



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 05.12.1972 (P. 159309)

Pierwszeństwo: 13.11.1972 Stany Zjedno-
czone Ameryki

Zgłoszenie ogłoszono: 30.09.1973

Opis patentowy opublikowano: 20.12.1975

Kl. 18b,7/02

MKP C21c 7/02



Twórcy wynalazku: Donald Allen Dukelow, Phillip Burton Hunter, Robert James King

Uprawniony z patentu: USS Engineers and Consultants, Inc., Pittsburgh
(Stany Zjednoczone Ameryki)

Sposób wytwarzania stali

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania stali o małej zawartości fosforu i średniej lub wysokiej zawartości węgla, przez denne przedmuchiwanie kąpieli metalowej strumieniem gazu zawierającego tlen, doprowadzanego tak, aby utlenić węgiel i inne zanieczyszczenia, nie powodując jednak zmniejszenia zawartości węgla w rafinowanej stali poniżej 0,2% w stosunku wagowym, przy czym doprowadzany gaz zawiera silnie rozdrobnione cząstki tlenku wapniowego.

Znane są procesy świeżenia stali polegające na tym, że przez płynną surówkę w piecu z wykładziną zasadową przedmuchiwa się powietrze doprowadzane przez dysze umieszczone pod powierzchnią płynnej surówki. Znany jest również proces, w którym doprowadzane powietrze zawiera rozdrobniony tlenek wapniowy, potrzebny w reakcjach wypalania zanieczyszczeń zawartych w surówce. W jednym z tych sposobów stosuje się dysze umieszczone w trzonie pieca, podobnie jak w konwertorze Bessemera, zaś według innego sposobu stosuje się podobny układ dysz umieszczony w ścianie pieca. Znane są również kombinacje obu tych rozwiązań.

We wszystkich tych rozwiązaniach stosuje się układ dysz chronionych. Dysze te są przeważnie zbudowane w ten sposób, że wewnętrzny przewód doprowadzający tlen jest otoczony przewodem o większej średnicy, służącym do równoczesnego wprowadzania płynnego czynnika chłodzącego, któ-

2

ry osłania strumień tlenu. Jako czynnik chłodzący stosuje się gaz ziemny, inne ciecze lub gazy zawierające węglowodory, a niekiedy gazy obojętne, takie jak argon, amoniak lub tlenek węgla. Czynnik ten działa chłodząco i zmniejsza szybkość reakcji pomiędzy stopionym metalem i tlenem w strefie sąsiadującej z dyszą, zapobiegając zbyt szybkiemu niszczeniu samej dyszy i sąsiadującej z nią wykładziny pieca.

W dalszej części opisu pod określeniem „dmuch denny” rozumie się dmuch stosowany w piecach mających co najmniej jeden układ dysz umieszczony poniżej powierzchni kąpieli metalowej. W piecach tych przeważnie wdmuchuje się strumień tlenu zawierający sproszkowane wapno służące do upłynniania utlenionych zanieczyszczeń.

W celu znacznego zmniejszenia zawartości niepożądanych zanieczyszczeń w kąpieli, takich jak fosfor i siarka, zwykle, zwłaszcza w krajach europejskich, stosuje się ekstensywne przedmuchiwanie tlenem, co równocześnie zmniejsza bardzo znacznie zawartość węgla w stali, toteż jeżeli stal ma zawierać więcej niż około 0,2% węgla, wówczas konieczne jest ponowne nawęglanie rafinowanej stali. Proces ten jest oczywiście bardzo niekorzystny, gdyż zużywa się duże ilości tlenu do usunięcia węgla, który następnie wprowadza się ponownie. Poza tym przedłuża się proces przedmuchiwania i zwiększa zużycie dysz i wyłożenia pieca. Ponowne nawęglanie stali jest też w pewnej mierze ry-

zykowe, gdyż podczas dodawania węgla wytwarzają się duże ilości gazu, które często powodują gotowanie stali w kadzi odlewniczej.

