtížnější je cesta dosažení čistoty a stejnorodosti v celém jeho objemu [2,3]. Tuto skutečnost způsobuje zejména: dlouhá doba tuhnutí, která se přibližně pohybuje kolem 10 hodin pro 10 t ingot, popř. 90 nebo více hodin pro 400 t ingot.

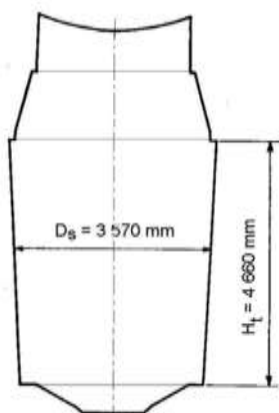
Segregační pásma, která zůstávají po ztuhnutí podél postupující fronty tuhnutí, jsou pak u největších ingotů nejširší. Schéma klasické představy o uložení segregačních pásem ve velkých ingotech je demonstrována na obr. 1, tvar a rozměry ingotu o hmotnosti kolem 500 tun na obr. 2.



Legenda:

- 1 – oblast kladné segregace,
- 2 – „V“ segregace,
- 3 – Licí kůra,
- 4 – sloupkovité krystaly,
- 5 – řediny,
- 6 – „A“ segregace,
- 7 – oblast záporné segregace C,
- 8 – sedimentační kužel

Obr. 1 Charakteristiky strukturních oblastí kovárenských ingotů [1]



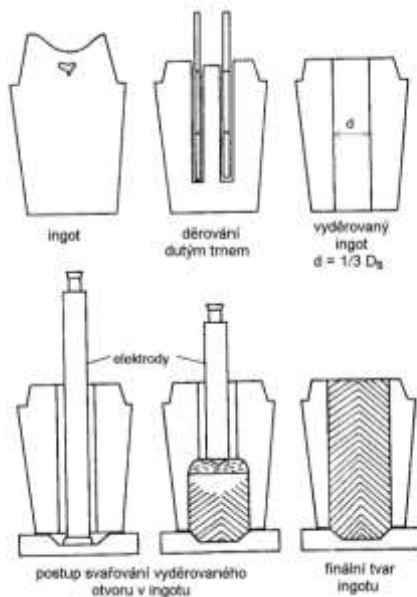
Obr. 2: Tvar a základní rozměry kovárenského ingotu s hmotností 500 t ($H_1/D_8 = 1,3$)

Výroba velkých výkovků se zvýšenými požadavky na jejich jakost (např. výkovky pro JE) z klasických kovárenských ingotů je velmi složitá. Proto se hledají nové technologie výroby velkých ingotů s dokonalejší strukturou. Např. ve světě se již běžně používá pro výrobu ingotů elektrostrusková rafinace (ESR).

Při kování ingotu vyrobeného technologií (ESR) jsou segregace minimální, ingot má výhodnější strukturu, nemá hlavu ani patu, zvyšuje se využití kovu při současném snížení nákladů na kovářské operace [4]. Výkovek může být vyroben s nižší hodnotou stupně prokování tím se sníží náklady v kovárně [5]. Je však nutné prokázat, zda uvedené úspory v kovárně převáží zvýšené náklady, které si vyžádá použitá technologie ESR.

Kromě technologie ESR se pro výrobu kovárenských ingotů používají i další technologické metody. Např. se proces MHKW, představuje kombinací klasického odlévání kovárenských ingotů a navazující elektrostruskového přetavování. Postup je určen pro výrobu velkých ingotů bez „V“ segregace a porézности [6]. Po odlití se klasický kovárenský ingot ohřeje na kovací teplotu. Středová část obsahující segregace se vyděruje na běžném kovacím lisu. Tím získáme dutý ingot. Dutina v ingotu se elektrostruskovým přetavováním vyplní ocelí přetavením

elektrody uvnitř ingotu. Průměr oblasti přetaveného kovu se pohybuje přibližně kolem jednu třetinu až jednu polovinu průměru daného ingotu. Spotřeba proudu pro vyplnění dutého ingotu je (podle uveřejněných údajů) zhruba o 10 % nižší, než v případě elektrostruskového přetavování celého ingotu stejných rozměrů (obr. 3).



Obr. 3: Postupy výroby ingotů SHKW se upravují ingoty o hmotnosti kolem 300 tun

Další, známá technologie výroby velkých ingotů využívá "dolévání". Podstata metody vychází ze sledování postupu tuhnutí ingotu, kdy poslední množství tekuté oceli se do oceli dolévá až po určité době po odliti původního složení oceli. Chemické složení dolévané oceli je upraveno tak, aby se respektoval průběh segregace v tuhoucím ingotu. Předpokládá se, že tato metoda přináší lepší jakost středové části ingotu a menší segregace [7].

Požadavky odběratelů velkých podélných výkovků, kotoučů a kruhových desek se zaměřují u:

- a) podélných výkovků - vyšší jakost středových oblastí rotorů, vyšší houževnatost a pevnost, nízká tranzitní teplota, menší náchylnost ke křehkým lomům.
- b) kruhových desek - homogenita struktury, prozvučitelnost, plastické vlastnosti.

Tyto požadavky se převážně vztahují k technologiím výroby ingotů, kdy je potřebné zajistit ingoty se sníženou segregací, porézností, s nižším obsahem plynů a nízkým obsahem nekovových vměstků. Předpokladem je nízký obsah vodíku, tak aby po vychlazování výkovků z dokovacích teplot nemuselo být zařazeno dlouhotrvající tepelné zpracování – protivločkové žíhání.

Převážná část ocelí pro velké kovárenské ingoty se vyrábí v elektrických obloukových pecích s navazující sekundární metalurgií a v kombinaci s odplyňováním ve vakuu. Pro ingoty střední hmotnosti se využívá i elektrostruskové přetavování (ESR), které však má rozměrové (hmotnostní) omezení. Pomocí této technologie lze vyrábět ingoty s vysokou jakostí, ingoty bez poréznosti s nízkým obsahem síry a segregací.

Požadavky na jakost výkovků

V současné době je ve volných kovárnách věnována pozornost výrobě výkovků s hmotností více jak 150 tun a to vzhledem k rostoucím požadavkům na jakost a na dokonalejší tvar součásti o větší hmotnosti výrobců rotorů a kruhových desek pro výkovky JE z čehož lze predikovat hmotnosti ingotů kolem 200 tun a více. Největší hmotnosti odlévaných ingotů vyrobených klasickou technologií se pohybují kolem 500 až 650 tun. Výrobce a zpracovatele ingotů velkých hmotností uvádí tab. 1

Tab. 1. Přehled velkých volných kováren, kovací lisy a max. hmotnosti kovaných ingotů [8]

Stát, region	Společnost	Kovací lisy (MN) do 2010	Kovací lisy (MN) po 2013	Max. hmotnost ingotu (t) (2013)
Japonsko	Japan Steel Works	140	140 x 2	600 (650)
	JCFC		130	500
Jižní Korea	Doosan	130	170	540
Čína	CFHI	150; 125	stejně	600
	Harbin Boiler	80	stejně	-
	Shanghai (SEC)	120	165	600
	China Erzong + Dongfang	127; 160	stejně	600
Indie	L&T	90	150	600
	BHEL	-	100	-
	Bharat Forge	-	140	-
Evropa	AS Terni	120	126	500
	Areva, SFARsteel	113	stejně	250
	Sheffield	100	150?	500
	Pilsen Steel	102	120	200 (250)
	VÍTKOVICE	120	stejně	200
	Saarschmiede	86,7	stejně	200
Rusko	OMZ Izhora	120	150	600
USA	Lehigh	100	stejně	270

Při výrobě velkých výkovků, určených v konečné podobě pro velká zatížení v těžkých podmínkách, je důležité při klasické technologii výroby ingotů používat ingoty s nejvyšší možnou jakostí. Například: výchozím krokem pro výrobu rotoru pro elektrárenský generátor 660 MW je 200 t ingot, z něhož se vyrobí rotor, vážící v ohrubovaném stavu 90 tun. Tento nízký výtěžek spočívá v tom, že pro dosažení vysoké jakosti středových částí výkovku nelze pro jeho výrobu využít celou hmotnost těla ingotu, ale pouze jen určitou část, kterou lze stanovit ze vztahu:

$$0,9m_t \geq m_{uz} \quad (1)$$

$$m_{uz} = 0,9m_t^\beta - p \cdot 0,04m_t$$

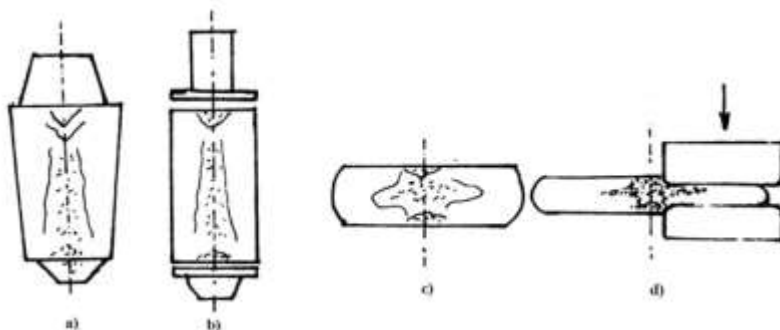
kde m_t je hmotnost těla ingotu, β je ukazatel strukturní jakosti ingotu ($\beta = 0,988$ až $0,995$; vyšší hodnoty se vztahují k struktuře s vyšší homogenitou), p je pěchovací ekvivalent ($p = 0$ pro nepěchovaný ingot, $p = 1$ pro pěchovaný ingot).

Kromě výše uvedeného využití těla ingotu nelze pro výkovek využít patu a hlavu ingotu. Další ztráty kovu vznikají při ohřevu a přihřevěch (2 – 3 % hmotnosti ohřivaného ingotu), ztráty v důsledku technologických přídavek, při využití jednotlivých kovářských operací nutných pro zhotovení výkovku (pěchování, osazování, děrování, apod.).

Zvýšení jakosti výkovků úpravou technologického postupu kování

Za účelem zvýšení jakosti velkých výkovků se stále hledají nové postupy kování. Jako příklad uvádíme technologie kování velkých kruhových desek.

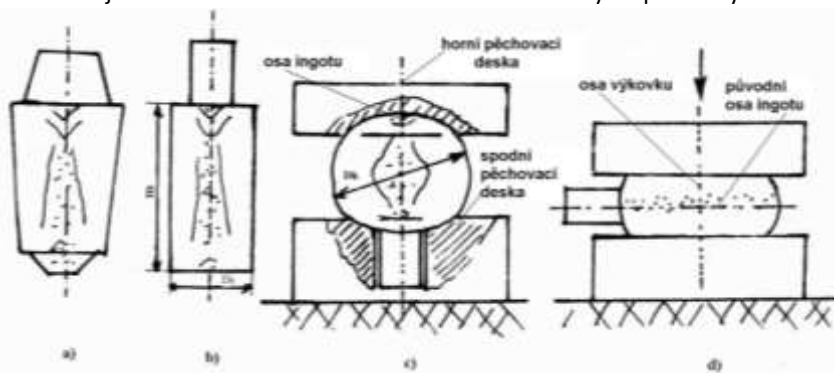
Nejrozšířenější, běžná technologie kování kruhových desek vychází z napěchování upraveného těla ingotu a navazujícím radiálním rozkváním, obr. 4. Uvedeným postupem lze vyrobit kruhové desky s průměrem D větším než 5 000 mm. Tloušťka kruhové desky t , ve vztahu k průměru se pohybuje v rozmezí $0,25 > t/D > 0,05$.



Obr. 4: Klasický technologický postup kování kruhové desky

Z obrázku obr. 4 je patrné, že osa symetrie kruhové desky sleduje původní osu kovářského ingotu. Při této technologii je záruka, že obvodová část desky, vyhoví požadavkům na ultrazvukovou čistotu. Podstatně hůře bude ovlivněna středová část desky v okolí osy symetrie. V důsledku napěchování se ve směru tloušťky desky zvýší koncentrace středových nečistot ingotu, zmenší se jejich vzájemná vzdálenost, což při ultrazvukové kontrole nepříznivě ovlivní výsledky zkoušení. Pravděpodobnost nevyhovujících výsledků je v tomto případě velmi vysoká [9].

Nepříznivé zkušenosti s jakostí kruhových desek, kovaných klasickou technologií, vedly výrobce k zavedení technologie kování kruhových desek, jejichž osa symetrie je kolmá na původní osu těla ingotu. Schéma postupu kování je znázorněno na obr. 5. Kovářský ingot (5a) se předkove (5b) a po odseknutí patního odpadu se napěchuje mezi tvarovými pěchovacími deskami na přibližný tvar koule (5c), kdy $H_p \approx D_p$. Následujícím pěchováním ve směru pootočeném o 90° se vytváří předkovaný kotouč (5d) v němž nedochází ke koncentraci středových nečistot kolem osy kotouče. Následujícím rozkváním se dosáhne zeslabení tloušťky na potřebný rozměr.



Obr. 5: Postup kování kruhové desky se záměnou osy ingotu

3. ZÁVĚR

Stále rostou požadavky na vyšší jakost velkých výkovků, což je spojeno i s vyššími požadavky na jakost kovárenských ingotů. Proto se stále vylepšuje klasická technologie výroby velkých ingotů a pro výrobu kovárenských ingotů se hledají a využívají další technologie, jako jsou ESR, SHKW, popř. i jiné. Vyšší jakost velkých výkovků rovněž významně závisí i na používaných technologiích kování. Vhodnou technologii kování lze zmírnit, popř. i odstranit nedokonalosti struktury kovárenských ingotů. Známé způsoby výroby kruhových desek lze s určitým zjednodušením zařadit do dvou skupin:

- a) způsoby zabývající se metalurgickou stránkou výroby, kde je cílem zvýšení jakosti výkovku,
- b) způsoby zaměřené na vlastní technologický postup výroby desek, kde cílem je vyšší efektivita výroby.

Pro výrobu rozměrných výkovků kruhových desek se v českých kovárnách nejčastěji používá klasická technologie, anebo kování se záměnou osou ingotu.

Poděkování

Příspěvek byl vypracován v rámci řešení projektu TA04010705 podporovaného Technologickou agenturou České republiky

LITERATURA

- [1] KAJIKAWA, K., SUZUKI, S., YAMAMOTO, S. et al. Development of 650 – ton-class ingot production technology. *Engineering Materials Science*, 2012, Vol. 44, Issue 28, p. 48-53.
- [2] MACHOVČÁK, P., OPLER, A., CARBOL, Z. et al. Evaluation of chemical heterogeneity of a 90-ton forging ingot. *Archives of Materials Science and Engineering*, 2012, Vol. 58, No. 1, p. 22-27.
- [3] MICHALEK, K., TKADLEČKOVÁ, M., GRYC, K. et al. Evaluation of the chemical composition and microcleanliness of the steel samples from the heavy forging ingot. *Archives of Metallurgy and Materials*, 2013, Vol. 58, No. 4, p. 1161-1167.
- [4] PADERNI, A., LISSIGNOLI, A., BETTONI, V. et al. Large ESR forging ingots and their quality in production. *2nd International Conference ICRF 2014 - Milano/Italy, 7-9 May 2014*, CD ROM.
- [5] SATO, J., IWANAGA, K., TOMIOKA, A. et al. High-quality work roll manufacturing technology using new electro slag remelting (ESR). *Kobelco Technology Review*, 2011, No. 30, p. 1-6.
- [6] SINCZAK, J., MAJTA, J., GLOWACKI, M. et al. Prediction of mechanical properties of heavy forgings. *J. Materials Processing Technology*, 1998, Vol. 80-81, p.166-173.
- [7] BANASZEK, G., STEFANIK, A. Theoretical and laboratory modelling of the closure of metallurgical defects during forming of a forging. *J. Materials processing Technology*, 2006, Vol. 177, p. 238-242.
- [8] GREGER, M., JÍLEK, L. Základní trendy vývoje kování velkých volných výkovků. *Kovárenství*, 2013, č. 47, s. 18-24.
- [9] GREGER, M., PETRŽELA, J., MAŠEK, V. Vliv postupu kování na uzavírání osových necelistvostí ve výkovku. *Kovárenství*, 2013, č. 47, s. 32-36.

POUŽITÍ WOLLASTONITU PŘI VÝROBĚ VYSOKO-CHROMOVÉ TAVENINY USAGE OF WOLLASTONITE DURING PRODUCTION OF HIGH CHROMIUM MELT

Jaromír KALETA^a, Tomáš HUCZALA^a, Jan MORÁVKA^b, Karel MICHÁLEK^c

^a TRINECKÉ ŽELEZÁRNY, a.s., ČR, jaromir.kaleta@vsb.cz, tomas.huczala@trz.cz

^b MATERIÁLOVÝ A METALURGICKÝ VÝZKUM, s.r.o., ČR, jan.moravka@mmvyzkum.cz

^c VŠB – Technická univerzita Ostrava, FMMI, karel.michalek@vsb.cz

Abstract

The aim was to find influential factors, making possible reduction of titanium content in high chromium melt. This liquid is used as an alloying addition of bearing steels on oxygen converter steel plant. Simultaneously with titanium oxidation, chromium is oxidized as-well. During reduction of chromium oxide from slag, the reduction of titanium oxide can appear. At the present work mathematical and statistical methods were used for assessment of equilibrium Ti contents in high-chromium melt and to analyze possibilities of wollastonite usage for slag adjustment. An analyzed positive influence of wollastonite on slag dilution can be explained by found thermodynamic equilibrium between Ti and Si contents in metal and TiO₂ and SiO₂ in slag.

1. ÚVOD

Při výrobě ložiskových ocelí na kyslíkové konvertorové ocelárně (KKO) je využito legování kovu tekutou legující přísadou vyráběnou v elektrické obloukové peci (EOP). Tato technologie umožňuje snížení potřebné doby ohřevu kovu na pánvové peci. Ložiskové oceli vyžadují nízký obsah titanu (Ti) pro zamezení tvorby nitridů či karbonitridů titanu, které působí jako koncentrátoři napětí a mohou způsobit porušení soudržnosti materiálu. Tato potřeba se projevila i na požadavku chemického složení tekuté legury – vysoko-chromové taveniny. Ta je v současnosti vyráběna v širším chemickém složení (podle potřeby vyráběné jakosti ložiskové oceli na KKO) s obsahy C = 2,7-3,4 %, Cr = 24-32 %, Ti < 0,003 %. Příspěvek je zaměřen na nalezení vlivných faktorů ovlivňujících technologii výroby vysoko-chromové taveniny s cílem dosažení nízkého obsahu Ti v kovu při nízkém propalu chromu a snížení nebo vyloučení kazivce (CaF₂) z procesu výroby.

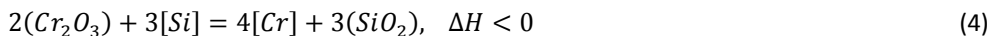
2. ZÁKLADNÍ TERMODYNAMICKÉ PODMÍNKY PRO SNÍŽENÍ OBSAHU TITANU VE VYSOKO-CHROMOVÉ TAVENINĚ

Nízká teplota a vysoká aktivita kyslíku ve vysoko-chromové tavenině jsou důležité podmínky pro oxidaci titanu dle rovnic 1-3, jejichž slučovací teplo ΔH je záporné (exotermická reakce). Současně však dochází k nežádoucí oxidaci chromu. V rovnicích je použita běžná konvence: v hranatých závorkách je uvedena složka v kovu; v kulatých složka ve strusce.



V systému Fe-Cr-Ti-O je při nízkých obsazích Ti uvažován vznik komplexu Cr₂O₃.Ti₃O₅. Ve struskách je pak Ti přítomen jako oxid ve spinelu chromu nebo se předpokládá jeho oxidace na TiO₂. Obecně lze předpokládat, že aktivita kyselého oxidu ve strusce je snižována přítomností silně bazického oxidu vápenatého (CaO).

Redukci jednoduchých oxidů chromu a titanu ze strusky pomocí křemíku lze popsat rovnicemi (4 a 5):



Reakce (4) je exotermická, proto probíhá úplněji za nižších teplot. V praktických podmínkách vyžaduje dostatečně tekutou strusku [1]. Protože spinely chrómu mají vysokou teplotu tavení, vyžaduje i vyšší teplotu v pecním prostoru.

Rovnovážnou konstantu rovnice (5) lze vyjádřit jako poměr aktivit (a_i) produktů k aktivitám reaktantů, umocněných na jejich stechiometrické koeficienty (v daném případě jednotkové). Symbol i označuje složku taveniny. Běžně je pak aktivita složek v kovu vyjádřena [2] pomocí standardního stavu tenze páry nad jednocentním roztokem složky v železe a koncentrace složek je uvedena v hmotnostních procentech [% i]. Aktivita složek ve strusce je uváděna vzhledem k Raoultovu zákonu (standardní stav – tenze páry nad čistou složkou) a koncentrace je uváděna pomocí molových zlomků (X_i). Odchylka od standardního stavu je vyjádřena aktivitním koeficientem (f_i), v případě koncentrací uvedených v hmotnostních procentech. Při vyjádření koncentrací v molových zlomcích je použito k označení aktivitních koeficientů (γ_i).

$$K_{Ti,Si} = \frac{a_{SiO_2} \cdot a_{Ti}}{a_{TiO_2} \cdot a_{Si}} = \frac{X_{SiO_2} \cdot \gamma_{SiO_2} \cdot [\% Ti] \cdot f_{Ti}}{X_{TiO_2} \cdot \gamma_{TiO_2} \cdot [\% Si] \cdot f_{Si}} \quad (6)$$

Rovnováha Si-Ti v kovu je podle rovnice (6) dána složením kovu a strusky a rovnovážnou konstantou, která je funkcí teploty. Redukce TiO_2 křemíkem (5) je endotermická reakce, probíhá úplněji za vyšších teplot. Snížení obsahu Ti je umožněno vysokým obsahem Cr, který zvyšuje aktivitu Ti v lázni, přičemž uhlík jeho aktivitu naopak snižuje. Vysoké obsahy Cr a C neumožňují přesnější výpočty aktivity Ti v kovové lázni, pro které je potřebná znalost interakčních koeficientů vyšších řádů [3].

Rovnici (6) lze převést na lineární tvar logaritmováním (viz. rovn. (7)). Rovnici lze dále rozložit na rozdíly logaritmů.

$$\ln \left(\frac{[\%Si]}{[\%Ti]} \right) = \ln \left(\frac{X_{SiO_2}}{X_{TiO_2}} \right) + \ln \left(\frac{f_{Ti}}{f_{Si}} \right) + \ln \left(\frac{\gamma_{SiO_2}}{\gamma_{TiO_2}} \right) - \ln K_{Ti,Si} \quad (7)$$

V metalurgické praxi se složení strusek uvádí v hmotnostních procentech. Pak pro rovnici (7), lze použít úpravu (8) vydělením hmotnostních procent molární hmotností (M_i).

$$\frac{X_{SiO_2}}{X_{TiO_2}} = \frac{\frac{(\%SiO_2)/M_{SiO_2}}{\sum n_{suma}}}{\frac{(\%TiO_2)/M_{TiO_2}}{\sum n_{suma}}} = \frac{(\%SiO_2)}{(\%TiO_2)} \cdot konst. \quad (8)$$

Platnost je pouze na uvažovaný vztah, z důvodu jednotkových stechiometrických koeficientů rovnice (5). Obecně lze konstatovat, že molární poměr složek je přímo úměrný hmotnostnímu poměru.

Uvažujeme-li, že v oblasti ocelářských teplot je reakční teplo ΔH i reakční entropie ΔS konstantní, lze teplotní závislost rovnovážné konstanty reakce vyjádřit [2] pomocí Augustovy rovnice (8). Rovnice vychází z van't Hoffovy reakční izotermy vyjadřující teplotní závislost standardní gibbsovy energie (volné entalpie) ΔG° .

$$\ln K_{Ti,Si} = -\frac{\Delta G^\circ}{RT} = -\frac{\Delta H^\circ}{RT} + \frac{\Delta S^\circ}{R} = \frac{A}{T} + B \quad (9)$$

Kde: A, B jsou konstanty,

T – termodynamická teplota.

Odlogaritmováním rovnice (9) lze získat exponenciální vztah (10). Vztah je analogií Arrheniovy rovnice rychlosti chemické reakce v závislosti na teplotě a dalších fyzikálních a chemických rovnic jako např. difuzivity či dynamické viskozity. Exponenciální tvar rovnic vychází ze statistické fyziky, která pro závislost různých veličin na teplotě vychází z tzv. Maxwell-Boltzmannova rozdělení.

$$K_{Ti, Si} = B_0 \cdot \exp\left(\frac{A}{T}\right) \quad (10)$$

Z důvodu silně viskózních strusek s vysokými obsahy oxidů chrómu ve formě spinelu bývá k ředění strusky používán kazivec. Jeho použití má negativní vliv na environmentální podmínky výroby. V současnosti je často pozornost zaměřena na bazicitu strusky, která má vliv na množství tuhých částic [3]. Pro agregáty EOP při výrobě nerezavějících ocelí bývá doporučována bazicita v rozsahu hodnot cca 1,3 až 1,7 jako poměr oxidů $(CaO+MgO)/SiO_2$.

Někteří autoři odkazují i na nižší hodnoty, které ale mohou mít značný korozivní vliv na zásaditou vyzdívkou agregátu. Naopak vyšší hodnoty bazicity, které jsou optimální z hlediska laboratorních experimentů, naráží na technologické a ekonomické hranice [1] v provozních podmínkách výroby tavenin s vysokým obsahem chrómu na EOP.

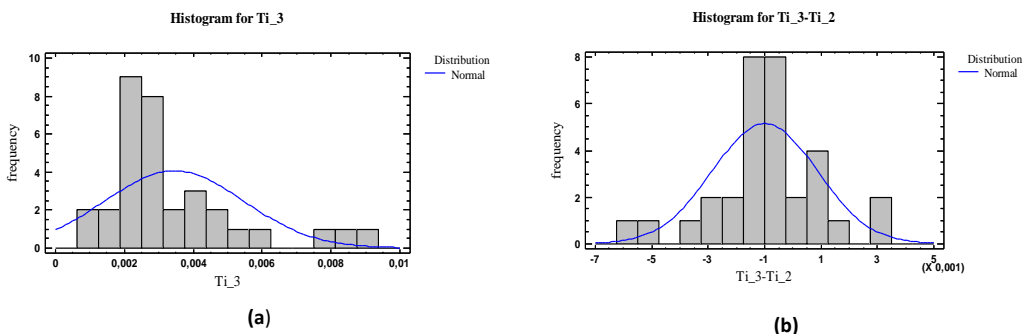
3. PROVOZNÍ ZKOUŠKY VÝROBY VYSOKO-CHROMOVÝCH TAVENIN

Během výroby vysoko-chromové taveniny byly odebrány vzorky kovu a strusky v údobí po natavení vsázky (vzorek 1) a vzorky kovu po oxidaci plynným kyslíkem (vzorek 2). Po oxidaci byly velmi viskózní strusky upraveny pomocí malého množství Al krupice, FeSi a koksu. Podle potřeby bylo přidáno pálené vápno, kazivec (CaF_2) respektive wollastonit ($CaSiO_3$). V závěru tavby byly odebrány vzorky kovu a strusky k chemické analýze (vzorek 3). Zároveň byla změněna teplota lázně a aktivita kyslíku.

4. DOSAŽENÉ VÝSLEDKY

S ohledem na poměrně komplikované interakce v uvedených systémech Fe-Cr-Ti-O při redukci strusky pomocí Si byla pozornost věnována *matematicko-statistickému* posouzení analyzovaných dat z provedených provozních taveb. Celkem byly analyzovány údaje z 39 provedených provozních taveb.

Na **obr. 1a** zobrazuje histogram četností analyzovaných obsahů titanu v závěru tavby (Ti_3) a **obr. 1b** pak histogram změn obsahů $\Delta Ti = (Ti_3) - (Ti_2)$. Z **obr. 1b** vyplývá, že v závěru sledovaných taveb došlo jak ke snížení, tak i zvýšení obsahu Ti v lázni v porovnání s obsahem Ti po oxidaci.



Obr. 1: Histogram obsahu Ti_3 (a) a jeho změny $\Delta Ti = (Ti_3) - (Ti_2)$ (b)

Jako první byly hodnoceny vlivné regresory (vysvětlující proměnné) pro regresand (závislou proměnnou) $\ln(\text{Ti}_3)$, tedy obsah Ti v závěru tavby. V **tab. 1** jsou uvedeny nalezené vlivné regresory i uvažované regresory z rovnice (7).

Tab. 1: Nejvlivnější regresory párové regrese pro regresand $\ln(\text{Ti}_3)$

Regresor	Vliv	R ²	p-hodnota	Poznámka
$\ln(\text{TiO}_2)$	(+)	36,7	0,0002	nejvýznamnější vliv
$\ln(a_{\text{O}})$	(-)	9,81	0,0809	menší hladina významnosti
$\ln(\text{Al}_3)$	(+)	14,26	0,0303	
Al_2O_3_3	(+)	23,17	0,0053	vyšší než $\ln(\text{Al}_2\text{O}_3_3)$, normální rozdělení dat
$\ln(\text{Si}_3)$	Ne	1,89	0,4457	Nemá vliv
$\ln(\text{SiO}_2_3)$	Ne	5,39	0,2011	Nemá vliv

Z **tab. 1** vyplývá, že obsah Ti v lázni je dán především obsahem TiO_2 a Al_2O_3 ve strusce a obsahem Al v lázni. Vlivné regresory byly použity pro vícenásobný model. Variabilita regresandu $\ln(\text{Ti}_3)$ s danými regresory byla objasněna pouze z 51 %, přičemž jako významné byly nalezeny regresory $\ln(\text{TiO}_2_3)$ a $\ln(\text{Al}_3)$.

V souladu s rovnicí (7) byl při dalším statistickém hodnocení dat z provozních taveb uvažován i regresand ve formě podílu obsahů Si/Ti v oceli. Nejvýznamnější vztahy párové regrese byly přitom nalezeny pro regresand $\ln(\text{Si}_3/\text{Ti}_3)$. Z **tab. 2** je zřejmé, že nejvýznamnějším se projevil regresor $\ln(\text{SiO}_2_3/\text{TiO}_2_3)$. Poměr $\ln(\text{Si}_3/\text{Ti}_3)$ je tedy nejvýrazněji ovlivňován poměrem obsahů jejich oxidů ve strusce.

Teplota se jako vlivná proměnná neprojevila. Důvodem může být *protichůdný vliv* teplotních závislosti více fyzikálních a chemických dějů (rychlost chemické reakce, difuzivita, dynamická viskozita), které jsou analogii rovnice (10), viz. kapitola 2.

Tab. 2: Nejvlivnější regresory párové regrese pro regresand $\ln(\text{Si}_3/\text{Ti}_3)$

Regresor	Vliv	R ²	p-hodnota	Poznámka
$\ln(\text{Si}_1/\text{Ti}_1)$	(+)	17,7	0,0166	
Al_2O_3_3	(-)	24,2	0,0042	vyšší než $\ln(\text{Al}_2\text{O}_3_3)$, normální rozdělení dat
$\ln(\text{Al}_3)$	(-)	12,1	0,0477	
$\ln(\text{SiO}_2_3/\text{TiO}_2_3)$	(+)	60,0	< 0,0001	nejvýznamnější vliv
$1/(\text{T}_3+273)$	NE	3,12	0,3339	funkce rovnovážné konstanty (rov. (9))

Nalezené vlivné regresory byly dále použity pro vícenásobnou regresi. Výsledky vícenásobné regresní analýzy prokázaly významnost regresandu $\ln(\text{Si}_3/\text{Ti}_3)$. Variabilita regresandu byla objasněna ze 75,8 %.

T-statistika konstanty je nevýznamná a lze ji z modelu vypustit. Pro oba modely byl proveden test na normalitu reziduí s výsledkem nezamítnutí normality dat s pravděpodobností 95 %. Regresní závislost rovnováhy Si-Ti v závěru tavby pro nejvýznamnější model uvádí následující rovnice (časový popis proměnných byl pro jednotnost indexů vynechán):

$$\ln \frac{[\% \text{Si}]}{[\% \text{Ti}]} = 1,03 \cdot \ln \frac{(\% \text{SiO}_2)}{(\% \text{TiO}_2)} - 0,144 \cdot \ln[\% \text{Al}] \quad (11)$$

Z regresní rovnice (11) lze konstatovat, že rovnováha složek vysoko-chromové taveniny v závěru tavby je ovlivňována:

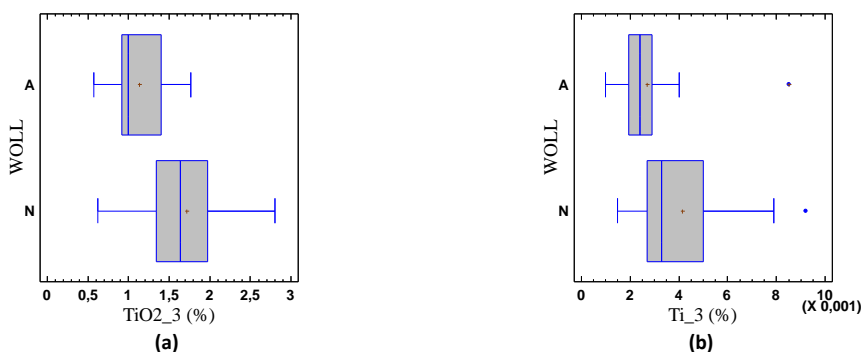
- poměrem Si/Ti v tavenině,
- poměrem $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ ve strusce,
- obsahem Al v kovu.

Rovnici (9) lze dále upravit k vyjádření hmotnostního obsahu Ti ve vysoko-chromové tavenině:

$$\ln[\%Ti] = \ln[\%Si] - 1,03 \cdot \ln\left(\frac{\%SiO_2}{\%TiO_2}\right) + 0,144 \cdot \ln[\%Al] \quad (12)$$

Protože podle rovnice (12) lze nízkých obsahů Ti dosáhnout zvýšeným poměrem $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$, jsou výhodnější vyšší obsahy SiO_2 ve strusce a nižší bazicita strusky. Toto tvrzení je v rozporu s obecným předpokladem, že aktivitu TiO_2 snižuje zásaditý oxid CaO. Zároveň lze tímto vysvětlit tvrzení některých autorů, že v silikátových struskách se TiO_2 chová jako zásaditý oxid [3]. Snížení obsahu Si na velmi nízké hodnoty není výhodné z hlediska zvýšení propalu chrómu.

U dalších provozních taveb byl k úpravě strusky použit wollastonit (CaSiO_3). Dosažené hodnoty obsahů Ti a TiO_2 v závěru tavby s použitím wollastonitu (A-ano; N-ne) jsou prezentovány pomocí krabicových grafů na **obr. 2**. Obecně lze konstatovat, že při použití wollastonitu byly dosaženy nižší hodnoty Ti v oceli a TiO_2 ve strusce.



Obr. 2: Obsahy TiO_2 (a) a Ti (b) v závěru tavby při použití syntetické strusky wollastonit

Protože se jedná o kategoriální proměnnou, bylo k jejímu vyhodnocení použito jednofaktorové analýzy rozptylu ANOVA (Analysis of Variance) a jako neparametrické testy (při nesplnění předpokladu normality proměnných) byly použity Kruskalův-Wallisův (při splnění homoskedasticity) a Moodův (při heteroskedasticitě) test. Výsledky jsou v **tab. 3**. Testy byly prováděny na hladině významnosti $\alpha = 0,05$ %, v případě vyšší hladiny významnosti je p-hodnota uvedena v závorce. Zároveň je uveden vliv faktoru (+ nebo -) na danou proměnnou.

Pro zajištění normality dat nejsledovanější proměnné Ti_3 byla provedena normalizace pomocí logaritmování. Jak dokumentují výsledky v **tab. 3**, **projevilo** se jako *statisticky významné* použití **wollastonitu** jako náhrady za kazivec, zejména na snížení konečných obsahů Ti, TiO_2 i Cr_2O_3 .

Jak vyplývá z rovnice (12), je obsah Ti v lázni určen nejen obsahem Si, ale i obsahy/poměry oxidů SiO_2 a TiO_2 ve strusce. Wollastonit tento poměr zvyšuje, a proto ovlivňuje rovnováhu Si-Ti a snižuje výsledný obsah Ti v lázni. Tuto skutečnost potvrzují testy středních hodnot uvedené v **tab. 3**, kde je prokázán pozitivní vliv na zvýšení obsahu SiO_2 a snížení obsahu TiO_2 ve strusce a zároveň snížení obsahu Ti v lázni.

Použití wollastonitu *neovlivnilo bazicitu strusky* danou poměrem oxidů CaO/SiO_2 v závěru tavy (vzorky 3) *při zvýšení obsahu SiO_2* . Lze proto dojít k závěru, že příznivě ovlivnilo i zvýšení obsahu CaO ve strusce a připustit významnost testované proměnné CaO_3 i na vyšší hladině významnosti. Průměrná hodnota bazicity strusky v experimentálních tavných pro vzorky 3 byla $(\text{CaO}+\text{MgO})/\text{SiO}_2 = 1,57$.

Tab. 3: Vyhodnocení použití wollastonitu u provozních taveb

Proměnná	Faktor	Normalita dat	Homo-skedasticita (Levenův test)	Test shody středních hodnot			
				Vliv	Fisherův	Kruskal-Wallisův	Moodeho
Ti_3	WOLL	NE	ANO	(-)	(ANO)	ANO	ANO
ln(Ti_3)	WOLL	ANO	ANO	(-)	ANO	ANO	ANO
TiO2_3	WOLL	ANO	ANO	(-)	ANO	ANO	ANO
Cr2O3_3	WOLL	ANO	ANO	(-)	ANO	ANO	(ANO) (0,095)
SiO2_3	WOLL	NE	ANO	(+)	(ANO)	ANO	ANO
CaO_3	WOLL	NE	ANO	(+)	(ANO)	(ANO) (0.087)	(ANO) (0,095)
CaO_3/SiO2_3	WOLL	NE	ANO		(NE)	NE	NE

5. ZÁVĚR

V provozních podmínkách elektroocelárny TŽ, a.s. byly provedeny experimentální tavy s použitím *wollastonitu* k úpravě složení strusky při výrobě vysoko-chromové taveniny. Tato tavenina slouží jako tekutá legující přísada při výrobě ložiskových ocelí na kyslíkové konvertorové ocelárně. Jejím specifickým je požadavek dosažení nízkého obsahu Ti < 0,003 % při obsahu C = 2,7 – 3,4 % a obsahu Cr = 24 – 32 %, podle vyráběné jakosti oceli na KKO.

Během výroby vysokochromové taveniny na EOP bylo u části taveb použito k asimilaci páleného vápna nebo k ředění strusky *wollastonitu*. Zároveň byly provedeny odběry vzorků kovu a strusek a měřena teplota lázně a aktivita kyslíku.

Získaný soubor dat z celkem 39 provozních taveb byl vyhodnocen pomocí matematicko-statistických metod, které prokázaly pozitivní vliv použití *wollastonitu* na snížení konečných obsahů Ti v kovu. Tuto skutečnost lze vysvětlit nalezenou rovnováhou Ti-Si ve vysoko-chromové tavenině a TiO_2 - SiO_2 ve strusce. Jak vyplývá z regresní rovnice (11), k dosažení nižších obsahů Ti v kovu je potřeba vyššího obsahu SiO_2 ve strusce. Proto je výhodnější *použití kyselejších strusek*. Zjištěné údaje byly použity k návrhu úpravy technologie výroby vysoko-chromové taveniny na EOP.

LITERATURA

- [1] HILTY, D., C., KAVENEY, T., F. Stainless Steel Melting, Electric Furnace Steelmaking, The Iron and Steel Society, 1985, P. 143-160.
- [2] ADOLF, Z. Teorie procesů při výrobě železa a oceli, Část II – Teorie ocelářských pochodů, studijní opory, Ostrava 2013, dostupný z: <http://www.fmfi.vsb.cz/modin/cs/studijni-opory/resitelsky-tym-2-metalurgie/index.html>.
- [3] KALETA, J. Optimalizace výroby vysoko-chromových tavenin na EOP, Diplomová práce, Ostrava 2014, VŠB-TU Ostrava, Fakulta metalurgie a materiálového inženýrství, Katedra metalurgie, 2014-05-27.

MOŽNOSTI ŘÍZENÍ CHEMICKÉHO OHŘEVU BĚHEM SEKUNDÁRNÍHO ZPRACOVÁNÍ OCELI NA ELEKTROOCELÁRNĚ TŽ, A.S.**POSSIBILITIES OF CONTROL CHEMICAL HEATING OF MOLTEN STEEL DURING SECONDARY STEELMAKING**Tomáš HUCZALA^a, Jaromír KALETA^a, Bohuslav CHMIEL^a, Karel MICHÁLEK^b^a TŘINECKÉ ŽELEZÁRNY, a.s., ČR, tomas.huczala@trz.cz, jaromir.kaleta@vsb.cz, bohuslav.chmiel@trz.cz,^b VŠB – Technická univerzita Ostrava, FMMI, ČR, karel.michalek@vsb.cz,**Abstract**

In conditions of electric steel plant in Třinecké Železárny a.s., one element of secondary metallurgy is VOD equipment, which primary served to stainless steels production. As time went on, appeared a necessity of vacuum treatment of middle alloyed steels. For refining process of secondary metallurgy is temperature reserve necessary. Lack of ladle furnace was solved by introduction of chemical heating technology. Target of the work is creation of simple temperature model for calculation of reactant and boundary condition of heating with impact on production economy and subsequent quality of steel.

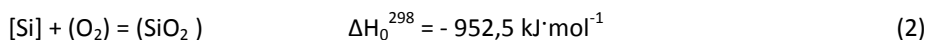
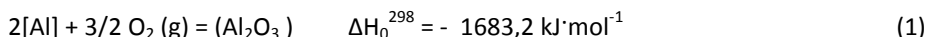
1. ÚVOD

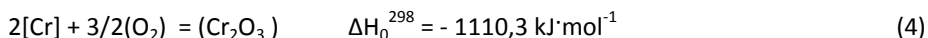
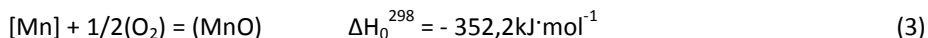
Během sekundární rafinace dochází k poklesu teploty oceli. Teplotní ztráty je nutné kompenzovat ohřevem oceli. Ohřev oceli v pánvi je realizován nejčastěji elektrickou energií nebo využitím tepla chemických reakcí. V podmínkách Elektroocelárny TŽ, a.s., při absenci pánvové pece, se na zařízení VOD používá pouze chemický ohřev. Výhodou chemického ohřevu je dosažení rychlého zvýšení teploty během poměrně krátké doby v důsledku probíhajících exotermických reakcí plynného kyslíku s hliníkem příp. s křemíkem. Nevýhodou je následný přechod vzniklých oxidů do strusky. Dochází tak ke změně chemického složení strusky, ovlivnění jejího rafinačního účinku a termofyzikálních vlastností.

V současné době se na Elektroocelárně používají zjednodušené postupy výpočtu množství reaktantů a kyslíku pro chemický ohřev. Cílem práce bylo sestavení a ověření detailnější teplotní bilance procesu, která by mohla sloužit jednak pro návrh množství reaktantu dle okrajových podmínek před zahájením chemického ohřevu a rovněž pro predikci konečné teploty ohřevu. Její další využití lze předpokládat pro optimalizaci množství přísad, snížení rozptylu teplot po ohřevu a minimalizaci negativního vlivu produktů reakcí probíhajících během chemického ohřevu.

2. ZÁKLADNÍ FAKTORY OVLIVŇUJÍCÍ TEPLOTNÍ BILANCI

Pro sestavení teplotní bilance chemického ohřevu jsou uvažovány reakce prvků dosahující vysoké reakční schopnosti s kyslíkem dle rovnic (1) až (4). Řídící chemickou reakcí při chemickém ohřevu je rovnice (1). Jedná se exotermické reakce, kdy dochází k vývinu určitého množství tepla, závislého na množství reaktantu vstupujícího do reakce.





Tepelnou rovnováhu systému (ocel v pánvi) je možno vyjádřit rovnicí (5). Jedná se o situaci, kdy nedochází ani k poklesu ani nárůstu teploty oceli. K této situaci dochází, jakmile součet reakčních tepel endotermických reakcí, exotermických reakcí a odečtením tepelných ztrát je roven nule.

$$\Delta H_{\text{celk}} = \Delta H_{(\text{exo})} + \Delta H_{(\text{endo})} - \text{tepelné ztráty} \quad [\text{kJ}] \quad (5)$$

Dále platí, že pro ohřev oceli o jeden stupeň celsia je nutno do soustavy dodat množství tepla dle rovnice (6), ze které je možno na základě okrajových podmínek vypočítat teplotu po ohřevu, resp. vyjádřit potřebné množství hliníku pro ohřev na danou teplotu [1].

$$\Delta T = \frac{\Delta H_{\text{celk}}}{C_{p,\text{ocel}} \cdot m_{\text{ocel}} + C_{p,\text{struska}} \cdot m_{\text{struska}}} \quad [\text{K}] \quad (6)$$

kde: $C_{p,\text{ocel}}$ měrná tepelná kapacita oceli, $[\text{kJ} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}]$

$C_{p,\text{struska}}$ měrná tepelná kapacita strusky, $[\text{kJ} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}]$

$m_{\text{ocel}}, m_{\text{struska}}$ hmotnost oceli a strusky $[\text{kg}]$

ΔH_{celk} celková entalpie dodána a odvedená soustavě $[\text{kJ}]$

Určení měrné tepelné kapacity tekuté oceli není jednoduchou záležitostí, nicméně lze danou hodnotu získat za použití kalorimetrických metod [2]. Pro tepelnou kapacitu oceli byla zvolena hodnota $C_{p,\text{ocel}} = 0,82 \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$ a pro strusku $C_{p,\text{struska}} = 2,04 \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$. ΔH_{celk} představuje hodnotu celkového tepla, která se skládá z reakčních tepel chemických reakcí, tepel ohřevu a rozpouštění přísad a tepelných ztrát viz rovnice (5). Další parametry, které jsou zahrnuty do výpočtu celkové entalpie a následně výpočet množství hliníku jsou zobrazeny na obr. 1 a konkrétní hodnoty okrajových podmínek jsou zobrazeny v krabicových grafech na obr.2. Před samotným ohřevem je pecní struska z pánve stažena a proto je počátečním množstvím strusky (m_{struska}) nastaveno na konstantní hodnotu sta kilogramů plus struskotvorné přísady přidané po stažení (před ohřevem).

Entalpie exotermických reakcí v případě kdy je uvažováno i s entalpií stechiometrického množství kyslíku dle dané reakce při teplotě 1600 °C lze vyjádřit následovně:

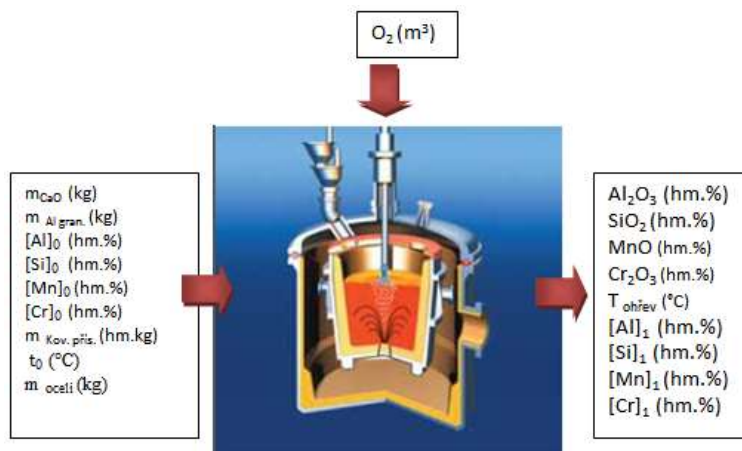
$$\Delta H_{\text{Exoterm.}} = m_{\text{Al}} \cdot (-27,32) + m_{\text{Si}} \cdot (-29,35) + m_{\text{Mn}} \cdot (-6,97) + m_{\text{Cr}} \cdot (-10,36) \quad [\text{kJ}]$$

Komplikované je rovněž stanovení tepla dodaného oxidací železa. Pro přesné množství propalu je nutné vycházet z provozních experimentů [1].

Entalpie endotermických reakcí, tedy ohřev látek na 1600 °C a jejich následné rozpouštění lze vyjádřit následovně. S přidáním určitého množství struskotvorných přísad a kovových přísad dochází k nárůstu počátečního množství kovu a strusky [1].

$$\Delta H_{\text{Endoterm.}} = m_{\text{CaO}} \cdot (1,5) + m_{\text{kov.}} \cdot (1,263) \quad [\text{kJ}]$$

Nejkomplikovanější vyjádření tepelné bilance procesu ohřevu tekuté oceli představují tepelné ztráty způsobené sáláním tepla přes hladinu kovu a strusky a odvodem tepla vyzdívkou.



Obr.1. Zobrazení látek a okrajových podmínek vstupujících a vystupujících z procesu.[3]

3. PROVOZNÍCH ZKOUŠKY

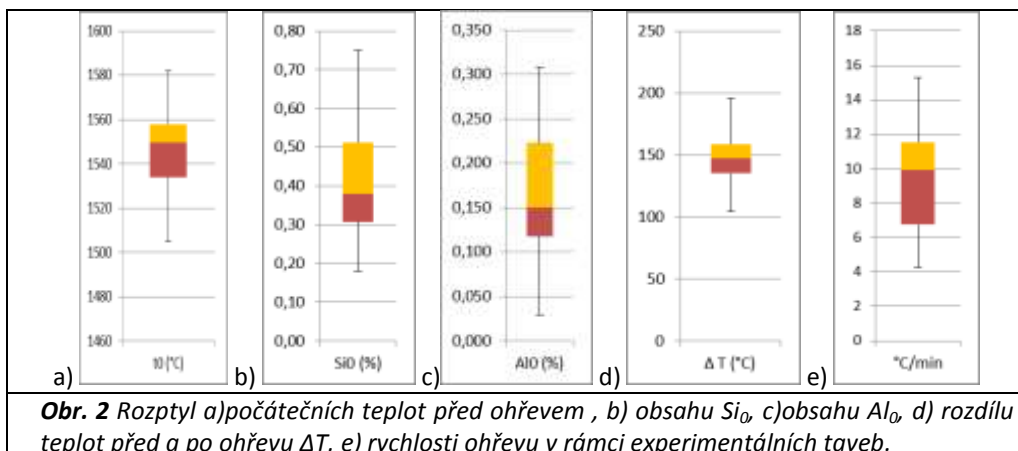
V prvotní fázi bylo cílem ověření faktorů ovlivňujících přesnost predikce teplotního modelu a vyhodnocení podmínek ohřevu v praktických podmínkách s ohledem na spotřebu surovin, rozptyl teplot a produkty chemického ohřevu ve strusce.

Pro vyhodnocení účinnosti navrženého modelu bylo provedeno celkem 35 taveb. Jednalo se o nástrojovou ocel 19569 s chemickým složením dle tabulky 1. Jedná se ocel s nejvyšším obsahem chrómu, která je v podmínkách elektroocelárny TŽ, a.s. zpracovávána technologií chemického ohřevu.

