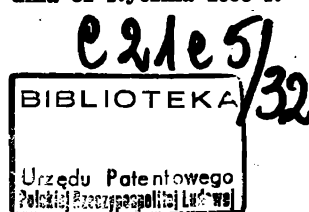


Opublikowano dnia 31 stycznia 1958 r.



POLSKIEJ RZECZYPOSPOLITEJ LUDOWEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 40197

Kl. 18b, 20

18b, 5/32

Oesterreichisch — Alpine Montangesellschaft

Wiedeń, Austria

Sposób wytwarzania stali

Patent trwa od dnia 14 marca 1956 r.

Wynalazek dotyczy sposobu wytwarzania stali posiadającej małą zawartość fosforu, azotu i tlenu. Odpowiada ona stali martenowskiej i może być wytwarzana w konwertorze lub innym odpowiednim naczyniu nieogrzewanym, strumień wysokoprocentowego tlenu wdmuchuje się przez jedną lub kilka dysz umieszczonych ponad kąpielą na powierzchni roztopionej surówki. Dzięki temu powstaje ograniczony ośrodek reakcji o wysokiej temperaturze. Przy stosowaniu kilku dysz rozmieszczonych tak, że strumienie tlenu trafiają w różnych miejscach powierzchni roztopionej surówki może powstawać kilka oddzielnych ośrodków reakcji. Sposób taki jest na ogół znany, a jego zaletą w stosunku do sposobu przedmuchiwanego metalu przez otwory denne konwertora stanowi to, że pozwala na wytwarzanie stali o mniejszej zawartości tlenu. Aczkolwiek świeżenie stali przez działanie na jej powierzchni strumieniem tlenu jest już znane, to jednakże dopiero ostatnie ulepszenie umożliwiły techniczną realizację tego sposobu i pozwoliły na wytwarzanie stali o właściwościach zbliżonych do stali martenowskiej. Wia-

domo było ponadto, że ze względu na jakość wytwarzanej stali korzystnie jest ilość wdmuchiwanego tlenu regulować odpowiednio do ilości potrzebnej do spalania domieszek surówki, w szczególności przy końcu procesu świeżenia.

Aczkolwiek wspomniane sposoby umożliwiały świeżenie stali, to jednak nie istniała niezawodność w przemysłowym stosowaniu tego sposobu i nadawaniu stali żądanych właściwości.

Stwierdzono, że dotychczas nie zwracano w dostatecznym stopniu uwagi na zużycie ogólnej ilości wdmuchiwanego tlenu na tonę metalowego wsadu. Sposób według wynalazku polega zasadniczo na ścisłym dobraniu ilości tlenu na tonę metalowego wsadu, która wynosi możliwie mało ponad teoretyczną ilość tlenu. W żadnym razie nie może ona przekraczać 112% ilości teoretycznej tlenu. Ogólnie biorąc, stosuje się ilość tlenu około 105% ewentualnie jeszcze nieco mniejszą ilość od teoretycznej. Według wynalazku można stosować dodatkowo różne znane środki. Można np. roztopioną surówkę świeżyć w nieogrzewanym naczyniu wraz z dodatkami

zawierającymi zwłaszcza wapno, tlenek żelaza oraz inne środki roztopione jak również środki odtleniające i składniki stopowe.

Poniżej wyjaśniono co należy rozumieć pod określeniem „teoretycznie potrzebne zużycie tlenu” i sposób jego określania.

Przy świeżeniu kąpieli metalowej zawierającej węgiel potrzebny jest najpierw tlen do utleniania jej składników aż do wartości zamierzonych w gotowej stali. Węgiel zostaje spalony na tlenek węgla utleniany następnie na dwutlenek węgla, przy czym stwierdzono na podstawie analizy, że około 90% węgla zostaje w konwerterze utlenione na CO , a około 10% — na CO_2 , co występuje przy wykonywaniu sposobu według wynalazku. Gazy te uchodzą przez wylot konwertora. Mangan zawarty w kąpieli metalowej utlenia się na MnO i przechodzi do żużli; krzem utlenia się na SiO_2 i fosfor na P_2O_5 , przy czym produkty utleniania również przechodzą do żużli. Siarka wskutek wysokiej temperatury istniejącej w miejscu reakcji tlenu z kąpielą metalową zostaje częściowo spalona bezpośrednio na dwutlenek siarki, uchodzący wraz z gazami odlotowymi, a częściowo zostaje związany w żużlu w postaci CaS . Przy ustaleniu teoretycznej ilości tlenu potrzebnej do świeżenia należy się liczyć z utlenianiem siarki na SO_2 .