W zasadowym procesie wytapiania stali w czasie świeżenia problemy te rozwiązuje się często stosując metodę zwaną „chwytaniem węgla”. Polega ona na tym, że kąpiel przedmuchuje się tylko taką ilością tlenu, która wystarcza jedynie do uzyskania żądanej zawartości ostatecznej węgla, przeważnie wyższej niż 0,35%. W procesie świeżenia sposób ten przeważnie umożliwia skuteczne usuwanie znacznych ilości fosforu i siarki, prawdopodobnie dlatego, że w tym procesie zanieczyszczenia są usuwane z górnych warstw kąpeli szybko, co powoduje, że w kąpeli nie ma stanu równowagi. Ten brak równowagi zwłaszcza w okresie silnego utleniania węgla, sprawia, iż znaczne ilości żelaza ulegają utlenianiu i przechodzą do żużla, a duża zawartość tlenu żelaza w żużlu zapobiega ponownemu przenikaniu fosforu z żużla do kąpeli. Dzięki temu można skutecznie usuwać fosfor bez konieczności równoczesnego prawie całkowitego wypalania się węgla.

Z drugiej zaś strony, w procesach z dmuchem dennym, na skutek intensywniejszego mieszania uzyskuje się w kąpeli stan bardziej zbliżony do stanu równowagi i aczkolwiek jest to korzystne, gdyż ze względu na mniejszą zawartość tlenu żelaza w żużlu wydajność procesu jest wyższa, to jednak zawartość fosforu w kąpeli po zakończeniu dmuchu jest większa. W tym też procesie fosfor może być usunięty prawie całkowicie, to jest co najmniej w 80%, jedynie wtedy, gdy równocześnie zawartość węgla zostaje obniżona bardzo znacznie. Z tych też powodów, w procesach z dmuchem dennym przeważnie nie można było stosować wspomnianego wyżej sposobu „chwytania węgla” i np. z surowki zawierającej powyżej 0,14% wagowych fosforu nie można łatwo tą metodą otrzymać stali zawierającej mniej niż około 0,025% wagowych fosforu, podczas gdy często trzeba z surowki o początkowej małej zawartości fosforu, np. 0,04—0,06%, wytwarzać stal o zawartości fosforu 0,005—0,01% w stosunku wagowym.

Wynalazek umożliwia uniknięcie tej niedogodności i pozwala na bardzo znaczne obniżenie zawartości fosforu w gotowej stali przy stosowaniu dmuchu dennego z zastosowaniem procesu „chwytania węgla”.

Ogólnie uważa się, że zawartość fosforu może być obniżona bardzo znacznie jeżeli stosuje się duży nadmiar wapna. Jednakże dodawanie dużego nadmiaru wapna, mianowicie więcej niż 3,2 kg na 1 m³ tlenu, nie jest wskazane. Oczywiście, stosowanie nadmiaru wapna zwiększa koszt surowców, a przede wszystkim zwiększa ilość żużla i tym samym zmniejsza wydajność procesu, a przy tym żużel o dużej zawartości tlenu żelaza jest kruchy, co również jest niekorzystne dla procesu.

Stwierdzono, że przy dmuchu dennym można zmniejszać zawartość fosforu w stali o więcej niż 80%, a równocześnie stosować zabieg wspomnianego wyżej „chwytania węgla”, jeżeli na 1 m³ tlenu stosuje się mniej niż 2,56 kg tlenku wapnia. Wapno należy dodawać w ten sposób, że w pierwszej połowie okresu przedmuchiwania dodaje się przeciętnie na jednostkę czasu znacznie mniej wapna niż w drugiej połowie. Mianowicie, jeżeli średnia zawartość tlenu wapnia w dmuchu w czasie całego okresu przedmuchiwania (L_0) wynosi 1,45—2,56 kg/m³ tlenu, a korzystnie 1,75—2,25 kg/m³, wówczas istotne zmniejszenie zawartości fosforu (i siarki) uzyskuje się wtedy, gdy średnia zawartość tlenu wapnia w dmuchu w pierwszej połowie okresu przedmuchiwania (L_1) jest o co najmniej 10% mniejsza, a w drugiej połowie okresu przedmuchiwania (L_2) o co najmniej 10% większa od podanej wyżej wartości dla całego okresu (L_0). Dalsze zwiększenie wydajności procesu usuwania fosforu osiąga się, jeżeli L_1 jest co najmniej 20% mniejsze niż L_0 , a L_2 jest co najmniej 20% większe niż L_0 , a prędkość wdmuchiwanego tlenu jest tak duża, że żadaną zawartość ostateczną węgla w stali uzyskuje się w okresie krótszym niż około 10 minut, a korzystnie krótszym niż 8 minut.