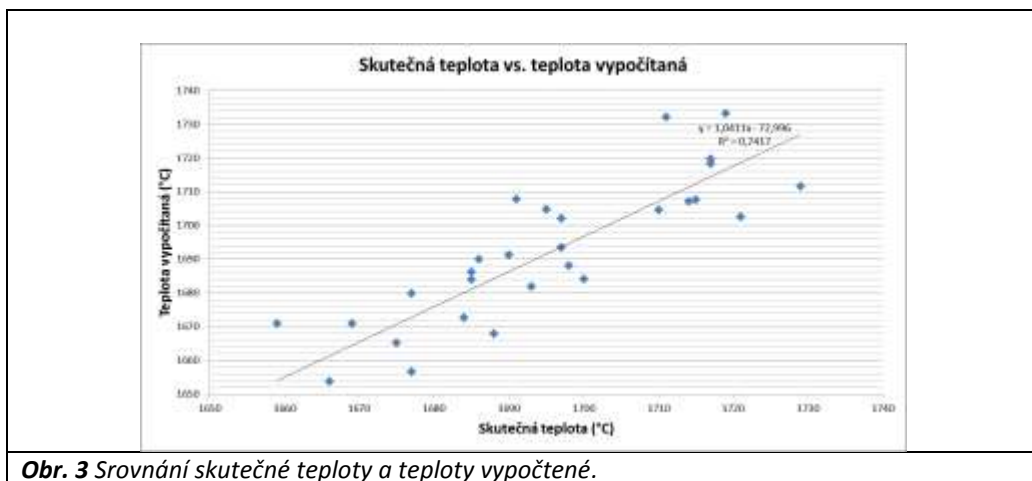
Tab. 1 Chemické složení hodnocené značky oceli

Značka oceli	X63CrMoV5-1		W.Nr. 1.2362		ČSN (19569)				
Prvek	C	Mn	Si	P	S	Cr	Mo	W	V
Min.	0,58	0,25	0,70	max.	max.	4,5	0,80	max.	0,20
Max.	0,68	0,55	1,10	0,030	0,035	5,5	1,20	0,60	0,40

Před ohřevem oceli byly měřeny parametry pro vyhodnocení procesu, které jsou zobrazeny na **obr.1**, patří zde chemické složení oceli (Al, Si, Mn, Cr), počáteční teplota a množství struskotvorných přísad. Na základě požadované hodnoty teploty bylo přidáno určité množství Al_{gran} a množství dmýchaného kyslíku. Po ohřevu byla změřená teplota oceli a stanovena chemická analýza oceli a strusky. Data z experimentálních taveb byly aplikovány do vytvořeného algoritmu pro výpočet teploty po ohřevu a byly vyhodnoceny zásadní parametry ovlivňující přesnost výpočtu teploty. Prvotní experimentální tavby probíhaly bez korekce parametru, bylo tak možno získat data v širokém rozsahu okrajových podmínek viz **obr. 4**. Jak je patrné průměrné počáteční teploty se pohybují kolem 1550 °C. Vysoký rozptyl je dán faktem, že pecní struska je před sekundárním zpracováním stahována z pánve **obr.4a** a čímž dochází k poklesu teploty oceli. Extrémní rozptyly jsou pozorovatelné u obsahu křemíku a hliníku před ohřevem **obr.4b-c**, které významně ovlivňují teplotní bilanci. Důležitý je i průměrný nárůst teplot po ohřevu, kdy průměrná hodnota nárůstu představuje 149 °C **obr.4c**. Rychlost nárůstu je v souladu s parametry ostatních provozovatelů zařízení pro chemický ohřev **obr.4d** [3].



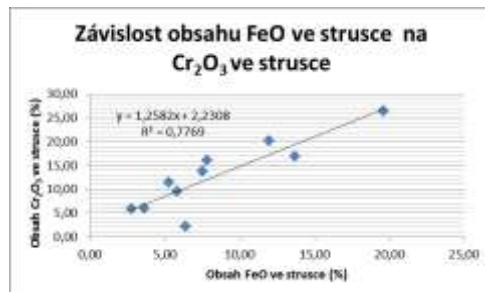
Na obr. 3 je zobrazeno srovnání korelace mezi teplotou vypočítanou a naměřenou. Na základě statistického šetření byly stanoveny základní parametry, které ovlivňují přesnost výpočtu teploty dle okrajových podmínek. Důležitým a statisticky významným parametrem, který významně ovlivňuje přesnost výpočtu je počáteční obsah Si ($R^2 = 43,69$), množství zreagovaného křemíku ($R^2 = 56,68$), propal chromu ($R^2 = 28,15$), rozdíl teplot před ohřevem a po ohřevu ($R^2 = 11,50$) a koeficient využití kyslíku ($R^2 = 25,09$). Koeficient využití kyslíku představuje podíl mezi kyslíkem stechiometricky vypočteným a kyslíkem skutečným, který byl dmýchán do ocelové lázně. Je nutno rovněž poznamenat, že významným faktorem jsou tepelné ztráty, které nejsou v této fázi uvažovány.



Produkty oxidace negativním způsobem ovlivňují chemické složení struskové fáze, což je jeden z důvodů pro minimalizaci propalů prvků typu křemík, mangan a chróm. Z naměřených dat byly vyhodnocovány faktory ovlivňující propaly jednotlivých prvků. Důležitým faktorem ovlivňujícím propal manganu a chrómu je obsah křemíku po ohřevu. Z obr. 4 je patrné, že jakmile klesne obsah křemíku během ohřevu pod cca 0,20 hm.% dochází k výraznější oxidaci manganu a chrómu. Na obr. 5 lze pozorovat linerání závislost mezi obsahem Cr_2O_3 ve strusce a obsahem FeO ve strusce. Kriteria propalu železa jsou shodné s podmínkami ovlivňujícími propal chrómu.



Obr.4 Vliv množství dmýchaného O₂ na propal Si, Mn a Cr.



Obr. 5. Vztah mezi obsahem FeO a Cr₂O₃ ve strusce po ohřevu.

Na základě vyhodnocení vlivu okrajových podmínek a vlivu látek vstupujících do procesu na průběh chemického ohřevu u experimentálních patří mezi statisticky významné následující parametry:

- Významným faktorem ovlivňujícím přesnost tepelné bilance je koeficient využití kyslíku,
- důležitým faktorem ovlivňujícím přesnost je propal manganu a chromu,
- propal chromu a manganu (i železa) během chemického ohřevu je závislý na obsahu křemíku po ohřevu, kdy kritická hodnota obsahu Si po ohřevu je 0,20 hm.%,
- s rostoucím propalem roste obsah tzv. snadno redukovatelných oxidů ve strusce, které je pro zlepšení výsledné kvality oceli (obsah kyslíku v oceli a mikročistotu) je nutno redukovat,
- před ohřevem je vhodné dávkovat množství CaO v množství 50-150 kg, který zajišťuje vytvoření spolu s Al₂O₃ tekutější strusku,

4. ZÁVĚR

V provozních podmínkách elektroocelárny TŽ, a.s. bylo provedeno hodnocení procesu chemického ohřevu oceli. Důvodem byly výsledky statistické analýzy, kdy teplota po ohřevu oceli má významný vliv na interní výmětovitost. Byla vytvořena rovnice pro predikci konečné teploty během chemického ohřevu. Ohřev oceli pomocí tepla chemických reakcí v podmínkách elektroocelárny TŽ, a.s. je veden za velice komplikovaných podmínek, hlavně z pohledu nárůstu teploty po ohřevu. Nárůst teploty je sto padesát a v extrémních případech i dvě stě stupňů. Za významný parametr snižující přesnost predikce teploty po ohřevu se jeví tepelné ztráty během ohřevu. Na základě zjištěných poznatků byly upraveny okrajové podmínky vedení chemického ohřevu jako obsah křemíku před ohřevem, množství reaktantů vstupujících do procesu a množství struskotvorných přísad s cílem minimalizace negativních efektů chemického ohřevu.

Problematika vývoje technologie je řešena v rámci výzkumného projektu MPO TIP-FR3/373 Výzkum a vývoj nových subledeburitických nástrojových ocelí na zpracování dřeva se zvýšenou výkonností.

LITERATURA

- [1] FRUEHAN, R.J. (ed.) The Making, Shaping and Treating of Steel. 11th Edition *Steelmaking and Refining Volume*. Pittsburgh: AISE Steel Foundation. 2003.
- [2] SMETANA, B.; ŽALUDOVA, M., ZLÁ, S., DOBROVSKÁ, J., TKADLEČKOVÁ, M., ROSYPALOVÁ, S. Possibilities of heat capacity measurement of metallic systems.. *METAL 2012, BRNO*.
- [3] STOLTE, G. THE SECONDARY METALLURGY: FUNDAMENTALS, PROCESSES, APPLICATIONS, AISE, 2002, ISBN 3-514-00648-2

POUŽITÍ STATISTICKÉ HYPOTÉZY PRO OVĚŘENÍ VÝZNAMNOSTI VLIVU ZMĚNY PŘI ŘEŠENÍ NEJAKOSTNÍ VÝROBY

USING STATISTICAL HYPOTHESIS TO CONFIRM THE INFLUENCE OF SIGNIFICANT CHANGES WHILE RESOLVING POOR QUALITY PRODUCED PARTS

Renáta LAKOMÁ^a, Libor ČAMEK^b

^a Havlíčkova 62, 742 21 Kopřivnice, ČR, r.lakoma@seznam

^b VŠB – Technická univerzita Ostrava, Fakulta metalurgie a materiálového inženýrství, ČR, libor.camek@vsb.cz

Abstract

This report presents the results of a research that was done on a practical sample in a precise casting company where the parts are casted by the mean of the low-wax casting method. Hypothesis testing is a method that is able to bring a presumption about statistical significance of the implemented change on the base of relevant data and this, with high probability. The attention was focused on decreasing the poor quality production in the cast parts production phases where wax and ceramic were used. Data in technological flow were compared before and after the implementation of the change. The statistically conclusive influence of the given change was confirmed by using statistical hypothesis.

1. ÚVOD

Výsledkem růstu nejakostní výroby ve slévárně oceli jsou různé organizační a technologické komplikace, které významně zvyšují výrobní náklady při výrobě odlitků. Možnosti pro ověření a zlepšení stavu technologických procesů jsou například v oblasti využívání statistických hypotéz.

Používáním metod testování statistických hypotéz lze ověřit, zda daný zásah do výroby byl statisticky významný a tudíž zavedené opatření splnilo svůj účel.

2. ZÁKLADNÍ TESTY TESTOVÁNÍ STATISTICKÝCH HYPOTÉZ

Pro zjištění významnosti změny v procesu můžeme použít test významnosti mezi dvěma výběrovými průměry - dvouvýběrový t-test [1, 2, 3]. T-test je test, který se používá pro hodnocení experimentů, kde neznáme střední hodnotu základního souboru. Porovnáváme pouze 2 soubory výběrových dat. Data mohou být představována buď dvěma měřeními provedenými opakovaně u jedné skupiny jedinců, typické je měření před a po daném experimentu nebo dvěma nezávislými skupinami měření.

U dvouvýběrového t-testu je nulová hypotéza:

$$H_0: \mu_1 = \mu_2$$

Alternativní hypotéza:

$$H_1: \mu_1 \neq \mu_2$$

2.1 F-test, nulová hypotéza přijata

V případě, že při F-testu je přijata nulová hypotéza ($H_0: \sigma_1^2 = \sigma_2^2$) se testovací kritérium vypočítá Eq. (1):

$$T = \frac{\bar{x}_1 - \bar{x}_2}{\sqrt{\frac{(n_1-1)S_1^2 + (n_2-1)S_2^2}{n_1+n_2}}} \cdot \sqrt{\frac{n_1 \cdot n_2 \cdot (n_1+n_2-2)}{n_1+n_2}} \quad (1)$$

kde \bar{X}_1, \bar{X}_2 výběrový průměr,
 S_1^2, S_2^2 výběrové rozptyly,
 n_1, n_2 rozsahy 1. a 2. výběru.

Kritická hodnota $t_{n_1+n_2-2}(p)$ se určí z tabulek Studentova rozdělení pro $n_1 + n_2 - 2$ stupně volnosti a hladinu významnosti p .

Je-li $|T| > t_{n_1+n_2-2}(p)$, H_0 se zamítá a H_1 se přijímá.

2.2 F-test, nulová hypotéza zamítnuta

V případě, že při F-testu je nulová hypotéza zamítnuta ($H_0: \sigma_1^2 \neq \sigma_2^2$) se testovací kritérium vypočítá Eq. (2,3):

$$T = \frac{\bar{x}_1 - \bar{x}_2}{\sqrt{V_1 + V_2}} \quad (2)$$

$$\text{kde } V_i = \frac{S_i^2}{n_i - 1} \quad (3)$$

$i = 1, 2.$

Kritická hodnota K se vypočítá Eq. (4):

$$K = \frac{V_1 \cdot t_{n_1-1}(p) + V_2 \cdot t_{n_2-1}(p)}{V_1 + V_2} \quad (4)$$

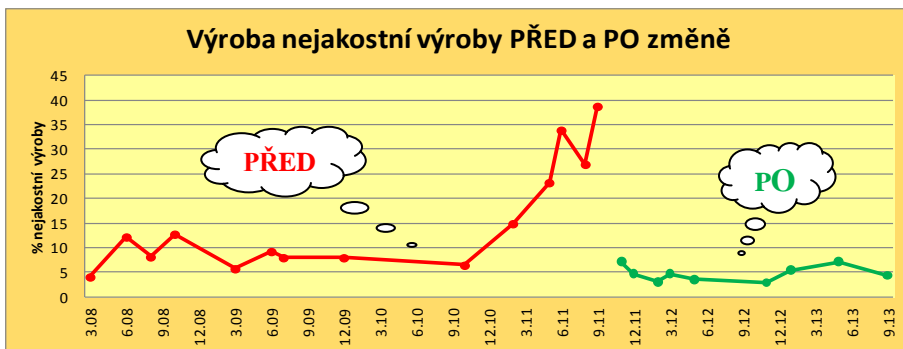
$t_{n_1-1}(p), t_{n_2-1}(p)$ se určí z tabulek Studentova rozdělení pro $n_1 - 1$ a $n_2 - 2$ stupně volnosti a hladinu významnosti p .

Je-li $|T| > K$, H_0 se zamítá a H_1 se přijímá.

Předpoklad, že oba výběry musí pocházet z normálního rozdělení, nemusí být dodržen. T- test je počítán s průměry obou výběrů a ty mají přibližně normální rozdělení.

3. ŘEŠENÍ STATISTICKÉ VÝZNAMNOSTI VE VÝROBNÍM PROCESU NA KONKRÉTNÍM PŘÍPADU

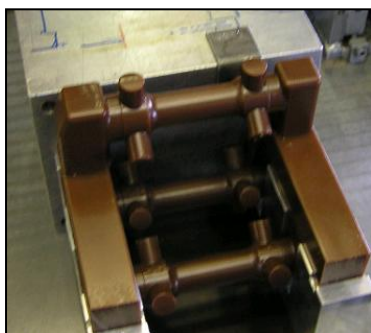
Na základě Paretovy analýzy byl zvolen odlitek, kde se zmetkovitost – vada vosku a vada keramiky - pohybovala skokovitě **obr. 1** (červený graf) a finanční ztráta byla vysoká. Zelený graf na **obr. 1** znázorňuje výskyt nejakostní výroby po zavedení opatření v procesu na oddělení voskovna.



Obr. 1: Porovnání % nejakostní výroby PŘED a PO zavedení opatření

Jako možná příčina vysoké zmetkovitosti bylo stanoveno neustále opakující se špatné zatažení spojů při lepení voskového stroměčku. Při slepení celé konstrukce, nebyl dostatečný přístup ke všem spojům na kvalitní zatáhnutí všech spojů. Na centrální kůl se nejdříve nalepily předem nařezané voskové tyče - větve, na které se následovně nalepily modely. Jakmile byly všechny části slepeny, byla kontrola všech spojů obtížná. A to i proto, že roztavený vosk vytvářel dojem správného a bezchybného spoje. Při jeho ochlazení však docházelo ke smrštění a spoj se otevíral. V případě nedostatečného zatažení, nebo opakované následné kontroly a případné opravy, vznikaly mezi spojovanými částmi mezery, do kterých se při obalu dostávala břečka a vytvořila v dutině skořepiny stěnu, která byla při lití odlomena a rozplavena do odlitků.

Vyřešit problémy se špatně zataženými spoji bylo možno jen změnou systému lepení. Například zlepšením přístupu ke spojům a usnadnění jejich kontroly. Z těchto důvodů byl



Obr. 2: Přípravek na kompletaci modelů

vytvořen lepicí přípravek na kompletaci modelů s větvemi, který je znázorněn na **obr. 2**. Tímto způsobem lepení vznikl blok čtyř modelů a dvou větví, který mohl být libovolně otáčen, zatahován a kontrolován. Po kontrole spojů byl celý blok nalepen na centrální kůl.

Vzhledem k množství výrobních zakázek byla data sbírána po zavedení opatření od roku 2011. Analýza proběhla po 9-ti výrobach. V prvním kroku bylo vyhodnocení modelů provedeno pouze výpočtem v procentech nejakostní výroby a až poté, byla data vyhodnocena statistickými výpočty.

4. DOSAŽENÉ VÝSLEDKY

Získaná data byla podrobena detailní analýze, a to od základní statistické analýzy, které jsou uvedeny v **tab. 1** až po vyhodnocení statistické významnosti provedené změny, které obsahuje **tab. 2**.

Tab. 1 Základní hodnoty statistické analýzy

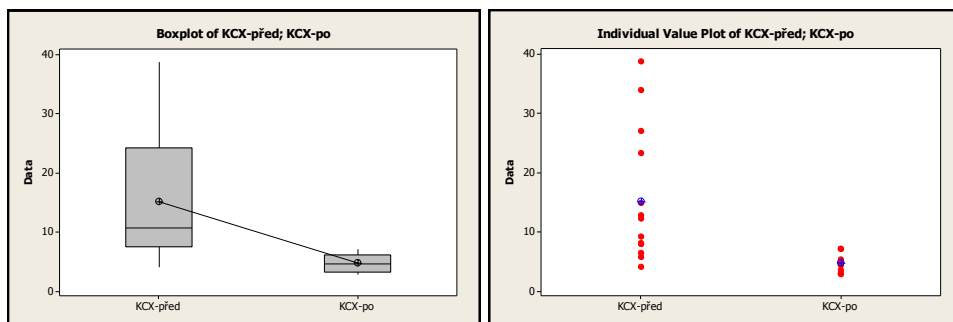
	PŘED	PO
Celkové množství	14 976 ks	12 108 ks
Nejakostní výroba – vada vosku + keramika	2 298 ks	683 ks
Střední hodnota	157,1	66,4
Směrodatná odchylka	108,0	42,7
X_{max}	391 ks	165 ks
X_{min}	41 ks	27 ks

Z dosažených výsledků v **tab. 1** je patrné, že při téměř stejné množství výrobě odlitků byla ztrátovost po zavedení opatření v podobě přípravku o více než polovinu menší. Tento jednoznačně vizuální výsledek bylo nutné prokázat. Ideální pro srovnání dvou výběrů je test významnosti rozdílu mezi dvěma výběrovými průměry (t-test). Výsledky jsou uvedeny v **tab. 2**.

Tab. 2 Základní hodnoty statistické analýzy

Podpis: xxxxxxxxxx	PŘED opravou	PO opravě	WM XXXX	
<i>průměr</i>	15,2	4,74	Datum vyhodnocení: 12.09.2013	
<i>směrodatná odchylka</i>	11,1	1,57		
			Výsledek: STATISTICKY VÝZNAMNÝ VLIV	
F-test	$T = \frac{S_1^2}{S_2^2}$		t-test	$T = \frac{\bar{X}_1 - \bar{X}_2}{\sqrt{V_1 + V_2}}$
F-test	P- Value < 0,05		t-test	P- Value < 0,05
F-test	přijímáme $H_1: \sigma_1^2 \neq \sigma_2^2$		t-test	zamítáme $H_0:$ $\sigma_1^2 = \sigma_2^2$

Základem k použití jednoho ze dvou testů je porovnání rozptylů F – testem. Na **obr.3** jsou znázorněny rozptyly PŘED a PO opatření ve dvou různých pohledech. Pomocí Box-plotu a také pomocí individuálních hodnot. Také zde je patrná vizuální rozdílnost a tudíž lze předpokládat, že zavedené opatření mělo významný vliv.

**Obr.3:** Sledované hodnoty pomocí Box-plotu a grafu individuálních hodnot

5. ZÁVĚR

Při vysokém nárůstu nejakostní výroby, byla provedena kontrolní analýza technologického procesu na daném odlitku se zaměřením na vady vosku a vady keramiky. Dosažené výsledky rozboru stavu výrobní technologie vedla k zavedení opatření v podobě nového výrobního přípravku na oddělení voskovna. Následně byl proveden kontrolní test statistické významnosti rozdílu mezi dvěma výběrovými průměry. Tento princip statistické analýzy byl použit i v jiných případech, kdy bylo rozhodnuto o detailnější sledování výrobního procesu. V případě neprokázání statistické významnosti zavedené změny, bylo pokračováno v analýzách dat. Výsledkem tohoto kontrolního testu bylo praktické prokázání a ověření statisticky významného vlivu na výrobní proces slévárny oceli.

LITERATURA

- [1] TOŠENOVSKÝ, J.; DUDEK, M. Základy statistického zpracování dat, Ostrava 2000, ISBN 80-248-0006-3.
- [2] TOŠENOVSKÝ, J.; NOSKIEVIČOVÁ, D. Statistické metody pro zlepšování jakosti, Ostrava 2000, ISBN 80-7225-040-X.
- [3] MELOUN, M.; MILITKÝ, J. Statistická analýza experimentálních dat, Praha 2004, ISBN 80-200-1254-0.

IMPACT TOUGHNESS OF CAR BODY AFTER WELDING WITH VARIOUS MICRO-JET COOLING

T. Węgrzyn^a, J. Piwnik^b T. Ł. Wszolek^c, P. Kulak^d

^a TECHNICAL UNIVERSITY OF SILESIA, Transport Department, PL, tomasz.wegrzyn@polsl.pl

^b BIALYSTOK UNIVERSITY OF TECHNOLOGY, Mechanical Faculty, PL, j.piwnik@pb.edu.pl

^c DIAGNO-TEST, PL, lukasz.wszolek@oszk.pl

^d LASERTEC, PL, p.kulak@lasertec.pl

Abstract

The paper focuses on low alloy steel after new welding method with micro-jet cooling. Weld metal deposit (WMD) was carried out for standard MIG and MAG welding and for MIG and MAG welding with micro-jet cooling. This method is very promising mainly due to the high amount of acicular ferrite in WMD. That structure corresponds with very good mechanical properties, is high impact toughness of welds. Micro-jet cooling after welding can find serious application in automotive industry very soon.

1. INTRODUCTION

Micro-jet technology gives chance to obtain weld that corresponds with much better impact toughness of WMD compared with classic welding method [1-5]. Good mechanical properties of weld correspond respectively with low-nitrogen and low-oxygen processes. Amount of nitrogen and oxygen has strong influence on metallographic structure because of the influence on acicular ferrite (AF) formation. Amount of AF must be treated as the most beneficial structure in low alloy steel WMD that directly corresponds with high impact toughness of weld [6-8]. Acicular ferrite is formed with non-metallic inclusion contact (nitride and oxide inclusions of welds). Even having the most optimal inclusion parameters in weld it is only possible to get maximal 55 % of AF in weld, but never more [9, 10]. Micro-jet cooling just after welding gives a new chance to increase seriously high amount of AF in weld and consequently micro-jet cooling effects on impact toughness of weld [11-14]. The micro-jet cooling was tested for low alloy steel with various micro-jet gases: argon, helium, nitrogen. First, gas mixture of 79% Ar and 21% CO₂ was tested for micro-jet cooling.

2. AIM AND PLAN RESEARCH

The present paper aims at outlining micro-jet innovations in MIG and MAG welding which represent steps ahead to achieve the objective:

- acicular ferrite in WMD,
- increase the impact toughness of WMD.

The weld metal deposit was prepared by welding with micro-jet cooling with varied gases for both MIG/MAG welding and micro-jet cooling process. To obtain various amount of acicular ferrite in weld welding process with micro-jet injector was installed. Main parameters of micro-jet cooling were slightly varied:

- cooling steam diameter was varied twice (40 μm and 50 μm),
- number of cooling jets was varied twice (1 and 2),
- gas pressure was varied twice (0.4 MPa until 0.5 MPa),
- micro-jet gases were varied (argon, nitrogen, helium, gas mixture of 79% Ar and 21% CO₂).

MIG/MAG welding process was based on two shielded gases: argon and gas mixture of 79% Ar and 21% CO₂. **Figure 1** illustrates montage of welding head and micro-jet injector.

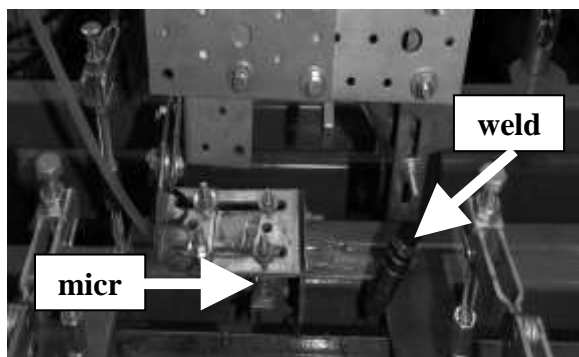


Fig. 1. Montage of welding head and micro-jet injector

3. MATERIALS TO RESEARCH

The basic materials to research were S355J2G3 steel. Various welds of standard MIG/MAG welding were compared firstly without innovative micro-jet cooling technology. A typical weld metal deposit had rather similar chemical composition in all tested cases, except oxygen amount (**table 1**). Argon was chosen as shielded gas for MIG welding and gas mixture of 79% Ar and 21% CO₂ for MAG welding.

Table 1. Chemical composition of WMD without micro-jet cooling

MIG Welding process	Element	Amount
MIG Welding process	C	0.08%
MIG Welding process	Mn	0.79%
MIG Welding process	Si	0.39%
MIG Welding process	P	0.017%
MIG Welding process	S	0.018%
MIG Welding process	O	380 ppm
MAG Welding process	N	50 ppm
MAG Welding process	C	0.08%
MAG Welding process	Mn	0.77%
MAG Welding process	Si	0.37%
MAG Welding process	P	0.017%
MAG Welding process	S	0.017%
MAG Welding process	O	530 ppm
MAG Welding process	N	50 ppm

4. RESEARCH AND DISCUSSION

Various welds of standard MIG/MAG welding with and without micro-jet cooling were compared. Micro-jet gas has influence on intensive cooling conditions, but does not have serious influence on chemical WMD composition. Oxygen and nitrogen in WMD were counted only for the same micro-jet parameters:

- diameter (40 μm),
- number of jet (only one),
- gas pressure (only 0.4 MPa).

A typical weld metal deposit had rather similar chemical composition in all tested cases, except nitrogen and oxygen amount (**table 2**).

Table 2. Oxygen and nitrogen in WMD after welding with micro-jet cooling

Welding process	Element	Amount
MIG welding (Ar), without micro-jet cooling	O	380 ppm
MIG welding (Ar), He as micro-jet gas	O	380 ppm
MIG welding (Ar), Ar as micro-jet gas	O	380 ppm
MIG welding (Ar), N ₂ as micro-jet gas	O	370 ppm
MAG welding (79% Ar and 21% CO ₂), without micro-jet cooling	O	530 ppm
MAG welding (79% Ar and 21% CO ₂), He as micro-jet gas	O	530 ppm
MAG welding (79% Ar and 21% CO ₂), Ar as micro-jet gas	O	530 ppm
MAG welding (79% Ar and 21% CO ₂), N ₂ as micro-jet gas	O	520 ppm
MIG welding (Ar), without micro-jet cooling	N	50 ppm
MIG welding (Ar), He as micro-jet gas	N	50 ppm
MIG welding (Ar), Ar as micro-jet gas	N	50 ppm
MIG welding (Ar), N ₂ as micro-jet gas	N	70 ppm

MIG welding (Ar), gas mixture of 79% Ar and 21% CO ₂ for micro-jet cooling	N	60 ppm
MIG welding (Ar), gas mixture of 79% Ar and 21% CO ₂ for micro-jet cooling	O	535 ppm
MAG welding (79% Ar and 21% CO ₂) without micro-jet cooling	N	55 ppm
MAG welding (79% Ar and 21% CO ₂), He as micro-jet gas	N	55 ppm
MAG welding (79% Ar and 21% CO ₂), Ar as micro-jet gas	N	55 ppm
MAG welding (79% Ar and 21% CO ₂), N ₂ as micro-jet gas	N	75 ppm
MAG welding (79% Ar and 21% CO ₂), also gas mixture of 79% Ar and 21% CO ₂ for micro-jet cooling	N	60 ppm
MAG welding (79% Ar and 21% CO ₂), also gas mixture of 79% Ar and 21% CO ₂ for micro-jet cooling	O	535 ppm

For standard MIG welding, much lower amount of oxygen in WMD than in MAG welding according to oxygen process classification were observed [9, 10]. For standard MIG and MAG welding, comparable amount of nitrogen were observed. It is easy to deduce that micro-jet cooling after welding has strong influence only on nitrogen amount in WMD. After chemical analyses the metallographic structure was carried out. Various amount of acicular ferrite is shown in **table 3**.

Table 3. Acicular ferrite in WMD after welding with various micro-jet cooling

Micro-jet gas	Micro-jet gas pressure [MPa]	Micro-jet diameter [μm]	Ferrite AF
-	-	-	55%
He	0.4	40	60%
He	0.4	50	61%
He	0.5	40	61%
He	0.5	50	59%
Ar	0.4	40	71%
Ar	0.4	50	73%
Ar	0.5	40	73%
Ar	0.5	50	72%
N ₂	0.4	40	53%

N ₂	0.4	50	51%
N ₂	0.5	40	50%
N ₂	0.5	50	49%
79% Ar and 21% CO ₂	0.4	40	64%
79% Ar and 21% CO ₂	0.4	50	69%
79% Ar and 21% CO ₂	0.5	40	68%
79% Ar and 21% CO ₂	0.5	50	66%

Tables 3 shows that in all cases argon is the most beneficial micro-jet gas. First experiment with gas mixture of 79% Ar and 21% CO₂ could be treated as a very good choice. Helium is too intensive cooling gas (small amount of N in WMD, but low amount of AF in weld). Nitrogen as micro-jet gas could be treated as a wrong choice (high amount of N in WMD and low amount of AF). In standard MIG/MAG welding process (without micro-jet cooling) are higher amounts of grain boundary ferrite (GBF) usually observed and site plate ferrite (SPF) fraction meanwhile after welding with micro-jet cooling both GBF and SPF structures were not so dominant. In all tested cases, MAC (self-tempered martensite, retained austenite, carbide) phases on the level of 3% were also observed. Acicular ferrite with percentage above 70% was gettable only in one case after MIG welding with argon micro-jet cooling (shown on **figure 2, table 3**).

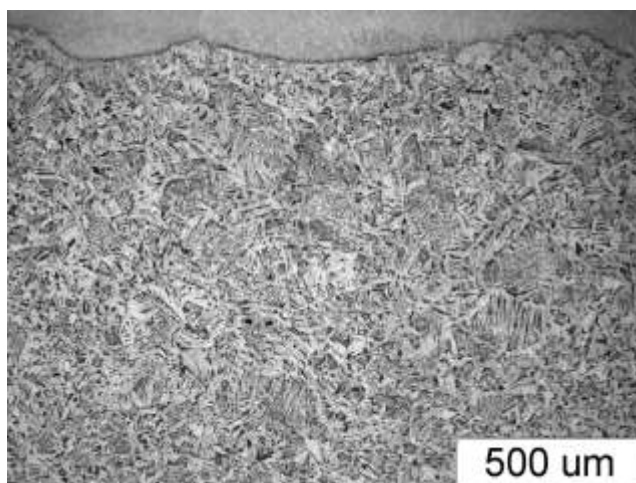


Fig. 2. High amount of acicular ferrite in weld (73%) after Ar micro-jet cooling

After microstructure studies the Charpy V impact toughness of the deposited metal were carried out (5 specimens). The Charpy tests were only taken at temperature - 40° C and +20° C. Impact toughness of WMD was carried out only for the same micro-jet parameters:

- diameter (40 μm),
- number of jet (only one),

- gas pressure (only 0.4 MPa).

The impact toughness results is given in table 4.

Table 4. Impact toughness of WMD after welding with various micro-jet cooling

Welding method	Micro-jet gases	Impact toughness KCV, J (at -40° C)	Impact toughness KCV, J (at -20° C)	Impact toughness KCV, J (at +20° C)
MIG	-	43	65	181
MAG	-	below 40	59	175
MAG	Ar	54	77	183
MIG	Ar	59	81	195
MAG	He	46	61	186
MIG	He	51	64	182
MAG	N ₂	below 40	43	152
MIG	N ₂	below 40	46	155
MAG	79% Ar and 21% CO ₂	52	76	192
MIG	79% Ar and 21% CO ₂	53	79	193

It is possible to deduce that impact toughness at ambient and negative temperature (-20° C and -40° C) of weld metal deposit is apparently affected by the kind of various micro-jet cooling. Micro-jet technology always strongly proves impact toughness of WMD. Argon and gas mixture of 79% Ar and 21% CO₂ might be treated as better micro-jet gases than helium, however micro-jet cooling with helium gives better results than simple MIG/MAG welding without micro-jet cooling. Impact toughness acceptance requirements for 4 class (minimum 47 J at and -40° C) are present only for welding with micro-jet cooling, when micro-jet gases are argon, helium or gas mixture of 79% Ar and 21% CO₂. It is easy to deduce, that nitrogen must not be used for micro-jet cooling after low alloy steel welding.

5. CONCLUSION

The results confirm that in low alloy steel welding there are two general types of tests performed: impact toughness and microstructure. Acicular ferrite and MAC phases (self-tempered martensite, upper and lower bainite, retained austenite, carbides) were fully analyzed and counted for each weld metal deposit. The innovative micro-jet technology was firstly recognized with great success for MIG welding. In that paper micro-jet cooling technology was also precisely described and tested for MAG welding process with three various micro-jet gases: argon, helium, nitrogen, gas mixture of argon and carbon dioxide. On the basis of investigation it is possible to deduce that micro-jet technology could be important complement of both welding methods: MIG and MAG. An important part of the article was to analyze impact toughness of welds after various micro-jet cooling. Final conclusions:

- micro-jet cooling could be treated as an important element of both MIG and MAG welding process,

- b) micro-jet cooling after welding can prove amount of ferrite AF, the most beneficial phase in low alloy steel WMD,
- c) argon or gas mixture of argon and carbon dioxide could be treated as optimal micro-jet gases for low alloy steel welding processes for both MIG and MAG,
- d) helium and nitrogen could not be treated as a good choice for low alloy steel micro-jet welding, however micro-jet helium cooling gives better results than simple MIG/MAG welding without micro-jet cooling:

REFERENCES

- [1] WĘGRZYN T., PIWNIK T., WIESZAŁA J., HADRYŚ D., Control over the steel welding structure parameters by micro-jet cooling, ARCHIVES OF METALLURGY AND MATERIALS, ISS 1, Vol 57, 2012, no 3, pp. 679-685.
- [2] PIWNIK J, HADRYŚ D., SKORULSKI G.,: Plastic properties of weld after micro-jet cooling ; JOURNAL OF ACHIEVEMENTS IN MATERIAL AND MANUFACTURING ENGINEERING, Vol 59, 2013, No 1, pp. 20-25.
- [3] WĘGRZYN T.: The Classification of Metal Weld Deposits in Terms of the Amount of Oxygen. PROC OF ISOPE 1999,Cupertino – California – USA IV,1999, pp. 212 – 216.
- [4] WĘGRZYN T., The Classification of Metal Weld Deposits in Terms of the Amount of Nitrogen. PROCEEDINGS of ISOPE'2000, Seattle, USA, 2000, pp. 130 – 134.
- [5] SZCZUCKA-LASOTA B., FORMANEK B., HERNAS A., SZYMAŃSKI K.: Oxidation models of the growth of corrosion products on the intermetallic coatings strengthened by a fine dispersive Al₂O₃, Journal of Materials Processing Technology, Volumes 164-165, r:2005, s:935-939
- [6] FORMANEK B., JÓŹWIAK S., SZCZUCKA-LASOTA B., DOLATA-GROSZ A., BOJAR Z, Intermetallic alloys with ceramic particles and technological concept for high loaded materials, Journal of Materials Processing Technology, Volumes 164-165, r:2005, s 850-855
- [7] FORMANEK B. , SZYMAŃSKI K., SZCZUCKA-LASOTA B.: New generation of protective coatings intended for the power industry, Journal of Materials Processing Technology, Volumes 164-165, r:2005, s:850-855
- [8] SŁANIA, J (2005). "Influence of phase transformations in the temperature ranges of 1250-1000°C and 650-350°C on the ferrite content in austenitic welds made with T 23 12 LRM3 tubular electrode", Metallurgy and Materials, Vol 3/2005,
- [9] BURDZIK R., FOLEGA P., ŁAZARZ B., STANIK Z., WARCZEK J., Analysis of the impact of surface layer parameters on wear intensity of friction pairs, ARCHIVES OF METALLURGY AND MATERIALS, Vol 57, 2012, No 4, pp. 987– 993.
- [10] BURDZIK R., Research on the influence of engine rotational speed to the vibration penetration into the driver via feet - multidimensional analysis, JOURNAL OF VIBROENGINEERING, Vol 15 , 2013, No 4, pp. 2114 – 2123.
- [11] LUKASZKOWICZ, K, KRIZ, A, SONDROR, J (2011). "Structure and adhesion of thin coatings deposited by PVD technology on the X6CrNiMoTi17-12-2 and X40 CrMoV5-1 steel substrates", Materials Science and Engineering, Vol 51, pp 40-47,
- [12] YOSHIFUMI A., HOZUMI G., Friction and wear of carbon steel near T1-transition under dry sliding, TRIBOLOGY INTERNATIONAL, Vol 39, 2006, pp. 756 – 762.
- [13] LISIECKI A., Diode laser welding of high yield steel. Proc. of SPIE Vol. 8703, Laser Technology 2012: Applications of Lasers, 87030S (January 22, 2013), DOI: 10.1117/12.2013429
- [14] LISIECKI A., Welding of titanium alloy by Disk laser. Proc. of SPIE Vol. 8703, Laser Technology 2012: Applications of Lasers, 87030T (January 22, 2013), DOI: 10.1117/12.2013431

REDUKCE OXIDŮ CHROMU ZE STRUSKY PŘI VÝROBĚ VYSOCE-LEGOVANÝCH OCELÍ

REDUCTION OF CHROMIUM OXIDES FROM SLAG AT THE PRODUCTION OF HIGH-ALLOYED STEELS

Ladislav SOCHA^a, Zdeněk ADOLF^a, Jiří BAŽAN^a, Pavel MACHOVČÁK^b

^a VŠB – Technická univerzita Ostrava, FMMI, Katedra metalurgie a slévárenství, ČR,

ladislav.socha@vsb.cz, zdenek.adolf@vsb.cz, jiri.bazan@vsb.cz

^b VÍTKOVICE HEAVY MACHINERY a.s., ČR, pavel.machovcak@vitkovice.cz

Abstract

In the steel industry, requirements for production optimization by the help of decreasing of energy and economical demands increase permanently. One of the possibility how to meet these requirements within the production in the electric arc furnace (EAF) is the technology of foamy slag. During the production of carbon or low-alloyed steels, technology of foamy slag is commonly used at EAF. However, application of this technology during production of high-alloyed steels is limited due to the high viscosity of slag containing a high amount of Cr_2O_3 which influences the foamy slag. In this paper, basic possibilities of Cr_2O_3 reduction from slag at application of various reduction agents, application method and modification of the melting technology during production of high-alloyed steels in EAF are given.

1. ÚVOD

Obsah chromu ve vysoce-legovaných ocelích se obecně pohybuje v rozmezí od 8 do 30 hm. %. V průběhu tavení ocelové vsázky obsahující chrom dochází k jeho ztrátě oxidací přechodem do strusky při výrobě oceli v elektrické obloukové peci (dále jen EOP). K oxidaci chromu v EOP dochází v průběhu jednotlivých technologických operací, avšak v různé intenzitě. K prvotním ztrátám dochází již v průběhu tavení vsázky v EOP, ale k hlavní části ztrát chromu z taveniny dochází v průběhu oxidačního údobí, ve kterém je dmýchán kyslík s cílem zajištění základních zkujňovacích reakcí a oduhličení taveniny. Vysoký obsah chromu ve strusce ovlivňuje její vlastnosti, což se projevuje vytvořením struskové krusty s vysokou viskozitou, která snižuje reaktivitu strusky a zabraňuje tvorbě pěnivé strusky v průběhu výroby oceli v EOP [1].

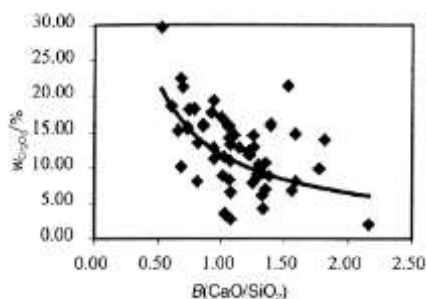
V ocelářském průmyslu jsou neustále zvyšovány požadavky na optimalizaci výroby snížením energetické a ekonomické náročnosti. Jednu z možností, jak lze tyto požadavky splnit v rámci výroby v EOP, představuje technologie pěnivé strusky. Při výrobě uhlíkových, nebo nízkolegovaných ocelí se na EOP běžně používá technologie pěnivé strusky. Avšak při výrobě vysoce-legovaných ocelí je využití této technologie omezené, z důvodu vysoké viskozity strusky obsahující velký podíl oxidů chromu, který má negativní vliv na pěnivost strusky. V předloženém příspěvku jsou uvedeny základní možnosti redukce oxidů chromu ze strusky při použití různých redukčních činidel, způsobu aplikace a úpravy technologie tavení při výrobě vysoce-legovaných ocelí v EOP.

2. REDUKCE OXIDŮ CHROMU ZE STRUSKY PŘI VÝROBĚ VYSOCE-LEGOVANÝCH OCELÍ

Účinná redukce oxidů chromu ze strusky při výrobě vysoce-legovaných ocelí závisí na výběru vhodného redukčního činidla a aplikované technologii redukce v průběhu zpracování oceli na EOP. Aplikovaná technologie a vhodné redukční činidlo by měla zajistit vysoký stupeň redukce oxidu chromu ze strusky. Volba redukčního činidla však závisí na vybavení

a technologických možnostech provozované EOP. Mezi používaná redukční činidla patří: *křemík, uhlík, hliník a karbid vápníku*. V provozních podmínkách bylo vyvinuto a aplikováno několik technologií, avšak pro účinnou redukci ztrát chromu v tavenině je nutno minimalizovat ztráty již v údobí tavení a především v průběhu oxidačního údobí.

Prvním krokem pro řízenou redukci oxidů chromu ve strusce nebo-li kontrolu obsahu chromu v tavenině představuje použití ocelové vsázky nebo feroslitin ($FeSi$) s vysokým obsahem křemíku, a to při zajištění jeho obsahu 0,3 hm. % po roztavení vsázky. Křemík snižuje míru oxidace chromu při nízkých teplotách, což lze využít v průběhu tavení vsázky, přičemž uhlík je účinným redukčním činidlem při dostatečné koncentraci a vyšších teplotách. V následujícím oxidačním údobí dochází k pokračování redukce oxidů chromu křemíkem v tavenině [2]. Redukce oxidů chromu křemíkem probíhá dle následující chemické reakce:



Obr. 1: Vliv bazicity strusky na obsah Cr_2O_3 ve strusce

Výsledkem redukce oxidů chromu jsou v případě křemíku a hliníku oxidy, které snižují zásaditost strusky, což vede k nutnosti přidavku vápna a zvýšení množství strusky v EOP. Bazicitu, nebo-li zásaditost strusky představuje významný parametr ovlivňující redukci oxidů chromu ze strusky. Vyšší bazicita strusky má pozitivní vliv na redukci oxidů chromu ze strusky, jak vyplývá z **obr. 1**. Dle výsledků **obr. 1** by se bazicita strusky měla pohybovat v rozmezí $B = 1,4$ až $1,8$ [3].

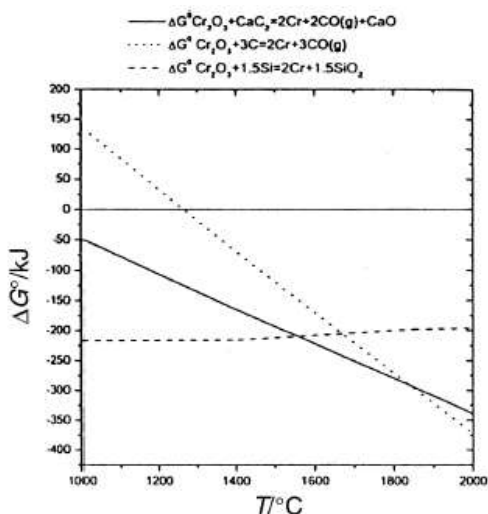
Pro omezení rozsahu oxidace chromu je používána technologie dmýchání uhlíku na strusku, protože je ekonomicky výhodnější než redukce pomocí křemíku nebo hliníku. Redukce oxidů chromu pomocí uhlíku je realizováno v provozních podmínkách dmýcháním uhlíku, který reaguje s oxidy ve strusce za vzniku oxidu uhelnatého podporujícího tvorbu pěnivé strusky. Nicméně pro efektivní redukci oxidů chromu dmýcháním uhlíku je nezbytná vysoká teplota strusky. Z tohoto důvodu je dmýchání uhlíku realizováno při paralelní dmýchání kyslíku v oxidačním údobí. Redukce oxidů chromu uhlíkem probíhá dle následující reakce:



Kromě technologie využívající jako redukční činidlo křemík, hliník nebo dmýchání uhlíku je používána technologie dmýchání karbidu vápníku [3]. Karbid vápníku reaguje s oxidy ve strusce, přičemž produkty reakcí představují chrom, oxid vápenatý a oxid uhelnatý. Vápno zastupuje struskotvornou přísadu podporující vytváření strusky. Oxid uhelnatý zlepšuje tvorbu pěnivé strusky v porovnání s dmýcháním prachového uhlíku. Redukce oxidů chromu karbidem vápníku probíhá dle následující reakce:



Jednotlivá redukční činidla je vhodné aplikovat za určitých podmínek, což lze charakterizovat pomocí změny Gibbsovy volné energie v závislosti na teplotě pro reakce oxidů chromu s křemíkem, uhlíkem nebo karbidem vápenatým, jak je patrné na **obr. 2**.



Obr. 2: Teplotní závislost Gibbsovy volné energie pro redukci oxidů chromu pomocí redukčních činidel

3. VÝZKUM A VÝVOJ PROGRESIVNÍ TECHNOLOGIE VÝROBY VYSOCE-LEGOVANÝCH OCELÍ V PODNIKU VÍTKOVICE HEAVY MACHINERY a.s.

Objem výroby vysoce-legovaných ocelí je v České republice na relativně nízké úrovni. Hlavním problémem jsou náklady na tuto výrobu, její vysoká energetická náročnost výroby a úroveň modernizace českých oceláren. Konkurenceschopnost českých hutních a strojírenských podniků v oblasti výroby těchto speciálních ocelí postupně klesá a výkivky, případně odlitky z vysoce-legovaných ocelí, jsou do České republiky stále více dováženy, přestože je tato výroba v České republice tradiční.

Na základě rostoucí poptávky po vysoce-legované oceli a dlouhodobé spolupráci společnosti VÍTKOVICE HEAVY MACHINERY a.s. s výzkumnými organizacemi představující Katedru metalurgie a slévárenství, FMMI, VŠB-TU Ostrava a MATERIÁLOVÝ A METALURGICKÝ VÝZKUM s.r.o. došlo k přípravě projektu, jehož jedna část je zaměřena na vývoj technologie výroby vysoce-legovaných ocelí se specializací na zvýšení výtěžku chromu ze strusky do taveniny kovu při výrobě vysoce-legovaných ocelí na výrobním agregátu představující intenzifikovanou EOP č. 5.

V průběhu řešení projektu budou provedeny série laboratorních, poloprovozních a provozních experimentů s cílem navrzení a ověření nové technologie redukce oxidů chromu ze strusky pomocí redukčních činidel představující křemík, hliník a uhlík. Získané poznatky během laboratorních a poloprovozních experimentů budou nejen napodobovat podmínky provozní EOP č. 5, ale budou také verifikovány v provozních podmínkách.

VÍTKOVICE HEAVY MACHINERY a.s. využije k realizaci řešení projektu moderní zařízení primární metalurgie EOP č. 5, včetně laboratorního vybavení pro stanovení analýz chemického složení oceli a strusky a zkoušení základních mechanických vlastností. Na EOP č. 5 bude navržen a odzkoušen prototyp zařízení pro řízenou redukci strusky s vysokým obsahem oxidů chromu vznikajících při výrobě vysoce-chromových ocelí. Vlastní řešení se bude orientovat na druh, množství a způsob dávkování redukčního činidla na hladinu strusky, přičemž bude navržena a ověřena technologie řízené redukce vysoce-chromové strusky.

VŠB-TU Ostrava, FMMI, Katedra metalurgie a slévárenství využije k řešení projektu zejména laboratorních experimentů. Výsledky získané během tavení malých vzorků budou

Z **obr. 2** vyplývá, že redukce oxidů chromu uhlíkem, je účinnější při vysoké teplotě. V praxi je tato technologie aplikována při dmýchání kyslíku v průběhu oxidačního údobí. Z křivky redukce oxidu chromu pomocí křemíku vyplývá, že reakce není závislá na teplotě a probíhá již při nízkých teplotách. V praxi je toto redukční činidlo vhodné aplikovat již v průběhu tavení vsázky v EOP. Z **obr. 2** také vyplývá vhodnost aplikace karbidu vápníku jako redukčního činidla dle dosažených nižších hodnot Gibbsovy energie až v rozmezí teplot 1550 °C až 1700 °C.

následně aproximovány do provozních podmínek. Budou upřesněny termodynamické podmínky redukce oxidů chromu ze strusky do kovu pomocí drčeného FeSi, drčeného hliníku a uhlíku v závislosti na obsahu chromu v kovu, teplotě a době redukce. Za tímto účelem budou provedeny série laboratorních experimentů a vyhodnocení, umožňující simulace provozních podmínek.

Společnost MATERIÁLOVÝ A METALURGICKÝ VÝZKUM s.r.o. bude v projektu využívat metalurgické agregáty jak klasické - atmosférické indukční tavicí pece, tak nově rekonstruované - vakuová a přetlaková indukční tavicí pec. Budou využity především akreditované laboratoře s novými laboratorními zařízeními, především pro provádění chemických analýz. Během řešení projektu budou pro indukční tavicí pec vypracovány a ověřeny nové technologie redukce chromu ze strusky pomocí redukčních činidel představující křemík, hliník a uhlík.