Wskutek wytwarzania się wysokiej temperatury zachodzą w strefie reakcji między tlenem i powierzchnią kąpieli reakcje chemiczne nie całkowicie jeszcze zbadane, które powodują utleniające spalanie żelaza i tworzenie się dymu. Jak wykazały doświadczenia powstaje z około 10 kg pyłu na tonę wsadu metalowego, zawierającego około 63% żelaza. Utlenianie w konwerterze prowadzi tylko do powstawania FeO , wskutek czego według wynalazku bierze się pod uwagę ilość tlenu potrzebną do utlenienia 6,3 kg żelaza zawartego w gazach odlotowych na FeO .

Obliczona jak wyżej ilość tlenu, potrzebna do utlenienia składników wsadu i ogólnie biorąc C, Mn, Si, P i S aż do ilości zawartej lub pożądanej w gotowo wyświeżonej stali, oraz powyżej ustalonej ilości tlenu, potrzebnej do utleniania żelaza z pyłu w gazach odlotowych, stanowi teoretycznie potrzebne zapotrzebowanie tlenu.

Rzeczywista ilość tlenu jest oznaczona jako zużycie tlenu obejmująca zatem tlen potrzebny do utleniania żelaza i stałych dodatków oraz domieszek surówki. Na podstawie ilości i składu chemicznego świeżonych materiałów, oraz wartości tlenu w doprowadzonych gazach zawierających tlen, łatwo jest określić analitycznie

potrzebną ilość tlenu na tonę wsadu metalowego. Pod nazwą gazy ze wzbogaconą ilością tlenu należy rozumieć takie gazy, które zawierają powyżej 21% tlenu objętościowo.

W tym przypadku można postępować w różny sposób. Korzystnie jest najpierw doprowadzać tlen w jednostce czasu w ilości większej od ilości teoretycznej potrzebnej do utlenienia węgla, a następnie w ilości mniejszej od teoretycznej potrzebnej do utlenienia węgla. Można przy tym np. postępować tak, że od chwili osiągnięcia największej szybkości spalania węgla lub też bezpośrednio potem doprowadzanie tlenu na jednostkę czasu należy utrzymywać mniejsze od ilości teoretycznej potrzebnej w tym okresie do utlenienia węgla. Można tu urzeczywistnić w ten sposób, że w ciągu całego przebiegu procesu doprowadza się w jednostce czasu jednakową ilość tlenu obliczoną tak, iż w okresie intensywnego spalania węgla doprowadza się mniej tlenu w jednostce czasu, niż to jest potrzebne do spalania węgla z dużą szybkością.

Można jednak przebieg procesu przyspieszyć ~~ze~~ względów gospodarczych, jeżeli z początku wdmuchuje się większą ilość tlenu, uzyskując przez to na powierzchni kąpieli żelaznej, zawierającej węgiel ograniczony ośrodek reakcji o najwyższej temperaturze i dopiero w okresie intensywnego spalania węgla doprowadzanie tlenu zmniejszyć tak, aby ilość wdmuchiwanego tlenu w jednostce czasu pozostawała mniejsza, niż ilość tlenu potrzebna do spalania węgla, następującego z dużą szybkością w wysokiej temperaturze.

Sposób taki posiada tę zaletę, że zużycie tlenu przy nieprzedłużonym lub nawet skróconym czasie trwania procesu świeżenia stali zostaje zmniejszone. W tym przypadku można osiągnąć oszczędność na zużyciu gazowego tlenu. Szczególną zaletą wynalazku jest jednak to, że odzyskuje się z powrotem żelazo FeO , zawartego w żużlach, zmniejszając tym samym straty węgla.

Zmianę ilości tlenu doprowadzanego w jednostce czasu można uzyskać przez zmianę ilości tlenu wdmuchiwanego przez dysze podczas procesu świeżenia. Można także podczas świeżenia doprowadzać tlen kolejno przez dwie lub większą liczbę dysz o różnych przekrojach wylotu, np. rozmieszczonych szeregowo. Posiada to tę zaletę, że potrzebny przekrój dysz jest dopasowany każdorazowo do wymaganej ilości tlenu, dzięki czemu liczba ich może być jednakowa pomimo zmiany ilości wdmuchiwanego tlenu.