Proces według wynalazku przebiega korzystnie, gdy końcową temperaturę kąpeli utrzymuje się w określonych granicach, przy czym korzystna temperatura końcowa kąpeli zależy przede wszystkim od żądanej zawartości węgla w stali. Sposoby regulowania końcowej temperatury kąpeli są znane, np. dodawanie złomu w odpowiednim stosunku do ilości płynnego metalu. Korzystne wyniki uzyskuje się, jeżeli końcowa temperatura kąpeli nie jest wyższa od obliczonej z równania:

$T_{\max} = 1666 - 56 \times C$, w którym C oznacza żadaną zawartość węgla w procentach. Jeszcze dalej posunięte zmniejszenie zawartości fosforu uzyskuje się, gdy temperatura końcowa jest niższa od obliczonej z wzoru $T_{\max} = 1616 - 56 \times C$, w którym C ma wyżej podane znaczenie. Jeżeli np. żadana zawartość węgla jest 0,5%, wówczas najkorzystniej jest stosować końcową temperaturę niższą: $T_{\max} = 1616 - 56 \times C = 1588^\circ\text{C}$.

Przedmiot wynalazku jest zilustrowany w postaci wykresów na rysunkach, na których fig. 1—4 przedstawiają wykres średniej zawartości tlenu wapnia w dmuchu, w poszczególnych etapach procesu przedmuchiwania w porównaniu ze średnią zawartością tlenu wapnia w dmuchu w ciągu całego okresu przedmuchiwania L_0 w procesie prowadzonym sposobem znanym, opisanym w przykładach I—IV, zaś na fig. 5—9 podano analogiczny wykres dla procesu prowadzonego sposobem według wynalazku, jak to opisano w przykładach V—IX. Dane te zestawiono w tablicy 1.