4. NÁVRH VÝPOČTU SPOTŘEBY REDUKČNÍCH ČINIDEL

Pro návrh technologie redukce oxidů chromu v průběhu tavby vysoce-legovaných ocelí v EOP byl v rámci Katedry metalurgie a slévárenství, FMMI, VŠB-TU Ostrava proveden teoretický výpočet spotřeby vybraných redukčních činidel. Průběh výpočtu je pro názornost uveden níže a je zaměřen na teoretickou spotřebu křemíku při redukcii oxidů chromu a dalších lehce redukovatelných oxidů ze strusky. Pro vlastní výpočet je nutné znát následující parametry:

- chemické složení chromem legované taveniny v EOP (viz **tab. 1**),
- aktivitu kyslíku v tavenině: $a_{[O]} = 80$ až 100 ppm,
- chemické složení strusky v EOP (viz **tab. 2**),
- hmotnost kovu: 60000 kg,
- hmotnost strusky: 3000 kg (tj. 5% hmotnosti kovu).

Tab. 1: Chemické složení chromem legované taveniny v EOP (hm. %)

C	Mn	Si	P	S	Cu	Ni	Cr	Mo
0,50	0,30	0,10	0,02	0,02	0,15	0,23	8,5	0,8

Tab. 2: Chemické složení strusky v EOP (hm. %)

CaO	Al ₂ O ₃	FeO	MnO	MgO	SiO ₂	Cr ₂ O ₃
28	10	15	5	8	8	20

Mezi lehce redukovatelné oxidy patří FeO, MnO, Cr₂O₃. Z uvedeného chemického složení strusky v **tab. 2** byl následně proveden výpočet hmotnosti jednotlivých oxidů a v nich obsaženého kyslíku ve 3000 kg strusky, což je vedeno v **tab. 3**.

Tab. 3: Stanovení hmotnosti sledovaných oxidů a v nich obsaženého kyslíku

Lehce redukovatelné oxidy	Obsah ve strusce (hm. %)	Hmotnost ve strusce (kg)	Hmotnost kyslíku (kg)
FeO	15	450	100
MnO	5	150	33,8
Cr ₂ O ₃	20	600	189,5

Z **tab. 3** vyplývá, že celková hmotnost lehce redukovatelných oxidů je 1200 kg, přičemž tyto oxidy obsahují $323,3$ kg kyslíku. K redukcii lehce redukovatelných oxidů a především Cr₂O₃ předpokládáme použití redukčního činidla – křemíku. Reakce křemíku s kyslíkem lehce redukovatelných oxidů ve strusce probíhá následovně dle obecné rovnice:



K redukci 1200 kg lehce redukovatelných oxidů, tzn. 323,3 kg kyslíku, je třeba 282,9 kg redukčního činidla – křemíku, přičemž vznikne 606,2 kg SiO₂ ve strusce. Následně byl proveden výpočet změny hmotnosti a chemického složení strusky po redukci oxidů FeO, MnO, Cr₂O₃, jak je uvedeno v **tab. 4**.

Tab. 4: Změna hmotnosti a chemického složení strusky po redukci pomocí křemíku

Oxidy	Původní chem. složení strusky (hm. %)	Původní hmotnost strusky (kg)	Nová hmotnost strusky (kg)	Nové chem. složení strusky (hm. %)
CaO	28	840	840	34,9
Al ₂ O ₃	10	300	300	12,5
FeO	15	450	0	0
MnO	5	150	0	0
MgO	8	240	240	10
SiO ₂	8	240	+ 606 = 846	35,1
Cr ₂ O ₃	20	600	0	0
Suma	94	2820	2226	92,5
Ostatní	6	180	180	7,5
Suma celk	100	3000	2406	100

Z **tab. 4** vyplývá, že redukcí lehce redukovatelných oxidů pomocí křemíku dochází ke změně hmotnosti a chemického složení strusky, což se projevilo také změnou bazicity. Původní bazicita dosahovala hodnoty B_{PŮVODNÍ} = 3,5 a B_{NOVÁ} = 1,0. Kromě změny bazicity a složení strusky dochází ke změně hmotnosti a chemického složení oceli, což se projeví nárůstem obsahu vyredukovaných prvků v tavenině:

- hmotnost Cr ze strusky: 410,5 kg,
- hmotnost Mn ze strusky: 116,2 kg,
- hmotnost Fe ze strusky: 350 kg.

Redukcí strusky dojde ke zvýšení hmotnosti tavby z m_{PŮVODNÍ} = 60000 kg na m_{NOVÁ} = 60876,7 kg. Dochází také ke změně obsahu chromu v oceli z 8,5 hm. % na 9,05 hm. %. Z výše uvedeného výpočtu vyplývá, že při redukci strusky obsahující Cr₂O₃ křemíkem dojde k výraznému poklesu bazicity strusky, při redukování nejen Cr₂O₃, ale i dalších oxidů FeO a MnO. Lze také konstatovat, že celková hmotnost strusky klesne.

5. ZÁVĚR

Na základě rostoucí poptávky po vysoce-legovaných ocelí došlo k přípravě projektu, jehož část je zaměřena na vývoj technologie výroby vysoce-legovaných ocelí se specializací na zvýšení výtěžku chromu ze strusky do taveniny kovu při výrobě vysoce-legovaných ocelí na výrobním agregátu představující intenzifikovanou EOP č. 5 ve společnosti VÍTKOVICE HEAVY MACHINERY a.s. V průběhu řešení projektu budou provedeny série laboratorních, poloprovozních a provozních experimentů s cílem navržení a ověření nové technologie redukce oxidů chromu ze strusky pomocí redukčních činidel představující křemík, hliník a uhlík. Získané poznatky během laboratorních a poloprovozních experimentů budou nejen napodobovat podmínky provozní EOP č. 5, ale budou také verifikovány v provozních podmínkách. Cílem výzkumu je navržení

a odzkoušení prototypu zařízení pro řízenou redukci strusky s vysokým obsahem oxidů chromu a nastavení druhu, množství a způsobu dávkování redukčního činidla na hladinu strusky. Tímto způsobem dojde ke snížení energetické a ekonomické náročnosti výroby vysoce-chromových ocelí, zvýšení konkurenceschopnosti strojírenské společnosti na trhu a také posílení vědecko-výzkumné spolupráce výrobního podniku s výzkumnými organizacemi představující VŠB-TU Ostrava a společnost MATERIÁLOVÝ A METALURGICKÝ VÝZKUM s.r.o.

PODĚKOVÁNÍ

*Práce vznikla v rámci řešení projektu **TAČR** registračního čísla **TA04010036** názvu „Výzkum, vývoj a ověření progresivních technologií výroby vysoce legovaných ocelí s cílem snížení energetické náročnosti výroby pomocí řízené redukce strusky na intenzifikované EOP a legování dusíku kombinovanou O₂-N tryskou za sníženého tlaku“.*

LITERATURA

- [1] ARH, B., TEHOVIK, F. The Oxidation and Reduction of Chromium during the Elaboration of Stainless Steels in an Electric Arc Furnace. *MATERIALS AND TECHNOLOGY*, 2007, Vol. 41, Issue 5, p. 203-211. ISSN 1580-2949.
- [2] SUN, S., UGUCCIONI, P., BRYANT, M., ACKROYD, M. Chromium Control in the EAF during Stainless Steelmaking. In *Electric Furnace Conference Proceedings*, 1997, p. 297-300.
- [3] BJÖRKVALL, J., ANGSTRÖM, S., KALLIN, L. Reduction of Chromium Oxide Containing Slags using CaC₂ injection. In *International Conference on Molten Slag Fluxes and Salts*. 2004.

Project of the expert system for an industry company including environmental determinants.

Tadeusz Wieczorek¹, Sławomir Golak¹

¹ Silesian University of Technology, Faculty of Material Engineering and Metallurgy, Department of Industrial Informatics, tadeusz.wieczorek@polsl.pl ; slawomir.golak@polsl.pl

Abstract

The paper presents the concept of being built expert system used for a comprehensive assessment of an industrial company. This comprehensive assessment, takes into account technical, economic, social and environmental issues. At this stage of the study, a preliminary selection and aggregation of relevant technological processes occurring in the company have been done. Basing on the knowledge and experience of experts and existing models of the company (that have been updated taking into account the conditions of operation of the company). The complex evaluation process of the industrial company is divided into three modules of the system: evaluating the entire company, evaluating particular technological processes, evaluating product of the company- performed by human teams using specific technical measures in place to produce commercial object of specified quality parameters.

1. Introduction

Expert systems have been widely used in various heavy industries branches. An example would be an expert system implemented in the early nineties at Bethlehem Steel (USA) [1], which managed customer orders optimizing the production cycle of different steel grades according to their quality (2500 customers and 1500 steel grades). In the world were also performed to control blast furnaces using expert systems. An example would be the expert system ALIS used in Nippon Steel (Japan), and systems used in Swedish and Finnish steelworks, as well as in VA Stahl (Austria), Inland Steel Co. (USA), Kawasaki Steel (Japan). The expert system for scheduling production of high quality steel used in 1992. Bohler Uddeholm plants in Kapfenberg [2]. Application of a hybrid expert system for productivity increasing of the arc electric steelmaking process.in the steelwork Bous (Germany) has been presented in the papers [3,4] as well as for one of the Polish steelworks in the paper [5]. Implementation of a rule-based expert system in oxygen steelworks has been presented in paper [6]. In the presented solution methods of fuzzy logic have been applied for managing of blast furnaces, continuous casting and rolling processes. An implementation of the computer system for controlling of continuous casting velocity has been discussed. Applications of expert systems in the Czech metallurgy have been discussed in papers [7,8]. Results of implementation of the expert system in the Nova Hut steelworks in Ostrava confirm the increase production efficiency, elimination of undesirable factors, optimization of materials management and energy consumption as well as current monitoring and diagnosis. In the paper [8] there is discussed an intelligent expert system implemented in electric arc furnaces (Avesta in Sheffield) for pollution emission control. There also are expert systems covering a wider range of issues, including optimization of the mining company [10,12].

2. Concept of the system

Basing on the accepted assumptions, the concept of the designed expert system (ES) can be presented in the form of scheme (fig.1). This is an expanded, databased computer system acting on computer networks (including the Internet), enabling both: planning and decision support as well as evaluating either of a current or planned technological process. Further, the ES can be integrated with other computer systems acting in the company. In the fig.1, the concept of the designed system with main modules is presented. Three main assessment modules have been included into project. They represent particular categories of the system users:

- Module 1 – part of the system enabling evaluation of the entire company (intended for top management).
- Module 2 - part of the system enabling evaluation of the particular technological processes (intended for engineers controlling the processes).
- Module 3 - part of the system enabling evaluation of the product of the company (intended for an external evaluation of the company by supervisor body).

Dedicated modules of the ES will possess separable set of input data, output data as well as internal data. For modules 1 and 3 data will be partially shared (fig.1). The data will constitute the knowledge base of the system.

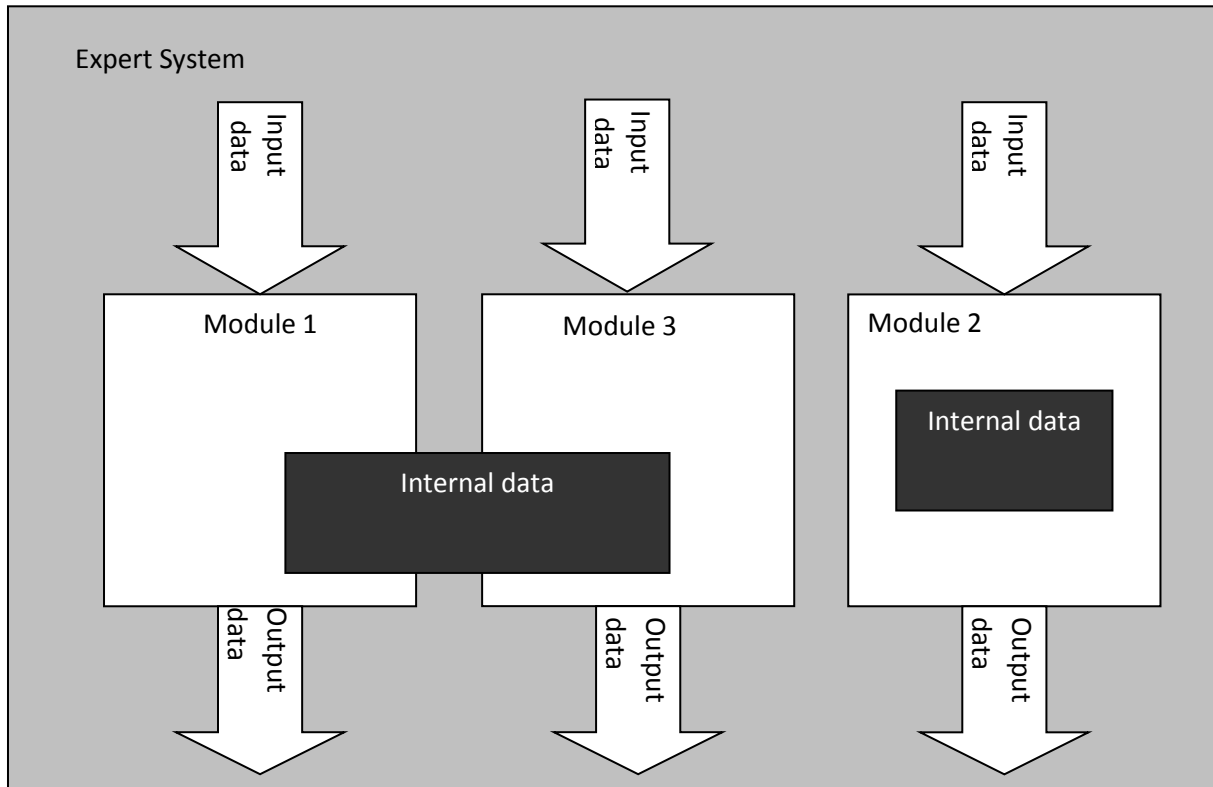


Fig.1: General structure of the expert system.

The designed system shall allow both to assess the current state of the company and support decision-making. The three main tasks of the designed ES are reflected in its main elements: first part of the expert system evaluating the entire company second part of the expert system evaluating particular technological processes, third part evaluating product of the company. The complexity of the system, its unusual, heterogeneous structure make it difficult to be applied to the construction of the system some standard tools available on the market (such as skeletal expert systems). For this reason, a dedicated expert system will be built based on the software platform .NET, which provides a wide range of tools for working with data stored in relational databases and XML files, presentation frameworks and a wide range of libraries useful in the creation of expert systems.

The evaluating part of the system is based on a set of dependencies merging values of fluxes flowing out and flowing into processes with values of specified indices. The system does not use the classical knowledge base. Required dependences there are weighted sums whose coefficients are determined by using the tools from LCA method. Global indices for the entire technological process are a superposition of the indices set calculated for the sub-processes. Based on both the calculated values of indices and multi-criteria analysis will be designated the economic, environmental and social impact of the analyzed technological process.

3. Description of modules

3.1. Module 1- evaluation of the entire company.

Module 1, basing on available data is a main element of the designed system. It enables to determine the set of indices: economic, social and environmental, those are output data of the system, forming its boundaries. These are the following indices: LCA (Life Cycle Assessment), TEC (Termo-Ecologic Cost), AC (Allocation Cost), EE (Energetic Efficiency), WMQ Waste Management Quality), FPQ (Final Product Quality), SDI (Sustainable

Development Index), eNPV (economic Net Production Value). Project of the system provides the possibility of choice by the user, determined by the system indices.

3.2. Module 2 – evaluation of particular technological processes

Module 2 will enable evaluation of particular technological processes in the company. For the designed system, the processes were divided into three groups: preparatory processes, basic processes, accompanying processes. The analysis for particular processes will be limited to three indices: cost analysis, LCA index and TEC index. Internal data in the form of set of indices: LCA, TEC, those are the knowledge base of the system, will be stored in programming objects, defined by separate classes, for each group of technological processes.

3.3. Module 3 – evaluation of the final product of the company

Module 3, basing on data for the entire company, provides support for supervisory body. The module utilizes indices TEC, FPQ and SDI. Internal data (knowledge base) for module 3, partially overlaps internal data for module 1 (see fig.1). The module also utilizes, to its dedicated, classes of internal data.

Building all modules of the system, the MS.NET platform has been used. The platform provides wide spectrum of software tools for data stored both: in relational data bases and XML files, as well as presentation frameworks and wide variety of software libraries, useful for designing of expert systems. The general structure of the ES consists of three modules responsible for particular areas of company activity.

4. Summary

The paper presents the concept of being built (under the Polish NCRD grant No PBS1/A2/10/2012) expert system used for a comprehensive assessment of a company in Polish circumstances . The technological processes are defined as a system of sub-processes, activities, and technological operations carried out in a specific time and space, performed by human teams using specific technical measures in place to produce commercial final product of specified quality parameters.

Production processes are divided into three main groups, which included processes: preparatory, basic, and accompanying. These processes have been divided into many elementary processes. The input and output data sets for each process, as well as the data for the entire company, which are necessary for the expert system designing, have been assembled. Done research enabled to elaborate the concept of the decision support expert system. The system will be developed during the next stages of the project.

Acknowledgment The project was sponsored by the grant No PBS1/A2/10/2012 from the Polish National Research and Development Center (NCBiR).

References

1. Dorn J. (1993): Expert systems in the steelmaking industry. Proc. Int. Conf. On Computerized Production Control in Steel Plant (CPC'93), 219-227.
2. Dorn J., Shams R. (1995): Scheduling high grade steel making. IEEE Expert Journal, 1-22.
3. Gerling R., Louis T., Schmeiduch G., Sesselmann R., Sieber A. (1999): Optimizing the melting process at AC-EAF with neural networks. Metall. Jg.53. No 7-8/99, 410-418.
4. Gerling R., Louis T., Schmeiduch G., Sesselmann R., Sieber A. (2001): Improving AC-EAF operating process at stahlwerk Bous with a hybrid model. AISE\Steel Technology, no.10/2001, 41-45.
5. Wiczorek T., Pyka M. (2004): Hybrid expert system for arc-electric steelmaking process monitoring. Acta Metallurgica Slovaca, 10, 408-412.
6. Reuter M.A., Pretorius C., West C., Dixon P., Oosthuizen M. (1996): The intelligent supervisory control of submerged arc furnaces. Journal of metallurgy, No 12/96, 49-51.
7. Vrozina M., David J., Heger M., Jancikova Z., Ovcacikova R. (2001): Implementation of rule expert system in oxygen steelworks. Acta Metallurgica Slovaca, No 7, 265-271.
8. Bauko D., Tvardek P., Mira M., Dworak J. (2001): Nebojme se expertnich systemu v ocelarne Nove Hutí. Hutnice Listy, no.11-12/2001, 63-69.

9. Brimacombe L., Jackson C., Schofield N. (2001): Artificial intelligence expert systems for steelworks pollution control. La Revue de Métallurgie, no. 1/2001, 111-116.
10. Golak S., Wieczorek T., Burchart-Korol D., Czaplicka-Kolarz K.: Expert system concept for evaluation and improvement of mines eco-efficiency. IX Int. Conf. InvEnt 2014 Žilina Slovenska, 66-69.
11. Czaplicka K. (red.): Zastosowanie oceny cyklu życia (LCA) w ekobilansie kopalni, GIG Katowice 2002.
12. Golak S., Burchart-Korol D., Czaplicka-Kolarz K., Wieczorek T.: Application of Neural Network for the Prediction of Eco-efficiency. Lecture Notes in Computer Science, vol. 6677, pp. 380-387.
13. Turek M., *System zarządzania kosztami w kopalni węgla kamiennego w cyklu istnienia wyrobiska wybierkowego*. Wydawnictwo Difin S.A., Warszawa 2013.
14. K. Pikoń, M. Bogacka, L. Czarnowska, W. Stanek, J. Nadziakiewicz, Environmental evaluation methodology of fossil fuels Energy and clean technology, Conference Proceedings Volume I, Renewable energy sources & clean technologies, p. 205-211, SGEM Bulgaria 2014
15. W. Stanek, L. Czarnowska, K. Pikoń, J. Nadziakiewicz: Environmental quality evaluation of fossil fuels using LCA and Exergo-Ecological Cost methodology – comparison of methods, , Digital proceedings 8th conference on Sustainable Development of Energy, Water and Environment Systems SDEWES 2013

ZAGOSPODAROWANIE ŻELAZONOŚNYCH SZLAMÓW Z OCZYSZCZANIA GAZÓW ODLOTOWYCH STALOWNI KONWERTOROWEJ I WIELKICH PIECÓW

DISPOSAL OF IRON-BEARING SLUDGE FROM THE TREATMENT OF WASTE GASES FROM CONVERTER AND BLAST FURNACE

Miroslaw KARBOWNICZEK^a, Zygmunt WCISŁO^a, Ryszard STACHURA^a, Andrzej MICHALISZYN^a

^a AGH Kraków, Wydział Inżynierii Materiałowej i Informatyki Przemysłowej, Katedra Metalurgii Stopów Żelaza, Polska

mkarbow@agh.edu.pl, zwcislo@go2.pl, stachura@metal.agh.edu.pl, michalis@agh.edu.pl

Abstract

The paper presents the discussion about disposal of iron-bearing sludge from the treatment of waste gases from converter and blast furnace. The sludge come from the current production and are also collected in the reservoir. Their re-use in the metallurgical process takes into account very fine grain size and presence zinc compounds in their chemical composition which are unfavorable for blast furnace process. The proposed technology provides to: use prepared sludge as an additive on the sinter strand, recovery of zinc from waste gases during sintering process.

1. WSTĘP

Huta stali o pełnym profilu produkcyjnym wytwarza dużą ilość drobnoziarnistych odpadów w postaci szlamów i pyłów zawierających znaczne ilości tlenków żelaza. Postać tych odpadów zależy od zastosowanej technologii ich wychwytywania; mokrej bądź suchej przed emisją oczyszczonych gazów do atmosfery. Nie są one całkowicie wykorzystywane, ale składowane na składowiskach. W krakowskiej kucie na składowisku obecnie zalega ok. 1 700 000 Mg odpadów żelazonośnych, przy czym z bieżącej produkcji powstaje ok. 30 000 Mg/rok, w tym 20 000 Mg/rok zawierających również istotne dla przerobu ilości cynku który można odzyskać. Zdeponowane na składowiskach szlamy mają znaczną wartość metalurgiczną i po odpowiednim przygotowaniu mogą być ponownie użyte [1,2] Do wykorzystania wzięto pod uwagę również żużel powstający w procesie odsiarczania surówki oraz pył wielkopiecowy.

2. ANALIZA ŻELAZODAJNYCH ODPADÓW

Skład chemiczny wymienionych odpadów żelazonośnych zestawiono w tab 1.

Żelazo występuje w tych odpadach w postaci tlenkowej i jest możliwość praktycznie całkowitego jego odzysku w procesach produkcji stali. Zawartość składników szkodliwych dla procesu wielkopiecowego, a mianowicie; tlenku cynku, ołowiu, oraz alkaliów jest najwyższa w szlamach. Ponadto zawierają one bardzo niską zawartością siarki, fosforu i krzemionki, a udział żelaza całkowitego jest bardzo wysoki. Szczególnie cenna w tym materiale jest niska zawartość SiO₂ przy małych wartościach stosunku CaO/SiO₂. Pył wielkopiecowy zawiera 37,2% żelaza. Jego użycie w procesach redukcji rud ogranicza duża zawartość szkodliwych alkaliów. Jego ponowne użycie uzasadnić można względami ekologicznymi i dużym udziałem węgla.

Bardzo istotną cechą wsadu wielkopiecowego jak i materiałów wsadowych podawanych do procesu spiekania jest odpowiednie uziarnienie, które ma decydujący wpływ na opory stwarzane przepływającym gazom redukcyjnym [3,4].

Tab. 1. Skład chemiczny wybranych odpadów hutniczych.

Zawartość składnika w %	Żelazodajny szlam	Żużel z odsiarczania surówki	Pył wielkopieczowy
Fe _c	60,26	51,3	37,2
FeO	10,82	10,51	5,2
Fe ₂ O ₃	74,07	68,56	47,87
SiO ₂	2,49	7,8	7,8
CaO	4,11	11,72	8,3
MgO	0,47	3,38	1,2
MnO	0,57	0,40	0,3
Al ₂ O ₃	0,56	1,19	2,1
TiO ₂	0,38	0,11	0,2
Pb	0,14	0	0,03
ZnO	2,61	0	0,06
C	2,41	4,7	25,5
S	0,08	0,27	0,3
Cr ₂ O ₃	0,04	0,05	0
P ₂ O ₅	0,46	0,12	0,02
Alkalia	1,84	0	1,3
H ₂ O	42,0	0,4	0,5

Pył wielkopieczowy charakteryzuje się drobnym uziarnieniem; 96,1% ziaren jest poniżej 0,5 mm, przy czym frakcji poniżej 0,06 mm znajduje się w nim 29,8%, żużel z odsiarczania surówki, przed ich użyciem w spiekalni powinny być poddane procesowi rozdrabniania do frakcji 1,0 mm, Szlamy posiadają frakcję ziarn poniżej 0,12 mm. Tak drobne uziarnienie ogranicza stosowanie wymienionych odpadów w procesie spiekania.

3. PRZERÓB ODPADÓW

Sposób przerobu szlamów z dodatkiem pyłu wielkopieczowego i żużla z odsiarczania surówki będzie polegał na tym, że z bieżącej produkcji, a głównie ze składowiska będzie pobierany szlam który poddany będzie procesowi usuwania z niego wody, mieszania z innymi materiałami odpadowymi do postaci który zapewni jego transport i dozowanie w instalacji przerobu. W instalacji tej materiał wraz z innymi komponentami wsadowymi będzie przerabiany na spiek nadający się do przetwórstwa w wielkim piecu [5]. W trakcie spiekania mieszanki z powstającymi w wyniku procesu gazami i pyłami będzie separowany z materiału tlenek cynku. Produkcji spieku będzie związana z wykorzystaniem maksymalnego możliwego udziału surowców odpadowych.

Zakładając, że udział grudek w naboju wielkiego pieca jest na poziomie 30%, spiek zużywany w piecach ArcelorMittal Steel Oddział Kraków powinien charakteryzować się według autorów następującymi wartościami głównych parametrów:

- Bogactwo wsadu – 51-52%
- Zawartość alkali (uwzględniając skład chemiczny stosowanych grudek) – 1,5 kg/Mg spieku,
- Zawartość cynku – 0,21 kg/Mg spieku,
- Zasadowość skały płonnej, którą kształtuje się w zależności od gatunku stosowanych grudek.

Używając opracowanego programu komputerowego, wykorzystywanego do zestawienia wsadu na taśmę spiekalniczą w ArcelorMittal Steel Oddział Kraków, przeprowadzono obliczenia namiaru wsadu spiekalni, uwzględniające wykorzystanie surowców odpadowych, a mianowicie: szlamu i osadu pofiltracyjnego, pyłu wielkopieczowego, żużla z odsiarczania surówki. W obliczeniach uwzględniono ilości szkodliwych substancji wnoszone do mieszanki spiekalniczej i

ich graniczne zawartości w spieku, który będzie zasilał wielki piec [5]. Wyniki obliczeń zestawiono w tab 2.

Tab 2. Przykład zestawienia mieszanki spiekalniczej z surowcami odpadowymi.

Nazwa tworzywa	Masy materiałów wzadowych [kg/Mg spieku]			Masy składników spieku [kg/Mg spieku]								Koszt mieszanki [PLN/Mg sp.]	
	Stan naturalny	Stan suchy	Stan po praż.	Fe	CaO	SiO ₂	MgO	Mn	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Alkalia		Zn
Agloruda 59 S B	192,79	192,34	190,81	110,02	0,87	27,79	0,38	0,02	1,46	0,019	0,192	0,002	44,59
Zaporoska 62	66,00	62,44	61,32	37,79	0,47	6,21	0,12	0,04	0,71	0,006	0,016	0,000	16,71
Brazyl. SSF	130,33	123,29	121,32	82,61	0,10	1,74	0,14	0,31	1,05	0,037	0,006	0,000	35,63
JuGOK Metalime	121,00	108,05	108,05	70,26	0,21	8,93	0,32	0,03	0,18	0,032	0,038	0,000	33,11
Agloruda 59 Kr	95,00	91,39	90,48	53,70	0,33	11,52	0,18	0,01	0,80	0,000	0,073	0,000	21,41
JuGOK Trading	10,00	8,92	8,92	5,84	0,02	0,69	0,10	0,00	0,02	0,005	0,003	0,000	2,74
Odsiew grudek	13,00	12,82	12,82	7,42	0,90	1,09	0,14	0,02	0,06	0,008	0,010	0,001	3,97
Walcovina	15,00	14,47	14,47	10,86	0,14	0,14	0,06	0,05	0,09	0,000	0,000	0,000	0,12
Żuzel konwert.	30,00	28,08	27,60	7,38	11,99	3,40	1,83	0,54	0,79	0,000	0,010	0,004	0,57
Kamień wap.	166,15	161,48	92,21	0,13	86,55	2,42	1,29	0,02	0,48	0,000	0,161	0,008	4,87
Koksik	66,00	60,65	7,40	1,07	0,42	2,97	0,24	0,00	0,00	0,000	0,152	0,000	39,54
Granulat PMO	5,00	4,57	4,26	2,28	0,75	0,08	0,08	0,01	0,01	0,000	0,006	0,036	0,82
Dolomit	83,06	79,40	42,96	0,29	25,09	0,95	15,72	0,05	0,16	0,000	0,000	0,000	2,73
Wapno pokarbid	7,00	3,64	2,67	0,01	2,14	0,13	0,03	0,00	0,00	0,000	0,000	0,000	0,13
Fył wielkopieco	10,00	9,70	6,87	3,07	1,03	0,71	0,14	0,01	0,17	0,000	0,000	0,000	0,12
Agloruda 56 %Fe	88,00	82,54	81,59	46,22	0,37	12,79	0,00	0,01	0,65	0,000	0,078	0,000	19,83
Koncentrat Leb	119,00	107,10	107,10	72,56	0,20	5,34	0,00	0,04	0,13	0,000	0,037	0,000	31,47
Szlam pofiltr.	25,00	19,00	18,52	11,56	0,50	0,57	0,07	0,10	0,00	0,006	0,119	0,244	0,38
Żuzel FeMn	6,86	6,63	6,62	0,04	2,36	2,15	0,29	0,74	0,39	0,012	0,010	0,000	0,69
Suma:	1249,19	1176,53	1006,00	523,12	134,46	89,64	21,13	2,01	7,15	0,126	0,912	0,295	259,41

Analiza danych wskazuje na możliwość zagospodarowania:

- Szlam i osad pofiltracyjny w ilości 15 kg/Mg spieku,
- Żuzła z odsiarczania surowki w ilości 8 kg/Mg spieku

W przypadku zmiany polityki wsadowej, lub możliwości zakupu grudek wyższej jakości, zakres utylizacji odpadów hutniczych, może znacznie wzrosnąć.

Należy zaznaczyć że wykazane masy zużytych materiałów odpadowych nie wpływają na obniżenie jakości spieku oraz nie przyczyniały się do pogorszenia pracy wielkich pieców i jakości produkowanej surowki. W przeprowadzonej analizie wykorzystania wymienionych odpadów na spiekalnię należy zwrócić uwagę na zbyt niskie uziarnienie tworzyw odpadowych. Jednak ich sumaryczna masa wynosząca 43 kg na 1252 kg wszystkich tworzyw jest tak mała, że ilość ta nie wpływa istotnie na przewodność mieszanki spiekalniczej. Potwierdziły to wyniki produkcyjne.

Opracowana technologia przerobu odpadów poprodukcyjnych na linii spiekalnia - wielki piec ukierunkowana jest na recykling zdeponowanych materiałów zawierających cynk i żelazo. Wdrażanie tej technologii umożliwi osiągnięcie głównego celu polegającego na odzyskaniu cennych surowców. przede wszystkim chodzi tu o żelazo, ale także o cynk, którego coraz większe ilości stanowią produkt uboczny produkcji stali. Jest on jednak związany z tlenem i koncentracja tego związku w odpadach stalowni jest zbyt mała aby odzyskać go wprost w zakładach produkujących cynk.

Opracowana technologia recyklingu i zagospodarowania odpadów zgromadzonych na składowisku na linii spiekalnia -wielki piec, wymaga uruchomienia dostosowanej konstrukcyjnie taśmy. Przewiduje się, że będzie ona miała zdolność produkcyjną na poziomie 1 500Mg/24h. Zgodnie z założeniami będzie na niej produkowany spiek przy udziale 20%-owego dodatku materiałów odpadowych do mieszanki spiekalniczej. Należy zaznaczyć, że otrzymanie 1 Mg spieku wymaga załadowania na taśmę ok. 1,3 Mg surowców. Przewiduje się więc przerób ok. 390 Mg/24h odpadu z czego ok. 82Mg/24h będzie pochodzić z bieżącej produkcji. Można więc założyć, że zdolność utylizacji pyłów i szlamów stalowniczych zdeponowanych na składowisku

wyniesie ok.310 Mg/24h, co w roku daje wartość prawie 112 000Mg, a więc o taką wartość ograniczy się zużycie surowców^w pierwotnych. Na podkreślenie zasługuje jeszcze odzysk około 7600 Mg/rok cynku.

Inna cechą materiałów odpadowych pozostających w sferze zainteresowania jest bardzo wysoka wartość zasadowości wyrażonej stosunkiem CaO/SiO₂ w porównaniu do występującej w rudach i koncentraty metalurgicznych. Ma to istotne znaczenie ekologiczne, ponieważ można zredukować dodatek topników takich jak kamień wapienny, dolomit czy magnezyt i zmniejszyć proces rozkładu węglanów na taśmie spiekalniczej. Ograniczy to spalanie koksiku o 30 kg na każde 100 kg węglanu i zmniejszy emisję CO₂ do atmosfery z procesu spalania oraz rozkładu węglanów.

4. WNIOSKI

Na podstawie przeprowadzonej analizy można stwierdzić:

1. W zakresie wykorzystania odpadów hutniczych zawierających znaczne udziały tlenków żelaza istnieją duże możliwości ich wykorzystania w procesie wielkopipecowym,
2. Żelazodajny szlam jest materiałem drobnoziarnistym o dużej zawartości żelaza,(ok.60%) i może być użyty jako składnik mieszanki wsadowej przy produkcji spieku z materiałem o mniejszej zawartości alkaliów, np. żużłem z odsiarczania surówki. Materiał ten z uwagi na znaczną zawartość wody powinien być poddany procesowi suszenia, lub zmieszany z innym materiałem żelazodajnym o niskiej zawartości wody.
3. Stosowanie szlamów wymaga modernizacji taśmy spiekalniczej polegającej na możliwości odzyskania w procesie zawartego w odpadach cynku.

Z przedstawionej analizy wynika, że omówione materiały mogą być zastosowane w spiekalni rud czy w wielkim piecu po uwzględnieniu opisanych wyżej ograniczeń. Przedstawione rozwiązania ich zastosowania uwzględniają specyfikę technologii metalurgicznych przy zachowaniu wymaganej jakości produkcji.

LITERATURA

- [1] ŁĘDZKI A., STACHURA R., WCISŁO Z., „Sposób przetwarzania odpadów hutniczych”, patent nr P-353 427 B1 z dnia 20.10.2007 r.
- [2] WCISŁO Z., STACHURA R., GŁADYSZ J. Możliwości wykorzystania odpadów hutniczych — Possibility of utilization of metallurgical wastes / Iron and steelmaking : XIV. Medzinárodná vedecká konferencia : 13.–15. 10. 2004 Malá Lucivná. — Kosice : Technická univerzita. Hutnícka fakulta, 2004. — (Acta Metallurgica Slovaca R. 10 vol. 3 spec s. 536–539.
- [3] ŁĘDZKI A., STACHURA R., WCISŁO Z., Zagospodarowanie odpadowych tlenków żelaza w metalurgii — The oxides of iron waste applying in metallurgy, Iron and steelmaking : XV. International scientific conference : 14.–16. 9. 2005 Malenovice–Frydlant nad Ostravicí : sborník přednášek : sekce 1 – Technologie výroby surového zeleza, 2005. — S. 68–72.
- [4] ŁĘDZKI A., STACHURA R., WCISŁO Z., Analiza możliwości wykorzystania szlamów hutniczych w procesach metalurgicznych” Materiały IX Międzynarodowej Konferencji Naukowej – Teoretyczne i praktyczne problemy zagospodarowania odpadów hutniczych i przemysłowych , Zakopane 16-18 maj 2007 , s 63-67
- [5] WCISŁO Z., BERNASOWSKI M. KLIMCZYK A., ŁĘDZKI A., MIGAS P., STACHURA R.: Zastosowanie szlamów hutniczych w procesie spiekania rud żelaza, Mater. XV Między. Konferencji Naukowo-Technicznej; Produkcja i zarządzanie w hutnictwie ,Zakopane 27 -30 czerwiec 2007, Wyd. Pol. Częstochowska – konfer. s 26-29.

Praca finansowana w ramach finansowania działalności statutowej AGH nr 11.11.110.225

SOFTENING AND SWELLING OF BLAST FURNACE BURDEN MATERIALSP. Migas¹, W. Ślęzak¹, M. Korolczuk-Hejnak¹, M. Karbowniczek¹¹AGH-University of Science and Technology, Krakow, Poland

Corresponding author: e-mail pmigas@agh.edu.pl

Abstract

Charging ferrous materials used as burden for blast furnace should be describe by appropriate technological properties such e.g.: softening, swelling. These properties determine the permeability of coke bed and cohesive zone in aggregate. The softening zone is amongst the most important areas to be found within the blast furnace. The authors of this paper used an FRS1600 high temperature rheometer for the softening and swelling measurements of pellets and sinters. The samples were placed in a graphite crucible that was protected by argon. The sample material was subjected to a stamp pressure with a normal force of 19.6N: simultaneously, changes of under load swelling and softening materials as a function of temperature were also recorded.

1. Introduction

The blast furnace process optimization is about producing the best quality iron whilst minimising costs. The selection of burden materials is a part of this optimization. The iron-bearing burden materials in the blast furnace process are in the form of pellets and sinters. The efficiency of the reduction process depends on their properties: the chemical composition and the form of burden materials influence their strength, their mix permeability, and their initial softening and melting temperature. The area limited by isotherms at the beginning and the end of softening is called the cohesion zone, and is amongst the most important areas within the blast furnace. Gas only flows through this area through the coke windows, and its shape and position determines the gas and heat distribution within the lump zone. The cohesion zone should be situated deep within the furnace in order to prevent the gas flow next to the shaft wall. The difference between the beginning and the end of the softening range should be as minimal as possible in order to minimize the pressure losses [1,2].

The purpose of these laboratory tests is to examine the burden material properties in terms of their suitability for the blast furnace process. Because of the complexity of the processes that occur within the blast furnace, these processes are difficult to be reflected in laboratory conditions, and therefore the test results should be considered approximate. Only the strength tests and reduction ability tests are standardized. However, their results do not allow predicting the behaviour of the burden materials in the blast furnace shaft. The tests that are defined in the literature as reduction tests and softening and melting tests are not standardized, as they most often concern a specific device and specific conditions that prevail in this device, namely its shape, the kind of burden materials, the type of blast, etc. A number of described tests can be found within the literature, but they differ by the force that was exerted to the sample, the kind of bed, its quantity and dimensions, the kind of gas and its flow, and the heating rate. The objective of these tests is to not only determine the impact of the gas chemistry and the kind of burden materials on the location of the cohesion zone, but also to change the preparatory conditions of the burden materials to obtain their assumed properties [2-9].

In this project, an FRS high temperature rheometer was used to determine the softening range of sinters and pellets. The measuring head of the device allows the normal force that is exerted to be precisely determined, along with the changes in the sample height to be measured.

2. Methods of measurement

The device is fitted with a vertical pipe, and a high-temperature furnace with a maximum temperature of 1600°C and with the ability to introduce a protective gas into the working space. In order to ensure their safety, the furnace and its integrated components were placed and protected within a housing integrated with a pneumatic mechanism for controlling the upper and lower measurement piece, along with a precise mechanism for placing the cup and bob in the high-temperature zone. The furnace and the pneumatic system are fully controlled from the Rheoplus program level. Shema of FRS1600 high-temperature rheometer was presented [10].

Measurement system was used for the tests: graphite-alundum, an alundum stamp, and a graphite crucible with an internal diameter of 30mm. Pellets and sinter with a granularity of 3mm were subjected to the softening test. The sample filled the crucible to a height of 30mm from the base. The tests were performed at the following heating regime:

- 20-900 °C 22 ° /min, with a data reading taken every minute
- 900-1050 °C 2 ° /min, with a data reading taken every minute
- 1050-1300 °C 1 ° /min, with a data reading every 20 seconds.

A normal force of 19.6N (2kG) was exerted on the sample by the stamp. The point at which the decrease in the sample height by 40% occurs was assumed to be the end of softening. In addition - for pellets K immediately after completion of the softening test - an attempt to examine the changes in viscosity as a function of temperature was made. This was at a heating rate of 1°C/min, and a shear rate of 10 s⁻¹.

Table 1 presents the chemical composition of pellets and sinters that were used for the softening measurements.

Table 1. The chemical composition of burden materials used for the tests

	Fe	FeO	SiO ₂	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	Mn	P	S	C	Zn	Alkalis	B3
<i>Pellets K</i>	63.37	0.70	4.89	3.80	0.19	0.36	0.01	0.02	0.08	0.05	0.003	0.13	0.78
<i>Pellets L</i>	65.25	0.64	5.11	0.20	0.32	0.34	0.01	0.01	0.01	0.04	0.002	0.15	0.04
<i>Pellets P</i>	62.15	0.98	9.21	0.43	0.68	0.39	0.01	0.01	0.01	0.02	0.00	0.14	0.05
<i>Pellets M</i>	62.10	0.69	8.39	1.60	0.32	0.34	0.01	0.01	0.01	0.04	0.00	0.28	0.19
<i>Sinter DLI</i>	50.28	10.32	12.10	12.27									1.01
<i>Sinter DL4</i>	48.47	8.76	11.8	12.6									1.07

3. Results

Fig. 1 presents graphs illustrating the change in the sample height versus temperature for the tested materials, whereas table 2 presents the temperature at the beginning and the end of softening of pellets and sinters.

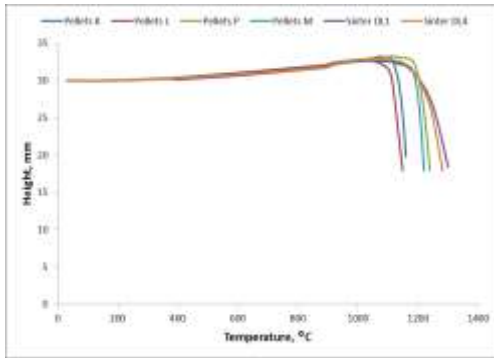


Fig. 1. Softening graphs

Samples	Temp. initial, °C	Temp final, °C	Range of softening, °C	T _{max} swell, °C	T _{final} swell (30mm), °C	T _{max} swell, °C	ΔT _{swell} , °C	ΔL, mm	ΔL, %
Pellets K	1110	1160	50	1070	1134	1070	234	3,201	10,67
Pellets L	1100	1150	50	1040	1113	1040	213	2,626	8,75
Pellets P	1180	1240	60	1127	1204	1127	304	3,209	10,69
Pellets M	1170	1220	50	1050	1191	1050	291	2,644	8,81
Sin-DL1	1150	1300	150	1057	1206	1057	306	2,688	8,96
Sin-DL4	1150	1280	130	1056	1204	1056	304	2,895	9,65

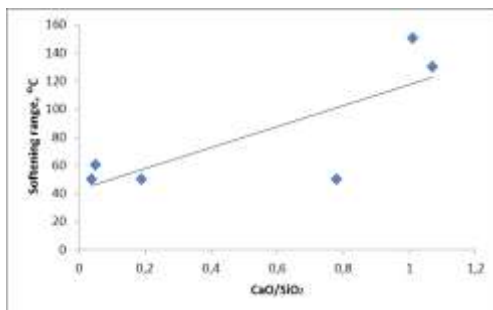


Fig. 2. The dependency of the softening range on the basicity

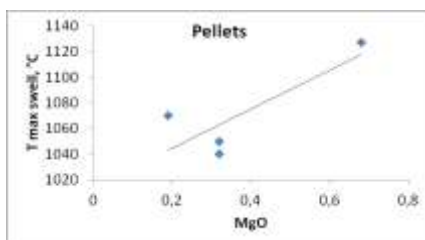


Fig. 3. The dependency of the T_{max} swell on the concentrations of MgO%

Four kinds of pellets and two kinds of sinters have been subjected to the examination. The softening range for pellets is 50°C, whereas for sinters this is 140°C. For all samples, material swelling was observed from about 400°C upwards and from 900°C it's intense phenomenon.

Table 2. Temperatures of the beginning and the end of the softening range.

Fig. 2 presents the dependence between the softening range and the basicity of the burden materials. The higher the basicity, the higher the range of the softening temperatures.

Fig. 3 presents the relation between the T_{max} of swelling, temperatures are adequate for maximum linear volume changes ΔL% of the burden materials. The higher the concentration MgO% cause increase T_{max} swelling.

On the figure 4a and 4b are presented influences of concentration of CaO% and Fe% in the materials on the ranges of temp of swelling - ΔT_{swell} and ΔL_{swell}. Increase of concentration lime in samples cause increase of the range of swelling temperature and %ΔL of swelling.

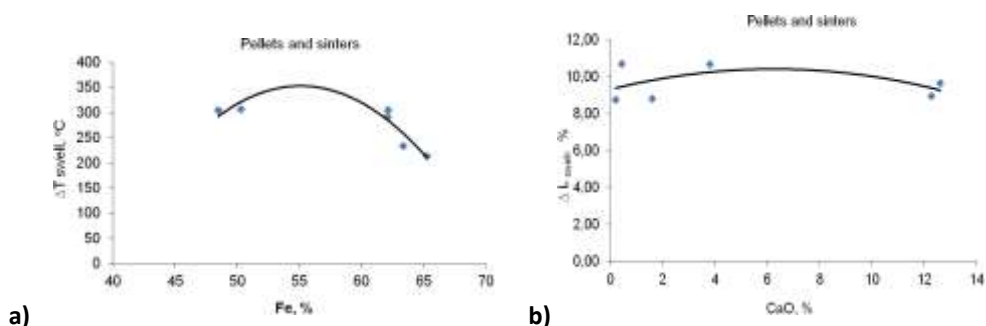


Fig. 4. The dependency of the ΔT_{swell} on the concentrations of %Fe and ΔL_{swell} ver. %CaO

Unfortunately, not enough data are given in literature to produce a quantitative relationship between swelling, the amount of CaO [11]. At the figure 4a, it's possible to observe increase of swelling of sample up to 7% CaO in materials, then decrease with continuous increase content in materials. Those results seems to be similar to the results at Seaton et al. [11] article.

Conclusions

The conducted tests revealed that the softening range for pellets was 50°C, whereas for sinter it was about 140°C. For all samples, it was observed that material swelling occurred from about 400°C, but intense from 900°C upwards. However, with the increase in the basicity, there was also an increase in the softening temperature range.

In the future, it is planned to extend research on the softening and swelling to other materials: ores, sinters, pellets, briquettes, and waste materials, and to conduct research on viscosity changes of those materials, starting from the softening end temperature.

Acknowledgement

Authors are grateful for the support of experimental works as performed by project AGH 11.11.110.225.

References

- [1] P.F. Nogueira, R.J. Fruehan, Blast furnace burden softening and melting phenomena: Part I. Pellet bulk interaction observation, *Metallurgical and Materials Transactions B*, 2004, vol. 35B, 829-838
- [2] S.H. Lee, Ph.D. Thesis, Reduction and softening/melting behaviour of olivine pellet in the experimental blast furnace, The University of New South Wales, Australia, 2009
- [3] J. Sterneland, Ph.D. Thesis, Some aspects on the reduction of olivine pellets in laboratory scale in an experimental blast furnace, Royal Institute of Technology, Stockholm, Sweden, 2002
- [4] V. Shatokha, O. Velychko, Study of softening and melting behaviour of iron ore sinter and pellets, *High Temperature Material Processes*, 2012, vol. 31, 215-220
- [5] C.E. Loo, L.T. Matthews, D.P. O'Dea, Lump ore and sinter behaviour during softening and melting, *ISIJ International*, 2011, vol. 51, No. 6, pp. 930-938
- [6] T. Nishimura, K. Higuchi, M. Naito, K. Kunitomo, Evaluation of softening, shrinking and melting reduction behaviour of raw materials for Blast Furnace, *ISIJ International*, 2011, vol. 51, No. 8, 1316-1321
- [7] S. Wu et al., Increasing Lump ores proportion in Blast Furnace based on the high-temperature interactivity of iron bearing materials, *ISIJ International*, 2010, vol. 50, No. 5, pp. 686-694
- [8] A.Yu. Chernavin et al., Batch behaviour in lower section of Blast Furnace, *Steel in Translation*, 2010, 40, No. 5, 430-434
- [9] N.A. Temnokhud, I.E. Krylov, Study of the softening characteristics on blast-furnace charge materials, *Metallurgist*, 1984, Vol. 28, No. 11, 374-376,
- [10] P. Migas, M. Korolczuk-Hejnak; *Archives of Metallurgy and Materials*, 2014, 59, 1, 173
- [11] C. Seaton, J. Foster, and J. Velasco; *Trans. Iron Steel Inst. Jpn. Int.* 1983, 23, 490-503.

VÍCEKRITERIÁLNÍ ANALÝZA VARIANT SYPÁNÍ VYSOKOPECNÍ VSÁZKY MULTICRITERIAL ANALYSIS OF BLAST FURNACE CHARGE DISTRIBUTION VARIANTS

Jan KUFA^a, Leopold SCHIFFAUER^a, Petr FARUZEL^b, Petr KLUS^b

^a MATERIÁLOVÝ A METALURGICKÝ VÝZKUM, s.r.o., ČR, jan.kufa@mmvyzkum.cz,
leopold.schiffauer@trz.cz

^b TŘINECKÉ ŽELEZÁRNY, a.s., ČR, petr.faruzel@trz.cz, petr.klus@trz.cz

Abstract

The aim of the work was to evaluate different blast furnace charging strategies of BF n. 6 at Trinecke zelezarny, a.s. The most suitable method for solving this task is multicriterial analysis, which consists of three principal parts: a) Variants – different settings of blast furnace charge distribution. b) Criteria – parameters which quantify the quality of variants. c) Experts – specialists capable to assess the importance of each criterion. All assessable variants of charge distribution were evaluated using four distinct methods of multicriterial analysis. The results were tabulated and diagrammatized so it was possible to give concrete recommendations for blast furnace charge distribution settings.