Na początku wdmuchiwaną tlen ulega utlenianiu oprócz składników żelaza (manganu,

krzemu i fosforu) również żelazo i przez to zwiększa się zawartość żelaza w żużlach. Wpływa to niekorzystnie z jednej strony na szybkie tworzenie się żużli wskutek szybkiego rozpuszczania dodanego wapna, z drugiej zaś strony przyspiesza utlenianie składników żelaza. Przy zwiększonym doprowadzaniu tlenu następuje w pierwszym okresie świeżenia szybki wzrost temperatury, wskutek czego spalanie węgla następuje w krótszym czasie i z większą szybkością. Okazało się, że powstająca w pierwszym okresie procesu zwiększona zawartość FeO w kąpieli metalowej, wskutek dużej zawartości FeO w żużlach nie wpływa niekorzystnie na jakość gotowej wyświeżonej stali, jeżeli w okresie intensywnego spalania węgla wdmuchuje się tylko tyle tlenu, aby potrzebny do szybkiego przebiegu spalania węgla dodatkowy tlen otrzymywany był z wyzwolonego tlenu kąpieli oraz z tlenu zawartego w żużlach. Zawartość tlenków żelaza w żużlach i kąpieli przez to zmniejsza się.

Stwierdzono, że począwszy od chwili osiągnięcia temperatury 1450—1600° C, najkorzystniej zaś około 1500° C korzystne jest ilość wdmuchiwanego tlenu utrzymywać niższą, niż teoretyczna ilość tlenu potrzebna do utlenienia węgla lub nawet mniejsza. Uzyskuje się korzystne wyniki, jeżeli ilość wdmuchiwanego tlenu w jednostce czasu, począwszy od chwili zmniejszenia się zawartości węgla w kąpieli żelaznej do 75—25%, najkorzystniej do 50% pierwotnej zawartości węgla, zmniejszy się lub utrzymuje się ją mniejszą od teoretycznej ilości tlenu potrzebnego do utlenienia węgla. Przy świeżeniu zwykłych gatunków surówki odpowiada to zawartościom węgla 3,0—1,0%, najkorzystniej około 2%.

Okazało się następnie, że szczególnie korzystne wyniki odnośnie jakości stali otrzymuje się wtedy, gdy w okresie intensywnego spalania węgla ciśnienie powierzchniowe strumienia tlenu na powierzchnię kąpieli metalowej, jest utrzymywane w znany sposób mniejsze niż 0,75 kG/cm², najkorzystniej mniejszym niż 0,5 kG/cm². Wskutek tego strumień tlenu nie przenika wcale lub przenika nie głęboko do kąpieli i nie powoduje żadnego intensywnego mechanicznego wirowego mieszania kąpieli z żużłami. Dzięki temu przy zawartości FeO w żużlach z kąpieli w celu spalania węgla, zawartość tlenu w kąpieli metalowej jest utrzymywana możliwie mniejsza od potrzebnej do utrzymywania stanu równowagi między kąpielą i żużłami. Proces można także przeprowadzać w ten sposób, że ilość wdmuchiwanego tlenu najkorzystniej w połowie procesu, a co najmniej w czwartej

jego części, nastawia się tak, aby była ona mniejsza od ilości tlenu potrzebnej do spalania węgla.

Okazało się, że jako wskaźnik do określania chwili zmniejszania ilości doprowadzanego tlenu może stanowić to, iż po upływie 8—16 minut świeżenia, najlepiej po upływie 12 minut, ilość tlenu zmniejsza się poniżej teoretycznej ilości tlenu w jednostce czasu potrzebnego do utlenienia węgla. Według innej postaci wykonania sposobu można postępować także tak, iż podczas ostatnich 4—12 minut, najkorzystniej 6—8 minut procesu świeżenia ilość tlenu rzeczywiście doprowadzonego do kąpieli winna wynosić poniżej ilości tlenu potrzebnego do utlenienia węgla w tym okresie procesu. Proces świeżenia można jednak przeprowadzać np. także i w ten sposób, że w okresie zmniejszenia doprowadzania tlenu, ilość tlenu faktycznie doprowadzona do kąpieli jest o 10—50%, najkorzystniej o 30% mniejsza od teoretycznej ilości tlenu potrzebnego w tym okresie czasu do utlenienia węgla. W odniesieniu do ilości tlenu na tonę wsadu metalowego, doprowadzanie tlenu w drugim okresie procesu może być utrzymywane poniżej 2,0 m³ O₂, najkorzystniej poniżej 1,7 m³ O₂ na tonę wsadu metalowego i na minutę lub w jeszcze mniejszej ilości. Na końcu doprowadzania wsadu do konwertora, a mianowicie podczas najwyższej 10% ogólnego czasu doprowadzania wsadu ilość wdmuchiwanego tlenu może wynosić więcej niż teoretyczna ilość tlenu potrzebna do spalania węgla. Może to być korzystne w celu zmniejszenia zawartości węgla w kąpieli metalowej do niewielkiej wartości. Jeżeli wytwarza się stal o zawartości węgla poniżej 0,10%, to może być rzeczą korzystną w ostatnim okresie 10% czasu wdmuchiwania tlenu ilość jego jeszcze raz zmniejszyć mniej niż o połowę.