Tablica 1

Nr przy- kładu	Wsad ilość w kg i rodzaj	Procentowa zawartość w płyn- nej surówce			Proces przedmuchiwania				Otrzymana stal				
		P	S	Si	Czas		Ilość tlenu	Ilość CaO	Zawartość procentowa				Tem- pera- tura °C
					mi- nu- ty	%			C	P	S	Si	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
I	26460 — płynna surówka	0,234	0,048	0,79	8	60	84,9	1,76	—	—	—	—	—
	2087 — złom stalowy				3,7	29	84,9	0,64	0,85	0,138	0,016	0,016	1555
	454 — gąski surówki				1,5	11	84,9	0,0	0,53	0,063	0,019	0,008	1540
II	26280 — płynna surówka	0,065	0,031	0,93	5,8	39	84,9	2,72	—	—	—	—	—
	908 — złom stalowy				5,4	37	84,9	1,28	—	—	—	—	—
	545 — gąski surówki				3,2	24	84,9	2,72	0,69	0,045	0,016	0,003	1570
III	22200 — płynna surówka	0,070	0,031	1,12	5,0	38	84,9	0,0	—	—	—	—	—
	4540 — złom stalowy				6,2	47	84,9	2,72	—	—	—	—	—
	545 — gąski surówki				1,8	15	84,9	0,0	0,50	0,024	0,024	0,003	1580
IV	24140 — płynna surówka	0,070	0,032	1,10	6,8	50	84,9	0,64	—	—	—	—	—
	3582 — złom stalowy				3,3	24	84,9	3,36	—	—	—	—	—
	5445 — gąski surówki				2,1	15	84,9	0,96	1,06	0,031	0,021	0,005	1595
V	19330 — płynna surówka	0,141	0,014	1,11	1,4	11	84,9	0,0	0,57	0,027	0,023	0,003	1575
	3226 — złom stalowy				7,5	63	84,9	1,28	—	—	—	—	—
	545 — gąski surówki				4,5	37	84,9	3,24	0,35	0,010	0,011	0,004	1560
VI	13740 — płynna surówka	0,176	0,012	1,42	1,6	28	119	0,96	—	—	—	—	—
	3770 — złom stalowy				4,2	72	119	2,08	0,52	0,014	0,016	0,003	1575
	545 — gąski surówki				5,2	63	99	1,20	—	—	—	—	—
VII	17300 — płynna surówka	0,180	0,014	1,20	5,2	63	99	1,20	—	—	—	—	—
	5220 — złom stalowy				3,1	37	99	2,88	0,54	0,013	0,013	0,003	1570
	545 — gąski surówki				4,9	59	99	1,12	—	—	—	—	—
VIII	17300 — płynna surówka	0,180	0,013	1,20	4,9	59	99	1,12	—	—	—	—	—
	4990 — złom stalowy				3,4	41	99	3,37	0,88	0,010	0,018	0,008	1570
	545 — gąski surówki				2	25	99	0,64	—	—	—	—	—
IX	14880 — płynna surówka	0,180	0,028	1,34	2	25	99	0,64	—	—	—	—	—
	4990 — złom stalowy				5	63	99	2,56	—	—	—	—	—
	545 — gąski surówki				1	12	99	4,64*	0,39	0,010	0,017	0,003	1555

* Mieszanina 50% wagowych silnie rozdrobnionego tlenku żelazowego i 50% wagowych wapna.

W tablicy 2 podano początkowe i końcowe zawartości fosforu i całkowity czas trwania procesu przedmuchiwania oraz stopień zmniejszenia zawartości fosforu.

Tablica 2

Nr przy- kładu	Zawartość fosforu		Całkowity czas prze- dmuchiwa- nia minuty	% zmniej- szenia za- wartości fosforu
	począ- tkowa %	końcowa %		
I	0,234	0,063	13,2	73
II	0,065	0,045	14,4	31
III	0,070	0,024	13,0	66
IV	0,070	0,027	13,6	61
V	0,141	0,010	12,0	93
VI	0,176	0,014	5,8	92
VII	0,180	0,013	8,3	93
VIII	0,180	0,010	8,3	94
IX	0,180	0,010	8,3	94

Z powyższych danych wynika, że przy najdłuższym okresie czasu wprowadzania tlenu wapnia w przykładzie II (patrz fig. 2), zmniejszenie zawartości fosforu jest wyraźnie mniejsze niż w innych przykładach, a zwłaszcza przykładach V—IX, prowadzonych sposobem według wynalazku. Szczególnie niekorzystny wynik osiągnięty w przykładzie II jest spowodowany zarówno nieodpowiednim rozłożeniem w czasie procesu wprowadzania tlenu wapnia, jak i zbyt długim okresem przedmuchiwania. Przykład ten można porównać z przykładem VI, który aczkolwiek prowadzony sposobem według wynalazku, to jednak niezgodnie z zasadą, w myśl której najkorzystniej jest w pierwszej połowie okresu przedmuchiwania stosować średnią zawartość CaO w dmuchu mniejszą o 20%, a w drugiej połowie większą o 20% od średniej zawartości CaO w dmuchu w ciągu całego okresu przedmuchiwania (L_0). Niemniej jednak w przykładzie VI zawartość fosforu została zmniejszona o więcej niż 90% dzięki zwiększonej prędkości wprowadzania tlenu, przy okresie przedmuchiwania trwającym tylko 5,8 minuty. Zgodnie z przykładem IX, w końcowej fazie okresu przedmuchiwania, korzystnie w ostatniej jego czwartej części, równocześnie z tlenkiem wapnia wprowadza się rozdrobniony tlenek żelazowy. Parametry procesu podane w przykładach V, VII i VIII są szczególnie korzystne, mianowicie prędkość doprowadzania tlenu wapnia w ciągu ostatnich 40% czasu trwania procesu przedmuchiwania wynosi co najmniej 1,5 średniej prędkości w ciągu całego okresu przedmuchiwania.