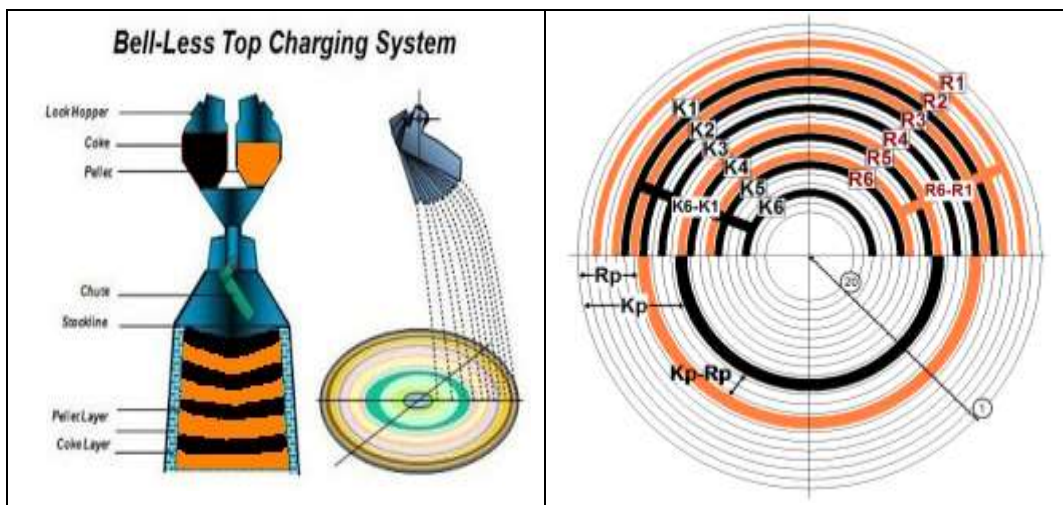
1. ÚVOD

Sypání koksové a rudné vsázky z materiálových komor sazebny do pracovního prostoru vysokých pecí č. 4 a 6 v Třineckých železárnách, a.s. je zabezpečeno pomocí otočného skluzu bezzvonové sazebny. Distribuce vsázkových materiálů na pracovní kružnice se operativně mění tak, aby bylo zabezpečeno optimální využití tepelné a chemické energie plynu, procházejícího vsázkovým sloupcem ve vysoké peci. Cílem práce bylo pomocí vhodné statistické metody vyhodnotit efektivnost chodu vysoké pece č. 6 při různém nastavení parametrů sypání. Analýza zahrnující asi šestiměsíční období chodu vysoké pece č. 6 byla provedena ještě před zavedením technologie foukání prachového uhlí PCI.

2. SYPÁNÍ VSÁZKY DO VYSOKÉ PECE

Základním způsobem ukládání materiálu v peci je sypání spirálové nebo spirálové reverzní. Podle úhlu sklonu otočného skluzu bezzvonové sazebny (dále OSS) je povrch sazebny u VP č. 6 rozdělen na 20 mezikružší, očíslovaných od obvodu směrem ke střední ose vysoké pece (*obr. 1 vpravo*). Z těchto možných poloh je určeno k sypání koksu nebo rudné vsázky zpravidla 6 poloh nastavení sklonu OSS, které odpovídají stejnému počtu otáček žlabu a určují dobu vysypávání jedné dávky vsázkového materiálu do pece. Systém číslování poloh OSS je stejný pro koks i rudnou vsázku. Čím nižší je číslo dané polohy OSS, tím se materiál ukládá blíže k obvodu pece a naopak, čím je vyšší číslo dané polohy, tím se materiál ukládá blíže ke středu neboli k ose pece.

Cílem zavážení vysoké pece je zabezpečení dobrého využití tepelné a chemické energie plynu, procházejícího vsázkovým sloupcem ve vysoké peci. O dobrém využití energie plynu svědčí jeho nízká průměrná teplota plynu na sazebně při studených vsázkových materiálech, vysoký obsah CO₂ v plynu (nad 21 %). Jestliže při dodržení stanovené hloubky vsázky v peci a jejím rovnoměrném klesání stoupá teplota plynu na sazebně, klesá obsah CO₂ v plynu, svědčí to o nedokonalém využití energie plynu.



Obr. 1. Schéma distribuce vsázky na pracovní kružnice podle sklonu OSS (vlevo – [1]) a konkrétní varianta sypání na VP č. 6 se znázorněním jednotlivých proměnných (vpravo)

Příčinou nedokonalého využití plynu je například nadměrně rozvinuté obvodové proudění plynu, tj. tzv. *vnější chod* pece. Tomu je nutno čelit zvýšeným zatížením obvodu pece (zasypáním) kovonosnou částí vsázky, anebo uvolněním (zvýšením prodyšnosti) středových partií pece uložení větší části koksové vsázky do těchto partií.

System sypání vsázky do vysoké pece lze popsat těmito proměnnými:

Tab. 1. Seznam proměnných charakterizujících varianty sypání vsázky

Proměnná	Popis
K1 až K6	Poloha šesti koksových kružnic (K1 nejbližší a K6 nejdál od obvodu pece)
Kp	Střední hodnota polohy koksových kružnic
R1 až R6	Poloha šesti rudních kružnic (R1 nejbližší a R6 nejdál od obvodu pece)
Rp	Střední hodnota polohy rudních kružnic
Kp-Rp	Diference středních poloh kružnic koksu a rudy
K6-K1	Vzdálenost krajních koksových kružnic
R6-R1	Vzdálenost krajních rudních kružnic

Z relevantních proměnných, uvedených v **tab. 1** byly vybrány tyto nejdůležitější pro další analýzu: **K1, K6, Kp, R1, R6, Rp, Kp-Rp**. Kvalita vysokopecního pochodu ve sledovaném období byla hodnocena pomocí tří kritérií:

Tab. 2. Seznam kritérií charakterizujících kvalitu vysokopecního pochodu

Kritérium	Popis	Jednotka	Požadovaná hodnota
PCH	Pravidelnost chodu pece	%	max
ETA_CO	Koeficient využití redukční práce plynu	1	max
prodyšnost	Prodyšnost vsázky	1	max

Cílem práce bylo pomocí vhodné statistické metody vyhodnotit efektivnost chodu vysokých pecí při různém nastavení parametrů sypání. Jedná se o úlohu vícekritériální optimalizace pomocí analýzy variant.

3. VÍCEKRITERIÁLNÍ ANALÝZA VARIANT

V modelech vícekriteriální analýzy (či hodnocení) variant je dána konečná množina m variant, které jsou hodnoceny podle n kritérií. Cílem je najít variantu, která je podle všech kritérií celkově hodnocena co nejlépe (variantu "optimální" či kompromisní), případně seřadit varianty od nejlepší po nejhorší nebo vyloučit neefektivní varianty.

Celkové hodnocení variant závisí jednak na důležitosti (preferenci) jednotlivých kritérií, jednak na hodnocení variant podle jednotlivých kritérií. Preference kritérií může být vyjádřena různým způsobem, v tomto případě byly použity tzv. *váhy kritérií*.

Základní prvky řešené úlohy (systému sypání vsázky) tedy jsou:

- A) **VARIANTY** - vzájemně se lišící (v proměnných R_p , K_p , ...) varianty sypání vsázky. Ve sledovaném období se na VP č. 6 vystřídalo 15 (hodnotitelných) variant
- B) **KRITÉRIA** - parametry, s jejichž využitím jsou varianty kvantitativně ohodnoceny. Jedná se o uvedené 3 kritéria charakterizující kvalitu chodu vysoké pece (**tab. 2**)
- C) **EXPERTI** - odborníci, schopní posoudit důležitost jednotlivých kritérií. Důležitost kritérií posoudili 3 odborníci na vysokopecní problematiku a na základě jejich hodnocení byly stanoveny *váhy kritérií*, tedy kvantitativní vyjádření jejich důležitosti pro hodnocení kvality vysokopecních pochodu: $PCH = 0,3$; $prodysnost = 0,3$ a $ETA_CO = 0,4$ [2]

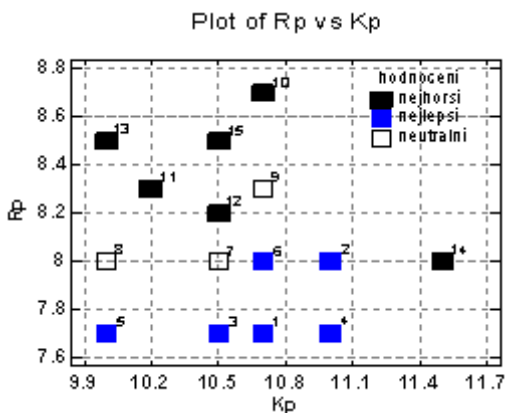
4. VYHODNOCENÍ VÝSLEDKŮ

Bylo provedeno komplexní hodnocení všech variant sypání s ohledem na tři kritéria kvality chodu vysoké pece a přiřazeno výsledné pořadí (1 = nejlepší a 15 = nejhorší). K výpočtu bylo použito metody vážených součtů, TOPSIS, ORESTE a metody MAPPAC, výsledné pořadí je tedy průměrem. Výsledky jsou uvedeny v **tab. 3**:

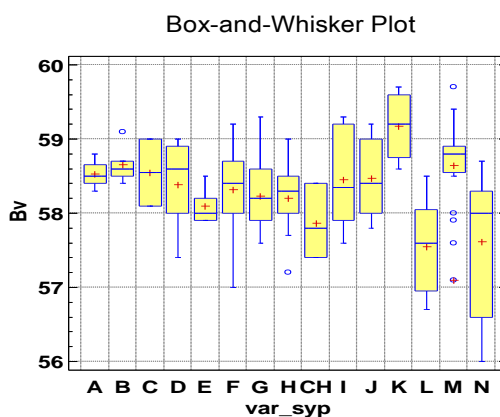
Tab. 3. Výsledné pořadí variant sypání na VP č. 6

var_syp	K1	K6	Kp	R1	R6	Rp	Kp-Rp	Pořadí
E	4	18	10.7	2	14	7.7	3	1
M	5	18	11	2	15	8	3	2
G	5	17	10.5	2	14	7.7	2.8	3
L	5	18	11	2	14	7.7	3.3	4
A	4	17	10	2	14	7.7	2.3	5
F	4	18	10.7	2	15	8	2.7	6
H	5	17	10.5	2	15	8	2.5	7
B	4	17	10	2	15	8	2	8
J	5	17	10.7	3	14	8.3	2.4	9
K	5	17	10.7	3	15	8.7	2	10
D	4	17	10.2	3	14	8.3	1.9	11
CH	5	17	10.5	3	14	8.2	2.3	12
C	4	17	10	3	15	8.5	1.5	13
N	6	18	11.5	2	15	8	3.5	14
I	5	17	10.5	3	15	8.5	2	15

Pro lepší interpretaci výsledků byl sestaven X-Y graf (**obr. 2**), jednotlivé varianty sypání jsou zde zobrazeny vzhledem k proměnným K_p a R_p , popisy bodů představují výsledné pořadí dané varianty.



Obr. 2. Technologická vhodnost jednotlivých variant sypání z hlediska proměnných Kp a Rp



Obr. 3. Bohatost vsázky u jednotlivých variant sypání

Z výsledků, uvedených v **tab. 3** a na **obr. 2** vyplývá, že nejpříznivější provozní výsledky u VP č. 6 byly dosaženy při sypání:

- střední rudní kružnice Rp pod 8.1 (rozhodující)
- střední koksově kružnice Kp 10 – 11
- rozdíl středních kružnic koksu a rudy Kp – Rp 2.3 až 3.3
- spíše při R1 = 2 než R1 = 3 a současně spíše při R6 = 14 než R6 = 15

Posledním krokem analýzy bylo ověření, nakolik jsou výsledky ovlivněny některým z důležitých technologických parametrů. Na **obr. 3** jsou varianty srovnány z hlediska *bohatosti vsázky*, u většiny variant se pohybuje mezi 58 – 59%, což zásadně neovlivnilo výsledek.

5. ZÁVĚR

Pomocí metody vícekritériální analýzy variant byly vyhodnoceny různé provozní varianty sypání vsázky do vysoké pece č. 6 v TŽ, a.s. Výsledkem této metody je seřazení jednotlivých variant od technologicky nejvýhodnější po nejhorší vzhledem ke třem uvažovaným technologickým kritériím. Z výsledné tabulky v kombinaci s vhodným grafickým zobrazením je možné dosažené výsledky dobře technologicky interpretovat.

V největší míře ovlivňují dané technologické parametry *průměrná kružnice rudy*, dále *diference průměrných kružnic rudy a koksu*, menší vliv pak vykazuje *průměrná kružnice koksu*.

Tato práce vznikla při řešení projektu č. LO1203 "Regionální materiálově technologické výzkumné centrum - program udržitelnosti" financovaného Ministerstvem školství, mládeže a tělovýchovy České republiky.

LITERATURA

- [1] <http://viewforyou.blogspot.cz/2009/07/blast-furnace-bf-design-and-ironmaking.html>
- [2] SCHIFFAUER, L., KUFA, J. Informace o výsledcích řešení v r. 2013 technologického výzkumného projektu. Případová studie. Třinec: odbor TT TŽ, a.s. 2013. 10 s.

TESTOVÁNÍ VYSOKOTEPLŮNÝCH VLASTNOSTÍ KOVONOSNÝCH METALURGICKÝCH ODPADŮ TESTING HIGH-TEMPERATURE PROPERTIES OF FERROUS METALLURGICAL WASTE

Pavčina PUSTĚJOVSKÁ^a, Simona JURSOVÁ^b, Silvie BROŽOVÁ^a, Edyta KARDAS^c, Anna KONSTANCIÁK^c

^a VŠB – Technická univerzita Ostrava, Fakulta metalurgie a materiálového inženýrství, ČR, pavlina.pustejovska@vsb.cz, silvie.brozova@vsb.cz

^b VŠB – Technická univerzita Ostrava, Centrum ENET, ČR, simona.jursova@vsb.cz

^c Politechnika Czestochowska, Wydział Inżynierii Produkcji i Technologii Materiałów PL, akonstan@wip.pcz.pl, ekonstan@wip.pcz.pl

Abstract

The paper summarises experience with testing reducibility metallurgical waste in LVVVS. Quality of ores fundamentally influences technological aspects of blast furnace smelting. The most important ones are properties defining reducibility, thermo-plasticity, granulometry and melting charge resistance. When ore raw material is evaluated at present we can keep to a number of parameters but it makes possibility of comparison more difficult to a great extent.

1. ÚVOD

Legislativa odpadového hospodářství v rámci EU klade důraz na omezování vzniku odpadů a využívání vzniklých odpadů a jejich odstraňování pouze způsoby, které neohrožují zdraví lidí a životní prostředí [1].

Druhotné zdroje by měly postupně nahradit primární suroviny tam, kde je to technicky možné a ekonomicky efektivní, a tím přispět ke snížení materiálové a energetické náročnosti výroby. Vyšší poplatky mají firmy motivovat k omezení skládkování, které během příštích let radikálně podraží. Nový zákon o odpadech předpokládá, že poplatky za každou tunu odpadu vyvezeného na skládky vzrostou a to bude firmy motivovat k větší míře recyklování či spalování odpadu [2].

2. MOŽNOSTI VYUŽITÍ KOVONOSNÝCH ODPADŮ

Značná část odpadů z metalurgických procesů je použita v jiných metalurgických procesech jako vsázkový materiál, některé odpadní materiály mohou být uplatněny i v jiných technologických procesech, nebo se využívají ve stavebnictví. Více než 95 % veškerého odpadu vzniklého v metalurgii je recyklováno, pouze 3,5 % odstraněno a 1,3 % dočasně uloženo, což souvisí se specifičností tohoto druhu průmyslu. [3,4]. Možnosti dalšího využívání jemnozrnných kovonosných odpadů jsou v současnosti předmětem výzkumů i na dalších zahraničních pracovištích [5,6].

Stále se zpřísňující legislativa vede k nutnosti využívat i v českých hutních podnicích odpadů upravených např. ve formě briket. Dlouhodobě se zpracováváním metalurgických odpadů do formy briket zabývá firma Progres Ekotech, s.r.o. [7]. Ta vyvinula přísadovou briketu do vsázky pro hutní agregáty, která je vytvořena z materiálů vznikajících při hutních procesech jako vedlejší produkt, popřípadě z hutních odpadů, kalů a odprašků. Chemické složení přísadových briket včetně obsahu železonosných podílů je dáno požadavkem zákazníka, respektován však musí být patentově krytý technologický postup výroby briket, což znamená přidání jistého podílu pojiva, popřípadě i metalurgického koksu [8]. Jako pojivo se používá pro hutní průmysl chemicky neutrální látka.

3. TESTOVÁNÍ REDUKOVATELNOSTI KOVONOSNÝCH BRIKET

Na základě dodané analýzy proběhlo testování redukovatelnosti kovonosných briket v Laboratoři pro výzkum vysokoteplotních vlastností surovin (LVVVS) Centra ENET, která je vybavena testovacím zařízením ke stanovení základních technologických charakteristik kusové železné rudy, pelet a aglomerátu, které se používají jako vysokopecní vsázka [11]. Postup při stanovení redukovatelnosti je předepsán normami ISO 4695 a ISO 7215, zatímco postup při stanovení rozpadavosti v důsledku redukce je předepsán normami ISO 4696-1 a ISO 4696-2.



Obr. 1 : Testovací zařízení.

požadovanou velikost je na **obr. 3**.

Zařízení RF-33/TV/RDI je universální v tom smyslu, že umožňuje testování kusové rudy, pelet a aglomerátů, případně briket podle kterékoliv z uvedených norem. Vlastní průběh testu je podle požadavků příslušné normy kontrolován a řízen počítačem, což standardizuje podmínky testování.

Pro testování brikety byl zvolen postup dle normy ISO 4695. Zkušební vzorek brikety se izotermicky redukoval v retortě při 950 °C, za použití redukčního plynu tvořeného CO a N₂ v zařízení RF-33/TV/RDI uvedeném na **obr. 1**.

Na **obr. 2** a **obr. 3** je testovaná briketa. Vzhled brikety před testem je na **obr. 2**, briketa po mechanické úpravě na



Obr. 2. Briketa před úpravou



Obr. 3. Briketa po úpravě

Základní chemické složení testované brikety je uvedeno v **tab. 1**.

Tab. 1. Chemické složení testované brikety

Složka	Fe	Fe	FeO	Fe ₂ O ₃	S	C
[hm%]	73,3	29,2	44,9	13,3	0,13	0,33

Dle normy ISO je stanoven stupeň redukce R_t odpovídající stavu železa ve formě hematitu po t minutách dle vztahu :

$$R_t = \left(\frac{0,111w_1}{0,43w_2} + \frac{m_1 - m_t}{m_0 \cdot 0,43w_2} \cdot 100 \right) \cdot 100 \quad (1)$$

kde

m_0 hmotnost dávky zkušební vzorku v gramech;

m_t hmotnost dávky zkušební vzorku po redukci provedené po dobu t ;

w_1 obsah oxidu železnatého vyjádřený hmotnostním procentem v dávce zkušební vzorku, stanovený podle normy ISO;

w_2 celkový obsah železa vyjádřený hmotnostním procentem v dávce zkušební vzorku před zkouškou, stanovený podle normy ISO.

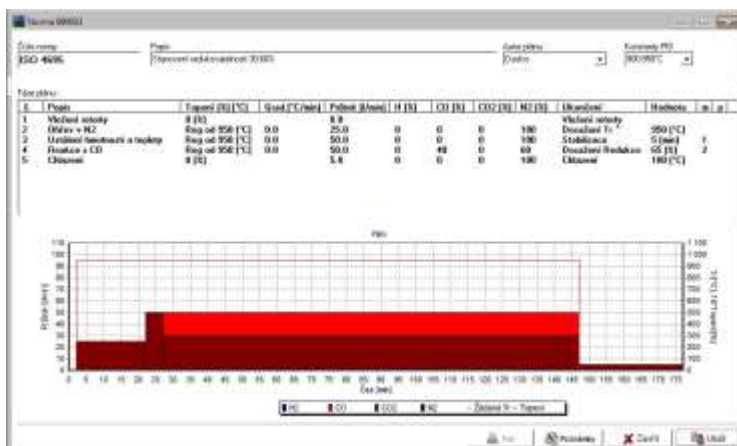
Dále pak Index redukovatelnosti, který se stanoví podle rovnice:

$$\frac{dR}{dt}(O/Fe = 0,9) = \frac{33,6}{t_{60} - t_{30}} \quad (2)$$

kde

t_{30} čas v minutách potřebný k dosažení stupně redukce 30 %;

t_{60} čas v minutách potřebný k dosažení stupně redukce 60 %



Obr. 4. Dialogové okno pro test ISO 4695

Na **obr. 4** je uvedeno dialogové okno pro test ISO 4695. Redukční plyn sestává z CO (40,0 %) a N₂ (60,0 %). Průtok redukčního plynu po celou dobu probíhající redukce je udržován na hodnotě 50 l.min⁻¹. Zkušební vzorek se před vlastním testováním podrobí stanovení obsahu oxidu železnatého (w_1) podle normy ISO 9035 a ke stanovení celkového

obsahu železa (w_2) podle normy ISO 2597-1 nebo ISO 9507.

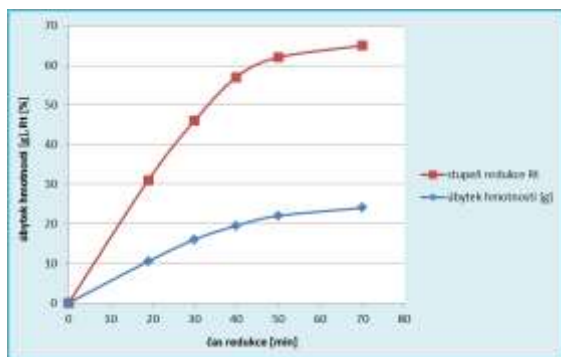
4. DOSAŽENÉ VÝSLEDKY

Výsledný úbytek hmotnosti kyslíku v testované briketě je uveden v **tab. 2**, na **obr. 5** je grafické zachycení úbytku hmotnosti kyslíku v oxidech železa testované brikety v závislosti na době redukce.

Tab. 2. Úbytek hmotnosti kyslíku ve vzorku

čas [min]	0	19	30	40	50	70
úbytek [g]	0	10,5	16	19,5	22	24
R_t [%]	0	31	46	57	62	65

Grafický výstup testů: průběh úbytku hmotnosti (modrá) a z něho vypočtený stupeň redukce R_t (červená) přináší **obr. 5**.



Obr. 5. Grafický výstup testů.

Z tab. 2 a obr. 5 vyplývají časové údaje odpovídající stupni redukce $R_r = 30$, resp. 60% na modré křivce. Po dosažení odpovídajících časových hodnot do (2) pak získáme hodnotu 1,27. Dosažený index redukovatelnosti potvrzuje dobrou redukovatelnost testovaných briket, která je z pohledu redukovatelnosti zařazuje ke kovonosným materiálům, vhodným pro vsázku pro vysoké pece.

5. ZÁVĚR

S rozvojem a intenzifikací průmyslové výroby vzniká velké množství odpadních produktů, a proto je

třeba hledat možnosti využití odpadů tak, aby nebylo třeba budovat speciální skládky. Optimální řešení této situace lze vidět v tom, že se odpadní produkty zpracují smysluplným způsobem v blízkosti samotného producenta, nejlépe pak s využitím na stávajícím technologickém zařízení při současné náhradě části vstupních surovin. Uplatnění nových způsobů briketace se ukazuje jako vhodná forma zkusování prachových a drobných odpadů, což také potvrdil uvedený test redukovatelnosti.

Poděkování



EVROPSKÁ UNIE / UNIA EUROPEJSKA
EVROPSKÝ FOND PRO REGIONÁLNÍ ROZVOJ / EUROPEJSKI FUNDUSZ ROZWOJU REGIONALNEGO
PŘEKRAČUJEME HRANICE / PRZEKRACZAMY GRANICE

Článek byl vypracován v rámci projektu ENET – energetické jednotky pro využití netradičních zdrojů energie, reg. č. CZ 1.05/2.1.00/03.0069 a ze zdrojů Evropského fondu pro Regionální rozvoj, Operační program Přeshraniční spolupráce CZ-PL 2007-2013, reg. č. CZ.3.22/3.3.04/13.03613

LITERATURA

- [1] Připravovaný zákon o odpadech v Evropském kontextu. <http://www.europeum.org/cz/integrace/29-integrace--7/674-pripravovany-zakon-o-odpadech-v-evropskem-kontextu>
- [2] Vize MPO: Přeměna odpadů na zdroje. ODPADY, 1/2014. <http://odpady.ihned.cz/aktualni-vydani/>
- [3] Pribulova A.; BARICOVA D. et al. Possibilities of pelletizing and briquetting of fly dusts from steel and cast iron production. In *10th International Multidisciplinary Scientific GeoConference : SGEM 2010*, 20. - 26. 6. 2010. Albena, Bulgaria [CD-ROM], p. 901-907. ISBN 80-85988-48-8.
- [4] INGALDI, M.; JURSOVÁ, S. Economy and possibilities of waste utilization in Poland. In *Metal 2013*, 22. ročník mezinárodní konference metalurgie a materiálů, Sympozium F - Ekonomika a řízení metalurgické výroby, 15. - 17. května 2013, Brno, 6 s., CD-ROM, ISBN 978-80-87294-39-0.
- [5] LEGEMZA, J.; FRÖHLICHOVA, M.; FINDORAK, R. Thermodynamic study of utilization of sawdust from pine-wood in the iron-ore sintering process. In *13th International Multidisciplinary Scientific GeoConference Surveying Geology and Mining Ecology Management, SGEM 2, 2013*, pp. 657-664. ISBN 978-954918187-6, Conference Proceeding. DOI: 10.5593/SGEM2013/BA.1.V2/S04.018
- [6] BURCHART-KOROL D.; KOROL J.; FRANCIK P. Application of the new mixing and granulation technology of raw materials for iron ore sintering process. *METALURGIJA*, 2012, Vol. 51, br.2, pp.187-190, Zagreb. ISSN 0543-5846.
- [7] <http://www.progres-ekotech.com/>.
- [8] Progres Ekotech, s.r.o., Metalurgický recyklát, 2012, PUV2012-26574.
- [9] BILÍK, J. et al. Zařízení a cíle vysokoteplotního testování hutnických surovin v prostředí technologických plynů. *Hutnické listy*, 5/2013, LXVI, číslo 1, s. 60-65. © OCELOT, s.r.o., ISSN 0018-8069.

APLIKACE HILLOVY FUNKCE PŘI ANALÝZE MIMOPECNÍHO ODSÍŘENÍ SUROVÉHO ŽELEZA APPLICATION OF HILL FUNCTION IN STATISTICAL ANALYSIS OF SECONDARY DESULPHURISATION OF STEELMAKING PIG IRON

Jan MORÁVKA^a

^a MATERIÁLOVÝ A METALURGICKÝ VÝZKUM, s.r.o., Ostrava, ČR, jan.moravka@mmvyzkum.cz

Abstract

The article presents application of Hill Function (generalization of Michaelis-Menten Function) for the description of functional relation between the percentage of removed sulphur from steelmaking pig iron and the real concentration of feeding reagents (desulphurization agents) at the working facility „MPO – Ladle Metallurgy Desulphurization Station“ in Trinec Iron and Steel Works (TŽ), a.s.

Generally, the disputed function is used in the field of biochemical enzymatic kinetics with its evident chemical interpretation. Until these days an empiric function designed by authors Morgan-Mercer-Flodin (MMF) has been used for the aforementioned analytical purposes. The only disadvantage of MMF function which formally corresponds to 2nd degree Hill Function is the lack of chemical interpretation if the reduced computational form is used.

Finally, the application of Hill Function owing to its chemical adequacy is assumable for another steelmaking and metallurgical physical-chemical processes.

1. ÚVOD

V biochemické („živé“) enzymové kinetice je používaných několik *chemicky adekvátních* aproximačních nelineárních modelů. Mezi nejznámější patří model *Michaelise-Mentenové* (MM model), jeho zobecněním je model *Hillův* (H model).

Při statistické analýze mimopecního odsíření (MPO) surového železa v Třineckých železárnách (TŽ), a.s. byl při hledání aproximační závislosti stupně odsíření surového železa na množství reagentů v minulosti použit empirický redukováný model (ve smyslu nelineární regresní funkce) autorů Morgan – Mercer – Flodin (MMF model).

Formální shoda jeho tvaru s Hillovým modelem 2. stupně vedla k aplikaci Hillova modelu (Hillovy funkce) na data MPO surového Fe v TŽ, a.s.

Jelikož H model je (na rozdíl od empirického MMF modelu) *chemicky adekvátní*, lze předpokládat jeho použití i pro další hutnické a metalurgické („neživé“) fyzikálně-chemické procesy. Uvedený přístup ukazuje na užitečnost poznávání a využití interdisciplinárních přístupů při analýze procesů v hutnictví a metalurgii.

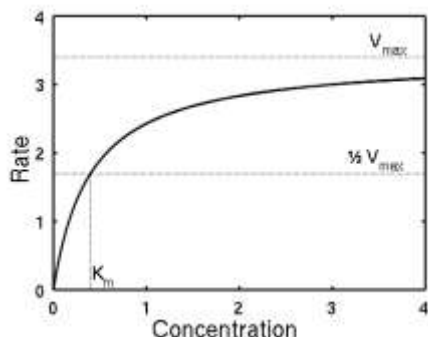
2. MODEL MICHAELISE A MENTENOVÉ

Mezi nejznámější aproximační modely používané v biochemické enzymové kinetice patří model Michaelise-Mentenové [1] (MM). Tento model byl prezentován již v roce 1913, a je nazván podle svých autorů – německého biochemika Leonora Michaelise a kanadské lékařky Maud Mentenové.

Daný model ukazuje, že rychlost katalyzované enzymové reakce je úměrná koncentraci substrátu v enzymovém komplexu. Přesněji řečeno, model má tvar rovnice popisující závislost počáteční reakční rychlosti v na koncentraci substrátu $[S]$:

$$v = \frac{d[P]}{dt} = \frac{V_{\max} \cdot [S]}{K_m + [S]} = V_{\max} \cdot \frac{[S]}{K_m + [S]}, \quad (1)$$

kde P označuje množství produktu, t čas reakce, V_{max} představuje limitní (nepřesně maximální) rychlost dosaženou v systému, a to při maximální (saturační) koncentraci substrátu.



Obr. 1. Model Michaelise-Mentenové (pro parametry $V_{max} = 3.4$, $K_m = 0.4$) [1]

Michaelisova konstanta K_m pak určuje koncentraci substrátu, při které reakční rychlost dosahuje polovinu V_{max} (viz i **obr.1**):

$$v_{([S]=K_m)} = V_{max} \frac{K_m}{K_m + K_m} = \frac{V_{max}}{2}. \quad (2)$$

Podrobný matematicko-statistický popis a rozbor MM modelu je uveden v základních monografiích o nelineární regresi [2], [3].

3. HILLŮV MODEL

Mezi další aproximační model používaný v biochemické enzymové kinetice patří rovnice či model Hillův (H) [4], [5]. Daný model formuloval anglický fyziolog Archibald Vivian Hill už v roce 1910 při popisu sigmoidální disociační křivky vazby kyslíku na hemoglobin [6]. V roce 1922 obdržel tento fyziolog Nobelovou cenu za fyziologii a medicínu.

Hillova rovnice také popisuje vztah mezi počáteční rychlostí enzymové reakce (v) u allosterických enzymů a koncentrací substrátu $[S]$:

$$v = V_{max} \cdot \frac{[S]^n}{K'_m + [S]^n}, \quad (3)$$

kde K'_m je konstanta, formálně připomínající Michaelisovu konstantu, parametr n je tzv. koeficient sigmoidity, zvaný též Hillův. Hillův koeficient závislosti hemoglobinu na kyslíku je 2,3 až 3,0.

Z matematického hlediska je možné (3parametrový) H-model (uvedený pouze v monografii [2]) zapsat ve tvaru:

$$y = V_{max} \cdot \frac{x^n}{k^n + x^n}, \quad (4)$$

kde x označuje koncentraci $[S]$ a k parametr K'_m (pseudo Michaelisova konstanta).

Porovnáním se vztahem MM modelu (1) je zřejmé, že H model je pro $n = 1$ shodný s MM modelem, a je tedy jeho zobecněním pro chemické reakce vyššího řádu. I v tomto případě pseudo Michaelisova konstanta $k = K'_m$ určuje koncentraci substrátu, při které reakční rychlost dosahuje polovinu V_{max} (viz i **obr.2**).

Daný model je možné ještě zobecnit, a to uvažováním neceločíselného (frakcionálního) řádu chemické reakce n .

Je zajímavé, že Hillův model má v seznamu přednastavených nelineárních regresních funkcí pouze statistický program NCSS i Origin a speciální program pro nelineární regresi CurveExpert Professional, v ostatních programech je nutné tento model definovat jako uživatelskou funkci.

Hillova standardizovaná funkce Hs(n)

Hs(1) = $X/(X+1)$: Michaelis-Mentenová
Hs(2) = $X^2/(X^2+1)$
Hs(3) = $X^3/(X^3+1)$
Hs(4) = $X^4/(X^4+1)$

Obr. 2. Standardizovaný Hillův model Hs(n)

4. MODEL MMF

Model MMF navržený v roce 1975 autory Morgan-Mercer-Flodin [7] je obecným modelem vhodným k popisu skupiny tzv. *růstových* funkcí (funkcí *růstu*) včetně její podskupiny tzv. *sigmoidálních* (S) modelů – viz [2] (kde dle této literatury a české knihy [8] patří další modely, jako jsou *logistický, zobecněný logistický, Gompertzův, von Bertalanffyho, Mitscherlichův, Richardsův, Weibullův* a *Fletcherův*, přičemž tyto modely jsou používány pro popis vztahů definujících nárůst, výnos, nebo produkci v zemědělství, biologii, inženýrství a ekonomice).

MMF model obsahuje 4 parametry a má tvar:

$$y = f(x; a, b, c, d) = MMF(x; a, b, c, d) = \frac{a \cdot b + c \cdot x^d}{b + x^d}, \quad (5)$$

přičemž parametry nabývají pro reálné aplikace hodnot $a, b, c, d \in \mathbb{R}$, $b, c, d > 0$. Model MMF vykazuje mezní (limitní) hodnoty: pro $x = 0$ je $y = a$, pro $x \rightarrow \infty$ je $y = c$.

Pro průběh dané funkce začínající v nule bude tedy platit $a = 0$, takže tvar MMF modelu se změní na 3parametrový, který už je formálně totožný s obecným Hillovým modelem H dle vztahu (4). Dále při uvažování $d = 1$, tj. první mocniny argumentu, dostaneme 2parametrový MM model – viz vztah (1).

Z uvedeného je tedy zřejmé, že dle [2] patří MM i H model do tzv. rodiny MMF modelů, který je jejich *zobecněním*.

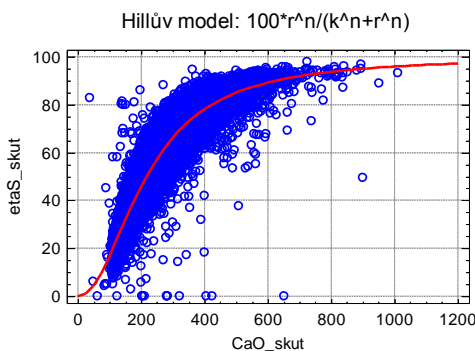
5. APLIKACE H MODELU NA REÁLNÁ DATA ODSÍŘENÍ

V roce 2010 byl na konferenci laSM prezentován, jako nejlepší ze 4 aproximačních modelů pro popis závislosti stupně odsíření η_s na hm. množství (či přesněji na sumární (souhrnné, součtové) koncentraci) $r_c = r$ obou reagentů, redukovaný (původně 4parametrový) na MMF model s 1 parametrem – viz [9]:

$$y = \frac{ab + cx^d}{b + x^d} \Rightarrow y(0) = a = 0, y(\infty) = c = 1 \Rightarrow \quad (6a)$$

$$y = \frac{x^d}{b + x^d} \Rightarrow \eta_s = \frac{r^d}{b + r^d} \approx \frac{r^2}{B^2 + r^2}, \quad d = 1.965 \approx 2, b = B^2, B = \sqrt{b}. \quad (6b)$$

Z tvaru modelu (6b) je zřejmé, že získaný empirický model odpovídá chemicky adekvátnímu normovanému Hillovu modelu 2. stupně.



Obr. 3. Stupeň odsíření vs. CaO_skut

průměrnému množství u standardního patternu 312, které činilo 216.39 kg.

Na **obr.3** je vidět výsledek aplikace obecné *Hillovy funkce* na reálná data MPO z roku 2013 (do 18. 11. 2013) pro *stupeň odsíření* (jako ekvivalent rychlosti, intenzity chemické reakce) versus *skutečné dávkované množství CaO* u všech patternů pro celkem 10 822 procesů odsíření.

Z výsledků aplikace tohoto modelu je zřejmé, že koeficient $n = 2.068$, $k = 216.36$ kg, index determinace $R^2 = 83.4\%$.

Množství reagentu CaO $r = k = 216$ kg odpovídá v průměru 50% stupeň odsíření, přičemž dané množství odpovídá

Daný pattern byl dle [10] operátory *nejčastěji používán*. Je zajímavé, že jeho *relativní efektivita* dávkování (obou reagentů) dosahuje maxima právě u tohoto patternu, který se tedy jeví jako optimální ve smyslu, že je u něj použito relativně nejnižší množství reagentů na relativně nejvyšší nárůst stupně odsíření – u reagentu *CaO* tato relativní efektivita nabývá hodnot kolem 23 % (nárůstu η_s) / 100 kg.

Je tedy zřejmé, že *Hillův model* věrně a užitečně popisuje mimopecní proces odsíření surového Fe v TŽ, a.s.

Formálně byly dosaženy prakticky stejné výsledky jako u použitého MMF modelu (*Hillův* koeficient $n \approx 2 = d$), avšak hodnota *pseudo Michaelisovy* konstanty (*k*) přímo odpovídá nejvíce efektivnímu a nejčastěji používanému patternu odsíření.

6. ZÁVĚR

Príspevek obsahuje použití *Hillovy funkce* (která je zobecněním funkce *Michaelise-Mentenové*) pro popis závislosti stupně odsíření surového železa na skutečné koncentraci dávkovaných reagentů (odsířovadel) na pracovišti mimopecního odsíření surového železa v Třineckých železárnách, a.s.

Díky své *chemické adekvátnosti* lze předpokládat její použití i pro další hutnické a metalurgické fyzikálně-chemické procesy.

Poděkování

Tato práce vznikla při řešení projektu č. LO1203 "Regionální materiálově technologické výzkumné centrum - program udržitelnosti" financovaného Ministerstvem školství, mládeže a tělovýchovy České republiky.

LITERATURA

- [1] Wikipedia. *Michaelis–Menten kinetics*. Základní přehled o modelu Michaelise a Mentenové. Dostupné z wikipedia.org/wiki/Michaelis%E2%80%93Menten
- [2] SEBER, G. A. F., WILD, C. J. 1989. *Nonlinear Regression*. John Wiley & Sons.
- [3] BATES, D.M., WATTS, D.G. 1988. *Nonlinear Regression Analysis & its Applications*. New York, John Wiley and Sons.
- [4] Wikipedia. *Hill equation (biochemistry)*. Základní popis Hillovy rovnice. Dostupné z [http://en.wikipedia.org/wiki/Hill_equation_\(biochemistry\)](http://en.wikipedia.org/wiki/Hill_equation_(biochemistry))
- [5] KODÍČEK, M. 2004. *Biochemické pojmy - výkladový slovník*. Rovnice Hillova. Dostupné z http://vydavatelstvi.vscht.cz/knihy/uid_es-002_v1/hesla/rovnice_hillova.html
- [6] HILL, A. V. 1910. *The possible effects of the aggregation of the molecules of hæmoglobin on its dissociation curves*. In Proceedings of the Physiological Society, January 22, 1910. Dostupné z <http://jp.physoc.org/content/40/supplement/i.full.pdf+html>.
- [7] MORGAN, P. H., MERCER, L. P., FLODIN, N. W. 1975. *General model for nutritional responses of higher organisms*. Proc. Nat. Acad. Sci. U.S.A., 72, 4327-4331. Dostupné z <http://www.pnas.org/content/72/11/4327.full.pdf>
- [8] MELOUN, M. & MILITKÝ, J. 2002. *Kompendium statistického zpracování dat*. Metody a řešení úlohy včetně CD. 1. vyd. Praha : Academia, 2002. 764 s.
- [9] MORÁVKA, J. 2010. *Approximation model of pig iron desulphurizing rate on reagent consumption*. In Acta Metallurgica Slovaca Conference, No. 2, 2010. 4 s.
- [10] MORÁVKA, J. 2013. *Statistické vyhodnocení činnosti a parametrů zařízení mimopecního odsíření surového železa v TŽ, a.s. za rok 2013*. Případová studie. Ostrava/Třinec : MMV s.r.o., 31. 1. 2014. 36 s.

POJIVOVÉ SCHOPNOSTI STRUSEK Z VÝROBY OCELI BINDER PROPERTIES OF SLAGS FROM STEEL PRODUCTION

Jozef VLČEK^a, Romana ŠVRČINOVÁ^a, Michaela TOPINKOVÁ^a, Jiří BURDA^a, Hana OVČAČÍKOVÁ^a,
David MRÁZ^b

^a VŠB – Technická univerzita Ostrava, Fakulta metalurgie a materiálového inženýrství,
ČR, romana.svrcinova@vsb.cz, jozef.vlcek@vsb.cz, michaela.topinkova@vsb.cz,
jiri.burda@vsb.cz, hana.ovcacikova@vsb.cz

^b PKI - Teplotechna Brno spol. s.r.o., ČR, mraz@pkiteplotechna.cz

Abstract

This work is dedicated to monitoring the binder ability of steel slags. Slags are activated by addition of water or the addition of sodium silicate. For this work were selected nine steel slags. Slags were removed in different degree of the slags treatment. These slags have different chemical composition. The measured values were compared with the parameters of the activate blast furnace slags, because this slags have a suitable latent hydraulic properties.

1. ÚVOD

V dnešní době je prioritou hutních podniků upřednostňovat materiálové využití průmyslových odpadů před jejich skládkováním. Rostoucí náklady spojené se skládkováním, vedou původce odpadů k jejich dalšímu materiálovému využití.

Zpracování vysokopecních strusek je v dnešní době na velmi vysoké úrovni. Vysokopecní struska se využívá jako surovina k přípravě portlandského slínku. Dále je vysokopecní struska zpracována na kamenivo, směs pro výrobu amorfních vláken a využívá se jako složka sklářského kmene [1].

Zpracování ocelářských strusek je komplikovanější, než u strusek vysokopecních, což je dáno jejich variabilním chemickým složením. Častým způsobem zpracování ocelářských strusek je jejich návrat do vsázky pece. Tímto způsobem je ze strusky zpětně získán podíl železa. Ocelářské strusky pecní jsou dále využity k přípravě těžkého hutného kameniva, které je vhodné pro stavební účely jako podkladové vrstvy silničních komunikací, nebo jako součásti asfaltových směsí. Využití pánvových ocelářských strusek je komplikovanější [2]. Tyto strusky obsahují poměrně malé množství železa a nejsou tedy, z tohoto hlediska, vhodné k opětovnému navrácení do tavicího agregátu. Dále tyto strusky obsahují velké množství volného CaO, MgO a dalších fází, které jsou objemově nestabilní a nelze proto tyto strusky využívat ve stavebním průmyslu. Většina pánvových strusek je deponovaná na skládkách, nebo se částečně využívají k rekultivaci.

Mnohé ocelářské strusky vykazují hydraulické vlastnosti, v důsledku čeho je možné jejich využití v pojivových systémech. Strusky reagující s vodou jsou označovány jako hydraulická pojiva. Jsou to látky, které při kontaktu s vodou tuhnou a tvrdnou. Při tvrdnutí dochází k hydrataci původních minerálů a produkty hydratace jsou ve vodě nerozpustné [3].

Druhou skupinou jsou látky označované jako latentně hydraulické. Jednou z podmínek pro klasifikaci těchto materiálů jako pojiv je přítomnost základních oxidů SiO₂ a Al₂O₃ v amorfní a tedy reaktivní formě. Za latentně hydraulické látky lze považovat materiály, které v mletém stavu za normální teploty reagují s hydroxidem vápenatým, nebo jiným aktivátorem, a tvoří nové fáze, které následně tuhnou a tvrdnou [3].

2. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

K přípravě směsi byly vybrány strusky, uvedené v **tab. 1**, jemně pomlety, aby se zvýšil jejich měrný povrch a tím se dosáhlo vyšší reaktivnosti. Poté se do takto připravené směsi dávkovalo vodní sklo, nebo voda. Kalkalické aktivaci se použilo vodní sklo, u kterého byl silikátový modul upraven na hodnotu $Ms=2$. Vodní sklo se dávkovalo v množství, které zaručilo, že do směsi se vnáší 4,5 hm.% Na_2O vůči suchým složkám. Vzorky mísené s vodou jsou označeny indexem 1 (**tab. 2** a **tab. 3**), zatímco vzorky mísené s vodním sklem mají index 2. Připravená směs se plnila do olejem vymazaných kovových forem o velikosti vzorků $20 \times 20 \times 20$ mm. Po naplnění se forma vibrovala 2 minuty, aby se zajistilo dokonalé zatečení hmoty. Takto připravené formy byly uloženy do hydratačního boxu (prostředí o relativní vlhkosti 99%). Po 24 hodinách se vzorky odformovaly z forem a nechaly se na podložkách v úložném boxu dále hydratovat. Vždy po 2, 7 a 28 dnech byly vybrány 3 vzorky, na kterých se stanovila objemová hmotnost (OH) a pevnost v tlaku (PTL).

Tab. 1. Seznam použitých strusek a jejich chemické složení

Označení	Struska	Chemické složení (%)							
		Fe _{celk.}	S	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	CaO	MnO	
00409	A Struska pánvová	1,3	0,85	13,5	21,8	4,9	55,6	0,4	
04709	B Struska pánvová rychle chlazená	1,8	0,19	19,3	17,7	7,5	50,8	1,6	
04809	C Struska pánvová pomalu chlazená								
01213	D Litá konvertorová struska	19,6	0,12	13,7	3,1	5,6	40,9	4,6	
03513	E Struska pánvová	0,7	0,85	11,9	17,8	5,8	54,8	0,2	
03613	F Struska pánvová	0,8	1,10	22,8	14,4	5,7	51,2	0,4	
03913	G Výhoz konvertor	24,0	0,08	18,0	2,4	7,3	33,7	5,6	
04013	H Struska konvertorová	24,5	0,10	13,5	1,6	7,8	35,4	4,9	
00613	I Vyseparovaná pánvová struska	6,9	0,49	20,8	10,8	6,5	47,2	1,8	
04609	J Vysokopecní granulovaná struska	*	*	41,7	5,7	12,1	37,7	0,5	

*nebylo stanoveno

Pro přípravu směsi bylo na 200 g suché pomleté strusky dávkováno 55 cm^3 vodního skla, což odpovídá 4,5 hm % Na_2O . Přídavkem vodního skla dochází v systému k rozrušení málo uspořádaných složek SiO_2 , Al_2O_3 a CaO a dochází k aktivaci latentně hydraulického systému. Tím dochází k tuhnutí a tvrdnutí směsi. Voda byla přidávána do směsi na základě vizuálního posouzení, aby bylo dosaženo přibližně stejné konzistence.

Objemová hmotnost byla stanovena na každém vzorku před provedením zkoušky pevnosti v tlaku. Pro každé měření byla vybrána série 3 vzorků. Zkušební vzorky vytažené z hydratačního boxu se zvážily s přesností na jedno desetinné místo. Rozměry vzorků byly měřeny ve třech směrech (výška, šířka, délka) pomocí digitálního posuvného měřidla s rozlišením na dvě desetinná místa. Z naměřených hodnot byla podle vzorce (1) vypočtena objemová hmotnost. Zjištěné hodnoty objemové hmotnosti jsou uvedeny v **tab. 2**.

$$OH = \frac{m}{V} \quad (\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}) \quad (1)$$

kde OH je objemová hmotnost ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$),
 m - hmotnost vysušeného vzorku (g),
 V - celkový objem zkušební tělesa (cm^3).

Tab. 2. Objemová hmotnost vzorků hydratovaných vodou a aktivovaných vodním sklem

Objemová hmotnost vzorků hydratovaných vodou				Struska	Objemová hmotnost vzorků po alkalické aktivaci			
2 dny	7 dní	28 dní	Vzorek		Vzorek	2 dny	7 dní	28 dní
Průměrná hodnota (g.cm ⁻³)						Průměrná hodnota (g.cm ⁻³)		
2,06	2,06	2,06	A1	A	A2	2,11	2,14	2,07
2,10	2,12	2,12	B1	B	B2	2,25	2,18	2,31
2,14	2,10	2,07	C1	C	C2	2,21	2,01	2,11
2,06	1,98	1,88	D1	D	D2	2,44	2,42	2,43
1,53	1,62	1,82	E1	E	E2	2,20	2,15	2,19
1,84	1,70	1,77	F1	F	F2	2,02	1,99	2,08
1,89	1,89	1,89	G1	G	G2	2,16	2,38	2,40
2,43	2,50	2,73	H1	H	H2	2,40	2,58	2,61
2,65	2,55	2,47	I1	I	I2	2,16	2,17	2,19
1,95	1,95	1,93	J1	J	J2	1,95	1,94	1,93

Objemová hmotnost zjištěná na vytvořených vzorcích s přibývajícími dny hydratace mírně stoupá, nebo se již nemění. Nárůst objemové hmotnosti může být způsoben tvorbou hydratovaných fází. V některých případech je zaznamenán mírný pokles objemové hmotnosti.

Měření pevnosti v tlaku na připravených hydratovaných vzorcích probíhalo po 2, 7 a 28 dnech. Pevnost v tlaku (PTL) lze definovat jako sílu působící na jednotku průřezu zkušebního tělesa v okamžiku, kdy dojde k jeho porušení. Rovnice (2) vyjadřuje výpočet pro pevnost v tlaku.

$$PTL = \frac{F}{S} \quad (\text{MPa}) \quad (2)$$

kde F je zatěžující síla (N),
 S - plocha vystavená tlaku (mm²),
 PTL - pevnost v tlaku (MPa).