Ponieważ w okresie najsilniejszego spalania węgla na ilość tlenu wdmuchiwanego w jednostce czasu wpływa skład chemiczny świeżonej kąpieli i stosunki temperatur, przeto pożądane stosunki można ustalić tak, aby dla określonego rodzaju świeżonej surówki i przy jednakowych warunkach świeżenia ilość doprowadzanego tlenu w okresie najsilniejszego spalania węgla była różna dla każdego rodzaju wytwarzanej stali, ogólne zużycie tlenu dobiera się stechiometrycznie odpowiednio do rodzaju wsadu i składu chemicznego wytwarzanej stali według teoretycznie obliczonej ilości tlenu. Przy świeżeniu stali, wymagającym zużycia tlenu mniej niż 112%, najkorzystniej mniej niż 105% ilości teoretycznej stosuje się warunki świeżenia podane

wyżej. Wówczas jest rzeczą obojętną, że ilość doprowadzanego tlenu w jednostce czasu jest w podanym zakresie nieco mniejsza, wpływa to jednak na pewne przedłużenie czasu świeżenia stali i na zmniejszenie zawartości tlenu w stali. Jeżeli zaś w okresie najsilniejszego spalania węgla wdmuchuje się w podanym zakresie zużycie tlenu nieco większą ilość tlenu w jednostce czasu, to uzyskuje się nieco większą zawartość tlenu w stali.

W celu łatwiejszego zrozumienia reakcji zachodzących przy sposobie według wynalazku, przebieg procesu świeżenia przedstawiono na rysunku, na którym na linii odciętych oznaczono czas w minutach, a na linii rzędnych — zużycie czystego tlenu w kg/min. Krzywa A przedstawia ilość tlenu wdmuchiwaną na minutę w stosunku do całkowitej ilości 30 tonowego wsadu metalowego, a krzywa B wskazuje zapotrzebowanie tlenu w minucie dla spalania węgla, w okresie od ósmej do dziesiątej minuty czasu świeżenia. Można łatwo stwierdzić, że w okresie od dziesiątej do dwunastej minuty świeżenia doprowadzanie tlenu na minutę jest mniejsze, niż zapotrzebowania tlenu na minutę dla spalania węgla; doprowadzanie tlenu zaraz po tym zmniejsza się na tyle, iż pozostaje ono aż do ostatnich 10% czasu trwania świeżenia mniejszym od ilości tlenu potrzebnego do spalania węgla.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania stali o nieznacznej zawartości tlenu w konwertorze przy nadmuchiwaniu na powierzchnię roztopionej kąpieli metalowej wzbogaconych w tlen gazów, zwłaszcza wysokoprocentowego tlenu, przy doprowadzaniu tlenu w ilości regulowanej odpowiednio do ilości tlenu potrzebnego do spalania domieszek surowki, szczególnie przy końcu procesu świeżenia i przy uwzględnieniu pożądanej końcowej zawartości tlenu w kąpieli, znamieny tym, że ilość wdmuchiwanego tlenu utrzymuje się możliwie małą w stosunku do teoretycznej ilości tlenu, ogólnie biorąc poniżej 110%, w żadnym jednak razie nie więcej niż 112% ilości teoretycznej.
2. Sposób według zastrz. 1, znamieny tym, że w ciągu pierwszej części procesu świeżenia ilość tlenu wdmuchuje się w jednostce czasu większą niż teoretyczna ilość tlenu potrzebna w tym okresie do utlenienia węgla, a następnie w ciągu dalszego przebiegu procesu ilość tlenu zmniejsza się poniżej ilości tlenu potrzebnej teoretycznie dla utlenienia węgla.
3. Sposób według zastrz. 2, znamieny tym, że począwszy od chwili osiągnięcia największej szybkości i spalania węgla lub też bezpośrednio po tym momencie, ilość doprowadzanego tlenu w jednostce czasu utrzymuje się mniejsza od teoretycznej ilości tlenu potrzebnej w tym okresie do utlenienia węgla.
4. Sposób według zastrz. 1 lub 2, znamieny tym, że począwszy od chwili osiągnięcia przez kąpiel temperatury 1450—1600°C, najkorzystniej około 1500°C ilość wdmuchiwanego tlenu utrzymuje się równą teoretycznej ilości potrzebnej do utlenienia węgla lub też mniejszą.
5. Sposób według zastrz. 2 lub 3, znamieny tym, że mniej więcej w ciągu pierwszej połowy procesu świeżenia, najwyżej jednak w ciągu pierwszych trzech czwartych czasu trwania procesu, ilość doprowadzanego tlenu w jednostce czasu utrzymuje się większą niż teoretyczna ilość tlenu potrzebna do utlenienia węgla, po czym ilość tlenu utrzymuje się równą ilości teoretycznej potrzebnej do utlenienia węgla lub też mniejszej.
6. Sposób według zastrz. 2 lub 3, znamieny tym, że podczas pierwszych 8—16 minut, najkorzystniej mniej więcej w ciągu pierwszych 12 minut czasu trwania procesu ilość doprowadzanego tlenu w jednostce czasu utrzymuje się większa niż teoretyczna ilość tlenu potrzebna do utlenienia węgla, po czym ilość tlenu utrzymuje się równą ilości potrzebnej teoretycznie do utlenienia węgla lub nawet mniejszą.
7. Sposób według zastrz. 2 lub 3, znamieny tym, że aż do chwili zmniejszenia zawartości węgla w kąpieli metalowej do 75—25%, najkorzystniej do około 50% początkowej zawartości węgla, ilość doprowadzanego tlenu w jednostce czasu utrzymuje się większą, niż teoretyczna ilość tlenu potrzebna do utlenienia węgla, po czym ilość tlenu utrzymuje się równą ilości teoretycznej potrzebnej do utlenienia węgla lub też mniejszą.
8. Sposób według zastrz. 2 lub 3, znamieny tym, że aż do chwili osiągnięcia zawartości węgla w kąpieli metalowej 3,0—1,0%, najkorzystniej do około 2,0%, ilość doprowadzanego tlenu utrzymuje się większą, od teoretycznej ilości tlenu potrzebnego do utlenienia węgla, po czym ilość tlenu utrzymuje się równą