W procesie prowadzonym sposobem według wynalazku można stosować szereg modyfikacji. Na przykład, gdy zawartość siarki w surówce jest wysoka, zwłaszcza większa niż 0,05% może być rzeczą korzystną w ciągu pierwszych 25% czasu trwania okresu przedmuchiwania stosować średnią zawartość tlenu wapnia w dmuchu większą od średniej zawartości dla całego okresu, to jest L_0 . Odsiarczanie przebiega korzystnie w środowisku

redukcyjnym, a takie istnieje wtedy, gdy zawartość krzemu w kąpieli jest wysoka, to jest w przybliżeniu w ciągu pierwszych 25% czasu trwania okresu przedmuchiwania. Jeżeli w tym pierwszym okresie wprowadza się dużą ilość tlenu wapnia, np. 2,3 kg na 1 m³ tlenu, to jednak i wówczas w ciągu pierwszej połowy okresu przedmuchiwania trzeba utrzymać średnią zawartość CaO w dmuchu w podanych wyżej granicach, a więc np. w ciągu drugich 25% okresu trzeba stosować wprowadzanie wapnia w ilości 0,64 kg na 1 m³ tlenu.

W podanych wyżej przykładach średnia zawartość tlenu wapnia w dmuchu w poszczególnych etapach procesu przedmuchiwania była stała, to znaczy krzywe na wykresach nie są nachylone, ale oczywiście zawartości te mogą być w poszczególnych okresach rosnące lub malejące. Dla sposobu według wynalazku istotne jest bowiem tylko to, aby w ciągu całego okresu przedmuchiwania średnia zawartość tlenu wapnia w dmuchu wynosiła 1,45—2,56 kg/m³ tlenu i aby w pierwszej połowie okresu dmuchania średnia zawartość tlenu wapnia w dmuchu była mniejsza co najmniej o 10%, a w drugiej połowie okresu większa o co najmniej 10% od przeciętnej zawartości średniej dla całego okresu.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania stali o małej zawartości fosforu i średniej lub wysokiej zawartości węgla przez dennie przedmuchiwanie kąpieli metalowej strumieniem gazu zawierającym tlen, doprowadzającego tak, aby utlenić węgiel i inne zanieczyszczenia, nie powodując jednak zmniejszenia węgla w rafinowanej stali poniżej 0,2% w stosunku wagowym i wprowadzając razem ze strumieniem gazu silnie rozdrobniony tlenek wapnia, **znamienny tym**, że tlenek wapnia wprowadza się do kąpieli w strumieniu tlenu ze średnią zawartością L_0 tlenu wapnia w dmuchu wynoszącą dla całego okresu dmuchu 1,45—2,56 a korzystnie 1,76—2,24 kg na 1 m³ tlenu, przy czym w ciągu pierwszej połowy okresu dmuchania średnia zawartość L_1 tlenu wapnia w dmuchu jest co najmniej o 10% mniejsza, a średnia zawartość L_2 tlenu wapnia w dmuchu w ciągu drugiej połowy o co najmniej 10% większa od średniej zawartości L_0 , a końcową temperaturę kąpieli reguluje się w znany sposób tak, aby nie była wyższa od temperatury obliczonej z wzoru $T_{\max} = 1666 - 56 \times C$, w którym C oznacza żadaną zawartość węgla w stali w procentach wagowych, a korzystnie, aby nie była wyższa od temperatury obliczonej z wzoru $T_{\max} = 1666 - 56 \times C$, w którym C ma wyżej podane znaczenie.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że w przypadku końcowej zawartości węgla w stali powyżej 0,35% wagowych w pierwszej połowie procesu dmuchania tlenek wapnia wprowadza się korzystnie ze średnią zawartością w dmuchu L_1 mniejszą o co najmniej 20%, a w drugiej połowie ze średnią zawartością w dmuchu L_2 większą o co najmniej 20% od średniej zawartości L_0 dla całego okresu dmuchania.