Tab. 3. Pevnost v tlaku vzorků hydratovaných vodou a aktivovaných vodním sklem

Pevnost v tlaku vzorků hydratovaných vodou				Struska	Pevnost v tlaku vzorků po alkalické aktivaci			
2 dny	7 dní	28 dní	Vzorek		Vzorek	2 dny	7 dní	28 dní
Průměrná hodnota (g.cm ⁻³)						Průměrná hodnota (g.cm ⁻³)		
3,1	3,5	4,8	A1	A	A2	49,5	50,0	50,5
16,8	41,8	46,6	B1	B	B2	51,2	64,6	81,3
26,0	29,2	29,9	C1	C	C2	64,2	87,5	95,6
2,9	3,1	3,2	D1	D	D2	7,3	9,4	29,8
3,7	6,7	11,9	E1	E	E2	39,2	42,5	46,7
8,4	9,0	12,4	F1	F	F2	17,2	18,7	16,6
2,4	2,3	2,5	G1	G	G2	4,6	4,3	9,3
2,4	2,4	2,3	H1	H	H2	8,8	10,9	17,9
2,4	2,7	2,7	I1	I	I2	8,4	10,6	20,7
2,1	2,3	5,7	J1	J	J2	11,8	45,5	90,4

Rozptyl hodnot naměřených na alkalicky aktivovaných ocelářských strusek vzorcích je velmi výrazný. Nejvyšších hodnot pevnosti v tlaku po 28 dnech je dosaženo u vzorku C2, kdy hodnota dosahuje 96 MPa, zatímco nejnižší naměřená hodnota je 9 MPa zjištěná u vzorku G2.

U vzorků mísených s vodou, jsou rozdíly pevnosti v tlaku také velmi výrazné. V případě strusky B1 a C1, dosahují hodnoty pevnosti v tlaku již po 2 dnech hydratace vyšších hodnot, než u ostatních strusek v případě hydratace 28 denní. Nejvyšších hodnot pevnosti v tlaku po 28 dnech hydratace dosahuje vzorek B1 s pevností 47 MPa. Nejnižší pevnosti se pohybují u několika vzorků okolo 2 MPa.

3. ZÁVĚR

Z naměřených a vypočtených hodnot vyplývá, že nejvyšších pevností v tlaku dosahují strusky aktivované vodním sklem. Vzorek C2 vytvořený z pomalu chladnoucí strusky má po 28 dnech hydratace nejvyšší pevnost v tlaku odpovídající hodnotě 95 MPa. V případě použití strusky stejného chemického složení, která byla rychle chlazená (vzorek B2), bylo dosaženo pevnosti v tlaku 81 MPa.

Strusky mísené s vodou obecně dosahují mnohem nižších pevností v tlaku, což je dáno chybějícím alkalickým aktivátorem ve směsi. Nejlepších výsledků dosahují vzorky B1 a C1 jejichž hodnoty pevnosti v tlaku po aktivaci vodou dosahují na hodnoty 47 MPa a 30 MPa. Směsi vzniklé mísením strusek A, D, G, H a I s vodou dosahují pevností okolo 3 až 4 MPa, což vzniklým směsím zaručuje dostatečnou manipulační pevnost. Ve srovnání s hodnotami pevnosti v tlaku vysokopecní granulované strusky je evidentní, že některé pánvové strusky dosahují pevností mnohem vyšších, což dokazují vzorky vyrobené ze strusky B a C. Hodnoty pevností v tlaku jsou v případě těchto dvou strusek vyšší i v případě použití vody jako aktivátoru.

Vysoké hodnoty pevnosti v tlaku jsou způsobeny hydratačním procesem vyvolaným působením vodního skla a obsahem vysokého podílu skelné fáze ve vzorcích. Skutečnost, že struska vykazuje pojivové schopnosti účinkem přídavku vody nebo aktivátoru je daná jejím fázovým složením. Strusky, kterých tuhnutí a tvrdnutí se projeví účinkem přídavku vodního skla, obsahují dostatečné množství skelné fáze. Strusky aktivovatelné vodou obsahují fáze podobné, jako je v případě portlandského slínku. Z prací autorů plyne, že strusky běžně obsahují dikalciumsilikát, trikalciiumsilikát nebo trikalciualuminát.

Velkou výhodou využití alkalicky aktivovaných strusek jsou jejich ekologické a ekonomické přednosti. Alkalicky aktivované materiály se připravují za běžných teplot a nevyžadují výpal a další náročné úpravy, které jsou potřebné k přípravě a výrobě portlandského slínku. Díky velmi dobrým vlastnostem alkalicky aktivovaných těles (pevnosti v tlaku), lze některé strusky využít jako alternativní náhradu cementu. Nepředpokládá se, že strusky budou použité pro stavební účely. Strusky vynikají proměnlivým složením a nekontrolovaným vývojem fázového složení. To se utváří v průběhu chladnutí strusky, kdy z pohledu metalurgického, struska svůj účel splnila a v závodě jejího vzniku není prostor pro jejich další náročnější úpravu. Pojivovou schopnost strusek lze využít například při zkusování jemnozrnných odpadů pro potřeby jejich recyklace v tavicích agregátech.

PODĚKOVÁNÍ

Článek vznikl v rámci řešení a s podporou projektu poskytovatele TAČR, ev. č. TA02020777 - Výzkum a vývoj environmentálně šetrných technologií pro recyklaci hutních odpadů a projektu specifického výzkumu ev. č. SP2014/62 - Specifický výzkum v metalurgickém, materiálovém a procesním inženýrství.

LITERATURA

- [1] ŠKVÁRA, F.: Technologie anorganických pojiv II. Praha: VŠCHT, 1995. 184 s. ISBN 80-7080-225-1.
- [2] SHI, C., KRIVENKO, P. V., ROY, D. Alkali-Activated Cement and Concretes. 1st published, London: Taylor & Francis, 2006, 376 p. ISBN 0-415-70004-3.
- [3] Vlček, J., Tomková, V., Babková, P., Vavro, M., Alkali-activated composites based on slags from iron and steel metalurgy. In Metalurgija = Metallurgy. 2009, g. 48, br. 4, s. 223-227.

VPLYV BOROVIČOVÝCH PILÍN NA KVALITU AGLOMERÁTU IMPACT OF PINE SAWDUST ON QUALITY OF SINTER

Jozef HUDÁK^a, Jaroslav LEŠKO^a, Mária BUTKOVSKÁ^a

^a TUKE – Technická univerzita v Košiciach, Hutnícka fakulta, Katedra metalurgie železa a zlievarenstva, SR, jozef.hudak.2@tuke.sk, jaroslav.lesko@tuke.sk, maria.butkovska@tuke.sk

Abstract

This paper deals with the current situation of biomass in Slovakia, analyzing alternative fuel for partial replacement of coke dust - pine sawdust and evaluates their impact on the technological parameters of the sintering process. This fuel type is characterized appropriate energy parameters and significant quantity produced in Slovakia. Sintering of sinter charge with partial replacement were realized on the modeling device - laboratory sintering pan (LSP). On the basis of own investigations was determined the replacement rate. Coke was partially replaced with pine sawdust in an amount of 8%, 14% and 20%. The obtained data were evaluated along the standard agglomerate - agglomerate containing 100% coke dust.

1. ÚVOD

Výskumov zaoberajúcimi sa využitím rôznych druhov biomasy v procese výroby aglomerátu existuje značné množstvo. Jedným z dôvodov je snaha hutníckych podnikov znižovať ekologické dopady svojej výroby a samozrejme znižovať výrobné náklady náhradou fosílnych palív. Druhým dôvodom je diverzita biomasy. Táto rôznorodosť biomasy je príčinou, že neexistuje všeobecný predpis aplikácie biomasy ako paliva do aglomerátu. Každá krajina/región sa vyznačuje vlastnou genézou biomasy a tomu odpovedajú aj realizované výskumy [1,2,3].

Slovensko disponuje značným množstvom biomasy. Najväčšie zdroje biomasy v SR sú z hľadiska energetického potenciálu účelovo pestovaná biomasa, poľnohospodárska biomasa a lesná dendromasa. Veľký potenciál predstavuje aj drevospracujúci priemysel (**Tab. 1**).

Tab. 1 Energetický potenciál a množstvo biomasy na Slovensku [4]

Druh biomasy	Množstvo [t]	Energetický potenciál [PJ]
Poľnohospodárska biomasa na spaľovanie	2 031 000	28,6
Lesná dendromasa	2 432 000	26,8
Drevospracujúci priemysel	1 835 000	22,0
Biomasa na výrobu biopalív	200 000	7,0
Komunálny drevný odpad	300 000	3,6
Výlisky a výpalky pri výrobe biopalív	400 000	8,4
Exkrementy hospodárskych zvierat	13 700 000	10,0
Účelovo pestovaná biomasa na výrobu energie vrátane bielych plôch	4 050 000	40,6
Spolu	24 948 000	147,0

Z množstva 1,8 mil. ton vznikajúceho pri spracovaní dreva pripadá na odrezky približne 36,1%, na čierny výluh cca 25%, piliny z výroby predstavujú približne 16,67 %. Najväčším producentom týchto odpadov sú malé a stredné podniky, ktoré ich ďalej nespracovávajú. Veľké podniky majú zavedené systémy recyklácie a tieto odpady využívajú na výrobu energie, prípadne na produkciu nových materiálov. Využitie potenciálu v prípade drevospracujúceho priemyslu sa preto pohybuje okolo 50 %. V prípade lesnej biomasy je využitie ešte nižšie a pohybuje sa okolo 23,07 % [5].

Na základe získaných poznatkov sa ako alternatívne palivo pre čiastočnú náhradu koksového prachu zvolili piliny z borovice lesnej (lat. *Pinus sylvestris* L.) Ide o štvrtú najrozšírenejšiu drevinu na Slovensku a druhý najrozšírenejší ihličnan. Z celkovej výmery lesov predstavuje borovica lesná 7 %, čo predstavuje 134 977,7 ha. Výhodou borovice je, že si vyžaduje minimálne nároky na pôdu. Jej zastúpenie ju preto radí medzi dreviny, ktoré majú veľký význam pre hospodárstvo. Využitie borovice je kvôli vyššiemu obsahu živice a hŕč v priemysle obmedzené, ale aj napriek tomu sa využíva v stavebníctve, stolárstve, prípadne v obalovom a chemickom priemysle [6].

2. POUŽITÉ MATERIÁLY A METODIKA EXPERIMENTU

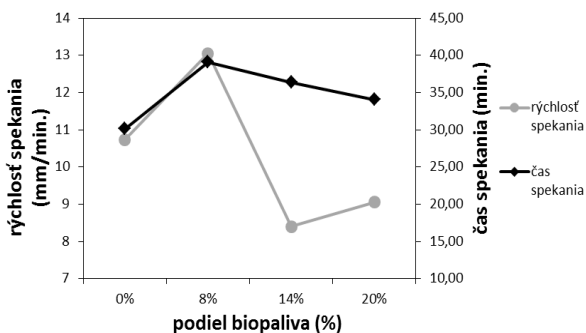
Za účelom overenia si teoretických poznatkov sa uskutočnila séria spekaní, v ktorých sa ako alternatívne palivo použili spomínané borovicové piliny. Získané výsledky boli porovnávané so štandardným aglomerátom, ktorý sa vyznačuje tým, že palivová časť je tvorená 100 % koksovým prachom. V spekaniach z alternatívnym palivom sa toto množstvo znižovalo a postupne nahradilo 8 %, 14 % a 20 % borovicovými pilinami. Analýza použitých palív je v **Tab.2**.

Tab. 2 Analýza použitých palív

	W (%)	A (%)	V ^{daf} (%)	H ^{daf} (%)	C ^{daf} (%)	Q _s ^{daf} (MJ/kg)	Q _i ^r (MJ/kg)	Q _i ^d (MJ/kg)
Koksový prach	0.8	14.5	3.5	0.79	96.9	33.46	28.16	28.39
Borovicové piliny	4.1	1.5	83.4	5.96	50.6	19.49	16.56	18.0

3. VÝSLEDKY A DISKUSIA

Spekanie z podielom biopaliva 8 % sa vyznačovalo najdlhším časom spekania (**obr.1**). Rozdiel oproti štandardnému spekaniu predstavoval 22,94 %. Ďalšie navýšenie alternatívneho paliva prinieslo skrátenie času spekania a pri spekaní z 20 % náhradou bol nárast času spekania 12,89 %. Je možné predpokladať, že ďalšie navýšenie alternatívneho paliva prinesie skrátenie času spekania na úroveň štandardu, prípadne sa skrúti pod túto úroveň.



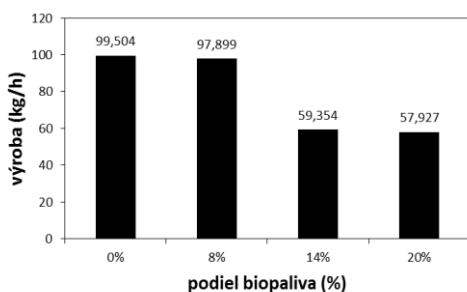
Obr. 1 : Rýchlosť a čas spekania pri určitom podeli biopaliva

podielom biopaliva bolo špecifické tým, že v rámci prvých pokusov zlepšenia technologických parametrov spekaní z biopalivom sa stanovil podtlak na 3 kPa. Štandardná hodnota podtlaku, ktorá sa bežne používa pri laboratórnych pokusoch na Katedre metalurgie železa a zlievarenstva má hodnotu 5 kPa.

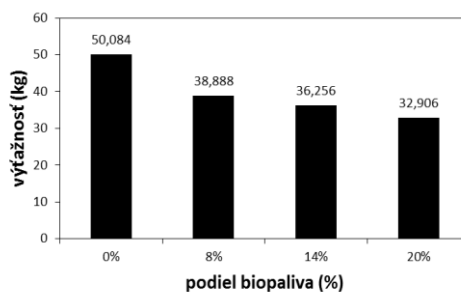
Výsledky mohli byť ovplyvnené granulometriou borovicových pilín, prípadne nehomogenitou paliva, kde ako uvádza Pepich [3] jednotlivé časti stromu sa líšia obsahom

živice, ktorá najviac vplýva na energetické parametre. Najvyšší obsah živice je obsiahnutý v ihličí (21,1 MJ.kg⁻¹), resp. vo vetvách bez zelene (20,2 MJ.kg⁻¹). O niečo nižšiu výhrevnosť má kôra z kmeňa (19,4 MJ.kg⁻¹), a najnižšiu výhrevnosť má samotné kmeňové drevo (19,2 MJ.kg⁻¹). Výhrevnosť dreva sa mení aj v priebehu roka a to až o 20 %, najvyššie hodnoty dosahuje v letných mesiacoch.

Výroba aglomerátu sa vyznačovala poklesom hodnôt s nárastom podielu biopaliva vo vsádzke. Výraznejší pokles výroby (o 40,35 % oproti štandardu) nastal pri spekaní z podielom biopaliva v množstve 14 % (**obr.2**). Pri spekaní z podielom paliva 8 % bola výroby vypočítaná na 97,899 kg/h a rozdiel oproti štandardu predstavoval 1,61 %. Najnižšia výroba bola vypočítaná pri 20 % podiele biopaliva a bola o 1,43 % nižšia ako pri 14 % podiele biopaliva.



Obr. 3. Výroba aglomerátu pri určitom podiele biopaliva



Obr. 4. Výťažnosť aglomerátu pri určitom podiele biopaliva

Podobne ako výroba z narastajúcim podielom biopaliva klesá aj výťažnosť aglomerátu (**obr.4**). Súvisí to z obsadením aglomeračnej panvičky aglovsádzkou. Navýšenie podielu borovicových pilín vo vsádzke bolo spojené s nárastom množstva vody (pri 8 % podiele biopaliva bol nárast 9,86 %, pri 14 %- 23,94 % a pri 20 % bol až 57,74 %) potrebnej na zbalenie zmesi, a do panvičky bolo pri 20 % podiele paliva obsadené o 10,96 % menej materiálu v porovnaní zo štandardom. Postupným odparením vody zo vsádzky a vyhorením palív tak došlo k vyprodukovaniu menšieho množstva aglomerátu. Aj napriek veľkému množstvu vody potrebnej na zbalovanie zmesi sa nepodarilo zvýšiť priedušnosť vsádzky na hodnoty namerané pri príprave materiálu na spekanie štandardného aglomerátu. Nižšia priedušnosť vsádzky sa taktiež prejavila na celkovom čase spekania.

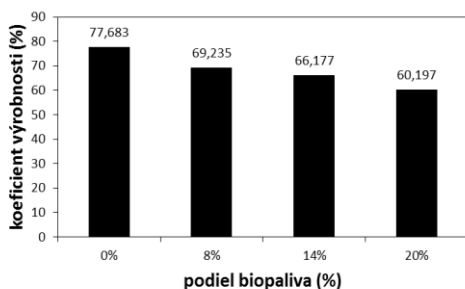
Veľké množstvo vody môže byť príčinou nízkych teplôt v spekanej vrstve a teda nižšieho množstva kvalitného aglomerátu. Borovicové piliny majú výhrevnosť 18,93 MJ/kg (výhrevnosť koksového prachu je 28,16 MJ/kg) v dôsledku čoho nedôjde k naakumulovaniu dostatočného množstva tepla, keďže sa veľké množstvo tepla spotrebuje na odstránenie hygroskopického resp. hydrátovej vody a nie na ohrev a natavenie vsádzky. Porovnanie maximálnych teplôt nameraných po výške spekanej vrstvy pri spekaniach s daným podielom biopaliva je v **Tab.3**.

Tab. 3 Maximálne teploty namerané vo výške spekanej vrstvy

	0% pilín	8% pilín	14% pilín	20% pilín
Termočlánok T1 [°C]	1152	1025	937	826
Termočlánok T2 [°C]	1375	1142	753	893
Termočlánok T3 [°C]	1076	835	570	718

Ako je možné vidieť, s narastajúcim množstvom pilín dochádzalo k poklesu maximálnych teplôt. Pri vyššom množstve pilín sa teplota nedostala cez hranicu 1000°C resp. 900°C a to malo výrazný vplyv na technologické parametre spekacieho procesu. V procese spekania nedošlo

k dostatočnému nataveniu zŕn vsádzky a postupnému vzniku taveniny, ktorá by zabezpečila spojenie jednotlivých častí vsádzky do kusového spečenca. Horná vrstva aglomerátu



Obr. 5. Koeficient výrobnosti pri určitom podiele biopaliva

v ktorej nedošlo k dostatočnej akumulácii tepla počas spekania bola charakteristická sypkým stavom materiálu, ktorý sa následne prejavil pri granulometrických rozsevoch a hodnotení technologických, resp. kvalitatívnych parametrov.

Hodnoty koeficienta výrobnosti, ktoré sú uvedené na obr.5 mali taktiež klesajúci charakter s narastajúcim množstvom pilín. Rozdiel medzi štandardom a 20 % podielom biopaliva bol približne 17 %. Reálny pokles bol ale na úrovni 6 %.

4. ZÁVER

Použitie borovicových pilín ako alternatívneho paliva pri výrobe aglomerátu má svoje pozitíva aj negatíva. Pozitívom je zníženie spotreby koksového prachu a zníženie emisií pri približnom zachovaní kvality aglomerátu pri nižších podieloch náhrady. Negatívom je značný pokles hodnôt sledovaných parametrov pri vyšších podieloch náhrady.

Borovicové piliny majú obrovský potenciál, ktorý je potrebné využiť, preto je potrebné realizovať ďalšiu sériu spekaní zameraných na zlepšenie nielen technologických parametrov spekania ale aj kvality aglomerátu. Medzi možnosti, ktoré je potrebné overiť patria úprava granulometrie borovicových pilín, úprava, prípadne zmena spôsobu zbaľovania aglozmesi, kde budú zohľadnené vlastnosti borovicových pilín, úprava zapaľovania vsádzky za účelom zlepšenia termodynamických podmienok spekania alebo zníženie objemu použitej vody.

LITERATÚRA

- [1] M. Zandi, M. Martinez-Pacheco, T. A.T. Fray: Minerals Engineering, Vol.23, 2010, No.14, p.1139-1145, DOI: 10.1016/j.mineng.2010.07.010
- [2] W. Lin, K. Dam Johansen: SINTERING IN BIOFUEL AND COALBIOFUEL FIRED FBC'S, [13.12.2013], <ftp://www.journal.ifrf.net/pub/pdf/JOF3-CT95-0024-pdf-files/JOF3-CT95-0024-10-Johansen-DTU.pdf>
- [3] R. Findorák, M. Fröhlichová, J. Legemza: *The effect of charcoal addition on iron-ore sintering performance.*:SCIENCE AND TECHNOLOGIES IN GEOLOGY, EXPLORATION AND MINING Conference Proceedings volume II, Albena, 2013, p.629-635, DOI:10.5593/
- [4] Š. Pepich: Stanovenie energetického potenciálu biomasy– časť poľnohospodárska biomasa, [15.08.2014], http://www.tsup.sk/files/zvs_3.pdf
- [5] Akčný plán využívania biomasy na roky 2008-2013, [07.09.2014], <http://www.mpsr.sk/sk/index.php?navID=2&navID2=2&sID=26&id=1214>
- [6] Borovica lesná, [07.09.2014], http://www.tuzvo.sk/sk/organizacna_struktura/lesnicka_fakulta/organizacne-clenenie/katedry/katedra-lesnej-tazby-logistiky-melioracii/servis_studentom/hlavna-dreviny/

POĎAKOVANIE

Táto práca bola podporená grantom agentúry VEGA No. 1/0475/13 Slovenská republika.

VPLYV PRÍDAVKU BOROVICOVÝCH PILÍN PRI VÝROBE ŽELEZORUDNÉHO AGLOMERÁTU NA ŽIVOTNÉ PROSTREDIE

EFFECT OF PINE SAWDUST ADDITION IN THE PRODUCTION OF IRON ORE AGGLOMERATE ON THE ENVIRONMENT

Jaroslav Leško^a, Jozef Hudák^a, Mária Butkovská^a

^a TUKE – Technická univerzita v Košiciach, Hutnícka fakulta SR,
jaroslav.lesko@tuke.sk, jozef.hudak.2@tuke.sk, maria.butkovska@tuke.sk

Abstract

This paper analyzes the formation of emissions and their impact on the quality of the environment in the production of iron ore agglomerates with the addition of pine sawdust as a replacement for a coke breeze. The contemporary trend is manifested mainly by the reduction of pollutants emitted into the atmosphere; therefore, it is relevant to deal with this issue. Analysis of the impact of the addition of biomass on the production of emissions in agglomeration process was carried out by experiments with laboratory sintering pot. Based on the results of laboratory sintering with the substitution of coke breeze by pine sawdust in the amounts of 0 %, 14 % with the vacuum sucked the air 3 kPa, to optimize the sintering replacing of coke breeze with the pine sawdust, and 20 %. Overall, the issue of coke breeze substitution in the agglomeration process with various types of biofuels is justified, but it should be explored in more details.

1. ÚVOD

V rámci hutníckeho podniku patrí proces aglomerácie železných rúd medzi energeticky náročný proces s vysokou záťažou na životné prostredie v dôsledku emisií vznikajúcich predovšetkým počas procesu spekania vsádzky na spekacom páse a chladiení aglomerátu. Spotreba koksového prachu, ktorý je z energetického hľadiska pre proces aglomerácie dominantný, sa pohybuje v rozmedzí 39,5 - 67 kg/t aglomerátu. Štúdie vykonávané predovšetkým za účelom technologického vývoja, úspory energie a zníženia emisií CO₂ obsiahnutých v plyne použitím biopalív majú svoje opodstatnenie hlavne kvôli nižšej cene bioamasy a tomu, že množstvo CO₂ emisií vyprodukovaných s použitím biopalív by mohlo slúžiť k náhrade množstva CO₂ vyprodukovaných prostredníctvom neobnoviteľných fosílnych palív, ktorým je koksový prach [1, 2, 3].

Z biopalív sa drevené uhlie svojimi vlastnosťami najviac približuje k prachovému koksu. Z energetického hľadiska predovšetkým čo sa týka výhrevnosti sa drevené uhlie pohybuje približne na rovnakej úrovni a to 28,05 MJ/kg. Surová biomasa, medzi ktorú radíme aj piliny z borovicového dreva sa v porovnaní s koksovým prachom odlišujú vo viacerých vlastnostiach. Výhrevnosť borovicových pilín sa pohybuje približne na polovičnej úrovni, a to 18,81 MJ/kg. Z hľadiska chemického zloženia sa borovicové piliny vyznačujú vyšším obsahom vlhkosti, či prchavých látok a naopak nižším obsahom uhlíka. Piliny v porovnaní s koksovým prachom majú približne 16x nižší obsah popola. Popol pilín sa vyznačuje kyslou povahou a vysokým obsahom alkalických oxidov [4, 5, 6].

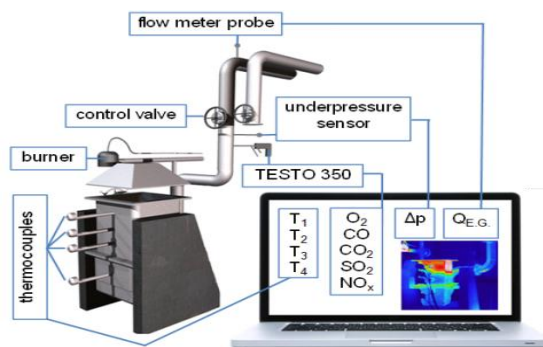
2. EXPERIMENTÁLNE MATERIÁLY A METÓDY

Prevádzkové a aj laboratórne podmienky procesu výroby aglomerátu zahŕňajú 2 etapy, a to studený a teplý úsek. Podstatou studeného úseku je príprava, úprava a vážanie jednotlivých vsádzkových surovín, modelovanie hromád, predpeletizácia aglozmesi, stanovenie vlhkosti a priedušnosti aglobalkov. Zahrievanie telesa panvičky, vsádzanie aglobalkov do LSP, zapálenie aglomeračnej vsádzky horákom a jej vysokoteplotné spekanie zahŕňa teplý úsek.

Chemické analýzy koksového prachu a borovicových pilín použitých v rámci tejto štúdie sú znázornené v **Tab. 1**. **Obr. 1** znázorňuje schému laboratórneho spekania na LSP.

Tab. 1 Zloženie koksového prachu a borovicových pilín

Zložka/Označenie	Koksový prach	Borovicové piliny
Analytická voda (W)	0,80 %	4,50 %
Popol v suchej vzorke (A)	14,50 %	0,90 %
Prchavé látky v horľavine (V^{daf})	3,50 %	85,6%
Síra v suchej vzorke (S^{daf})	0,59 %	0,051 %
Vodík v horľavine (H^{daf})	0,79 %	6,15 %
Uhlík v horľavine (C^{daf})	96,90 %	50,30 %
Dusík v horľavine (N^{daf})	0,84 %	0,08 %
Spalné teplo v horľavine (Q_s^{daf})	33,46 MJ/kg	21,02 MJ/kg
Výhrevnosť v pôvodnej vzorke (Q_i^i)	28,16 MJ/kg	15,94 MJ/kg
Výhrevnosť v suchej vzorke (Q_i^d)	28,39 MJ/kg	18,81 MJ/kg
Fosfor v suchej vzorke (P^d)	0,044 %	0,001 %
Chlór v suchej vzorke (Cl^d)	0,030 %	0,001 %

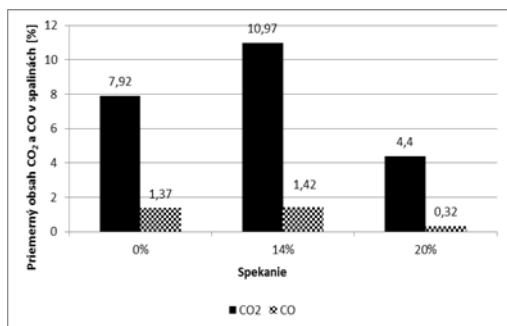


Obr. 1. Schematické znázornenie laboratórneho spekania na LSP

3. EXPERIMENTÁLNE VÝSLEDKY a DISKUSIA

Priemerný obsah CO_2 a CO emisií v plyne v prípade spekania so 14 % substitúciou koksového prachu sa v porovnaní so spekaním s 0 % náhradou koksového prachu borovicovými pilinami líšil iba minimálne. S narastajúcim podielom borovicových pilín, ako môžeme vidieť na Obr. 2, pri 20 % substitúcii koksového prachu borovicovými pilinami došlo k výraznejšiemu poklesu množstva emisií v plyne. Mohlo to byť zapríčinené tým, že v dôsledku nižšieho obsahu uhlíka obsiahnutého v pilinách, vyššieho obsahu prchavej horľaviny znázornené v Tab.1, či vyššiemu podielu prachových častíc pilín došlo k ich rýchlejšiemu spáleniu. Následne v prítomnosti kyslíka

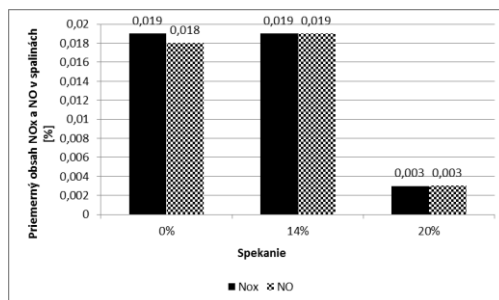
mohol nastať jav, že nedošlo k dospáleniu časti CO a uhľovodíkov, čo sa následne mohlo prejaviť v nižšom množstve vzniknutých emisií CO₂ a CO v plyne.



Obr. 2 : Priemerný obsah CO₂ a CO v spalinách počas spekania [%]

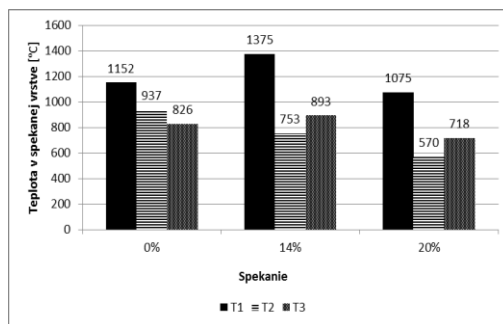
V prípade množstva emisií NO_x a NO, boli pozorované výraznejšie rozdiely hlavne pri substitúcii koksového prachu borovicovými pilinami v objeme 20 %. V týchto prípadoch došlo k ich výraznejšiemu poklesu emisií NO_x a NO z hodnôt 0,019 % na 0,003 %, znázornené na Obr. 3. Táto skutočnosť je z ekologického hľadiska pre realizáciu technológie výroby aglomerátu dôležitá, pretože možno predpokladať, že substitúcia koksového prachu borovicovým pilinami, by mohla hlavne pri vyšších náhradových pomeroch viesť k nižšej záťaži

na životné prostredie prostredníctvom menšieho množstva týchto vyprodukovaných emisií.



Obr. 3. Priemerný obsah NO_x a NO v spalinách počas spekania [%]

Čo sa týka teplôt dosahovaných v spekanej vrstve počas spekania pri substitúcii koksového prachu borovicovými pilinami nastal jav, kedy s narastajúcim množstvom pilín dochádzalo k poklesu maximálnych teplôt, čo môžeme vidieť na Obr. 4. Výraznejšie nižšie teploty namerané pri spekaní s 20 % substitúciou koksového prachu borovicovými pilinami mohli byť zapríčinené nižšou výhrevnosťou borovicových pilín, ktorá sa v porovnaní s koksovým prachom pohybuje približne na polovičnej úrovni. Taktiež pri prebiehajúcich reakciách exotermického charakteru v rámci spekanej vrstvy ako je oxidácia uhlíka – dokonalé spaľovanie, dospálenie CO a oxidácia uhľovodíkov sa dosahuje nižší celkový tepelný efekt ako v prípade spekaní s 0 % substitúciou koksového prachu biopalivom. V neposlednom rade aj vyšší obsah vlhkosti obsiahnutej v borovicových pilinách mal vplyv na nižšie hodnoty dosahovaných teplôt v spekanej vrstve v tom zmysle, že na odparenie tejto vlhkosti bolo potrebné spotrebovať ďalšie teplo.



Obr. 4. Teplota v spekanéj vrstve [°C]

4. ZÁVER

Z laboratórnych spekaní s náhradou koksového prachu borovicovými pilinami v objeme 0 % 14 % a 20 % možno konštatovať, že na podmienky spaľovania biomasy v aglomeračnej vrstve výraznou mierou vplýva predovšetkým množstvo presávaného vzduchu cez spekanú vrstvu a v nesposlednom rade aj vlhkosť aglomeračnej vsádzky. Výraznejší vplyv na vznik priemerných percentuálnych obsahov emisií CO₂, CO či NO_x a NO v plyne má zloženie, druh uhlíkateho paliva a podiel biopaliva v aglomeračnej vsádzke. Mierne odchýlky v prípade emisií mohli byť zapríčinené technologickými parametrami spekania, malými odchýlkami, prípadne nepresnosťami pri meraní. Celkovo možno konštatovať, že problematika náhrady koksového prachu biopalivami v rámci aglomeračného procesu má svoje opodstatnenie, no je potrebné sa ňou hlbšie zaoberať prostredníctvom ďalších štúdií či laboratórnych spekaní s použitím aj iných druhov biomasy.

LITERATÚRA

- [1] Roubíček, V. & Pustějovská, P. & Bílík, J. & Janík, I.: Decreasing CO₂ emissions in metallurgy, Metalurgija, vol. 46, 2007, No.1, pp. 53–59
- [2] Jursová, S. & Pustějovská, P. & Frantik, J. & Sassmanová, V.: Study of CO₂ emissions decrease in metallurgy industry of Czech Republic, Applied Mechanics and Materials, vol. 260-261, 2012, pp. 1215-1218
- [3] Gan, M.F.; Xiaohui, Ch.; Xuling, J.; Zhiyun, LV.; Wei, W.; Yi, Y.; Zhiyuan, J.T.: Reduction of Pollutant Emission in Iron Ore Sintering Process by Applying Biomass Fuels. Čína 2012, ISIJ International, Vol. 52 (2012), No. 9, str. 1574 – 1578
- [4] Mašlejová, A.: Utilization of biomass in ironmaking, In: Metal 2013, 2013, Brno
- [5] Legemza, J.; Fröhlichová, M.; Robert Findorak.: Thermodynamic study of utilization of sawdust from pine-wood in the iron-ore sintering process - 2013. In: SGEM 2013 : 13th International Multidisciplinary Scientific Geoconference Science and Technologies in Geology, Exploration and Mining : conference proceedings : volume 2 : 16- 22, June, 2013, Albena, Bulgaria. – Albena
- [6] Findorák, R.; Fröhlichová, M.; Legemza, J.: The effect of charcoal addition on iron-ore sintering emission - 2013. In: SGEM 2013 : 13th International Multidisciplinary Scientific Geoconference Science and Technologies in Geology, Exploration and Mining : conference proceedings : volume 2 : 16-22, June, 2013, Albena, Bulgaria

POĎAKOVANIE

Táto práca bola podporená Grantom Agentúry VEGA No.1/0475/13, Slovenská republika

ŠTRUKTÚRA AGLOMERÁTU VYROBENÉHO S POUŽITÍM DREVNÝCH PILÍN AKO NÁHRADNÉHO PALIVA

STRUCTURE OF AGGLOMERATE MANUFACTURED WITH USING OAK SAWDUST AS REPLACEMENT FUEL

Mária BUTKOVSKÁ^a, Jozef HUDÁK^a, Jaroslav LEŠKO^a

^a TUKE – Technická univerzita Košice, Fakulta metalurgie železa a zlievarenstva SR, maria.butkovska@tuke.sk, jozef.hudak@tuke.sk, jaroslav.lesko@tuke.sk,

Abstract

The current trend of reducing emissions in metallurgical production is directly related to the production of agglomerate. Studies dealing with the substitute fuel agglomeration other solid biofuels aimed at reducing costs and reducing emissions. This paper deals with substitute fuel sawdust, which is waste in production of wood. Effects the quality of sinter production. So the change of the fuel sawdust is important to examine its structure, affecting its strength and abrasion characteristics.

1. ÚVOD

Laboratórne výskumy dokazujú, že náhrada prachového koksu tuhou biomasou v procese aglomerácie možná je [1,2,3]. Jedna z možností využitia tuhej biomasy v aglomerácii je cesta zužitkovania odpadu z drevovýroby. Pri použití odpadu z drevovýroby - drevných pilín v aglomerácii je potrebné zaoberať sa vplyvom tohto náhradného paliva na výsledný aglomerát. Kvalita aglomerátu je základným ukazovateľom vhodnosti ďalšieho použitia aglomerátu pre vysokopecný proces. Preto je výroba kvalitného aglomerátu veľmi dôležitá.

Výslednú kvalitu aglomerátu priamo ovplyvňuje jeho štruktúra, resp. mikroštruktúra. Štruktúra aglomerátu závisí predovšetkým od veľkosti, zrnitosti a chemického zloženia vstupných surovín a od parametrov aglomeračného procesu napríklad teploty. Zmena vstupnej suroviny – paliva, prachového koksu čo i len v malej substitučnej náhrade, vedie k zmene výslednej štruktúry aglomerátu a k zmene kvality aglomerátu [2].

Aglomerát obsahuje dve základné zložky, minerálne fázy a póry. Okrem týchto dvoch ho tvoria aj reliktné zložky. Zárodkom pre póry výsledného aglomerátu sú dutiny, ktoré vznikli zhorením palivových zrn. Zmenou paliva v procese aglomerácie sa výrazne mení pórovitosť takto vyrobeného aglomerátu. Pórovitosť v aglomeráte hrá dôležitú úlohu v kontrole kvality aglomerátu. Od veľkosti a množstva pórov závisí redukovateľnosť a pevnosť aglomerátu. Veľké póry výrazne zväčšujú reakčný povrch a poskytujú difúziu bránu pre redukčný plyn. Zväčšená povrchová plocha pórov podporuje redukciu aglomeračnej taveniny plynom [4].

Štruktúru aglomerátu tvoria rôzne minerálne fázy, ako sú magnetit, kremičitany, vápenaté ferity a hematit. Tieto fázy vznikajú počas spekania železozrnného materiálu s základnými prísadami a prachovým koksom. Preto zmena paliva v aglomerácii vedie k zmene objemu jednotlivých minerálnych fáz. Zmena minerálnych fáz ovplyvňuje vo výraznej miere kvalitu aglomerátu. Napr. fáza vápenatých feritov ovplyvňuje pevnosť aglomerátu[5].

Tento príspevok je zameraný na zmenu štruktúry železozrnného aglomerátu s prídavkom drevných pilín ako substitučnej náhrady paliva - podsitného koksu pri výrobe aglomerátu.

2. METODIKA

Experimentálne spekania s použitím drevnej biomasy, ktorá nahrádzala časť prachového koksu boli realizované na laboratórnej spekacej panvičke v laboratórnych podmienkach. Aglomeračnú vsádzku tvorili agloruda, koncentrát, bázičné zložky a palivo, podobne ako v prevádzkach. Palivo pre spekania tvoril prachový koks a drevné piliny, ktoré boli získané z drevovýroby, kde sa stali odpadom. Použité boli dve druhy drevných pilín z dubového a borovicového dreva. Piliny neboli špeciálne upravované, použili sa v dodanom stave. Množstvo prachového koksu sa menilo v závislosti od percentuálneho podielu drevných pilín. Percento drevných pilín bolo vypočítané na základe výhrevnosti. Spekania sa vykonali pri 8 %, 14 % a 20 % náhrade dubových aj borovicových pilín. Pomer aglorudy ku koncentrátu 1:1, bazicita aglozmesi sa pohybovala na úrovni hodnoty cca.1,1. Vlhkosť zmesi bola cca 9 %. Podtlak vzduchu bol udržiavaný na konštantnej úrovni cca 5 kPa. Aglomeračná zmes spolu s palivom bola pred spekaním vlhčená a zbaľovaná na priedušnosť cca 0,17 m³.min⁻¹.

Aglomeráty s maximálnou možnou substitučnou náhradou, cca.20 % drevenými pilinami sa podrobil mikroskopickému rozboru a EDX analýze na rastrovom elektrónovom mikroskope JEOL 6380. Na optickom mikroskope Nikon Epiphot 200 sa vyhodnotili rozmery jednotlivých pórov a percentuálna pórovitosť pomocou programu NIS-ELEMENT 2,3.

Vyrobené aglomeráty boli podrobené aj chemickej analýze. Výsledky chemickej analýzy vyrobených aglomerátov s dubovými pilinami a borovicovými pilinami sú v tabuľke č.1.

Tab. 1. Chemická analýza aglomerátov

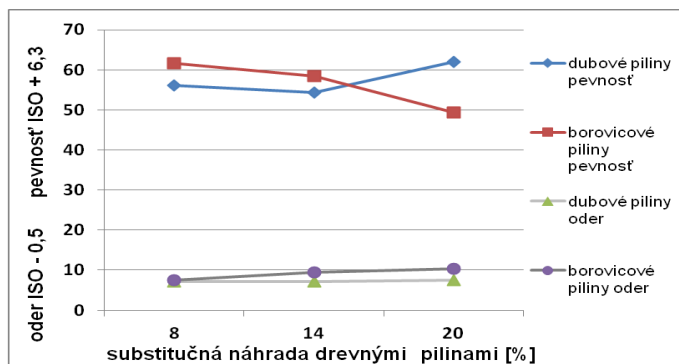
obsah	Fe	FeO	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Mn	P	S	K ₂ O	Zn	C
	%												
dubové piliny	51.58	5.11	68.08	11.83	2.75	10.27	0.64	0.2	0.02	0.025	0.035	0.004	0.14
borovicové piliny	50.94	5.04	67.24	11.48	2.27	12.04	0.58	0.12	0.037	0.015	0.043	0.003	0.186

Môžeme konštatovať, že chemické zloženia vyrobených aglomerátov pri substitúcii dubovými pilinami a borovicovými pilinami majú približné rovnaké hodnoty.

3. EXPERIMENTÁLNA ČASŤ

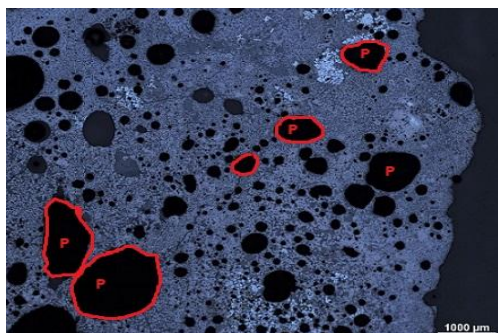
Pri laboratórnej výrobe aglomerátov s náhradným palivom sa sledovali všetky technologické parametre aglomerácie. Bola vyhodnotená kvalita aglomerátov na základe sitového rozboru, skúšky pevnosti a oderu. Výsledky potvrdili, že prachový koks môžeme nahradiť drevenými pilinami na základe výhrevnosti do 20 % substitúcie. Aglomeráty s 20 % substitúciou drevenými pilinami spĺňali kvalitatívne požiadavky pre vysokú pec. Vhodný aglomerát nad 5 mm pri výrobe s 20 % dubovými pilinami ako palivom predstavoval hodnotu cca. 70 %. Pri náhrade paliva s 20 % borovicovými pilinami hodnota vyrobeného nadsitného aglomerátu bola cca. 61 %. Celkovo spekania s dubovými pilinami a výsledné aglomeráty dosiahli lepšie hodnoty ako spekania s borovicovými pilinami.

Na obr. 1 je grafický zachytená skúška pevnosti ISO +6,3 a skúška oderu ISO -0,5. Oder aglomerátov s náhradou dubovými a borovicovými pilinami mal podobný charakter. Zvýšenie substitúcie s borovicovými pilinami viedlo k výraznému poklesu pevnosti aglomerátu. U aglomerátu so 20 % substitúciou dubovými pilinami, pevnosť dosiahla hodnotu 62 %. Pevnosť a oder aglomerátov s prídavkom drevných pilín sa vo výraznej miere neodlišoval od aglomerátov vyrobených so štandardným palivom prachovým koksom.



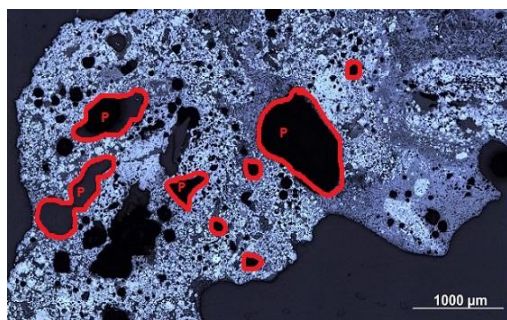
Obr. 1 Grafická závislost vplyvu dubových a borovicových pilín na pevnosť a oder aglomerátu.

pórovitosti. Pri 20 % náhrade dubovými pilinami bola nameraná pórovitosť 22,7 %. Pórovitosť aglomerátu sa zvyšovala so zvyšujúcim stupňom náhrady pilinami. Pri maximálnej náhrade mala hodnotu 18,4 %. Veľkosť pórov je ovplyvňovaná aj transformáciou hematitu na magnetit počas redukcie [3].



Obr. 2 Makroštruktúra aglomerátu vyrobeného s 20 % substitúciou dubových pilín.

prejaví v mikroštruktúre aglomerátu. V dôsledku vypudzovania týchto látok dochádza k vzniku početných pórov a aj ich veľkosť má výrazne vyššiu hodnotu. Pórovitosť je definovaná ako podiel objemu pórov k celkovému objemu plochy aglomerátu.



Obr. 3. Makroštruktúra aglomerátu vyrobeného s 20 % substitúciou borovicových pilín

Pevnosť aglomerátu súvisí aj s pórovitosťou a fázovým zložením. Pórovitosť aglomerátu vyrobeného so substitúciou drewných pilín, súvisí so znižujúcim sa množstvom prachového koksu.

Pórovitosť aglomerátu sa so znižujúcim množstvom prachového koksu zväčšuje. Aglomeráty s minimálnym množstvom prachového koksu ukazujú najvyššiu mieru

Na **obr. 2.** je mikroštruktúra aglomerátu vyrobeného s dubovými pilinami ako palivom. Veľkosť pórov u týchto aglomerátov je väčšia, ako aj množstvo hematitu je výrazne menšie. Hematit je na fotkách najsvetlejšie fáza v makroštruktúre aglomerátu a nachádza sa po okrajoch pórov. Ďalšou príčinou vzniku veľkých pórov v aglomerátoch s dubovými pilinami ako substitučným palivom je aj veľké množstvo prchavých látok v dubových pilinách, a to 83,4 %. Množstvo prchavých látok v prachovom kokse je oveľa nižšie len 3,5 %, čo sa

Na **obr.3** je mikroštruktúra aglomerátu so 20 % substitúciou borovicových pilín. Pri spekaní aglomerátu s 20 % náhradou borovicových pilín v makroštruktúre aglomerátu sú viditeľné aj miesta nespečenej zmesi. Spôsobené to bolo nižšou teplotou. Maximálna teplota pri spekaniach 20 % náhrady s borovicovými pilinami dosiahla hodnotu len 893 °C. Množstvo hematitu je už väčšie. Na fotke je to zjavne viditeľná, najsvetlejšia fáza v mikroštruktúre aglomerátu.

V mikroštruktúre aglomerátu so cca. 20 % substitúciou borovicovými pilinami dochádza aj ku koalescencii veľkých pórov. Viditeľné je to v makroštruktúre aglomerátu vyrobeného s 20 % náhradou borovicovými pilinami. Celkovo môžeme konštatovať, že v štruktúre aglomerátu s drevnými pilinami nie sú markantné rozdiely a neodlišuje sa ani od aglomerátov vyrobených so štandardným palivom.

4. ZÁVER

Zámena prachového koksu, drevnými pilinami do 20 % substitučnej náhrady v procese aglomerácie nevedla k výraznej zmene vlastností aglomerátu. Fyzikálne vlastnosti pevnosť a oder sa výrazne nemenili. U borovicových pilín má oder a pevnosť aglomerátu nepriaznivejšie výsledky ako u aglomerátov s náhradou dubovými pilinami. Vyrobené aglomeráty sú však vhodné pre vysokopecný proces. Zvyšujúca pórovitosť aglomerátu nemala negatívny vplyv na pevnosť vyrobených aglomerátov. Štruktúra aglomerátov vyrobených s drevnými pilinami je podobná aglomerátom vyrobeným s prachovým koksom.

PodĎakovanie

Táto práca bola podporená Agentúrou na podporu výskumu a vývoja (APVV), Slovenská republika, č APVV-0405-11

Táto práca bola podporená grantom agentúry VEGA No. 1/0475/13 Slovenská republika

LITERATÚRA

- [1] M. ZANDI, M. MARTINEZ-PACHECO, T. A.T. FRAY, In: Minerals Engineering, Vol. 23, 2010, No. 14, p. 1139-1145, DOI: 10.1016/j.mineng.2010.07.010
- [2] M. GAN, X. FAN, X. CHEN, Z. JI, W. LV, Y. WANG, Z. YU, T. JIANG, In: ISIJ International, Vol. 52, 2012, No. 9, p. 1574 – 1578, DOI: 10.2355/isijinternational.52.1574
- [3] R.R. LOVEL, K.R. VINING, M.D. AMICO, In: ISIJ International, Vol. 49, 2009, No. 2, p. 195-202, DOI: 10.2355/isijinternational.49.195
- [4] T. CH. OOI, D. THOMPSON, D.R. ANDERSON, R. FISHER, T. FRAY, M. ZANDI, In: Combustion and Flame, Vol. 158, 2011, No. 5, p. 979 – 987, DOI: 10,1016/J.COMBUSTFLAME.2011.01.020
- [5] F. KONGOLI, I. MCBOW, R. BUDD, S. LLUBANI, A. YAZAWA: Journal of Mining and Metallurgy, Vol. 46, 2010, No. 2, p. 123-130 DOI: 10.2298/JMMB1002123K
- [6] M. FROHLICOVÁ, J. LEGEMZA, R. FINDORÁK, A. MAŠLEJOVÁ, In: Archives of metallurgy and materials, Vol.59, 2014, No.2, pp.815-820, DOI:10,2478/amm-24-0139
- [8] J. LEGEMZA, M. FRÖHLICHOVA, R. FINDORAK, In: SGEM 2013 : 13th International Multidisciplinary Scientific Geoconference Science and Technologies in Geology, Exploration and Mining : conference proceedings : volume 2 : 16- 22, June, 2013, Albena, Bulgaria. – Albena, p.649-656

**ALTERNATYWNE PALIWA WĘGLOWE DO ZASTOSOWAŃ W PROCESIE OTRZYMYWANIA
KAMIENIA MIEDZIOWEGO W PIECU SZYBOWYM.
ALTERNATIVE COAL FUELS FOR COPPER MATTE PREPARATION IN THE SHAFT FURNACE.**

Jakub LIPART^a, Bartosz WĘCKI^a, Grzegorz SIWIEC^a, Jakub WIECZOREK^a

^a*PŚ-Politechnika Śląska, Wydział Inżynierii Materiałowej i Metalurgii, jakub.lipart@polsl.pl,
bartosz.wecki@polsl.pl, grzegorz.siwiec@polsl.pl, jakub.wieczorek@polsl.pl*

Abstract

A study was conducted to identify alternative coal fuel used during the melting briquettes used in the preparation process of copper matte in a shaft furnace. Commonly used industrial material, which is coke replaced respectively with coke dust, anthracite and flotation coal. As a result of copper matte melts in a laboratory scale, the possibility of using proposed materials as an alternative for fuel coke was found.