teoretycznej ilości potrzebnej do utlenienia węgla lub też mniejszą.

9. Sposób według zastrz. 1—8, znamieny tym, że w końcu procesu świeżenia najwyżej w ciągu ostatniej dziesiątej części całego czasu trwania procesu, ilość doprowadzanego tlenu w jednostce czasu utrzymuje się większą od teoretycznej ilości tlenu potrzebnej do utlenienia węgla.
10. Sposób według zastrz. 2—8, znamieny tym, że w ciągu ostatnich 4—12 minut, najkorzystniej w ciągu ostatnich 6—8 minut procesu świeżenia wdmuchuje się do kąpieli metalowej ilość tlenu mniejszą niż teoretyczna ilość tlenu potrzebna w tym okresie procesu do utlenienia węgla.
11. Sposób według zastrz. 2—10, znamieny tym, że w okresie mniejszego doprowadzania tlenu wdmuchuje się ilość tlenu o 10—50%, najlepiej do 30% mniejszą niż teoretyczna ilość tlenu potrzebna w tym okresie do utlenienia węgla.

12. Sposób według zastrz. 1—11, znamieny tym, że w drugim okresie procesu świeżenia wdmuchuje się $2,0 \text{ m}^3 \text{ O}_2$, najkorzystniej $1,7 \text{ m}^3 \text{ O}_2$ na tonę wsadu metalowego na minutę lub też mniejszą ilość tlenu.

13. Sposób według zastrz. 1—12, znamieny tym, że podczas świeżenia tlen wdmuchuje się kolejno przez dwie lub większą liczbę dysz zwłaszcza o różnych przekrojach wyjściowych włączanych kolejno.

14. Sposób według zastrz. 1—13, znamieny tym, że w okresie zmniejszonego doprowadzania tlenu, ciśnienie powierzchniowe strumienia wdmuchiwanego tlenu na powierzchnię kąpieli metalowej utrzymuje się w znany sposób mniejsze niż $0,75 \text{ kg/cm}^2$ najkorzystniej mniejsze niż $0,5 \text{ kg/cm}^2$.

Oesterreichisch — Alpine
Montangesellschaft

Zastępca: Kolegium Rzeczników Patentowych.