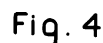
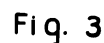
5

10



wówczas korzystnie w ciągu pierwszych 25% okresu dmuchania tlenek wapnia wprowadza się do kąpieli ze średnią zawartością w dmuchu mniejszą lub równą średniej zawartości L_0 dla całego okresu dmuchania.

5. Sposób według zastrz. 2, albo 3, albo 4, **znamienny tym**, że w jednostce czasu do kąpeli wprowadza się taką ilość tlenu, aby żadaną zawartość węgla w kąpeli osiągnąć w czasie krótszym niż 10 minut.



Urzędu Patentowego
Państwa Republikańskiego Łańcuch

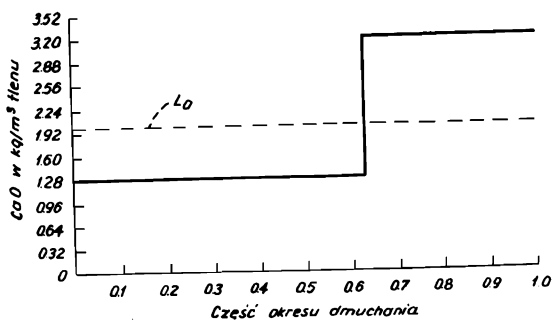


Fig. 5

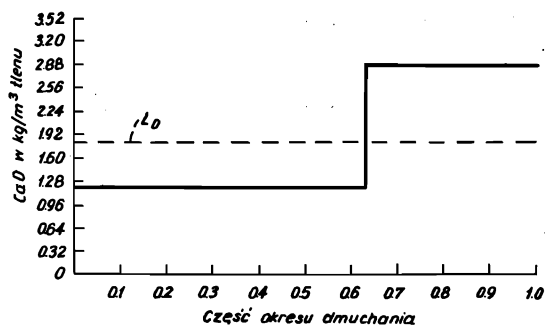


Fig. 7

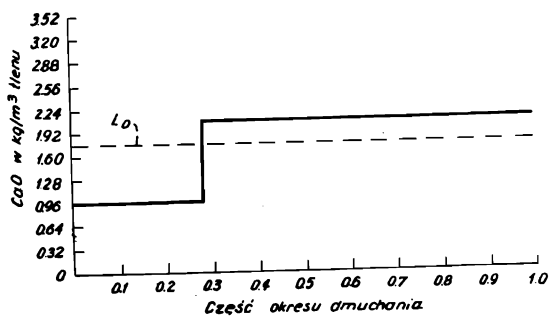


Fig. 6

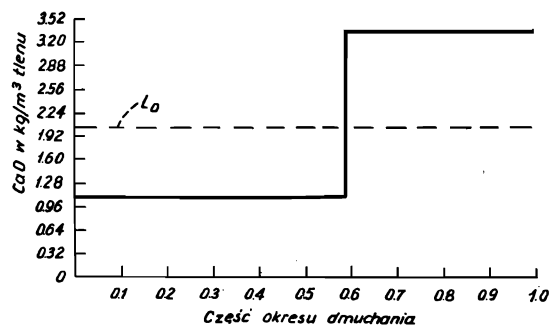


Fig. 8

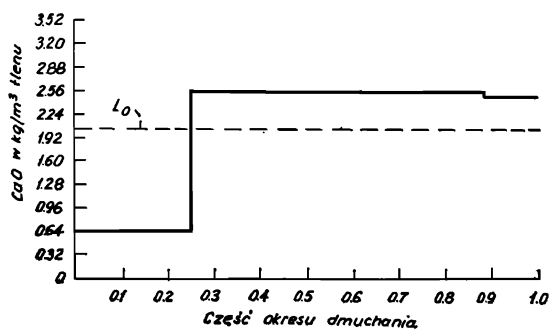


Fig. 9