1. Wprowadzenie

W Polsce dominują dwie technologie produkcji miedzi, proces zawieszinowy oraz szybowy. Podyktowane to jest właściwościami fizyko-chemicznymi oraz mineralogicznymi rud. Krajowe koncentraty miedzi różnią się znacząco od powszechnie produkowanych na świecie koncentratów chalkopirytowych. Charakteryzują się niższą zawartością miedzi, nie przekraczającą 28%, posiadają ponadto znacznie mniej siarki (do 11%) i żelaza (ok.5%). Pierwszym etapem produkcji miedzi w piecach szybowych jest przetop zbrykietowanego wsadu w celu oddzielenia cennych metali (Cu, Ag, Au, itp.) od skały płonnej. Do przerobu hutniczego w tego rodzaju piecach nadają się jedynie materiały kawałkowe, stąd drobnoziarniste koncentraty flotacyjne zostają poddane brykietowaniu.

Przykładowy skład brykietów wykorzystywanych w KGHM Polska Miedź S.A. przedstawiono w **tabeli 1**.

Tab. 1. Udział składników w mieszance do produkcji brykietów. [1]

Materiał	Udział [%]
Koncentrat	80,2
Pyły szybowe	2,0
Odsiewy brykietów	12,0
Lepiszczce	5,8

Wsad jest dozowany do pieca porcjami zwanymi nabojami, zawierającymi brykiety, żużel zwrotny konwertorowy oraz koks, którego zadaniem jest wytworzenie i utrzymanie optymalnej temperatury podczas całego procesu.

Rosnące ceny paliw kopalnych, oraz koksu powodują iż wiele przedsiębiorstw z branży metalurgicznej skłania się do modyfikacji dotychczasowej bazy surowcowej. Uwagę należy zwrócić na materiały pochodzące z procesów wzbogacania węgla i produkcji koksu tj. pyły koksowe oraz floty węglowe. Materiały te po odpowiedniej przeróbce mogą stanowić substytuty dla paliw stosowanych dotychczas. Prezentowana praca przedstawia wyniki badań laboratoryjnych wytopów kamienia miedziowego z zastosowaniem alternatywnych paliw.

2. Metodyka i materiały do badań

Przeprowadzone badania polegały na laboratoryjnych próbach przetopu koncentratu miedzi pochodzącego z KGHM Polska Miedź S.A, którego skład chemiczny przedstawiono w tabeli 2.

Tab. 2. Skład chemiczny koncentratu z KGHM Polska Miedź SA [2]

Składnik	Cu	Ag	Pb	Zn	S	Fe	SiO ₂	MgO	CaO	Al ₂ O ₃	C
Zawartość, [% mas.]	28,54	0,07	1,99	0,72	12,97	4,85	16,81	3,59	5,86	5,40	9,02

Do procesu wytopienia kamienia miedziowego zastosowano trzy alternatywne paliwa:

- Antracyt
- Pył koksowy
- Flot węglowy

W tabeli poniżej zestawiono wybrane parametry użytych materiałów.

Tab. 3 Podstawowe parametry odpadowych surowców węglonośnych zastosowanych w badaniach [3]

Parametry zastosowanego paliwa	Pył antracytowy	Pył koksowy	Flot węglowy
Wartość opałowa [MJ/kg]	20,3	27,8	22,4
Zawartość popiołu [% mas.]	24,1	10,4	10
Wilgotność [% mas.]	3,5	0,3	18,3
Zawartość siarki [% mas.]	0,99	0,66	0,4
Części lotne [% mas.]	5,3	0,8	22,5

Badania przeprowadzono w sylitowym piecu komorowym do którego za pomocą lancy doprowadzono powietrze niezbędne do prawidłowego przebiegu procesu stapiania koncentratu. Brykiety wraz z żużlem i paliwem były wsadowane do tygli wykonanych z SiC. Parametry procesu przedstawiono w tabeli 4. Po zakończeniu wytopu każda frakcja była ważona oraz analizowano jej skład

chemiczny na atomowym spektrometrze absorpcyjnym.

Tab. 4. Parametry procesu przetopu koncentratu Cu.

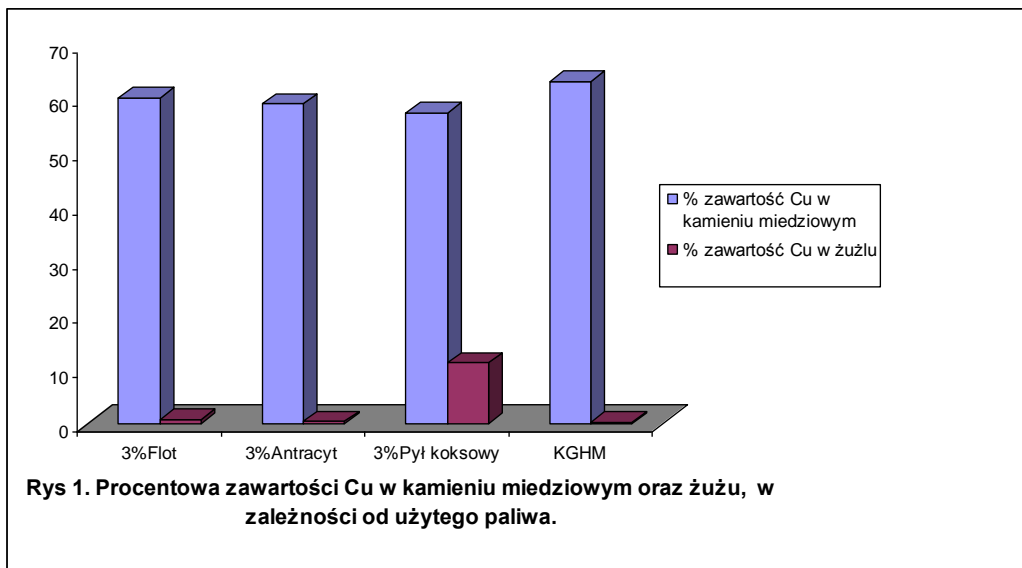
Lp.	Temperatura, [°C]	Czas, [h]	Masa koncentratu, [g]	Paliwo, [%]	Paliwo, [typ]	Żużel zwrotny, [%]	Przepływ powietrza, [l/h]
1	1450	4	405	3%	flot węglowy	15%	15
2	1450	4	405	3%	antracyt	15%	15
3	1450	4	405	3%	pył koksowy	15%	15

3. Wyniki badań

Otrzymane wyniki badań wytopu kamienia miedziowego w skali laboratoryjnej zestawiono w tabeli 5.

Tab. 5. Wyniki badań, tj. masy poszczególnych substratów oraz analizy chemiczne (po dwie dla każdego eksperymentu).

Lp.	Masa kamienia, [g]	Masa żuźla, [g]	Analiza kamienia miedziowego, [%]				Analiza żuźla, [%]
			Cu	Cu	Fe	Fe	Cu
1	177,69	183,81	60,0804	60,9107	12,5374	12,8742	0,7256
2	180,15	186,4	58,9945	55,7086	11,1839	10,6100	0,4245
3	122,45	214,85	57,2840	56,7440	7,7816	9,3700	11,2409



4. Podsumowanie

Przedstawione wyniki laboratoryjnych przetopów koncentratów miedziowych z zastosowaniem alternatywnych paliw, potwierdzają możliwość zastąpienia dotychczas używanego koksu. Wysokie uzyski kamienia i jego jakość nie odbiegają od wydajności uzyskiwanej w warunkach przemysłowych w piecach szybowych. Jednakże ze względu na duże rozdrobnienie tych materiałów konieczne jest ich uprzednie przygotowanie (aglomeracja) do procesu wytwarzania kamienia miedziowego. W przypadku zastosowania pyłu koksowego zaobserwowano zwiększoną zawartość miedzi w żuźlu poprocesowym, co może wskazywać, że dla tego rodzaju paliwa należało by nieco zmienić parametry prowadzenia wytopów.

LITERATURA

- [1] KUCHARSKI M., Pirometalurgia Miedzi, Uczelniane wydawnictwo Naukowo-Dydaktyczne AGH, Kraków, 2003.
- [2] Praca Zbiorowa, Monografia KGHM Polska Miedź S.A., Wydawnictwo CBPM „Cuprum”, Lublin, 1996.
- [3] PYC A., GIEMZA H., GRUSZKA G., LENARTOWICZ M., Odwadnianie flotokoncentratu węgla koksowego w prasach filtracyjnych komorowo-membranowych, Górnictwo i Geologia Tom 6 Zeszyt 2, 2011.

ANALIZA WPŁYWU ILOŚCI ORAZ RODZAJU ZASTOSOWANYCH PALIW WĘGLOWYCH NA WYTRZYMAŁOŚĆ ZRZUTOWĄ BRYKIETÓW KOMPOZYTOWYCH DLA HUTNICTWA MIEDZI.

INFLUENCE OF AMOUNT AND COAL FUELS TYPE FOR DROP STRENGTH OF BRIQUETTES USED IN COPPER METALLURGY.

Tomasz MATUŁA^a, Bartosz WĘCKI^a, Gregorz SIWIEC^a

^aPŚ-Politechnika Śląska, Wydział Inżynierii Materiałowej i Metalurgii, tomasz.matula@polsl.pl, bartosz.wecki@polsl.pl, grzegorz.siwiec@polsl.pl

Abstract

The paper presents the results of research concerning the influence of amount and coal fuels type for drop strength of briquettes used in copper metallurgy. The study was conducted on the following alternative coal fuels: coke dust, anthracite and flotation coal. Testing the drop strength was performed according to the standards used in the KGHM Polish Copper. The obtained results allowed to quality assessment of briquettes depending on the applied coal fuels.

1. Wprowadzenie

Rosnąca działalność wielu przedsiębiorstw, zwłaszcza z branży energetycznej oraz wydobywczej przyczynia się do coraz to większego generowanie odpadowych drobnoziarnistych materiałów węglonośnych, które następnie muszą być składowane. Głównym ich źródłem jest bieżąca działalność kopalń jak i zakładów koksowniczych. Zagospodarowanie tych materiałów w ich pierwotnej postaci czy to w energetyce czy też w przemyśle metalurgicznym jest bardzo trudne, głównie ze względu na ich duże rozdrobnienie, zróżnicowany skład chemiczny, a także bardzo często ich duże uwodnienie. Jednym z rozwiązań umożliwiającym wykorzystanie tych materiałów ponownie w ściśle określonym procesie technologicznym jest poddanie ich wstępnej obróbce polegającej na ich aglomeracji. Proces ten w przypadku procesów pirometalurgicznych nabiera jeszcze większego znaczenia, gdy jego produkt staje się materiałem wsadowym zawierającym w sobie nie tylko składniki metalonośne, ale także konieczny do procesu paliwa węglowe, takie jak: pył antracytowy, pył koksowy oraz flot węglowy. Zagospodarowanie tych odpadów jako alternatywnych paliw do produkcji miedzi przyczyni się do znacznego obniżenia kosztów produkcji tego metalu, jak również wywrze korzystny aspekt na ochronę środowiska naturalnego związany z usunięciem z niego zalegających odpadów. W prezentowanym opracowaniu przedstawiono wyniki badań nad możliwością zastosowania wybranych paliw węglowych jako zamiennika koksiku do produkcji brykietów zawierających koncentrat miedzi.

2. Metodyka badań, materiały do badań

Dla celów badawczych wytypowano trzy rodzaje paliw węglonośnych tj. pył antracytowy, pył koksowy oraz flot węglowy. Charakterystyki tych materiałów przedstawiono w **tabeli 1**.

Tab.1. Podstawowe parametry odpadowych surowców węglonośnych zastosowanych w badaniach.[1]

Parametry zastosowanego reduktora	Pył antracytowy	Pył koksowy	Flot węglowy
Wartość opałowa, [MJ/kg]	20,3	27,8	22,4
Zawartość popiołu, [% mas.]	24,1	10,4	10
Wilgotność, [% mas.]	3,5	0,3	18,3

Zawartość siarki, [% mas.]	0,99	0,66	0,4
Części lotne, [% mas.]	5,3	0,8	22,5

Skład chemiczny mieszanek przeznaczonych do wykonania brykietów przedstawiano w tabeli 2. W każdej z rozpatrywanych mieszanek jako lepszycze użyto stosowany w przemyśle ług posulfitowy (w ilości 2% mas.). Procesy mieszania oraz aglomeracji składników prowadzono w grudkowniku talerzowym. Wytworzone mieszanki poddano brykietowaniu na prasie hydraulicznej pod naciskiem 5000 kg. Próby wytrzymałości zrzutowej przeprowadzono zgodnie z normami obowiązującymi w zakładzie KGHM Miedź Polska. Polegały one na jednoczesnym zrzuconiu trzech wytworzonych brykietów na płytę stalową z wysokości 2 m. Proces ten powtarzano dla każdej partii materiału siedmiokrotnie. Podczas badania wytrzymałości zrzutowej, jako frakcję nie spełniający kryteriów do dalszego użycia, uznano cząstki posiadające wielkość poniżej 15 mm. Masa brykietów przeznaczonych do prób zrzutowych w zależności od badanego składu mieściła się w przedziale 190÷212g [2].

Tab.2. Procentowy skład chemiczny mieszanek do procesu brykietowania

Lp.	Materiał węglonośny	Zawartość paliwa, [% mas.]	Koncentrat Cu, [% mas.]
1	Pył antracytowy	2	94,7
2		4	92,7
3	Pył koksowy	2	94,7
4		4	92,7
5	Flot węglowy	2	94,7
6		4	92,7

3. WYNIKI BADAŃ

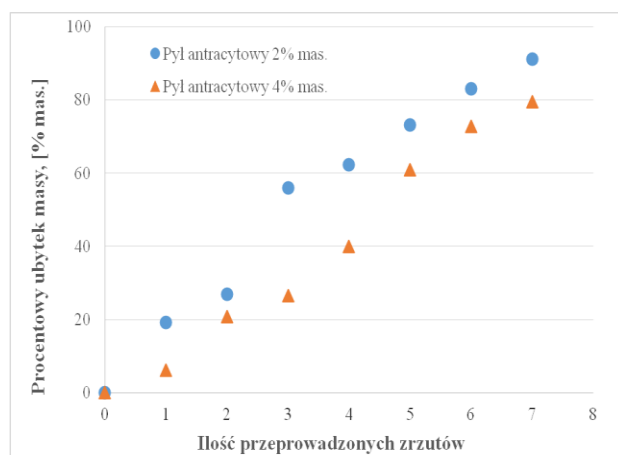
Otrzymane w wyniku badań rezultaty wytrzymałości zrzutowej sześciu rodzajów brykietów zawierających jako materiał węglonośny, odpowiednio: pył antracytowy, pył koksowy oraz flot węglowy, przedstawiono w Tabeli 3.

Tab.3. Wyniki przeprowadzonych prób zrzutowych dla brykietów zawierających badane materiały węglowe

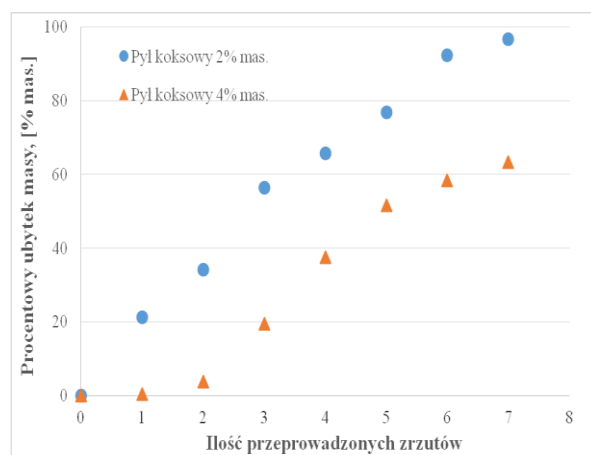
Pył antracytowy	2% mas.		4% mas.		
	Ilość zrzutów	Masa brykietów, [g]	Procentowy ubytek masy, [%]	Masa brykietów, [g]	Procentowy ubytek masy [%]
	0	192,19	0,00	193,85	0,00
	1	155,15	19,27	181,99	6,12
	2	140,46	26,92	153,57	20,78
	3	84,71	55,92	142,46	26,51
	4	72,50	62,28	116,49	39,91
	5	51,58	73,16	75,73	60,93
	6	32,51	83,08	52,84	72,74
	7	17,06	91,12	39,81	79,46

Pył koksowy	2% mas.		4% mas.		
	Ilość zrzutów	Masa brykietów, [g]	Procentowy ubytek masy, [%]	Masa brykietów, [g]	Procentowy ubytek masy, [%]
	0	199,38	0	190,26	0
	1	157,10	21,21	189,56	0,37
	2	131,22	34,19	183,15	3,74
	3	86,9	56,41	153,03	19,57
	4	68,22	65,78	118,81	37,55
	5	46,16	76,85	92,06	51,61
	6	15,48	92,24	79,09	58,43
	7	6,64	96,67	69,95	63,23
Flot węglowy	2% mas.		4% mas.		
	Ilość zrzutów	Masa brykietów, [g]	Procentowy ubytek masy, [%]	Masa brykietów, [g]	Procentowy ubytek masy, [%]
	0	204,90	0,00	212,83	0,00
	1	151,65	25,98	212,21	0,29
	2	104,05	49,22	210,70	1,00
	3	83,84	59,08	210,54	1,08
	4	58,20	71,59	208,95	1,82
	5	44,63	78,22	208,01	2,26
	6	30,72	85,01	203,90	4,19
	7	18,97	90,74	198,15	6,90

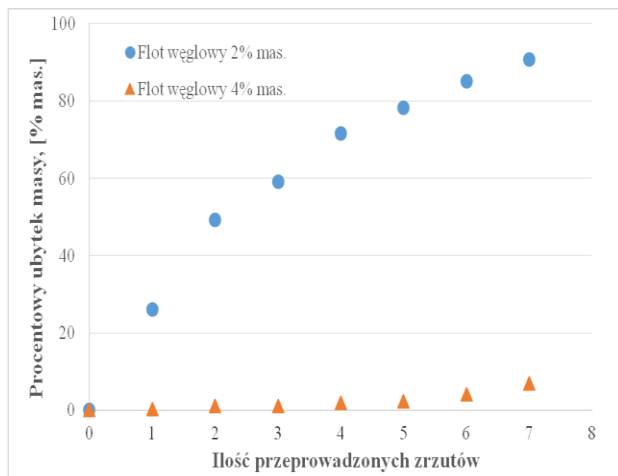
Graficzną interpretację uzyskanych wyników przedstawiono na Rys. 1÷4.



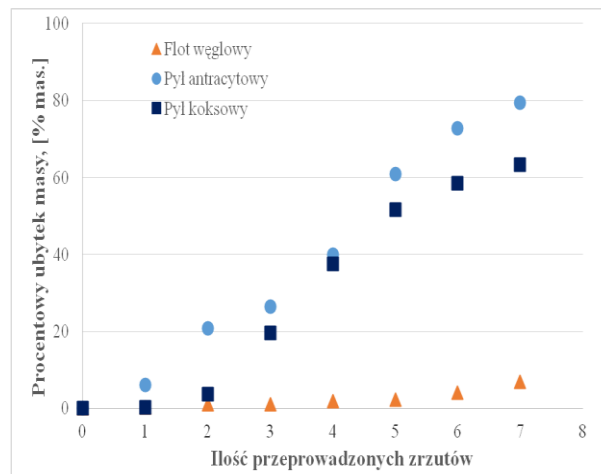
Rys.1. Procentowy ubytek masy brykietów zawierających 2 oraz 4 % pyłu antracytowego, w funkcji ilości przeprowadzonych zrzutów.



Rys.2. Procentowy ubytek masy brykietów zawierających 2 oraz 4 % pyłu koksowego, w funkcji ilości przeprowadzonych zrzutów.



Rys.3. Wykres zależności procentowego ubytku masy brykietów zawierających 2 oraz 4 % flotu węglowego, w funkcji ilości przeprowadzonych zrzutów.



Rys.4. Porównanie procentowego ubytku masy brykietów zawierających 4% paliwa węglowego, w funkcji ilości przeprowadzonych zrzutów.

4. PODSUMOWANIE

Przedstawione wyniki wytrzymałości zrzutowej poszczególnych brykietów, w których jako paliwo zastosowano następujące materiały węglowe: pył antracytowy, pył koksowy oraz flot węglowy, wskazują na możliwość ich alternatywnego zastosowania w produkcji miedzi z koncentratu Cu. Na podstawie analizy danych otrzymanych w wyniku prób wytrzymałości zrzutowej brykietów zawierających 2% mas. badanych paliw węglowych można stwierdzić, iż dla wszystkich analizowanych przypadków końcowy ubytek masy po siedmiu próbach zrzutu wynosił ponad 90% mas (**Rys. 1÷3**). Tak wysoki poziom ubytku masy świadczy o tym, iż procentowy udział masy zastosowanych materiałów węglonośnych jest zbyt niski aby zapewnić odpowiednią spoiistość i wytrzymałość brykietów. Zwiększenie udziału poszczególnych materiałów węglonośnych do 4% mas. w każdym z badanych przypadków przyczyniło się do wyraźnego obniżenie procentowego ubytku masy brykietów. Spadek ten w zależności od materiału węglonośnego wynosił od 11 do 84%. Najmniejszym uzyskanym procentowym ubytkiem masy po przeprowadzonych siedmiu próbach zrzutu cechowały się brykiety zawierające jako materiał węglonośnych flot węglowy (**Rys. 4**). Ubytek w omawianym przypadku nie przekraczał wartości 7%, co świadczy o tym iż zastosowane paliwo w postaci flotu węglowego doskonale nadaje się do wytwarzania brykietów kompozytowych dla hutnictwa miedzi, zapewniając im odpowiednią wytrzymałość, niezbędna podczas ich przemysłowego procesu przetopu.

LITERATURA

- [1] PYC A., GIEMZA H., GRUSZKA G., LENARTOWICZ M., Odwadnianie flotokonzentratu węgla koksowego w prasach filtracyjnych komorowo-membranowych, *Górnictwo i Geologia Tom 6 Zeszyt 2*, 2011.
- [2] Praca Zbiorowa, Monografia KGHM Polska Miedź S.A., Wydawnictwo CBPM „Cuprum”, Lublin, 1996.

APPLICATION OF SOLVENT EXTRACTION FOR SEPARATION OF METAL IONS FROM LEACH LIQUOR OF EAF DUST

Beata POSPIECH

Czestochowa University of Technology, Department of Chemistry, b.pospiech@wip.pcz.pl

Abstract

The presented work is devoted to investigations of the solvent extraction of metal ions from the leach liquor of electric arc furnace (EAF) in a view of recovering of valuable and toxic metals. The possibilities of zinc(II) and iron(III) separation from leach solution by liquid-liquid extraction are discussed. The extraction of zinc(II) from acidic aqueous sulphate solutions by organophosphorus compounds in kerosene has been investigated. The present paper discusses the extraction behavior of zinc(II) and iron(III) from sulphuric acid solutions. Detailed studies have been conducted by varying of this acid concentration. The highest values of the selectivity coefficients for Zn(II) over Fe(III) are obtained from 0.1 M H₂SO₄.

1. INTRODUCTION

Electric arc furnace (EAF) dust is produced when iron and steel scrap is remelted in an electric arc furnace. Due to presence of significant amounts of some toxic metals, namely lead, cadmium, chromium and others, the dust is classified as a dangerous waste and needs further treatment. A good way to treat and recycle the EAF dust can be utilisation by hydrometallurgical technologies. They are economical and environmentally suitable to recover valuable metal elements as well as to removal of toxic heavy metals [1].

The main steps in hydrometallurgical processing consist of a series of acid or caustic leaching of solid material. The solutions are then subjected to purification and separation procedures, such as precipitation of impurities, solvent extraction, adsorption and ion-exchange to isolate and concentrate the metals of interest. Leaching of metals is the process of extracting a soluble constituent from a solid by means of a solvent, which is the initial step in a hydrometallurgical process [2,3].

Leaching of EAF dust is mainly carried out using acidic media in a view of recovering of valuable and toxic metals. The most common leaching agents used in recovery of metals include HCl, H₂SO₄ and HNO₃ [1]. The study of the EAF dust leaching by these acids at room temperature showed that increasing of acids concentration caused increase of leaching efficiency for all analyzed metals. In all investigated solutions calcium was extracted completely. In sulphuric acid solutions lead did not extracted duo to poor solubility of lead(II) sulfate. Moreover, in hydrometallurgical processing, H₂SO₄ leaching has been reported to give somewhat higher yields for zinc from EAF dust than HNO₃ and HCl. On the other hand, Zn/Fe selectivity is much better with HCl than it with other acids. Nevertheless, in practice, H₂SO₄ is usually used for acidic leaching [4].

One of the most economically justified method of recovery of the metal ions from leach liquor solutions is solvent extraction. This is now a very well-established process in hydrometallurgy. It is used for the hydrometallurgical processing of copper, nickel, cobalt, zinc, uranium, molybdenum, rare earths, the platinum group metals, etc. A very large number of

extractants is available for use in separation of metal ions from aqueous solutions. The main of components of EAF leach liquor is Zn(II) and Fe(III) ions. Several authors studied the extraction of these metals from different aqueous solutions using various classes of extractants [5-9]. Many extracting agents are suitable for zinc extraction, but most of them are not selective with respect to iron.

Therefore, the most important aim of this paper was selective extraction of Zn(II) ions from the sulphuric acid solutions containing Fe(III) ions using organophosphorus extractants, such as: Cyanex 301 and Cyanex 302 as selective extractants. The effects of acid concentration on the metal ions separation have been studied.

2. EXPERIMENTAL

2.1. Reagents

Inorganic chemicals, i.e. zinc(II) sulphate ($ZnSO_4 \cdot 7H_2O$), iron(III) sulphate ($Fe_2(SO_4)_3 \cdot 9H_2O$), sulfuric acid (H_2SO_4) were of analytical grade and were purchased from CHEMPUR (Poland). Aqueous solutions were prepared with deionized water.

Organic reagents, i.e. Cyanex 301 (di(2,4,4-trimethylpentyl)dithiophosphinic acid), Cyanex 302 (di(2,4,4-trimethylpentyl)monothiophosphinic acid) (FLUKA), kerosene were of analytical reagent grade (Aldrich) and used without further purification.

2.2. Solvent extraction

Solvent extraction was carried out using equal volumes of both phases (10 cm^3 each) which were mechanically shaken (200 min^{-1}) for 20 minutes at the constant temperature ($25 \pm 2\text{ }^\circ\text{C}$). The metal ions content in the aqueous phase has been analyzed by means of AAS Solaar 939 (Unicam) spectrophotometer, while the pH value has been measured with pH meter (pH meter CX-731, Elmetron with combine pH electrode, Hydromet, Poland). The concentration of metals in the organic phase was calculated from the mass balance. The distribution ratio (D) and extraction percent (%E) were determined as equal to:

$$D = \frac{[Me]_{org}}{[Me]_{aq}} \quad (1)$$

$$\% E = \frac{D}{D + 1} \cdot 100\% \quad (2)$$

where $[Me]_{org}$ and $[Me]_{aq}$ are concentrations of the metal ions in the organic and aqueous phases after extraction, respectively.

The selectivity coefficient of M_1 over M_2 , was calculated as:

$$S = \frac{D_{M1}}{D_{M2}} \quad (3)$$

3. RESULTS AND DISCUSSION

The extraction of Zn(II) and Fe(III) by Cyanex 301 and Cyanex 302 in kerosene was carried out from 0.1-2 M H_2SO_4 . Fig. 1 and Fig. 2 display the influence of sulphuric acid concentration on logarithm of the distribution ratio of Zn(II) and Fe(III) in extraction by these extractants. It appears that an increase of acid is responsible for a rough decrease of the value of distribution ratios of Zn(II) and Fe(III) likely due to competitive extraction of protons. Organophosphorous acids behave as a cation exchanger. However, the decrease of the extraction efficiency of Zn(II) is lower than that obtained for Fe(III) when Cyanex 301 was used as the extractant.

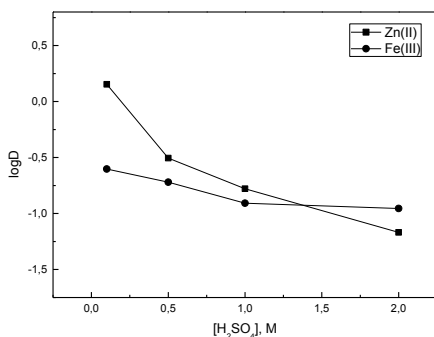


Fig. 1: Logarithm of the distribution ratios of Zn(II) and Fe(III) vs. H_2SO_4 concentration. Aqueous phase: 0.01 M Zn(II), 0.01 M Fe(III) in acid solutions; organic phase: 0.1 M Cyanex 301 in kerosene.

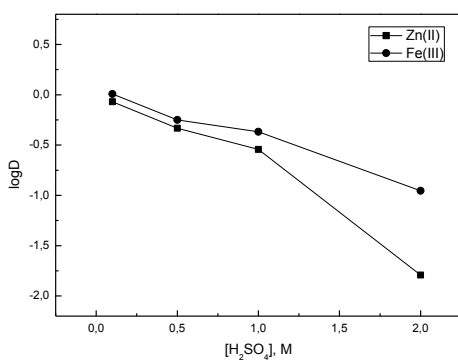


Fig. 2: Logarithm of the distribution ratios of Zn(II) and Fe(III) vs. H_2SO_4 concentration. Aqueous phase: 0.01 M Zn(II), 0.01 M Fe(III) in acid solutions; organic phase: 0.1 M Cyanex 302 in kerosene.

Fig. 3 shows logarithm of the selectivity coefficients of Zn(II) over Fe(III) vs. sulphuric acid concentration. With increase of acid concentration from 0.1 to 2 M, the separation coefficients of Zn(II) over Fe(III) decreased for Cyanex 301 as well as for Cyanex 302. The highest values of the selectivity coefficients for Zn(II) over Fe(III) are obtained for 0.1 M H_2SO_4 .

4. CONCLUSION

Solvent extraction and separation of metal ions (zinc and iron) from sulphuric acid solutions containing 0.01 M Zn(II) and 0.01 M Fe(III) were investigated. Based on the results of the solvent extraction investigation of Zn(II) from solution containing Fe(III), the following points may be highlighted. The best separation of Zn(II) over Fe(III) was obtained at 0.1 M sulphuric acid solutions by Cyanex 301 and Cyanex 302 in kerosene. At higher H_2SO_4 concentrations, the extraction efficiency of Zn(II) and the selectivity coefficient towards Fe(III) decreases.

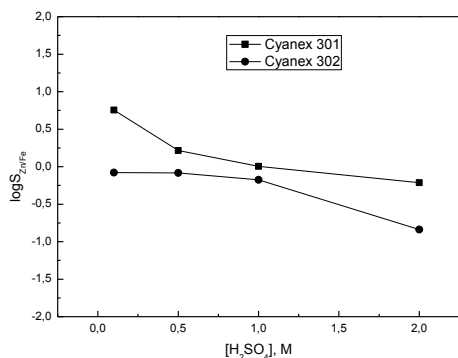


Fig. 3: Logarithm of the selectivity coefficient of Zn(II) and Fe(III) vs. H₂SO₄ concentration. Aqueous phase: 0.01 M Zn(II), 0.01 M Fe(III) in acid solutions; organic phase: 0.1 M Cyanex 301 and 0.1 M Cyanex 302 in kerosene.

Works are currently in progress to investigate other conditions for recovery of Zn(II) from leach liquor of EAF dust and to implement such an extraction solvent in a flow sheet.

The selectivity and extraction efficiency of Zn(II) can be also improved by choosing higher pH values of the initial aqueous solutions.

LITERATURA

- [1] GEGA, J.; OSTROWSKA, P. Leaching of EAF Dust with Acidic Solutions. *Proceedings of the XXth International Symposium on Physico-Chemical Methods of the Mixtures Separation "Ars Separatoria 2005"*, pp. 67-70.
- [2] POSPIECH, The hydrometallurgical technology for recovery of precious and non-ferrous metals from spent catalysts, *Przemysł Chemiczny* 2012, No. 10, pp. 2008-2010 (in Polish).
- [3] CUI, J.; ZHANG, L. Metallurgical recovery of metals from electronic waste: A review. *J. Hazard. Mater.* 2008, No. 158, pp. 228-256.
- [4] VIROLAINEN, S., SALMIMIES, R., HASAN, M., HAKKINEN, A., SAINIO, T. Recovery of valuable metals from argon oxygen decarburization (AOD) dusts by leaching, filtration and solvent extraction. *Hydrometallurgy* 2013, No. 140, pp. 181-189.
- [5] POSPIECH, B. Synergistic solvent extraction and transport of Zn(II) and Cu(II) across polymer inclusion membranes with mixture of TOPO and Aliquat 336. *Sep. Sci. Technol.* 2014, No. 49(11) pp.1706-1712.
- [6] BARTKOWSKA, M.; REGEL-ROSOCKA, M.; SZYMANOWSKI, J. Extraction of zinc(II), iron(III) and iron(II) with binary mixtures containing tributyl phosphate and di(2-ethylhexyl)phosphoric acid or Cyanex 302. *Physicochem. Probl. Min. Process.* 2002, No. 36, pp. 217-224.
- [7] JHA, M.K.; KUMAR, V., SINGH, R.J. Solvent extraction of zinc from chloride solutions. *Solvent Extr. Ion Exch.* 2002, No. 20(3), pp. 389-405.
- [8] ZHU, Z.; ZHANG, W.; PRANOLO, Y.; CHENG, C.Y. Separation and recovery of copper, nickel, cobalt and zinc in chloride solutions by synergistic solvent extraction. *Hydrometallurgy* 2012, No.127-128, pp. 1-7.
- [9] SINHA, M.K., SAHU, S.K., MESHRAM, P., PANDEY, B.D. Solvent extraction and separation of zinc and iron from spent pickle liquor. *Hydrometallurgy* 2014, No.147-148, pp. 103-111.

BUDOWA STANOWISKA DO BADAŃ MODELOWYCH PROCESÓW ZACHODZĄCYCH W PIECU KADZIOWYM

Tomasz MERDER^a, Jacek PIEPRZYCA^a, Mariola SATERNUS^a

^a *SILESIA UNIVERSITY OF TECHNOLOGY, Institute of Metals Technology, Katowice, Poland, tomasz.merder@polsl.pl, jacek.pieprzyca@polsl.pl, mariola.saternus@polsl.pl,*

Abstract

W artykule przedstawiono budowę nowego stanowiska do badań modelowych zjawisk hydrodynamicznych zachodzących w trakcie argonowania ciekłej stali w piecu kadziowym. Stanowisko to umożliwi wyznaczenie optymalnych parametrów procesu oraz określania skuteczności działania różnego rodzaju kształtek gazoprzepuszczalnych w zależności od ich konstrukcji i lokalizacji w dnie kadzi stalowniczej.

1. Wstęp

Ze względu na rosnącą konkurencję na rynku stali, jej producenci zmuszeni są do stosowania takich metod produkcji by ograniczać koszty, a jednocześnie uzyskiwać stal o bardzo wysokiej jakości. Powszechnie stosowaną technologią umożliwiającą realizację tego celu jest podział produkcji stali na trzy etapy [1]: metalurgię I rzędową – roztopienie wsadu metalicznego w podstawowym reaktorze metalurgicznym, metalurgię II rzędową (obróbkę pozapiecową) – rafinacja stali, regulacja jej składu chemicznego i temperatury oraz metalurgię III rzędową – ciągłe odlewanie stali. Kluczowe znaczenie w stosowaniu tej technologii ma obróbka pozapiecowa. Jednym z częściowo stosowanych reaktorów metalurgicznych na tym etapie produkcji stali, ze względu na jego uniwersalność jest piec kadziowy. Reaktor ten umożliwia skuteczne stosowanie szerokiego zakresu zabiegów metalurgicznych. Przy czym powszechnie stosowanym jest argonowanie.

Podstawowymi parametrami tego zabiegu, mającymi wpływ na jego skuteczność i koszt są: czas jego trwania, natężenie przepływu gazu obojętnego, konstrukcja kształtki gazoprzepuszczalnej, właściwości materiału ceramicznego z którego jest wykonana oraz jej lokalizacja w dnie kadzi. Określenie więc optymalnych warunków argonowania jest bardzo istotne, a jedną z skuteczniejszych metod ich wyznaczenia jest modelowanie fizyczne.

2. Budowa modelu fizycznego stanowiska pieca kadziowego

W budowie modeli fizycznych agregatów metalurgicznych, oprócz wnikliwej wiedzy dotyczącej procesów w nich zachodzących oraz znajomości zasad modelowania kluczową rolę odgrywa wiedza na temat ich konstrukcji. Model jest bowiem odzwierciedleniem rzeczywistego urządzenia pracującego w warunkach przemysłowych. Wiedza ta umożliwia dobranie właściwej skali wymiarowej oraz określenie pozostałych warunków podobieństwa.

Projekt modelu fizycznego pieca kadziowego odnosi się do konkretnego obiektu przemysłowego. Na podstawie dokonanych pomiarów przestrzeni roboczych przemysłowych obiektów oraz analizie możliwości laboratoryjnych tzn. lokalizacji w nim modelu oraz uwzględnieniu aparatury sterująco-pomiarowej przyjęto skalę $S_L = 0,25$.

2.1. Budowa modelu fizycznego

Jako materiał do wykonania modelu wybrano polimetakrylan metylu (PMMA) o grubości 10-20 mm. Do łączenia elementów modelu użyto techniki spawania oraz klejenia z dodatkowym wzmocnieniem wkrętami. Technika ta zapewnia dużą wytrzymałość łączeń oraz wymaganą

szczelność. W **tab. 1** przedstawiono charakterystyczne wymiary i geometrię urządzenia przemysłowego i zaprojektowanego modelu fizycznego.

Tab. 1. Parametry konstrukcyjne obiektu rzeczywistego i modelu (w skali 1:4) pieca kadziowego

Podstawowe parametry konstrukcyjne				Schemat	
	symbol	jednostka	Piec kadziowy		
			Skala 1:1	Model skala 1:4	
Średnica	A	m	3,23	0,8075	
	A ₁	m	2,86	0,715	
Promień	R	m	1,615	0,403	
	R ₁	m	1,430	0,3575	
Wysokość kadzi	H	m	3,39	0,8475	
Wysokość kadzi (poziom stali)	H _p	m	2,860	0,715	
Średnica kształtki	K	m	0,11	0,0275	
Położenie kształtki	L _{k1}	m	0,560	0,14	
	L _{k2}	m	0,685	0,171	

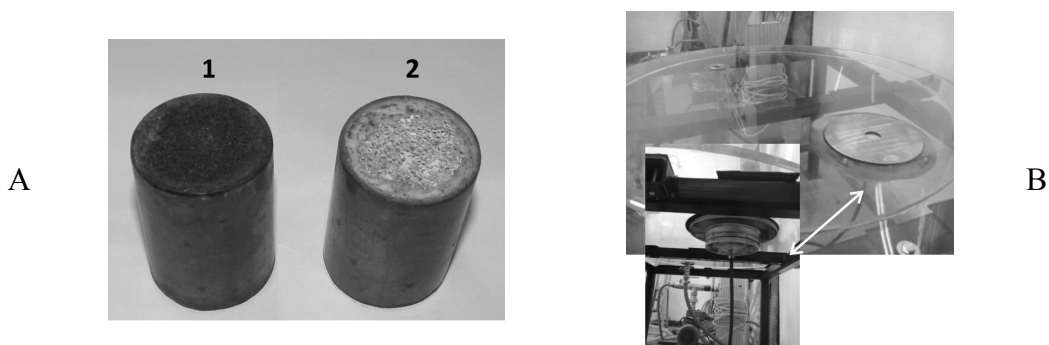
2.2. Kształtka gazoprzepuszczalna

Dla realizacji podjętych w projekcie badawczym zadań dotyczących modelowania sposobu mieszania się ciekłej stali podczas argonowania w piecokadzi, przyjęto dwa rodzaje stosowanych modeli kształtek gazoprzepuszczalnych. Wynikało to z założenia, że pierwszy rodzaj modeli kształtek gazoprzepuszczalnych przeznaczony jest do określenia optymalnych właściwości materiałowych z których kształtki te są wykonane, a drugi dotyczy wpływu konstrukcji i lokalizacji kształtek gazoprzepuszczalnych na skuteczność mieszania. W związku z tym zaistniała konieczność zaprojektowania i wykonania konstrukcji instalowania tych kształtek w modelu kadzi stalowniczej.

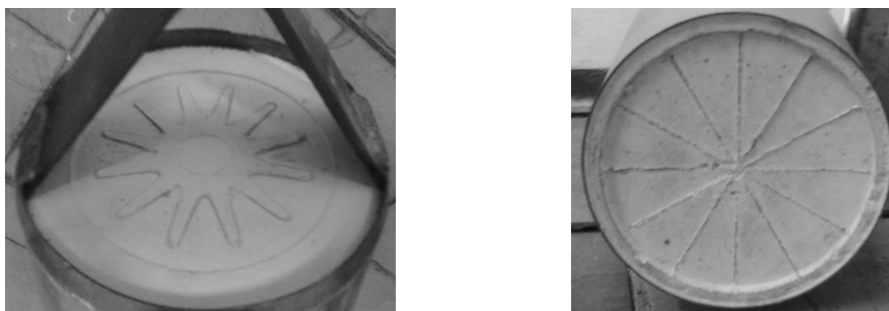
Pierwszy rodzaj kształtek wykonany jest w skali liniowej $S_L = 0,25$. Materiał gazoprzepuszczalny o określonych własnościach (porowatość, gazoprzepuszczalność itp.) zainstalowany jest w kesonach i montowany do modelu kadzi stalowniczej w specjalnie w tym celu wykonanym uchwycie. Takie rozwiązanie umożliwia łatwą wymianę kesonów z materiałem gazoprzepuszczalnym bez konieczności demontażu całego modelu. Kesony z materiałem gazoprzepuszczalnym oraz sposób ich montażu w modelu kadzi stalowniczej przedstawia **rys. 1**.

W drugim przypadku do badań wykorzystane będą kształtki gazoprzepuszczalne o konstrukcji stosowanej w warunkach przemysłowych. Są to głównie kształtki szczelinowe o zróżnicowanej geometrii szczeliny. Widok takiej kształtki przedstawiono na **rys. 2**.

Instalacja tych kształtek w modelu kadzi stalowniczej wymaga opracowania innej konstrukcji montażu. W trakcie projektowania przedstawionych wyżej systemów instalacji kształtek gazoprzepuszczalnych w modelu kadzi stalowniczej brano pod uwagę łatwy ich montaż oraz zapewnienie szczelności całego układu.



Rys. 1. Kesony z materiałem gazoprzepuszczalnym (A) oraz sposób montażu kształtki gazoprzepuszczalnej (B).



Rys. 2. Widok przyjętych do badań szczelinowych kształtek gazoprzepuszczalnych.

2.3. Aparatura kontrolno-pomiarowa

Proces projektowania aparatury kontrolno-pomiarowej poprzedzono analizą rzeczywistych przepływów mediów (ciekła stal, argon) w przemysłowych procesach przedmuchiwania stali gazami obojętymi. Na tej podstawie, zgodnie z zasadami zawartymi w teorii podobieństwa, dokonano wstępnych obliczeń zakresów wartości przepływów powietrza i wody w modelu fizycznym. Zasady te przedstawiono w wcześniejszych publikacjach [2-4]. Uzyskane wyniki posłużyły do właściwego doboru poszczególnych elementów aparatury kontrolno-pomiarowej.

W trakcie projektowania systemów sterujących oraz rejestrujących przyjęto trzy podstawowe założenia:

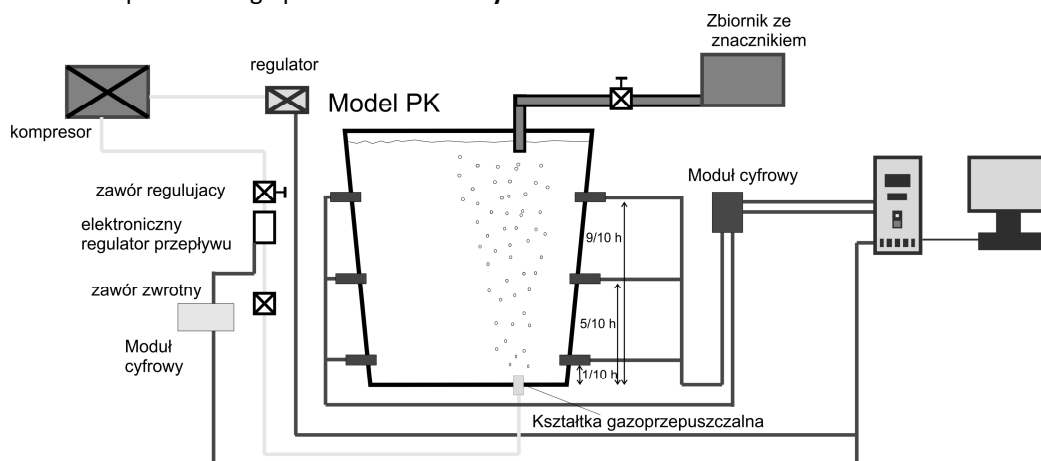
- kompaktowość,
- uniwersalność,
- mobilność.

Pod pojęciem kompaktowości należy rozumieć zwartość całego zestawu urządzeń wchodzących w skład zestawu kontrolno-pomiarowego ograniczającego się do jednej wielofunkcyjnego modułu sterowniczego w którym można instalować poszczególne elementy aparatury. Brano również pod uwagę ewentualną możliwość jego rozbudowy.

Pod pojęciem uniwersalności rozumiano szeroki zakres stosowalności projektowanej aparatury kontrolno-pomiarowej. Powinna ona spełniać wymagania różnych stanowisk badawczych. Dotyczy to zarówno stanowiska do badań modelowych przedmuchiwania stali gazami obojętymi jak również modelu urządzenia COS.

Mobilność projektowanej aparatury wynika z przyjętych i opisanych wyżej założeń. Chodzi o łatwość zmiany lokalizacji całego zestawu oraz prosty sposób jej podłączenia do poszczególnych modeli fizycznych.

Zgodnie z tymi założeniami zaprojektowano moduł sterująco-pomiarowy wyposażony w urządzenia do regulacji przepływu gazów i cieczy oraz rejestracji wyników pomiarów realizowanych dzięki zainstalowanym na modelach czujnikom. Do wyznaczania krzywych rezydencji RTD w modelu kadzi stalowniczej zainstalowano zestaw konduktometrów (GCT20K), a do badań o charakterze wizualizacji układ kamer video. Schemat zaprojektowanego systemu kontrolno-pomiarowego przedstawiono na **rys.3**.



Rys. 3. Schemat stanowiska badawczego procesów kadziowych.

3. Podsumowanie

Przeprowadzone badania pilotażowe, które miały na celu sprawdzenie poprawności działania poszczególnych elementów konstrukcyjnych zbudowanego stanowiska badawczego wykazały szereg drobnych usterek, które zostały usunięte. Stwierdzono również poprawność działania systemów sterowania modelem oraz archiwizacji uzyskiwanych danych. Stanowi ono więc sprawne narzędzie do realizacji założonych celów.

Acknowledgements to the National Centre for Research and Development for financial support (project No PBS2/A5/32/2013).

LITERATURA

- [1]. Jowša J.: „Inżynieria procesów kadziowych w metalurgii stali”, Wydawnictwo Politechniki Częstochowskiej, Częstochowa, 2008.
- [2]. Miłek A., Pieprzyca J., Bogdał A., Olawa M., Warzecha M.: Modelowanie fizyczne procesu przedmuchiwania stali gazem obojętnym. Hutnik - Wiadomości Hutnicze, 2013, No.10, pp. 682-685.
- [3]. Ciechanowska M., Pieprzyca J.: Badania modelowe metody konserwacji wyłożenia ogniotrwałego konwertora tlenowego „slag splashing” Hutnik - Wiadomości Hutnicze, 2014, No. 3, pp. 136-141.
- [4]. Pieprzyca J., Kudliński Z., Michałek K., Gryc k., Tkadleckova M.: Modelling steel's homogenization during argon purging. J. Achiev. Mater. Manuf. Eng., 2012, vol. 55, No. 2, pp. 573-577.

BUDOWA STANOWISKA DO BADAŃ MODELOWYCH URZĄDZENIA COS

Tomasz MERDER^a, Jacek PIEPRZYCA^a, Zdzisław KUDLIŃSKI^a, Marek WARZECHA^b

^a SILESIAN UNIVERSITY OF TECHNOLOGY, Institute of Metals Technology, Katowice, Poland, tomasz.merder@polsl.pl, jacek.pieprzyca@polsl.pl

^b CZESTOCHOWA UNIVERSITY OF TECHNOLOGY, Department of Metals Extraction and Recirculation, Czestochowa, Poland, warzecha@wip.pcz.pl

Abstract

Modelowanie fizyczne procesów hydrodynamicznych zachodzących w kadzi pośredniej urządzenia COS umożliwia określenie optymalnych warunków przepływu i homogenizacji ciekłej stali w jej przestrzeni roboczej oraz optymalny dobór regulatorów przepływu. Nie dają jednak odpowiedzi na pytanie dotyczące ruchu wtrąceń niemetalicznych w ciekłej stali. Wiedza ta jest bardzo istotna z punktu widzenia uzyskiwania wlewków ciągłych o bardzo dużej czystości metalurgicznej. W artykule przedstawiono budowę modelu fizycznego urządzenia COS umożliwiającego realizację badań dotyczących tej problematyki.

1. Wstęp

Dokonujący się postęp w rozwoju technologii ciągłego odlewania stali, wymaga stałego rozwoju wykorzystywanych w tej kwestii metod badawczych. Prowadzone od wielu lat w Politechnice Śląskiej prace dotyczące modelowania fizycznego procesu COS, dotyczyły głównie problematyki przepływu i mieszania się ciekłej stali w kadzi pośredniej i krystalizatorze. Zagadnienia te zostały już bardzo dobrze opracowane i szeroko przedstawione w wielu publikacjach.

Dążenie do uzyskiwania wlewków ciągłych o najwyższej czystości metalurgicznej wymaga prowadzenia badań umożliwiających poznanie mechanizmów zachowania się wtrąceń niemetalicznych w przestrzeni roboczej kadzi pośredniej. Wiedza ta konieczna jest do uzyskania optymalnych warunków rafinacji stali na tym etapie jej produkcji. Podjęto więc próbę rozwiązania tego problemu na drodze badań modelowania fizycznego.

Na podstawie dotychczasowych doświadczeń, dotyczących modelowania fizycznego procesów metalurgicznych oraz oceny możliwości adaptacji istniejących modeli fizycznych do nowych celów badawczych, stwierdzono, że najkorzystniejszym rozwiązaniem jest zbudowanie nowego stanowiska do modelowania fizycznego procesu ciągłego odlewania stali z wykorzystaniem niektórych elementów istniejącej aparatury kontrolno pomiarowej oraz zastosowaniem nowej Abakus[®] mobil fluid. Decyzja ta uzasadniona została koniecznością zastosowania w modelu fizycznym urządzenia COS zamkniętego obiegu cieczy modelowej. Wyznaczone wartości przepływów cieczy modelowej przez poszczególne elementy konstrukcyjne modelu urządzenia COS dla nowych warunków badawczych, również wymagały istotnej korekty jego infrastruktury hydraulicznej. W związku z tym adaptacja istniejącego stanowiska badawczego do celów wyznaczonych w podjętym projekcie badawczym obejmowałaby taki zakres prac, który zarówno z punktu widzenia ekonomicznego jak i merytorycznego byłby nie celowy. Dlatego powstała koncepcja budowy zwartego modelu fizycznego urządzenia COS do badań dotyczących przepływu ciekłej stali w kadzi pośredniej z uwzględnieniem pomiarów LDA.

2. Budowa modelu fizycznego urządzenia COS

Zbudowany model fizyczny urządzenia COS ma charakter modelu segmentowego. Oznacza to, że poszczególne jego elementy konstrukcyjne podzielone są na segmenty, które z punktu widzenia ich funkcjonalności w ramach stanowiska badawczego pełnią różne role. Podstawowymi elementami konstrukcyjnymi modelu są: model kadzi pośredniej i modele krystalizatorów pełniące rolę segmentów głównych. Pozostałe elementy konstrukcyjne modelu, tzn. infrastruktura hydrauliczna, zbiorniki cieczy modelowej pełniące rolę modeli kadzi stalowniczych, system sterowania, systemy pomiarowe, systemy regulacji przepływu cieczy modelowej itp. pełnią rolę segmentów pomocniczych.

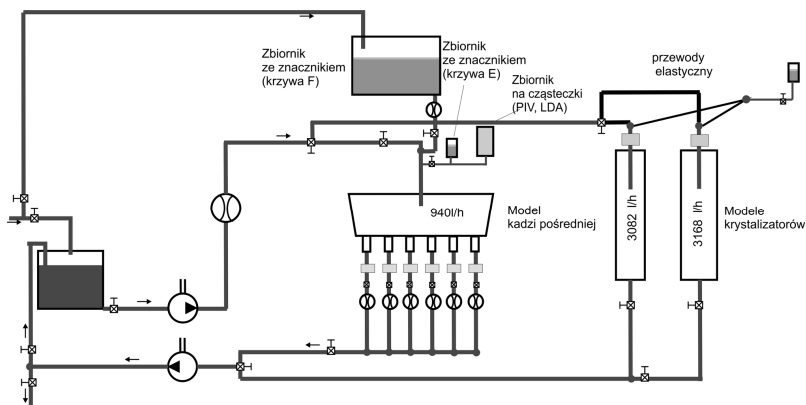
Zasady budowy oraz konstrukcję segmentów głównych modelu fizycznego przedstawiono w licznych wcześniejszych publikacjach [1-2]. Podstawowy problem zagadnienia obejmował konstrukcję i montaż segmentów pomocniczych.

2.1. Budowa modelu fizycznego urządzenia COS

Ze względu na charakter zaplanowanych w projekcie badań modelowych, niezbędne było zastosowanie zamkniętego obiegu cieczy modelowej. Spowodowało to konieczność zaprojektowania oryginalnego układu hydraulicznego. Wymagało to zapoznania się z podstawowymi zasadami hydrauliki rozumianymi jako praktyczne zastosowanie cieczy, a w szczególności wykorzystanie jej ruchu (przepływu). W tym przypadku chodzi o zapewnienie spełnienia warunków podobieństwa dynamicznego przepływu cieczy modelowej w segmentach głównych modelu (kadź pośrednia, krystalizatory) do odpowiadających im urządzeń przemysłowych. Podbudowę teoretyczną tych zagadnień stanowi mechanika płynów.

Dla właściwej konstrukcji układu hydraulicznego konieczne było określenie jego wydajności tzn. wyznaczenie maksymalnej prędkości objętościowej cieczy modelowej w nim przepływającej. Prędkość tę obliczono na podstawie przyjętych kryteriów podobieństwa modelu do badanych urządzeń przemysłowych. Kryteria te opisano szczegółowo w pracach [3-4]. Mając na uwadze, że program badawczy obejmuje wiele wariantów parametrów technologicznych procesu ciągłego odlewania stali, dla usprawnienia toku doboru odpowiednich warunków przepływu cieczy modelowej w eksperymentach, napisano oryginalny program komputerowy umożliwiający w łatwy sposób wyznaczenie tych parametrów.

Obliczenie maksymalnej wymaganej prędkości objętościowej przepływu cieczy modelowej przez projektowany układ hydrauliczny pozwoliło na dobór odpowiednich cech jego elementów składowych. Schemat zaprojektowanego i wykonanego układu hydraulicznego przedstawia rys.1.



Rys. 1: Schemat układu hydraulicznego.

2.2. Aparatura kontrolno-pomiarowa

W trakcie projektowania układu hydraulicznego modelu fizycznego urządzenia COS, uwzględniono zainstalowanie w nim, szeregu urządzeń kontrolno pomiarowych umożliwiających, z jednej strony sterowanie przepływem cieczy modelowej według wyznaczonego programu realizacji eksperymentu, a z drugiej mierzenie i rejestrację uzyskiwanych w czasie badań wyników.

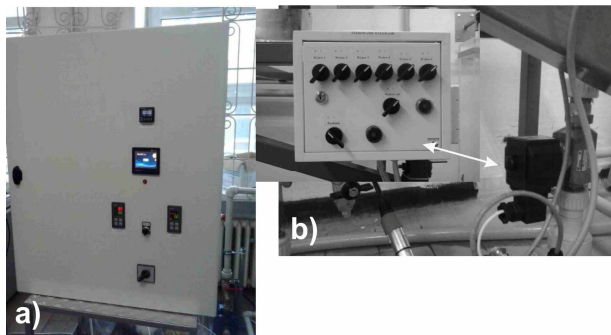
System sterowania przepływem cieczy modelowej działa na zasadzie regulacji automatycznej w oparciu o dane pomiarowe uzyskiwane dzięki zainstalowanym w odpowiednich punktach układu hydraulicznego przepływomierzom. W modelu zastosowano dwa rodzaje przepływomierzy:

- bezstykowy przepływomierz elektromagnetyczny,
- przepływomierze łopatkowe.

Zastosowanie tego typu przepływomierzy argumentowane jest zasadami budowy hydraulicznych modeli fizycznych urządzeń przemysłowych dotyczących minimalizacji wpływu urządzeń pomiarowych na charakter przepływu cieczy modelowej.

Poziom cieczy modelowej w segmentach głównych modelu, a szczególnie w modelach krystalizatorów – ze względu na bardzo duże wartości prędkości objętościowej przepływu cieczy modelowej, regulowany jest w oparciu o dane uzyskiwane z ciśnieniowego czujnika wysokości cieczy. Zapewnia to utrzymywanie wymaganego poziomu napełnienia modelu krystalizatora na stałym, niezmiennym poziomie w czasie trwania eksperymentu.

Dla sprawnej realizacji przewidzianych w programie badań, eksperymentów dotyczących określenia wpływu stopnia zanurzenia wylewu w krystalizatorze na sposób mieszania się w nim stali, zaprojektowano i wykonano mechaniczny układ regulacji położenia wylewu zanurzeniowego. Dzięki zastosowanym rozwiązaniom uzyskano możliwość łatwego i precyzyjnego pozycjonowania wylewu zanurzeniowego w modelu krystalizatora.



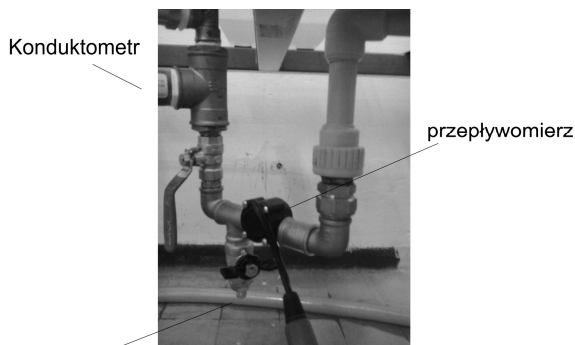
Rys. 2: a) Widok panelu sterowania, Widok panelu sterowania - elektrozaworami.

Sygnały umożliwiające wykreślenie krzywych rezydencji RTD generowane są dzięki zainstalowanym w odpowiednich punktach układu hydraulicznego konduktometrom.

Wszystkie sygnały wejścia i wyjścia kierowane są do centralnego panelu sterowania i rejestracji danych. Dane zapisywane są w pamięci urządzenia (**rys. 2a**) i mogą być eksportowane (bezprowadowo) do komputera

gdzie są poddawane dalszej obróbce. Dzięki zastosowaniu elektrozaworów na poszczególnych wylewach w modelu KP oraz układu sterowania nimi (**rys. 2b**), możliwe jest przeprowadzanie badań stanów awaryjnych pracy urządzenia COS.

Uwzględnienie systemu pomiarowego Abakus® mobil fluid w rozbudowywanym modelu wymagało zastosowania systemu filtrów oraz nowego systemu wylewowego. Układy te zaprezentowano na **rys. 3**, natomiast na **rys. 4** przedstawiono widok systemu pomiarowego Abakus® mobil fluid.



Podłączenie do systemu pomiarowego Abakus

Rys. 3: Widok systemu wylewowego.



Rys. 4: Widok systemu pomiarowego Abakus® mobil fluid.

3. Podsumowanie

Na tym etapie prac zrealizowano zadania dotyczące przebudowy stanowiska badawczego do modelowania procesów hydrodynamicznych zachodzących w urządzeniu do ciągłego odlewania stali. Pod pojęciem stanowisk badawczych należy rozumieć zarówno budowę samych modeli fizycznych jak i aparaturę kontronno-pomiarową z tymi modelami współpracującą. Na uwagę zasługuje komplementarność poszczególnych segmentów systemów pomiarowych wykorzystywanych w obydwu stanowiskach badawczych. Dalszy etap prac obejmować będzie testowanie zbudowanych stanowisk badawczych zarówno z punktu widzenia poprawności ich konstrukcji i wykonania, dotyczy to głównie zagadnień mechanicznych związanych z układem hydraulicznym, jak i poprawności wskazań systemów sterowania i archiwizacji uzyskanych wyników.

Acknowledgements to the National Centre for Research and Development for financial support (project No PBS2/A5/32/2013).

LITERATURA

- [1]. Pieprzyca J, Kudliński Z.: "Größenbestimmung der Übergangszone beim Strangguss mit der Modellierungsmethode", Stahl & Eisen, 2004, No. 1, pp. 51-53.
- [2]. Pieprzyca J., Kudliński Z.: „Modelowanie fizyczne wybranych zjawisk w procesie COS.”, Monografia Wydziału Inżynierii Materiałowej i Metalurgii pod redakcją Franciszka Grosmana i Czesława Sajdaka pt. "Matematyczne i fizyczne modelowanie zjawisk w procesach technologicznych", Katowice, 2006, pp. 21-52.
- [3]. Pieprzyca, J.; Merder, T.; Saternus, M.: Physical modelling of the process of mixing liquid metal in a tundish blown by gas., Metalurgija 2014, No. 3, pp. 327-330,
- [4]. Merder T., Pieprzyca J.: Optimization of two-strand industrial Tundish work with use of turbulence inhibitors: physical and numerical modeling. Steel Research International, 2012, No. 11, pp. 1029-1038.

WPŁYW CZASU SEZONOWANIA BRYKIETÓW ZAWIERAJĄCYCH KONCENTRAT MIEDZI ORAZ WYBRANE PALIWA WĘGLOWE, NA ICH WYTRZYMAŁOŚĆ ZRZUTOWĄ.

INFLUENCE OF TIME SEASONING ON DROP STRENGTH FOR BRIQUETTES CONTAINING COPPER CONCENTRATE AND DIFFERENT COAL FUELS.

Jerzy ŁABAJ^a, Beata OLEKSIAK^a, Leszek BLACHA^a

^aPS-Politechnika Śląska, Wydział Inżynierii Materiałowej i Metalurgii, jerzy.labaj@polsl.pl, beata.oleksiak@polsl.pl, leszek.blacha@polsl.pl

Abstract

The paper presents an assessment of the influence of aging time on briquettes drop strength. The study was conducted on the following alternative coal fuels: coke dust, anthracite and flotation coal. Seasoning times of samples ranged from 1 to 7 days. The study showed that a properly selected aging time affects the growth of the briquettes drop strength. It was also found that for some of the tested materials too long seasoning caused a strength decrease.

1. WPROWADZENIE

Spadek dostępności i będący następstwem tego wzrost cen materiałów energetycznych (węgla oraz koksu), jak również dążenie do zmniejszenia ilości składowanych odpadów poprodukcyjnych powoduje, iż wiele przedsiębiorstw działających w zakresie metalurgii skłania się w kierunku zmiany swojej bazy surowcowej. W chwili obecnej odpady z procesów wzbogacania węgla wykorzystywane są głównie jako komponenty mieszanek węglowych i koncentratów węglowych, jako surowiec koprodukcji paliw specjalnych lub jako samodzielne paliwo. Coraz częściej także inne gałęzie przemysłu próbują zastosować te materiały jako zamienniki stosowanych w ich technologiach koksu i węgla. Źródłem potencjalnych alternatywnych materiałów węglonośnych jest bieżąca działalność kopalń, zakładów koksowniczych i przedsiębiorstw hutniczych. Podstawowym problemem występującym przy stosowaniu odpadów pochodzących z przeróbki węgla jest ich różnorodny skład chemiczny, jak również zróżnicowana kaloryczność. Powstało wiele prac mających na celu umożliwienie zastosowania odpadowych materiałów węglonośnych w przemyśle metalurgicznym, a w szczególności przy produkcji takich metali jak żelazo, ołów oraz cynk. Wprowadzając do procesu metalurgicznego odpowiednio przetworzone odpadowe materiały węglonośne jako paliwo alternatywne, można spodziewać się znacznego obniżenia kosztów procesu. W prezentowanym opracowaniu przedstawiono wyniki badań nad możliwością zastosowania wybranych paliw węglowych jako zamiennika koksu do produkcji brykietów zawierających koncentrat miedzi.

2. METODYKA BADAŃ, MATERIAŁY DO BADAŃ

Podczas omawianych badań jako materiał miedzionośny użyto koncentratu Cu pochodzący z KGHM Miedź Polska SA, którego skład chemiczny przedstawiono w **tabeli 1**. Jako paliwo do doświadczeń wytypowano trzy następujące materiały węglonośne: pył koksowy, pył antracytowy oraz flot węglowy.

Tab.1. Skład chemiczny koncentratu z KGHM Polska Miedź S.A.[1]

Składnik	Cu	Ag	Pb	Zn	S	Fe	SiO ₂	MgO	CaO	Al ₂ O ₃	C _{org}	C _{og}
Zawartość, [% mas.]	28,54	0,07	1,99	0,72	12,97	4,85	16,81	3,59	5,86	5,40	7,09	9,02

Skład chemiczny mieszanek przeznaczonych do wykonania brykietów przedstawiano w **tabeli 2**. W każdej z rozpatrywanych mieszanek jako lepiszcze użyto stosowany w przemyśle ług posulfitowy. Mieszanie oraz wstępną aglomerację składników prowadzono w grudkowniku talerzowym, wytworzone mieszkanki

poddano brykietowaniu na prasie hydraulicznej pod naciskiem 5000 kg. Próby wytrzymałości zrzutowej przeprowadzono zgodnie z normami obowiązującymi w zakładzie KGHM Miedź Polska. Polegały one na jednoczesnym zrzuconiu trzech wytworzonych brykietów na płytę stalową z wysokości 2 m. Badaniom wytrzymałości zrzutowej poddano także brykiety, dla których zastosowano proces sezonowania w czasie od jednego do maksymalnie siedmiu dni. Jako frakcję nie spełniającą kryteriów do dalszego użycia, uznano cząstki posiadające wielkość poniżej 15 mm [2].

Tab.2. Procentowy skład chemiczny mieszanek do procesu brykietowania.

Lp.	Materiał węglonośny	Zawartość paliwa, [% mas.]	Koncentrat Cu, [% mas.]	Ług posulfitowy, [% mas.]
1	Pył antracytowy	4	92,7	2%
2	Pył koksowy			
3	Flot węglowy			

3. WYNIKI BADAŃ

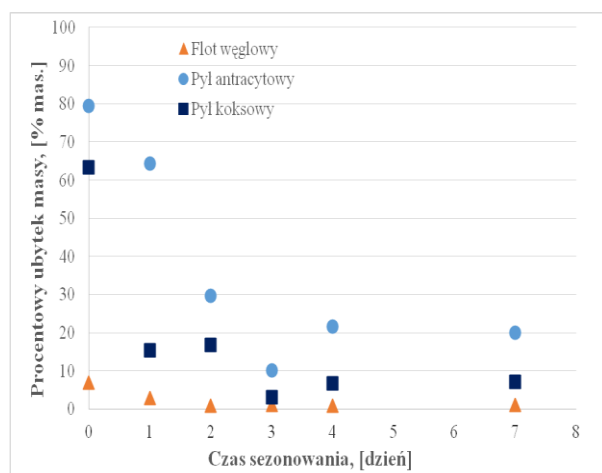
Wyniku badań wytrzymałości zrzutowej trzech rodzajów brykietów, poddanych różnym czasom sezonowania (zawierających jako materiał węglonośny, odpowiednio: pył antracytowy, pył koksowy oraz flot węglowy) przedstawiono w **Tabeli 3**.

Tab.3. Wyniki przeprowadzonych prób zrzutowych brykietów przy wybranych czasach sezonowania materiału.

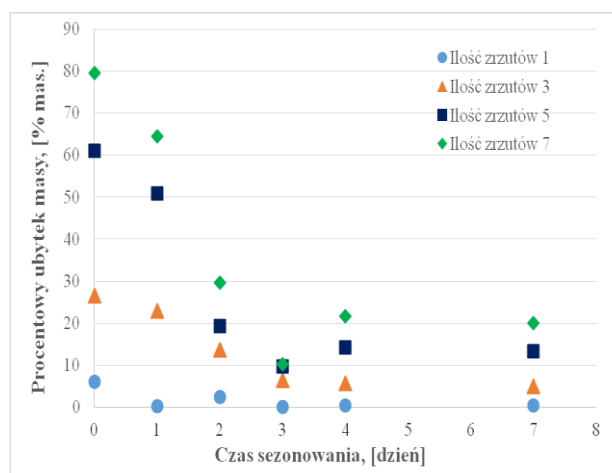
Pył antracytowy						
Ilość zrzutów	Czas sezonowania brykietów, [dni]					
	0	1	2	3	4	7
	Pozostała masa brykietów, [g]					
0	193,85	191,47	174,42	178,93	199,20	174,12
1	181,99	190,97	170,06	178,77	198,29	173,46
2	153,57	189,69	154,79	172,31	192,00	171,31
3	142,46	147,61	150,64	167,49	187,95	165,52
4	116,49	112,12	150,27	163,26	180,19	156,59
5	75,73	93,97	140,86	161,45	170,93	151,06
6	52,84	79,28	125,55	161,17	156,61	142,18
7	39,81	68,13	122,73	160,69	156,04	139,30
Procentowy ubytek masy, [%]	79,46	64,42	29,64	10,19	21,67	20,00
Pył koksowy						
Ilość zrzutów	Czas sezonowania brykietów, [dni]					
	0	1	2	3	4	7
	Pozostała masa brykietów, [g]					
0	190,26	185,63	187,40	182,04	183,95	181,85
1	189,56	185,33	186,53	181,79	180,00	181,65
2	183,15	184,82	186,08	181,49	178,34	181,10
3	153,03	180,36	182,22	181,01	177,61	180,72

4	118,81	178,40	177,17	180,61	174,40	177,94
5	92,06	169,76	171,03	180,32	174,09	176,07
6	79,09	167,25	164,15	179,95	173,46	173,45
7	69,95	156,92	155,90	176,28	171,69	168,71
Procentowy ubytek masy, [%]	63,23	15,47	16,81	3,16	6,66	7,23
Flot węglowy						
ilość zrzutów	Czas sezonowania brykietów, [dni]					
	0	1	2	3	4	7
	Pozostała masa brykietów, [g]					
°	212,83	205,59	190,82	200,37	199,09	198,35
1	212,21	205,35	190,45	200,25	199,03	198,24
2	210,70	205,25	190,30	200,21	198,96	198,06
3	210,54	205,13	190,09	200,14	198,61	197,97
4	208,95	204,78	190,01	199,78	197,77	197,97
5	208,01	204,57	189,35	199,68	197,66	197,83
6	203,90	203,43	189,24	199,38	197,55	197,54
7	198,15	199,65	189,03	198,24	197,47	196,18
Procentowy ubytek masy, [%]	6,90	2,89	0,94	1,06	0,81	1,09

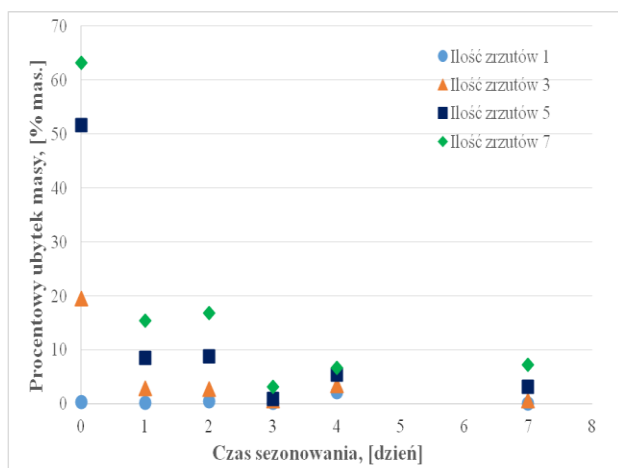
Przedstawione w Tabeli 3 dane dotyczące masy poszczególnych brykietów po wykonanych próbach wytrzymałości zrzutowej zostały przeliczone na procentowe ubytki masy brykietów, i zostały przedstawione na Rys. 1÷4.



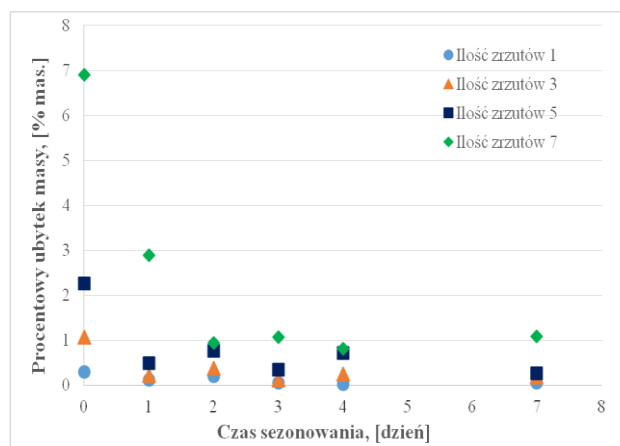
Rys.1. Porównanie wpływu czasu sezonowania brykietów na ich procentowy ubytek masy



Rys. 2. Zestawienie procentowego ubytku masy brykietów zawierających 4% mas. pyłu antracytowego w funkcji czasu sezonowania



Rys.3. Zestawienie procentowego ubytku masy brykietów zawierających 4% mas. pyłu koksowego w funkcji czasu sezonowania



Rys.4. Zestawienie procentowego ubytku masy brykietów zawierających 4% mas. flotu węglowego w funkcji czasu sezonowania"

4. PODSUMOWANIE

Otrzymane wyniki badań wpływu czasu sezonowania na wytrzymałość zrzutową brykietów zawierających koncentrat miedzi oraz wybrane paliwo węglowe (pył antracytowy, pył węglowy oraz flot węglowy), wskazują na dużą zależność wytrzymałości od rozpatrywanego parametru. Niezależnie od rodzaju zastosowanego paliwa węglowego wraz ze wzrostem czasu sezonowania brykietów następuje zmniejszenie się ubytku masy próbek (**Rys. 1**), przy czym najbardziej wyraźnym spadkiem ubytku masy charakteryzowały się brykiety zawierające jako paliwo pył koksowy oraz pył antracytowy (spadek o odpowiednio 55% mas. oraz 60% mas.). Brykiety w których jako materiał węglonośny użyto flotu węglowy charakteryzowały się znacznie mniejszą podatnością na wpływ czasu sezonowania. Efekt ten jest spowodowany bardzo niskim początkowym ubytkiem masy próbek, który w dniu sporządzenia brykietów nie przekraczał 10 % mas. Analizując kolejno wpływ czasu sezonowania brykietów oraz ilości przeprowadzonych zrzutów materiału stwierdzono, iż dla brykietów zawierających jako paliwo pył antracytowy wzrost czasu sezonowania wpływa na zmniejszenie się ubytku masy próbek niezależnie od ilości przeprowadzonych zrzutów (**Rys. 2**). Należy jednak podkreślić iż istnieją wyraźne różnice w ubytku masy dla różnych ilości zrzutów przeprowadzonych w danym dniu sezonowania. Stwierdzono ponadto, iż dla brykietów zawierających pył koksowy oraz flot węglowy (**Rys. 3 i 4**) wzrost czasu sezonowania próbek sprzyja zmniejszeniu różnicy w procentowych ubytków masy dla wszystkich ilości przeprowadzonych prób zrzutów brykietów. Zwiększenie się wytrzymałości zrzutowej wszystkich badanych brykietów wraz ze wzrostem czasu ich sezonowania sprawia, iż zaproponowane paliwa węglowe mogą być z powodzeniem zastosowane w przemyśle, gdzie wytworzone brykiety również poddawane są sezonowaniu w celu zapewnienie odpowiedniego zapasu materiału do produkcji miedzi.

LITERATURA

- [1] Praca Zbiorowa, Monografia KGHM Polska Miedź S.A., Wydawnictwo CBPM „Cuprum“, Lublin, 1996.
- [2] KUCHARSKI M., Pirometalurgia Miedzi, Uczelniane wydawnictwo Naukowo-Dydaktyczne AGH, Kraków, 2003.

STANOVENÍ TEPELNÉ KAPACITY VZORKU REÁLNÉ OCELI DETERMINATION OF HEAT CAPACITY OF REAL STEEL GRADE

Monika KAWULOKOVÁ^a, Bedřich SMETANA^a, Simona ZLÁ^a, Jana DOBROVSKÁ^a, Silvie ROSYPALOVÁ^a, Aleš KALUP^a, Karel MICHALEK^a, Karel GRYC^a, Markéta TKADLEČKOVÁ^a, Michaela STROUHALOVÁ^a

^a VŠB – Technical university of Ostrava, Faculty of Metallurgy and Materials Engineering, Regional Materials Science and Technology Centre (RMSTC) ČR, monika.kawulokova@vsb.cz, bedrich.smetana@vsb.cz, simona.zla@vsb.cz, jana.dobrovska@vsb.cz, silvie.rosypalova@vsb.cz, ales.kalup@vsb.cz, karel.michalek@vsb.cz, karel.gryc@vsb.cz, marketa.tkadleckova@vsb.cz, michaela.strouhalova@vsb.cz

Abstract

Heat capacity of steels is one of the crucial thermophysical parameters used for process behaviour prediction in many applications. Heat capacity is an input variable for many thermodynamical and kinetic programs. Experimental data of heat capacities can be found in literature, but it is difficult to find data for given steel (with exact chemical composition). The paper deals with the study of heat capacity of real steel grade in the low temperature region. Heat capacity of steel was obtained using DSC continuous method and laboratory system MHTC (Multi High Temperature Calorimeter). Experimentally obtained data of heat capacity were compared with calculated data of heat capacity.

1. INTRODUCTION

Heat capacity (often called specific heat) [1] and other material properties [2] of alloys (metals) are crucial thermo-physical quantities for many applications. Heat capacity is an input variable for many thermo-dynamical (e.g. Thermocalc, Pandat, MT Data,...) and kinetic programs (e.g. IDS-Solidification analysis package,...). Heat capacity dependencies are also used like an input data for many programs, which are applicable in the field of applied research [3], and for simulations of technological processes using calculating SW (e.g. Calcosoft, Magmasoft, Fluent...). It follows from the mentioned above that the heat capacities of materials, in our case alloys, play a very important role in the field of basic and applied research. Generally, experimental data can be found in the accessible literature, but corresponding (needed) data, for concrete alloy, can be found very seldom. The knowledge of proper values of heat capacities of alloys at the corresponding temperature can substantially contribute for addition and precision of existing databases and simulations software. The paper presents experimental and theoretical possibilities of heat capacity of steel determination in a wide temperature region (470-1500 K).

2. NEUMANN-KOPP RULE

Neumann-Kopp rule is one of the simple calculations for obtaining of heat capacities and its dependences on temperature. Molar heat capacity of solid solution formed by compounds A, B, C can be mathematically expressed according to Neumann-Kopp rule as follows:

$$C_{pm,sol.solution} = X_A C_{pm,A} + X_B C_{pm,B} + X_C C_{pm,C} \quad (1)$$

where X is molar fraction of individual compounds and C_{pm} is molar heat capacity in J/K.mol (or its dependence on temperature) of individual compounds at constant pressure.

Molar heat capacity of individual compounds can be found in literature (for example in [4]) in the form its dependence on temperature.

Heat capacity calculated according to Neumann-Kopp rule may not be accurate. It is always necessary to verify calculated values using the experiment. Application of Neumann-Kopp rule is quick, simple and cheap way to get the values of heat capacities at absence of experimental data [5].

3. THERMOCALC

This thermodynamic software is based on CALPHAD method. CALPHAD method enables to prediction of phase composition of multicomponent system by utilizing thermodynamical parameters of subsystem (experimentally obtained phase and thermodynamical data of lower order system). CALPHAD method enables (besides calculation of equilibrium) to calculation a lot of thermodynamical parameters [6]. In this work ThermoCalc (version 3.0.1) for calculating of heat capacity (apparent heat capacity) of real steel grade was used. Calculations were performed with use TCFE7 database [7]. Calculations using Thermocalc are more sophisticated than using Neumann-Kopp rule, nevertheless it is always necessary to verify calculated values using the experiment.

4. EXPERIMENTAL MATERIAL, EQUIPMENT AND CONDITIONS

Low-carbon steel (ČSN 41 1353: 1983) was chosen as experimental material. Sample was cylindrical in shape, 5 mm in diameter and 11 mm in height, with mass about 1700 mg. Sample was brushed to remove possible oxidation layer, then in acetone by simultaneous ultrasound impact was cleaned.

Laboratory system for thermal analysis Setaram MHTC 96, measuring rod 3D DSC and thermocouple of the type „B“ (PtRh 6%/ PtRh 30%) were used for obtaining of heat capacity. The thermocouple consists of 20 thermocouple connections, which surround the crucible walls (3D DSC sensor). The sample was analysed in corundum sleeves inserted into platinum crucibles with volume of 400 μl . Dynamic atmosphere of He (purity 6N) was maintained in the furnace during analysis in order to protect the sample against oxidation.

The experiment was consisted in performing three measurements with two cells: the measurement and the reference cells. (An empty platinum crucible with corundum sleeve was in reference cell in all measuring.) The first measuring was done with the empty platinum crucible with corundum sleeve (blank), the second measuring with mass m_s of steel sample in crucible in measuring cell and the third measuring with mass m_c of reference sample

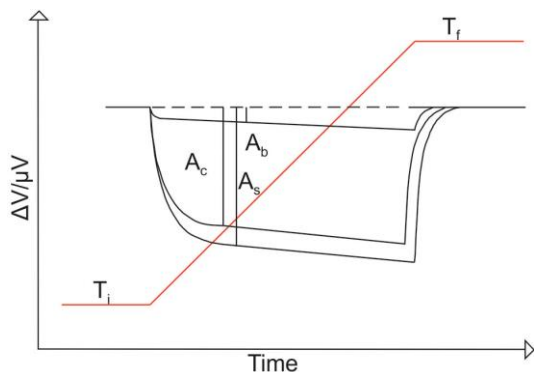


Fig. 1 : Scheme of continuous method.

of corundum with a known heat capacity C_{pc} in crucible in measuring cell. The heat capacity was determined on the basis of adjusted isothermal holding at 420 K, linear heating 10 K/min in the whole measured temperature interval and isothermal holding at the temperature 1570 K. In **Fig. 1** is given scheme measuring by continuous method for calculating capacity. Each measurement was performed four times. Despite the fact that this method measuring of capacity is fast, measurement is time consuming.

Consecutively, the heat capacity can be calculated according to the following formulae [8]:

$$C_p = C_{pc} \frac{m_c (A_s - A_b)}{m_s (A_c - A_b)} \quad (2)$$

where, A_b , A_s , A_c in μV are segments corresponding to the heat effects detected for blank (measurement with empty crucibles), measurement with sample and reference sample, C_{pc} in J/K.g is the heat capacity of reference sample, C_p in J/K.g is the heat capacity of measured sample, m_s in mg and m_c in mg are masses of sample and reference sample.

5. RESULTS AND DISCUSSION

Apparent heat capacity was obtained on the basis of evaluation of DSC curves. Curves obtained from all measurements were compared each other. Standard deviation was lower than 1 %.

Experimental results and calculated values were compared and discussed. The comparison presents **Fig. 2**. **Fig. 2** shows dependences of steel C_p in selected temperature interval (473-1523 K). Apparent heat capacity (C_p with contribution of transformation) was obtained using experiment and calculation in thermodynamic software ThermoCalc. Heat capacity using Neumann-Kopp rule was obtained.

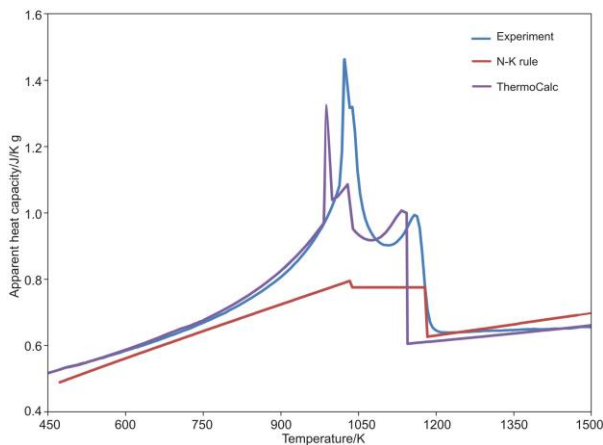


Fig. 2 : Scheme of continuous method.

Very good agreement of experimental values with values calculated using ThermoCalc was achieved in the temperature region 470-980 K. The relative deviation does not exceed 2.6 %. Good agreement of experimental values with values calculated using ThermoCalc was achieved in the temperature region 1210-1500 K also. The relative deviation does not exceed 4.5 %. Heat capacity values significantly differ between temperatures 980-1210 K due to taking place transformation. (The first thermal effect corresponds to eutectoid phase transformation, second corresponds to the change of magnetic properties and third corresponds to the alpha-gamma phase transformation.) It is impossible experimentally obtain heat capacity of phase transformation. It is possible to obtain apparent heat capacity, which contains thermal effect of transformation. Experimentally obtained and calculated apparent heat capacities have a similar behaviour. Thermal effects on the experimental curve are shifted to the higher temperature. It can be probably explained by simplifications and limitations that are implemented in the calculation model or dynamics of the process and by detection capabilities of instruments [9]. Heat capacity was experimentally obtained at heating rate 10 K/min, while ThermoCalc calculated heat capacity at equilibrium conditions.

Heat capacity was calculated using Neumann-Kopp rule (no apparent heat capacity). From this reason significant difference between experimental and calculated values was observed. But the relatively good agreement was achieved in the temperature region 470-890 K (The relative deviation does not exceed 9.5%) and 1208-1500 K (The relative deviation does not exceed 7 %).

Although utilisation of the calculation (SW ThermoCalc, Neumann-Kopp rule) is very comfortable and fast, this procedure is mostly based on the theoretical assumptions, limitations and approximations connected with the composition of the alloy, temperature interval, calculation model limitations and others. C_p values are mostly calculated only with respect to the chemical composition, but the C_p values may be influenced by structure, phases present in the sample and influence of the deformational state. Therefore, the best way to obtain heat capacity for the sample is by carrying out an experiment.

6. CONCLUSIONS

The paper presents the study of heat capacity of real steel grade in the low temperature region. Heat capacity of steel was obtained using DSC continuous method (Multi High Temperature Calorimeter). Experimentally obtained data of heat capacity were compared with values of heat capacity calculated using ThermoCalc and Neumann-Kopp rule.

Apparent heat capacity was obtained on the basis of experiment and calculated by ThermoCalc. Heat capacity was calculated using Neumann-Kopp rule. Experimentally obtained data of heat capacity were compared with calculated data of heat capacity. The good agreement was achieved in the temperatures regions without phase transformation (ca. 470-900 K and ca. 1210-1500 K).

Although utilisation of the calculations is very comfortable and fast, but the best way to obtain proper data for the system under investigation is by carrying out an experiment.

Acknowledgements

This paper was created in the frame of the project No. LO1203 "Regional Materials Science and Technology Centre - Feasibility Program" funded by Ministry of Education, Youth and Sports of the Czech Republic and the project of Technology Agency of the Czech Republic No. TA 03011277 and the student project SGS (SP2014/62).

LITERATURA

- [1] JEYAGANESH, B., et al. A Study on the Effect of Thermal Ageing on the Specific-Heat Characteristics of 9Cr-1Mo-0.1C % Steel. *International Journal of Thermophysics*, 2009, vol. 30, no. 2, p. 619-634.
- [2] GRYC, K., et al. Thermal Analysis of High Temperature phase Transformation of Steel. *Metalurgija*, 2013, vol. 52, no. 4, p. 445-448.
- [3] SMETANA, B., et al. Experimental Verification of Hematite Ingot Mould Heat Capacity and its Direct Utilisation in Simulation of Casting Process. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2013, vol. 112, no. 1, p. 473-480.
- [4] KOMOROVÁ, L., IMRIŠ, I. *Termodynamika v hutníctve*. 1st ed. Bratislava: Alfa, 1990. 296 p.
- [5] LAŠČEK, M. Špecifická Tepelná Kapacita Austenitickej Chrómnikovej Ocele 1Cr18Ni9. *Acta Metallurgica Slovaca*, 2008, vol. 14, no. 1, p. 34 – 49.
- [6] ZHAO, GW., et al. ThermoCalc-based Numerical Computations for Temperature, Fraction of Solid Phase and Composition Couplings in Alloy Solidification. *International Journal of Materials Research*, 2008, vol. 99, no. 6, p. 680-688.
- [7] Thermo-Calc Software TCFE7 Steels/Fe-alloys database version 7, <http://www.thermocalc.com> (Accessed 23 Aug 2013)
- [8] TG and MHTC manual version. France: Setaram, 2009. p. 121.
- [9] ŽALUDOVÁ, M., et al. Study of DTA Method Experimental Conditions and of Their Influence on Obtained Data of Metallic Systems. In *METAL 2012: Proceedings of 21th International Metallurgical and Materials Conference, 2011 Brno. Czech Republic*. Ostrava: TANGER, spol. s r.o., 2012. p. 640-645. ISBN 978-80-87294-31-4.

CHARACTERISATION OF THERMAL ANALYSIS METHODS AND THEIR RESULTS IN RELATION TO THE SOLIDUS AND LIQUIDUS TEMPERATURES OF CONTINUOUSLY CAST STEEL BILLETS OF ROUND FORMAT WITH A DIAMETER OF 130 MM

Bedřich SMETANA^a, Simona ZLÁ^a, Monika KAWULOKOVÁ^a, Karel GRYP^a, Petr DOSTÁL^a, Michaela STROUHALOVÁ^a, Silvie ROSYPALOVÁ^a, Aleš KALUP^a, Jana DOBROVSKÁ^a, Karel MICHÁLEK^a, Ladislav VÁLEK^b

^a VŠB – Technical University of Ostrava, Faculty of Metallurgy and Materials Engineering, Regional Materials Science and Technology Centre (RMSTC), Laboratory for Modelling of Processes in the Liquid and Solid Phases, ČR, bedrich.smetana@vsb.cz

^b ArcelorMittal Ostrava a.s., Research, Ostrava, Czech Republic, ladislav.valek@arcelormittal.com

Abstract

The paper deals with the study of phase transitions temperatures (temperature of solidus and liquidus) of Fe-based alloys with use of different thermal analysis methods. The key thermal analysis methods are at the present days DTA (Differential Thermal Analysis), DSC (Differential Scanning Calorimetry) and “direct” thermal analysis (TA). The study presents the basic principles of these methods, characteristics, advantages and disadvantages. There are presented results from the high temperature region with focus on the melting and solidifying region of steels. The paper discusses obtained results with three mentioned methods at heating/cooling process, with different loads of samples and other factors that can influence the obtained results.

1. INTRODUCTION

The better control of the entire steel production cycle – from selection of quality raw materials, through proper control of primary and secondary metallurgy processes, and finally, the optimum setting of casting and solidification conditions, is necessary for modern competitive steel making company [1]. To improve and optimize the technological processes of steel production is it necessary to know, among others, the proper material data. One of many important data for steel production process are phase transition temperatures. In the high temperature region are the most important data temperatures of solidus and liquidus [2], which are important mainly for setting of casting conditions. This paper presents a short communication of today used methods for obtaining of phase transition temperatures, particularly temperatures of solidus and liquidus.

2. THERMAL ANALYSIS

Many dozens of years are used methods of thermal analysis in many branches for characterization of thermal behavior of materials at heating/cooling process and at isothermal conditions as well. Many important material properties are investigated [2-4]: temperatures of phase transitions, latent heats of phase transitions, heat capacities, kinetic parameters, thermal stability of materials and others.

Three today most frequently used methods (TA, DTA and DSC) with three experimental systems is possible to utilize for performing thermal analysis measurements at our working site [5]. The “direct” thermal analysis [4,5] is based on the direct measurement of the temperature of the sample during its continuous linear heating/cooling or isothermal dwell. The result is the so called heating/cooling curve if heating/cooling is performed. The Differential

Thermal Analysis (DTA) [4,5] and/or the Differential Scanning Calorimetry (DSC) [4,5] are methods based on the same principle. The principle of these methods is based on measurement of the temperature difference between the measured sample and reference.

There are many factors that can influence the resulting data. The whole experimental arrangement of the tangible equipment and conditions of performed experiments, which can be very easy modified by user: heating/cooling rate, atmosphere, mass of sample, crucible, etc.

3. EXPERIMENT

Steel samples (low carbon steel: with approximately 0.08 wt.% C and 0.6 wt. % Mn) were prepared from real steel castings delivered from ArcelorMittal Ostrava a.s. More about experimental arrangement and experimental conditions can be found e.g. in works [2,5,6]

4. RESULTS AND DISCUSSION

Based on the curves evaluation the temperatures of solidus T_S and liquidus T_L were derived for all the performed experiments. Only selected curves: for heating and cooling rate $5\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ are presented, Figures 1-6. The results obtained for the same heating and cooling rate slightly differ. That fact is caused mainly due to the arrangement of the equipment alone, sample mass, sensitivity of sensors used and from other aspects (inhomogeneous temperature field, releasing/absorbtion of latent heat during running phase transition, change of chemical composition – possible decarburisation, contact of sample with sensor-crucible,...). Furthermore, the evaluation of obtained curves can be in some cases very difficult (overlapping of heat effect, not sharp deviation from base line,...), see Figures 1-6.

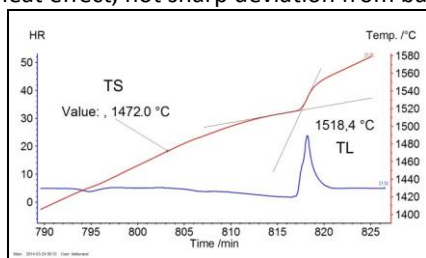


Fig. 1. Heating curve, TA, $5\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, Netzsch STA 449 F3 Jupiter

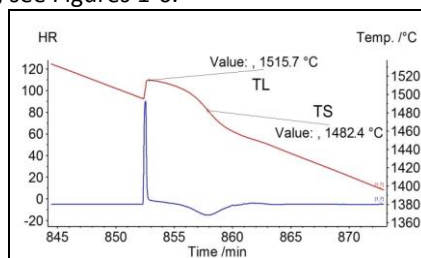


Fig. 2. Cooling curve, TA, $5\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, Netzsch STA 449 F3 Jupiter

Temperatures of phase transitions were evaluated also for other heating and cooling rates (TA) according to the generally accepted methodology modified for multicomponent systems.

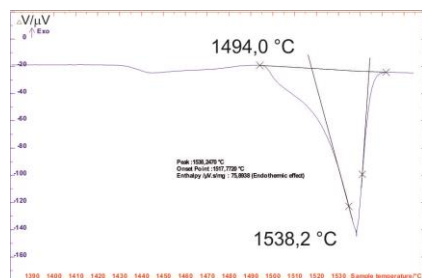


Fig. 3. DTA curve, heating $5\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, Setaram SETSYS 18_{TM}

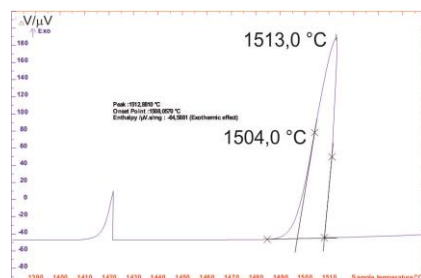


Fig. 4. DTA curve, cooling $5\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, Setaram SETSYS 18_{TM}

Table 1 presents experimental values of temperatures obtained by all three different methods (by TA corrected to melting point of pure nickel only, 5N) and different heating and

cooling rates. Among others were phase transition temperatures calculated with use of thermodynamic and kinetic SW (Thermocalc, Computherm, IDS and calculation relation used in ArcelorMittal Ostrava a.s., Table 2.

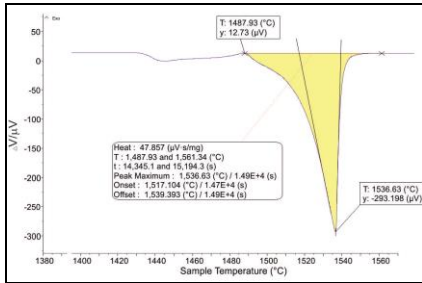


Fig. 5. DSC curve, heating 5 °C·min⁻¹, Setaram MHTC

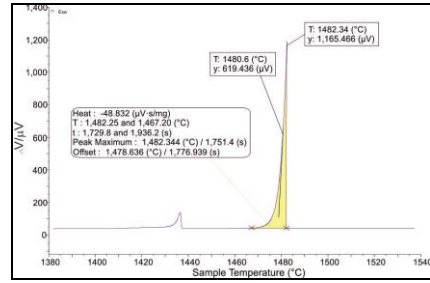


Fig. 6. DSC curve, cooling 5 °C·min⁻¹, Setaram MHTC

Table 1 presents also temperature values obtained for DTA and DSC, but only for heating (small samples). The main reason is as follows. Due to a difficulties with origination of the first critical nuclei at the cooling process, mainly by using small samples, the values could be sometimes not representative (it is possible to obtain for same conditions of cooling different values - in some cases dozen of degrees). Different degree of undercooling can be encountered.

Tab. 1. Experimental temperatures of solidus T_s and liquidus T_L

	TA						3D DSC			DTA		
	Heating			Cooling			Heating					
	Rate*	T_s	T_L	Rate*	T_s	T_L	Rate*	T_s	T_L	Rate*	T_s	T_L
STEEL	1	1478	1524	1	1509	1523	5	1487	1523	10	1493	1523
	5	1479	1525	5	1489	1523		1486	1522		1491	1522
	10	1479	1525	10	1479	1521		1486	1523		1494	1524
	15	1479	1525	15	1474	1521		1486	1522		1492	1524
	20	1480	1525	20	1470	1520		-	-		1491	1523
Mean Value		1479	1525		1484	1522		1486	1523		1492	1523
Mean Deviation		0,7	0,5		13,8	1,2		0,4	0,5		1,2	0,7
Variation Coeff. (%)		0,05	0,03		0,93	0,08		0,03	0,03		0,08	0,05

*heating or cooling rate in °C·min⁻¹

Temperatures of solidus obtained at heating by TA are almost the same for each heating rate (mean value is 1479 °C). Mean value is lower than mean value obtained for cooling process. For lower cooling rates is T_s higher at cooling process (below 10 °C·min⁻¹). For 10 °C·min⁻¹ is the same. For higher cooling rates are T_s lower than obtained at heating (above 10 °C·min⁻¹).

Tab. 2. Calculated temperatures of solidus T_s and liquidus T_L

STEEL	Thermocalc ¹		IDS ²				Computherm ³		AMO ⁴	
	Equilibrium		Equilibrium		Cooling 0.01 °C·min ⁻¹		Equilibrium		-	
	T_s	T_L	T_s	T_L	T_s	T_L	T_s	T_L	T_s	T_L
	1480	1525	1485	1525	1485	1525	1490	1527	-	1521

¹SW Thermocalc ver. 3.1, database TCFE7.
²SW Solidification analysis package, not included following elements: V, Ti, B, Nb, Sn, Al, N, O.
³SW Computherm, not included following elements: B, Sn, Al, N, O.
⁴ArcelorMittal Ostrava a.s. calculation.

The maximum difference in case of T_s is 13 °C (calculated from mean values and considering heating and cooling also). It seems that solidus temperature is relatively strongly

dependent on cooling rate. Calculated values of solidus are very close to the experimental values, maximum deviation is 11 °C (temperatures of solidus very often differ if compared results from different experiments, if compared experimental results and calculations – differences can be in order of dozens of degrees). Temperatures of liquidus obtained by TA at heating are slightly higher than the values obtained by cooling, that was observed also by [7]. It was achieved excellent agreement between experimental values and also between experimental and calculated values. The maximum difference between presented values is 4 °C.

To obtain reliable phase transition temperatures is a difficult task. Many authors do that, but don't take in to the consideration the whole arrangement of the equipment and conditions, from which can arise differences, others do that reliable but have only one method and equipment. It is necessary to think about temperature fields in samples (large vs. small samples; the colder parts of samples are heated by warmer and vice versa; these effects arise mainly if larger sample are used [8]), it is necessary to consider detection limits of sensors, it is necessary to take in to the consideration that different alloys – especially multicomponent systems like steels can behave in the different manner, it is necessary to consider possible change of chemical composition in some cases. The amount of latent heat absorbed/released during phase transition has also its significant influence on the possible detection of phase transition temperatures.

5. CONCLUSIONS

In this work were presented possibilities of measurement of solidus and liquidus temperatures using our three measurement systems. It is possible to conclude (on the basis of our long term experiences) that differences between solidus temperatures obtained using different equipments and methods or with calculation and modelling results can differ substantially in comparison with temperatures of liquidus. If compared temperatures of solidus the differences are often in the order of dozens of degrees. If compared temperatures of liquidus the differences are often in order of degrees (relatively high differences are not unusual). These differences arise mainly from above mentioned factors that can substantially influence the mechanisms of phase transitions also.

ACKNOWLEDGEMENTS

This paper was created in the frame of the project No. LO1203 "Regional Materials Science and Technology Centre - Feasibility Program" funded by Ministry of Education, Youth and Sports of the Czech Republic and the project of Technology Agency of the Czech Republic No. TA 03011277 and the student project SGS (SP2014/62).

LITERATURE

- [1] GRYC, K. et al. *Materiali in tehnologije*. 2012, vol. 46, no. 4, p. 404-406.
- [2] ŽALUDOVA, M. et al. *Journal of thermal analysis and calorimetry*. 2013, vol. 112, no. 1, p. 473-480.
- [3] SMETANA, B. et al. *Journal of thermal analysis and calorimetry*. 2013, vol. 112, no. 1, p. 473-480.
- [4] GALLAGHER, P.K. *Handbook of thermal analysis and calorimetry: principles and practice*. 2nd ed. Oxford: Elsevier, 2003. 675 p.
- [5] ŽALUDOVÁ, M. *Studium fázových transformací vybraných kovových systémů na bázi Fe a Fe-C*. Ostrava, 2013. 113 s.
- [6] SMETANA, B., et al. In *METAL 2014: Proceedings of 23rd International Metallurgical and Materials Conference, 2014 Brno. Czech Republic*. Ostrava: TANGER, spol. s r.o., 2014. Paper 2760 (CD).
- [7] NASSAR, H., FREDRIKSSON, H. *Metallurgical and materials transactions A*. 2010, vol. 41A, p. 2776-2783.
- [8] BODIN, A., MARCHAL, P. D. *Materials technology*. 1994, vol. 65, no. 3, p.103-109.

POROVNANIE PEVNOSTÍ SPOJÍV GEOPOLYMÉRNEHO TYPU V RANNÝCH ŠTÁDIÁCH VYTVRDZOVANIA

COMPARISON OF GEOPOLYMER TYPE BINDERS IN EARLY STAGES OF CURING

Ladislav FRÖHLICH, Jana BUJDOVÁ

TU v Košiciach, Hutnícka fakulta, SR, ladislav.frohlich@tuke.sk

Abstract

Geopolymer binders are formed on the basis of Al_2O_3 a SiO_2 by activation of alkaline, most frequently sodium, ions. Such systems are able to form network structures, which can be used as binders. It also depends on alkaline precursor what strengths are attained after the curing of these binders. In the work, it is shown by experimental measurements how quality of precursor affects the strength of specimens made of geopolymer binder.

1. ÚVOD

Pri spracovávaní akýchkoľvek surovín sa v súčasnosti uprednostňujú technológie, ktoré garantujú vysokú mieru ekologického a súčasne ekonomického nakladania s prípadne vznikajúcimi odpadmi. Spracovávaním rudných, či nerudných surovín vznikajú mnohokrát jemné podiely, zachytávané v odprašovacích zariadeniach. Ich jemnosť často nedovoľuje priame využitie v takomto sytkom stave a preto sa musia solidifikovať. Na túto technologickú operáciu sa používajú rôzne spojivá, najčastejšie klasický, portlandský cement. Nie je to však jediné možné spojivo. V súčasnosti sa v značnej miere začali používať spojivá geopolymérneho typu. Sú to materiály s vysokým obsahom oxidov hliníka a kremíka aktivované sodnými zlúčeninami. Ich polymérne väzby vznikajú často in situ v jemných odpadových materiáloch, obyčajne po pridaní vodného roztoku kremičitanu sodného, teda vodného skla. Keďže vodné sklá môžu mať takmer ľubovoľné zloženie, vyvstáva otázka, ktoré, alebo, aké vodné sklo je vhodné použiť. Dost' často, ak nie výhradne, sa pri ich výbere uplatňuje pevnostné kritérium s ohľadom na solidifikované teleso. Pevnosť, ako taká, závisí od mnohých faktorov. Ak však v skúmanom systéme sa zachovávajú rovnaké podmienky pri zmene len jedného faktoru, možno určiť jeho vplyv na skúmaný systém. V tomto príspevku je takýmto faktorom zloženie vodného skla. Na experimentálnom základe je tu popísaný vplyv modifikovaného vodného skla hliníkom a fosforom na vývoj pevností v počiatočných štádiách vytvrdzovania telieka z geopolymérneho spojiva, tvoreného metakaolínom a príslušným vodným sklom.

2. ZÁKLADNÉ PODMIENKY PRE VYTVORENIE GEOPOLYMÉRNEHO SPOJIVA

Keďže geopolyméry sú anorganické, polymérne, amorfné až semikryštalické zlúčeniny, tvorené atómami kremíka, hliníka, kyslíka a iónmi alkalických kovov, alebo kovov alkalických zemín s intersticiálne umiestnenou vodou [1], možno na ich prípravu použiť akýkoľvek anorganický kremičitý alebo hlinito-kremičitý materiál s pucolánovými vlastnosťami. Môže ísť o surovinu prírodného charakteru (kaolíny, íly, pucolán a iné) alebo to môže byť odpadový materiál (popolčeky, trosky, odpady z výroby keramiky, skla a pod.). Tieto suroviny sa rozpúšťajú v zásaditom prostredí a aktivujú sodnými zlúčeninami. Dochádza k vzniku polymérnych, priestorových sietí, ktoré sú tvorené tetradrami AlO_4^{5-} a SiO_4^{4-} . Tetradre sú striedavo prepojené pomocou kyslíkových aniónov, čím vznikajú sialátové reťazce (-Si-O-Al-O-). V závislosti od zložitosti koordinačných polôh a periodicity jednotlivých atómov prvkov v sialátovej sieti boli identifikované ďalšie dve skupiny polysialátov a to polysiloxosialáty (-Si-O-Al-O-Si-O-) a plydisiloxosialáty (-Si-O-Al-O-Si-O-Si-O-). Záporný náboj tetradricky koordinovaného

hliníkového iónu je v štruktúre geopolyméru vyrovnávaný prostredníctvom katiónov Na^+ aktivátora, ktorý sa do zmesi pridáva vo forme alkalických zlúčenín (NaOH , vodné sklo, ...). Zloženie polysialátov je možné potom vyjadriť empirickým vzorcom $\text{M}_n(-(\text{SiO}_2)_z-\text{AlO}_2)_n \cdot w\text{H}_2\text{O}$, kde z je 1, 2 alebo 3, M je jednomocný katión ako Na^+ alebo K^+ a n je stupeň polymerizácie, pričom prítomnosť rôznych sialátových reťazcov závisí od pomeru $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$. [2]

Teda, aby vznikol geopolymér, musíme mať vhodnú surovinovú zmes s vyhovujúcim pomerom $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, obvyčajne z intervalu 2,0 – 3,8 a aktivátor, ktorý poskytuje sodné ióny tak, aby molový pomer $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Na}_2\text{O}$ bol v rozmedzí 0,6 – 1,7 [3]. Takýmto podmienkam vyhovuje, ako základnej surovine, metakaolín a aktivátoru, vodné sklo.

Vlastnosti geopolymérov sú značne ovplyvnené rôznymi aditívami. Obvykle interagujú so zložkami geopolymérnej zmesi. Zabudovávajú sa do štruktúry samotného geopolyméru, čím menia jeho vlastnosti, resp. fyzikálne prejavy počas ošetrovania takýchto telies. Môžu ovplyvňovať aj dobu nástupu polymérnych reakcií a tým predlžovať fázu tuhnutia pripravovanej zmesi. Prídavné látky možno do zmesi s geopolymérnym spojivom priviesť aj zámerne vo forme modifikovaného prekursora, ktorý je nevyhnutný pre tvorbu samotného geopolyméru, prípadne vo forme roztoku s rôznymi zložkami. Niektoré pôsobia pozitívne, zvyšujú pevnosti utuhnutého telesa už v začiatkových štádiách vytvrdzovania a niektoré ako retardéry tuhnutia, čím sa v konečnom dôsledku znižujú pevnosti v ranných štádiách vytvrdzovania.

Hodnotenie pevností v ranných štádiách vytvrdzovania má svoj význam v ekonomike solidifikácie. Čím skôr a s vyššími hodnotami pevností možno rátať pri manipulačných procesoch, tým produktívnejšia môže byť výroba solidifikovaných telies s geopolymérnym spojivom.

3. EXPERIMENTÁLNE ŠTÚDIUM

Na prípravu teliesok z geopolymérneho spojiva sa použil kaolín W-super (WS) zo spoločnosti SEEIF Ceramic, a.s., Rájec Jestřebí, ČR. Vstupná surovina bola podrobená sušeniu (105°C) a mletiu. Následne bola vykonaná chemická analýza, rtg analýza a termická analýza upraveného kaolínu. Výsledky chemickej analýzy sú uvedené v **tabuľke 1**.

Tab. 1. Výsledky chemickej analýzy kaolínu (WS) a metakaolinitu (WSV)

Chemické zloženie kaolínu WS (hm.%)							Strata žíhaním (%)	$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$
Počet analýz	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	K_2O	MgO	CaO		
WS	43,58	38,60	1,41	0,21	0,20	0,89	14,08	1,92
WSV	46,91	45,20	1,30	0,19	0,20	0,98	1,71	1,76

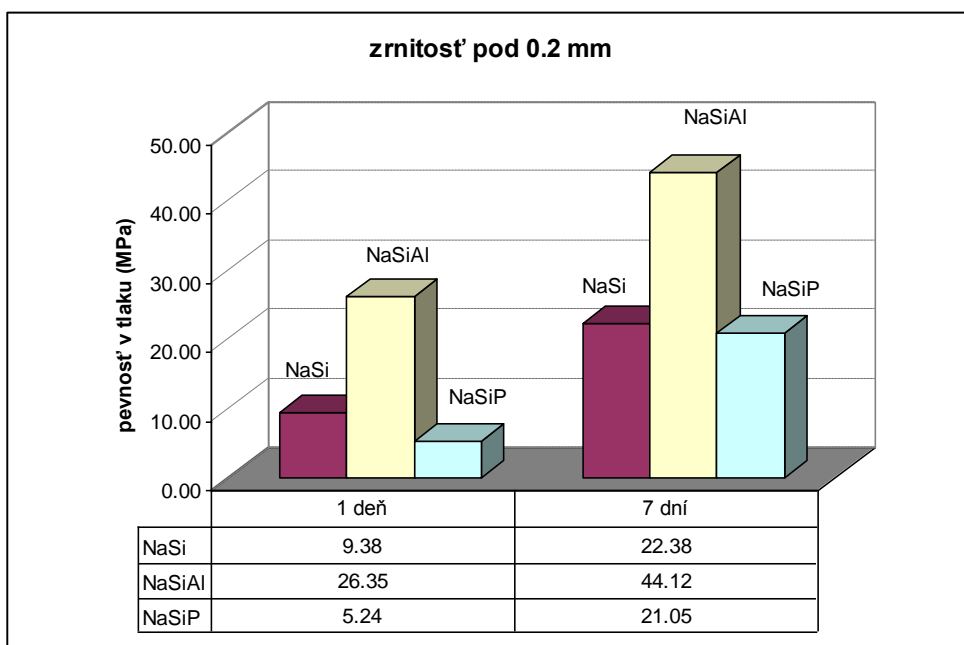
Hlavnou kryštalickou fázou kaolínu je kaolinit. V kaolíne sú obsiahnuté tiež ďalšie sprievodné ílové minerály. Prítomnosť alkálií z chemickej analýzy naznačuje prítomnosť živcov a sludy. Z TG krivky termickej analýzy vyplýva, že dehydroxilácia kaolínu nastáva v teplotnom intervale cca. 550°C - 650°C s množstvom uvoľnenej vody približne 10%. Na základe výsledkov termickej analýzy bol kaolín podrobený výpalu počas 24 hodín pri teplote 650°C , na dosiahnutie zvýšenia jeho aktivity a následne bol mletý a sitovaný. Získal sa tak metakaolín (WSV), ktorého frakcia s veľkosťou zŕn $x < 200\mu\text{m}$ sa použila na experimentálne štúdium. Rovnako bola uskutočnená BET analýza na zistenie veľkosti špecifického povrchu. Špecifický povrch WSV bol $13,78\text{ m}^2/\text{g}$.

Ako alkalické aktivátory boli použité tri druhy kvapalných vodných skiel a roztok hydroxidu sodného. Boli použité, kremičitan sodný (NaSi), kremičitan sodný modifikovaný hliníkom (NaSiAl) a kremičitan sodný modifikovaný fosforom (NaSiP). Príprava experimentálnych vzoriek pozostávala z naváženia príslušných množstiev metakaolínu WSV a zmiešania s príslušným množstvom alkalického aktivátora a roztoku hydroxidu sodného. Vzniknutá kašovitá zmes bola preliata do formy, kde sa nechala tuhnúť 24 hod. Je dôležité dodať, že telieska boli pripravované s konštantným pomerom približne 1,6 pre $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Na}_2\text{O}$ a 2,2 pre $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$.

Meranie pevností takto pripravených teliesok sa realizovalo v dvoch časových úsekoch. Po odformovaní, t.j. po 24 hod. vytvrdzovania (od namiešania zmesi) a po 168 hod., t.j. po 7 dňoch.

4. DOSIAHNUTÉ VÝSLEDKY

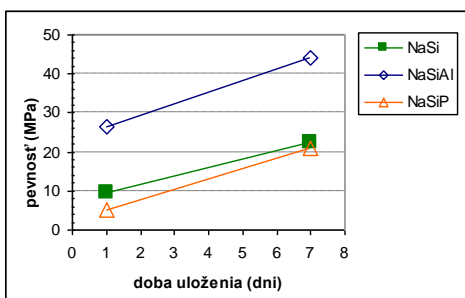
Podmienky merania pevností v tlaku boli pre všetky telieska konštantné. Namerané hodnoty sú uvedené na **obr.1**, jednak vo forme grafu a jednak v číselnej podobe. Pre posúdenie miery vplyvu modifikátorov vodného skla, v tomto prípade hliníka a fosforu, sú uvedené aj výsledky merania pevností teliesok bez modifikátora (NaSi), vytvoril sa tak porovnávací štandard.



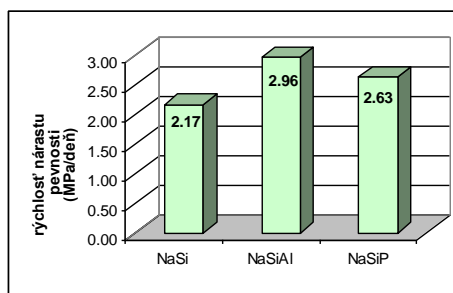
Obr. 1. Dosiahnuté pevnosti spojivových teliesok od namiešania po 7 dňové uloženie

Ako vyplýva z **obr.1**, všetky telieska nadobúdajú už vo forme relatívne vysokých hodnôt pevností. Telieska s hliníkovým modifikátorom vodného skla, už v prvých fázach tuhnutia, vykazujú oproti štandardu až 2,81-krát vyššie pevnosti, ktoré ďalej rastú. Po 7 dňoch dosahujú 1,67 násobku svojej pôvodnej hodnoty (pri odformovaní). Možno konštatovať, že prítomnosť hliníku vo vodnom skle významne urýchľuje proces vytvrdzovania takýchto teliesok. Naopak, prítomnosť fosforu vo vodnom skle, v prvých fázach vytvrdzovania pôsobí ako retardér tuhnutia. Dosahované pevnosti sú nižšie ako u štandardu o 0,56-krát. Ale v druhej fáza

tuhnutia, medzi 1. a 7. dňom sa pevnosti veľmi rýchlo zvýšia až o 4,02-krát oproti pevnostiam pri odformovaní, takmer na úroveň pevnosti štandardu v 7. dni vytvrdzovania.



Obr. 2. Vývoj pevností teliesok



Obr. 3. Rýchlosť nárastu pevností teliesok

Rýchlosť pokračujúceho nárastu pevností teliesok po odformovaní je zrejmy z **obr.2 a 3**. V tejto fáze vytvrdzovania sa obidva telieska s modifikovaným prekursorom geopolymérneho spojiva vytvrdzujú rýchlejšie, ako štandardné teliesko s „obyčajným“ vodným sklom. Aj v tejto fáze vytvrdzovania je efektívnejší prekursor s hliníkom ako s fosforom. Prekursor s fosforom stráca v tejto fáze retardujúci účinok.

5. ZÁVER

V príspevku sa na základe experimentálnych prác poukazuje na účinok rôznych druhov prekursorov, aktivátorov v geopolymérnom spojive, ktoré bolo vytvorené na báze metakaolínu. Z tejto práce vyplýva, že geopolymérne spojivo, do ktorého bolo použité vodné sklo modifikované hliníkom, vykazuje výrazne vyššie pevnosti, ako všetky navzájom porovnávané spojivá a to v oboch fázach vytvrdzovania. Ako na začiatku tuhnutia, ešte vo forme, tak aj pri pokračujúcom vytvrdzovaní po odformovaní teliesok. Prekursor obsahujúci fosfor má v prvej fáze retardujúci účinok na vývoj pevnosti, ktorý sa vo fáze odformovania a pokračujúceho vytvrdzovania telieska stráca.

Práca vznikla ako súčasť grantového projektu VEGA č.1/0884/11, SR

LITERATURA

- [1] KHALE D., DHAUDHARY D.: Mechanism of geopolymerization and factors influencing its development: a review, In: Journal of material science, 42, 2007, s. 729-746
- [2] HARRISON J.: Towards an understanding of the synthesis mechanisms of geopolymer materials, In: Geopolymer, green chemistry and sustainable development solutions, Proceedings of the World Congress Geopolymer 2005, s. 101 - 105
- [3] PRE DE SILVA, KWESI SAGOE-CRENSTIL: Medium-therm phase stability of $\text{Na}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ geopolymer systems, In: Cement and Concrete Research 38, 2008, s. 870-876
- [4] PHAIR J.W. van DEVENTER J.S.J.: Effect of silicate activator pH on the microstructural characteristic of waste-base geopolymers, In: international journal of Mineral processing, 66, 2002, s 121-143
- [5] SILVA P., SAGOE-CRESTIL K.: The role of Al_2O_3 , SiO_2 and Na_2O on the amorphous – crystalline phase transformation in geopolymer system, In: Journal of the Australian ceramic society, Vol.45(1), 2009, 63-71

USTAWODAWSTWO DOTYCZĄCE ODNAWIALNYCH ŹRÓDEŁ ENERGII W POLSCE LEGISLATION ON RENEWABLE ENERGY SOURCES IN POLAND

Manuela INGALDI

Czestochowa University of Technology, Faculty of Management, Institute of Production Engineering, PL, manuela@gazeta.pl

Abstract

Renewable energy sources (RES) is understood – source which uses in the processing the wind energy, sunlight energy, geothermal energy, wave energy, energy from tidal and fall river, from biomass, landfill biogas, and biogas produced in the process of extraction or purification treatment or decomposition of plant and animal remains. In the paper the definition of the RES is presented. Main Polish laws connected with this subjected are shown. In the end also main barriers of RES implementation are listed.

1. WSTĘP

Odpowiednie wykorzystanie energii ze źródeł odnawialnych jest jednym z istotnych komponentów zrównoważonego rozwoju, przynoszącym wymierne efekty ekologiczno-energetyczne. Wzrost udziału odnawialnych źródeł energii w bilansie paliwowo-energetycznym świata, przyczynia się do poprawy efektywności wykorzystania i oszczędzania zasobów surowców energetycznych, poprawy stanu środowiska poprzez redukcję zanieczyszczeń do atmosfery i wód oraz redukcję ilości wytwarzanych odpadów.

Odnawialne źródła energii mogą stanowić istotny udział w bilansie energetycznym. Mogą przyczynić się do zwiększenia bezpieczeństwa energetycznego, a zwłaszcza do poprawy zaopatrzenia w energię na terenach o słabo rozwiniętej infrastrukturze energetycznej. Szczególnie dla regionów, dotkniętych bezrobociem, stwarzają nowe możliwości, w zakresie powstawania nowych miejsc pracy. Natomiast tereny rolnicze, które z uwagi na silne zanieczyszczenie gleb, nie nadają się do uprawy roślin jadalnych, mogą być wykorzystane do uprawy roślin przeznaczonych do produkcji biopaliw [1].

2. DEFINICJA ODNAWIALNYCH ŹRÓDEŁ ENERGII

Zgodnie z Prawem energetycznym [2], przez odnawialne źródło energii (OZE) rozumie się źródło wykorzystujące w procesie przetwarzania energię wiatru, promieniowania słonecznego, geotermalną, fal, prądów i pływów morskich, spadku rzek oraz energię pozyskiwaną z biomasy, biogazu wysypiskowego, a także biogazu powstałego w procesach odprowadzania lub oczyszczania ścieków albo rozkładu składowanych szczątków roślinnych i zwierzęcych.

Ustawa Prawo energetyczne definiuje OZE, ale dopiero rozporządzenie wykonawcze przedstawia, jaką energię uznaje się za energię ze źródła odnawialnego, za którą przysługuje wsparcie w postaci świadectwa pochodzenia, czyli tzw. zielonych certyfikatów. W myśl rozporządzenia, niezależnie od mocy źródła, do energii wytworzonej ze źródła odnawialnego zalicza się energię elektryczną lub ciepło pochodzące w szczególności [3]: z elektrowni wodnych oraz z elektrowni wiatrowych, ze źródeł wytwarzających energię z biomasy oraz biogazu, ze słonecznych ogniw fotowoltaicznych oraz kolektorów do produkcji ciepła, ze źródeł geotermalnych, część energii odzyskanej z termicznego przekształcania odpadów komunalnych.

W przypadku energii wytwarzanej w jednostce wytwórczej, w której są spalane biomasa lub biogaz wspólnie z innymi paliwami, do energii wytwarzanej w odnawialnych źródłach

energii zalicza się część energii elektrycznej lub ciepła odpowiadającą udziałowi energii chemicznej biomasy lub biogazu w energii chemicznej paliwa zużywanego do wytwarzania energii, obliczaną na podstawie rzeczywistych wartości opałowych tych paliw.

3. USTAWODAWSTWO DOTYCZĄCE ODNAWIALNYCH ŹRÓDEŁ ENERGII

Sektor odnawialnych źródeł energii w Polsce nie posiada obecnie odrębnej ustawy. Regulacje z zakresu energetyki, planowania przestrzennego i innych procedur natury administracyjno-prawnej rozproszone są w wielu aktach rangi ustawowej oraz wykonawczej.

Pierwsze ogólne regulacje unijne i polskie dotyczące energii ze źródeł odnawialnych ukazały się w roku 1997. Były to: Biała Księga Komisji Europejskiej Energia dla przyszłości – odnawialne źródła energii oraz ustawa z dnia 10 kwietnia 1997 r. – Prawo energetyczne.

Pierwszą szczegółową krajową regulacją prawną dotyczącą odnawialnych źródeł energii (OZE) było rozporządzenie Ministra Gospodarki z dnia 2 lutego 1999 r. w sprawie obowiązku zakupu energii elektrycznej i ciepła ze źródeł niekonwencjonalnych oraz zakresu tego obowiązku. Na jego podstawie spółki dystrybucyjne miały obowiązek zakupu całkowitej produkcji ze wszystkich źródeł odnawialnych przyłączonych do ich sieci, po najwyższej cenie energii elektrycznej zawartej w taryfie danej spółki.

W kolejnym okresie zostało ono zastąpione rozporządzeniem Ministra Gospodarki z 15 grudnia 2000 r. w sprawie obowiązku zakupu energii elektrycznej ze źródeł niekonwencjonalnych i odnawialnych oraz wytwarzanej w skojarzeniu z wytwarzaniem ciepła, a także ciepła ze źródeł niekonwencjonalnych i odnawialnych oraz zakresu tego obowiązku. Rozporządzenie to, w wyniku obowiązującej od 1 stycznia 2003 r. nowelizacji art. 9a ustawy – Prawo energetyczne, zostało, z dniem 1 lipca 2003 r., zastąpione rozporządzeniem Ministra Gospodarki, Pracy i Polityki Społecznej z 30 maja 2003 r. w sprawie szczegółowego zakresu obowiązku zakupu energii elektrycznej i ciepła z odnawialnych źródeł energii oraz energii elektrycznej wytwarzanej w skojarzeniu z wytwarzaniem ciepła [1].

Ze względu na obowiązującą do dnia 23 kwietnia 2009 roku dyrektywę 2001/77/WE [4] wiele zagadnień regulacyjnych w polskim ustawodawstwie poświęcone jest szczególnie sektorowi zielonej energii elektrycznej. Mając na względzie postanowienia nowej Dyrektywy w sprawie promowania stosowania energii ze źródeł odnawialnych 2009/28/WE [5], opartej na bardziej kompleksowym, ponadbranżowym podejściu do promocji odnawialnych źródeł, konieczne będzie przeprowadzenie kolejnych zmian legislacyjnych, idących znacznie dalej niż dość obszerna nowelizacja ustawy Prawo energetyczne [2], uchwalona przez Sejm 8 stycznia 2010 r., dotycząca warunków przyłączenia OZE (i innych źródeł) do sieci elektrycznej i wsparcia produkcji i wykorzystania biogazu. Rząd w przyjętym dnia 7 grudnia 2010 r. dokumencie strategicznym "Krajowy Plan Działania w zakresie energii ze źródeł odnawialnych" [6], zapowiedział implementację przepisów unijnych z zakresu OZE poprzez uchwalenie nowej odrębnej ustawy o odnawialnych źródłach energii. Jej przyjęcie, wraz z aktami wykonawczymi miało nastąpić do 5 grudnia 2012 r. Jednakże prace nad przygotowaniem ustawy opóźniają się. Zdaniem PIGEO, implementacja Dyrektywy nie nastąpi wcześniej niż w drugiej połowie 2013 r. Dlatego nowo wybrany rząd zobowiązany będzie do wypracowanie dobrych i sprawdzonych rozwiązań prawnych pozwalających na realizację większej liczby inwestycji w krótszym czasie promowanych stabilnym i przewidywalnym systemem wsparcia.

Zgodnie z zapowiedzianą koniecznością transpozycji Dyrektywy 2009/28/WE [5] wiele przepisów regulujących rynek odnawialnych źródeł energii wkrótce ulegnie zmianie. Tym niemniej w skrócie przedstawiono wybrane obecne uwarunkowania prawne sektora w Polsce. Regulacje dotyczące energetyki odnawialnej w Polsce zawarte są przede wszystkim w dwóch aktach rangi ustawowej.

Ustawa Prawo energetyczne z późniejszymi zmianami [2] określa zasady kształtowania polityki energetycznej państwa, zasady i warunki zaopatrzenia i użytkowania paliw i energii, w tym ciepła, oraz działalności przedsiębiorstw energetycznych, a także określa organy właściwe w sprawach gospodarki paliwami i energią. Celem ustawy jest tworzenie warunków do zrównoważonego rozwoju kraju, zapewnienie bezpieczeństwa energetycznego, oszczędnego i racjonalnego użytkowania paliw i energii, rozwój konkurencji, przeciwdziałania negatywnym skutkom naturalnych monopolii, uwzględnianie wymogów ochrony środowiska, zobowiązań wynikających z umów międzynarodowych oraz równoważenie interesów przedsiębiorstw energetycznych i odbiorców paliw i energii. W rozporządzeniu wykonawczym określono wymagania do klasyfikowania energii jako wytworzonej ze źródeł odnawialnych na potrzeby wsparcia tzw. zielonymi certyfikatami oraz zakres obowiązków spoczywających na podmiotach sprzedających energię elektryczną odbiorcom końcowym.

Do ustawy wydane jest rozporządzenie wykonawcze Ministra Gospodarki z dnia 14 sierpnia 2008 r. w sprawie szczegółowego zakresu obowiązków uzyskania i przedstawienia do umorzenia świadectw pochodzenia, uiszczenia opłaty zastępczej, zakupu energii elektrycznej i ciepła wytworzonych w odnawialnych źródłach energii oraz obowiązku potwierdzania danych dotyczących ilości energii elektrycznej wytworzonej w odnawialnym źródle energii [3]. Rozporządzenie określa zakres stosowania źródeł odnawialnych do kwalifikowania energii oraz określa w związku z przyjętym systemem wsparcia obowiązki na podmioty sprzedające energię elektryczną odbiorcom końcowym.

Ustawa o biokomponentach i biopaliwach ciekłych z dnia 25 sierpnia 2006 r. z późniejszymi zmianami [7] określa m.in. zasady wykonywania działalności gospodarczej w zakresie wytwarzania biokomponentów, w tym biopaliw ciekłych na własny użytek przez rolników oraz w zakresie wprowadzania do obrotu biokomponentów i biopaliw ciekłych.

Do ustawy wydane jest rozporządzenie wykonawcze Rady Ministrów z dnia 15 czerwca 2007 r. w sprawie narodowych celów wskaźnikowych na lata 2008 – 2013 [8]. Narodowe Cele wskaźnikowe przedstawiają minimalny udział biokomponentów i innych paliw odnawialnych w ogólnej ilości paliw ciekłych i biopaliw ciekłych zużywanych w ciągu roku kalendarzowego w transporcie, liczony według wartości opałowej. Minimalny udział biokomponentów i innych paliw odnawialnych w ogólnej ilości paliw zużywanych w transporcie w danym roku, który wynosi odpowiednio: 6,2% (2011); 6,65% (2012); 7,10% (2013). Podmioty zobowiązane do realizacji Narodowych Celów Wskaźnikowych zgodnie z ustawą to przedsiębiorcy wykonujący działalność gospodarczą w zakresie wytwarzania, importu lub nabycia wewnątrzwspólnotowego paliw ciekłych lub biopaliw ciekłych, którzy sprzedają lub zbywają je w innej formie na terytorium Polski lub zużywają na potrzeby własne.

4. BARIERY UTRUDNIAJĄCE ROZWÓJ OZE

Do podstawowych barier należą [1, 9]:

1. Bariery prawne i finansowe:

- brak stosownych unormowań prawnych określających w sposób jednoznaczny program i politykę w zakresie wykorzystania odnawialnych źródeł energii;
- niewystarczające mechanizmy ekonomiczne, w tym w szczególności fiskalne, które umożliwiałyby uzyskiwanie odpowiednich korzyści finansowych w stosunku do wysokości ponoszonych nakładów inwestycyjnych na obiekty, instalacje, urządzenia przeznaczone do wytwarzania energii ze źródeł odnawialnych;
- relatywnie wysokie koszty inwestycyjne technologii wykorzystujących energię ze źródeł odnawialnych, jak również wysokie koszty prac (np. geologicznych) niezbędnych do uzyskania energii ze źródeł odnawialnych.

2. Bariery informacyjne:

- brak powszechnego dostępu do informacji o rozmieszczeniu potencjału energetycznego poszczególnych rodzajów odnawialnych źródeł energii, możliwego do technicznego wykorzystania;
 - brak informacji o firmach produkcyjnych i projektowych oraz o firmach konsultacyjnych zajmujących się tą tematyką;
 - brak powszechnie dostępnych informacji o procedurach postępowania przy otwieraniu i realizacji tego typu inwestycji oraz standardowych kosztach cyklu inwestycyjnego oraz o korzyściach ekonomicznych, społecznych i ekologicznych związanych z realizacją inwestycji z wykorzystaniem odnawialnych źródeł energii;
 - brak informacji o producentach, dostawcach i wykonawcach systemów wykorzystujących energię ze źródeł odnawialnych.
3. Bariera dostępności do urzędzeń i nowych technologii:
- niedostateczna ilość krajowych organizacji gospodarczych zajmujących się na skalę przemysłową produkcją urzędzeń wykorzystujących odnawialne źródła energii;
 - brak preferencji podatkowych w zakresie importu i eksportu urzędzeń przeznaczonych do systemów wykorzystujących odnawialne źródła energii.
4. Bariery edukacyjne:
- niedostateczny zakres programów nauczania, uwzględniających odnawialne źródła energii, w szkolnictwie podstawowym i ponadpodstawowym;
 - brak programów edukacyjno-szkoleniowych dotyczących odnawialnych źródeł energii adresowanych do inżynierów, projektantów, architektów, przedstawicieli sektora energetycznego, bankowości i decydentów.
5. Bariera wynikająca z potrzeby ochrony krajobrazu:
- brak wypracowanych metod uniknięcia konfliktów z ochroną przyrody i krajobrazu.

LITERATURA

- [1] Strategia rozwoju energetyki odnawialnej (realizacja obowiązku wynikającego z Rezolucji Sejmu Rzeczypospolitej Polskiej z dnia 8 lipca 1999 r. w sprawie wzrostu wykorzystania energii ze źródeł odnawialnych). Ministerstwo Środowiska, Warszawa 2013
- [2] Ustawa z dnia 8 stycznia 2010 r. Prawo energetyczne. Dz.U. 2010 nr 21 poz. 104
- [3] Rozporządzenie Ministra Gospodarki z dnia 14 sierpnia 2008 r. w sprawie szczegółowego zakresu obowiązków uzyskania i przedstawienia do umorzenia świadectw pochodzenia, uiszczenia opłaty zastępczej, zakupu energii elektrycznej i ciepła wytworzonych w odnawialnych źródłach energii oraz obowiązku potwierdzania danych dotyczących ilości energii elektrycznej wytworzonej w odnawialnym źródle energii (Dz.U. nr 156 z dnia 28 sierpnia 2008 poz. 969)
- [4] Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady 2001/77/WE z dnia 27 września 2001 r. w sprawie wspierania produkcji na rynku wewnętrznym energii elektrycznej wytwarzanej ze źródeł odnawialnych
- [5] Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady 2009/28/WE z dnia 23 kwietnia 2009 r. w sprawie promowania stosowania energii ze źródeł odnawialnych
- [6] Krajowy Plan Działania w zakresie energii ze źródeł odnawialnych. Ministerstwo Gospodarki 2010 (http://www.mg.gov.pl/files/upload/12326/KPD_RM.pdf)
- [7] Ustawa z dnia 25 sierpnia 2006 r. o biokomponentach i biopaliwach ciekłych. Dz.U. 2006 nr 169 poz. 1199
- [8] Rozporządzenie Rady Ministrów z dnia 15 czerwca 2007 r. w sprawie narodowych celów wskaźnikowych na lata 2008 – 2013 (Dz.U. z 2007 nr 110 poz. 757)
- [9] Ekonomiczne i prawne aspekty wykorzystania odnawialnych źródeł energii w Polsce. Europejskie Centrum Energii Odnawialnej. Instytut Budownictwa, Mechanizacji i Elektryfikacji Rolnictwa, Warszawa 2000

BADANIA DOTYCZĄCE OPTIMALIZACJI KOŃCOWEGO ODTLENIANIA W PIECU KADZIOWYM

INVESTIGATION ON OPTIMIZATION OF A FINAL STEEL DEOXIDATION IN LADLE FURNACE

Włodzimierz DERDA, Marek WARZECHA

*Częstochowa University of Technology, Faculty of Production Engineering and Materials
Technology, warzecha@wip.pcz.pl*

Abstract

The article presents investigations performed to optimize the process of a final deoxidation of liquid steel at ladle furnace station. Performed research allow to determine the optimum addition of aluminum for steel deoxidation in the ladle during tapping, depending on the oxygen activity of the melt.

1. WPROWADZENIE

Głównym celem optymalizacji technologii obróbki pozapiecowej ciekłej stali jest uzyskanie w powtarzalny i ekonomicznie uzasadniony sposób poziomu czystości metalurgicznej wymaganej dla danego gatunku wytwarzanej stali, ze szczególnym uwzględnieniem jej przeznaczenia.

O stanie czystości metalurgicznej, rozumianej w tym przypadku jako suma zawartości szkodliwych domieszek oraz ilości (z uwzględnieniem morfologii) zawartych wtrąceń niemetalicznych (WN), decydują następujące etapy technologii:

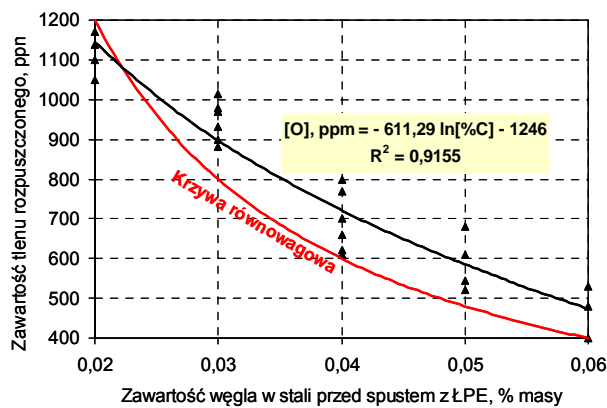
- ustalenie optymalnego dodatku aluminium do odtleniania stali w kadzi podczas spustu w zależności od aktywności tlenu w kąpeli metalowej,
- określenie stanu utlenienia ciekłej stali (poziom aktywności tlenu) w kadzi przed procesem obróbki pozapiecowej w piecu kadziowym (PK) w zależności od ilości żużła piecowego przedostającego się do kadzi podczas spustu oraz od zawartości FeO + MnO w żużlu kadziowym,
- ustalenie optymalnego dodatku wapnia (lub wapnia i baru łącznie) w charakterze składników modyfikujących wtrącenia niemetaliczne do pożądanego składu chemicznego oraz kształtu.

Właściwie zrealizowana modyfikacja WN jako etap pozapiecowej obróbki ciekłej stali w PK jest warunkiem podstawowym dla czystości metalurgicznej stali, ale również stwarza gwarancję niezakłóconego przebiegu ciągłego odlewania sekwencji wytopów, z wyeliminowaniem przerw i awarii spowodowanych osadzaniem się wysokotopliwych WN na powierzchni ceramicznej armatury (wylewy zanurzeniowe i osłony ceramiczne strumieni stali). Często stosowane w praktyce metalurgicznej ciągłe odlewanie stali w osłonach ceramicznych wymaga więc precyzyjnego doboru masy wapnia jak i momentu oraz sposobu jego podawania dla zagwarantowania uzyskania takiego składu WN, który zapewni ich stan ciekły w temperaturach odlewania stali.

2. USTALENIE OPTIMALNEGO DODATKU ALUMINIUM DO ODTLENIANIA STALI

Ustalenie właściwych dodatków aluminium do końcowego odtleniania, z uwzględnieniem wymaganych zawartości tego pierwiastka w gotowej stali, ma istotne znaczenie zarówno z punktu widzenia uzyskiwanych właściwości stali, pozwala również na właściwy dobór dodatków

pierwiastków modyfikujących WN. Właściwie określona masa dodatku tego pierwiastka oznacza możliwie pełne związanie tlenu rozpuszczonego w ciekłym metalu oraz uzyskanie wymaganej dla danego gatunku stali końcowej zawartości aluminium rozpuszczonego. Dodatek aluminium mniejszy od optymalnego na etapie spustu stali do kadzi powoduje, że do procesu obróbki w PK zostanie przekazany metal z nadmierną zawartością tlenu aktywnego, który musi zostać związany korekcyjnymi dodatkami aluminium, a to oznacza, że krótszy czas pozostanie do ich wyływania. Z kolei nadmiar dodatku powoduje, że wygenerowana zostanie dodatkowa ilość WN i poniesione zostaną nieuzasadnione koszty. Podstawą do ustalenia optymalnej masy dodatku aluminium do końcowego odtleniania stali jest uwzględnienie najbardziej prawdopodobnego stężenia tlenu w kąpeli metalowej łukowego Pieca Elektrycznego (ŁPE) bezpośrednio przed spustem. Stężenie to powinno być wielkością bezpośredniego mierzoną za pomocą czujników zanurzeniowych. Do wyznaczenia zależności pomiędzy zawartością węgla i tlenu rozpuszczonego w kąpeli metalowej bezpośrednio przed spustem dla warunków technologii wytapiania stali z wykorzystaniem tlenu gazowego do świeżenia, analizie poddano dane pochodzące z 22 wytopów stali, dokonując bezpośrednich pomiarów stężenia tlenu rozpuszczonego za pomocą czujników typu CELOX firmy ElectroNite® przy określonych na podstawie analiz chemicznych zawartościach węgla w przedziale 0,02 ÷ 0,06% masy (Rys. 1).



Rys. 1. Statystyczna zależność pomiędzy stężeniami tlenu rozpuszczonego (aktywnego) i węgla w kąpeli metalowej ŁPE przed spustem stali

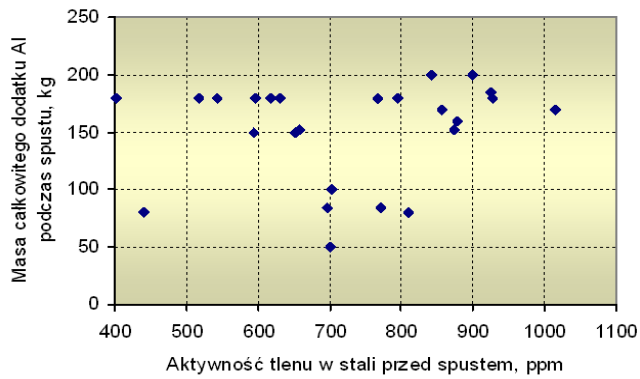
wynika bardzo istotny wniosek:

Nieuzasadnionym jest utlenianie węgla do zawartości poniżej 0,04% gdyż powoduje to nadmierny wzrost stężenia tlenu aktywnego, co w konsekwencji wymusza zwiększone dodatki aluminium do wstępnego odtleniania stali podczas spustu. W takim przypadku rośnie ilość utworzonych w kąpeli WN.

Wykorzystując zmierzone bezpośrednio przed spustem stali z ŁPE aktywności tlenu, podjęto próbę ustalenia dla badanych wytopów zależności masy dodatku aluminium do odtleniania stali podczas spustu od stężenia tlenu rozpuszczonego (aktywnego), a[O]. Współzależność pomiędzy tymi wielkościami przedstawiono na rys. 2.

Dla porównania na Rys. 1, przedstawiono krzywą równowagi [O], ppm = f [%C] będącą graficznym obrazem równania Vachera - Hamiltona dla temperatury 1873 K. Jak wynika z Rys.1, rzeczywiste stężenia tlenu aktywnego w kąpeli ŁPE są wyższe od równowagowych przy danych zawartościach węgla, a stężenia tlenu dla zawartości węgla < 0,035% osiągają wysokie wartości powyżej 800 ppm, natomiast przy zawartości węgla [C] = 0,05% wartość ta spada do 585 ppm.

Z wyliczonych wartości



Rys. 2. Zależność pomiędzy masą całkowitego dodatku aluminium podczas spustu a aktywnością tlenu w kąpieli ŁPE przed spustem

aktywnością tlenu w kąpieli przed spustem. Zgrupowanie punktów (wytopów) w przedziale dodatku aluminium 150 ÷ 200 kg/wytop dla aktywności tlenu od 400÷1050 ppm pozwala na stwierdzenie, że zmierzona aktywność tlenu w kąpieli metalowej nie była kryterium doboru masy dodatku aluminium w analizowanych wytopach, a dodatek ten jest w przybliżeniu stały, z w/w różnicą około 50 kg.

Przyjmując, że dodatek aluminium do kadzi podczas spustu powinien być tak dobrany, aby całkowicie związać tlen rozpuszczony (stal prawidłowo odtleniona przed procesem w PK), wówczas na podstawie zmierzonej aktywności tlenu przed spustem, która powinna być kryterium doboru wielkości dodatku Al, masa tego dodatku dla badanych warunków wytapiania stali w ŁPE powinna kształtować się tak, jak wynika to z wyznaczonej zależności, która uwzględnia również zawartość aluminium całkowitego wymaganą dla wytwarzanego gatunku stali:

$$m_{Al} = 0,1822 \cdot a[O] - 0,4903 + \frac{m_s \cdot [\%Al]}{0,72 \cdot z_{Al}}, \text{ kg} \quad (1)$$

gdzie: $a[O]$ – aktywność tlenu w ciekłej stali przed spustem, ppm

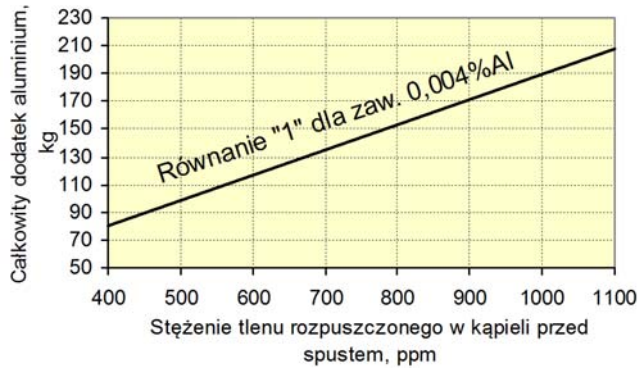
m_s – masa stali, kg

$[\%Al]$ – zawartość aluminium w gotowej stali wymagana dla danego gatunku, % masy

z_{Al} - zawartość aluminium w dodawanym stopie, % masy

Zależność (1) przedstawiono graficznie na Rys. 3, który ułatwia szybkie ustalenie optymalnej masy dodatku aluminium w zależności od zmierzonego stężenia tlenu aktywnego. W tym przypadku przyjęto masę stali 140 000 kg oraz zawartość aluminium w gotowej stali: 0,004% Al. Założono, że zawartość aluminium w dodawanym odtleniaczu wynosi 96% Al.

Na Rys.2 przedstawione są również wartości aktywności tlenu powtórnie zmierzone w przypadku, gdy po pomiarze temperatury i określeniu zawartości węgla w kąpieli podjęta była decyzja o dodatkowym świeżeniu węgla. W takich przypadkach, aktywność tlenu po drugim pomiarze była znacznie wyższa od pomiaru pierwszego, Analizując rozkład punktów na Rys.2 należy zauważyć, że nie występuje zależność pomiędzy masą dodatku aluminium podczas spustu a zmierzoną



Rys. 3. Zależność całkowitej masy dodatku aluminium podczas spustu stali od stężenia tlenu aktywnego (pomiar przed spustem) dla masy stali 140Mg i zawartości aluminium w gotowej stali 0,004% masy

uwzględnieniem zmierzonej przed spustem zawartości tlenu rozpuszczonego (aktywnego) $a[O]$ w kąpeli ŁPE oraz zawartości tego pierwiastka w gotowej stali. Stosowane często w praktyce stalowniczej stałe dodatki aluminium przypisane instrukcjami technologicznymi dla wytapianych gatunków stali mogą okazać się często dalekie od optymalnych.

Niniejsza praca naukowa finansowana jest z funduszy Narodowego Centrum Badań i Rozwoju, w ramach Programu Badań Stosowanych, o numerze PBS2/A5/32/2013.

LITERATURA

- [1] KIMURA T., SUITO H., Calcium Deoxidation Equilibrium in Liquid Iron, *Metallurgical And Materials Transactions B*, 25B, 1994, p. 33.
- [2] VERMA N., PISTORIUS P.C., FRUEHAN R.J., Calcium Modification of Spinel Inclusions in Aluminum-Killed, Steel: Reaction Steps, *Metallurgical And Materials Transactions B*, 43B, 2012, p. 830.
- [3] Derda W., Control of aluminium and sulphur contents In liquid steel during ladle furnace process, *Prace Instytutu Metalurgii Żelaza*, t. 61, nr 5, 2009, s. 67.
- [4] Derda W., Siwka J., Nowosielski Cz., Controlling of the Nitrogen content during EAF – technology and continuous casting of steel, *Archives of Metallurgy a. Materials*, 53, 2008, p. 523.

3. ZAKOŃCZENIE

Na podstawie przedstawionych informacji można sformułować następujące wnioski, jakie powinny być uwzględnione w technologii wytapiania stali w łukowych piecach elektrycznych celem zapewnienia wymaganej czystości metalurgicznej, w szczególności w odniesieniu do ilości i morfologii wtrąceń niemetalicznych: dodatek aluminium do odtleniania stali podczas jej spustu do kadzi powinien być ustalany z



2014

- brak powszechnego dostępu do informacji o rozmieszczeniu potencjału energetycznego poszczególnych rodzajów odnawialnych źródeł energii, możliwego do technicznego wykorzystania;
 - brak informacji o firmach produkcyjnych i projektowych oraz o firmach konsultacyjnych zajmujących się tą tematyką;
 - brak powszechnie dostępnych informacji o procedurach postępowania przy otwieraniu i realizacji tego typu inwestycji oraz standardowych kosztach cyklu inwestycyjnego oraz o korzyściach ekonomicznych, społecznych i ekologicznych związanych z realizacją inwestycji z wykorzystaniem odnawialnych źródeł energii;
 - brak informacji o producentach, dostawcach i wykonawcach systemów wykorzystujących energię ze źródeł odnawialnych.
3. Bariera dostępności do urzędzeń i nowych technologii:
- niedostateczna ilość krajowych organizacji gospodarczych zajmujących się na skalę przemysłową produkcją urzędzeń wykorzystujących odnawialne źródła energii;
 - brak preferencji podatkowych w zakresie importu i eksportu urzędzeń przeznaczonych do systemów wykorzystujących odnawialne źródła energii.
4. Bariery edukacyjne:
- niedostateczny zakres programów nauczania, uwzględniających odnawialne źródła energii, w szkolnictwie podstawowym i ponadpodstawowym;
 - brak programów edukacyjno-szkoleniowych dotyczących odnawialnych źródeł energii adresowanych do inżynierów, projektantów, architektów, przedstawicieli sektora energetycznego, bankowości i decydentów.
5. Bariera wynikająca z potrzeby ochrony krajobrazu:
- brak wypracowanych metod uniknięcia konfliktów z ochroną przyrody i krajobrazu.

LITERATURA

- [1] Strategia rozwoju energetyki odnawialnej (realizacja obowiązku wynikającego z Rezolucji Sejmu Rzeczypospolitej Polskiej z dnia 8 lipca 1999 r. w sprawie wzrostu wykorzystania energii ze źródeł odnawialnych). Ministerstwo Środowiska, Warszawa 2013
- [2] Ustawa z dnia 8 stycznia 2010 r. Prawo energetyczne. Dz.U. 2010 nr 21 poz. 104
- [3] Rozporządzenie Ministra Gospodarki z dnia 14 sierpnia 2008 r. w sprawie szczegółowego zakresu obowiązków uzyskania i przedstawienia do umorzenia świadectw pochodzenia, uiszczenia opłaty zastępczej, zakupu energii elektrycznej i ciepła wytworzonych w odnawialnych źródłach energii oraz obowiązku potwierdzania danych dotyczących ilości energii elektrycznej wytworzonej w odnawialnym źródle energii (Dz.U. nr 156 z dnia 28 sierpnia 2008 poz. 969)
- [4] Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady 2001/77/WE z dnia 27 września 2001 r. w sprawie wspierania produkcji na rynku wewnętrznym energii elektrycznej wytwarzanej ze źródeł odnawialnych
- [5] Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady 2009/28/WE z dnia 23 kwietnia 2009 r. w sprawie promowania stosowania energii ze źródeł odnawialnych
- [6] Krajowy Plan Działania w zakresie energii ze źródeł odnawialnych. Ministerstwo Gospodarki 2010 (http://www.mg.gov.pl/files/upload/12326/KPD_RM.pdf)
- [7] Ustawa z dnia 25 sierpnia 2006 r. o biokomponentach i biopaliwach ciekłych. Dz.U. 2006 nr 169 poz. 1199
- [8] Rozporządzenie Rady Ministrów z dnia 15 czerwca 2007 r. w sprawie narodowych celów wskaźnikowych na lata 2008 – 2013 (Dz.U. z 2007 nr 110 poz. 757)
- [9] Ekonomiczne i prawne aspekty wykorzystania odnawialnych źródeł energii w Polsce. Europejskie Centrum Energii Odnawialnej. Instytut Budownictwa, Mechanizacji i Elektryfikacji Rolnictwa, Warszawa 2000