

C22c 34/10



POLSKIEJ RZECZYPOSPOLITEJ LUDOWEJ

OPIS PATENTOWY

406,37/10
C22c

Nr 46915

Kl. ~~18 d, 17/10~~
Kl. internat. C 22 c

Pechiney Compagnie de Produits Chimiques et Electrometallurgiques*)

Paryż, Francja

Ładunki egzotermiczne i sposób wytwarzania tych ładunków

Patent trwa od dnia 8 stycznia 1962 r.

Pierwszeństwo: 10 stycznia 1961 r. (Francja).

Wynalazek niniejszy dotyczy przygotowania ładunków egzotermicznych, które zawierają chrom i które przeznaczone są do wprowadzania tego pierwiastka do kąpieli metali żelaznych.

Wiadome jest, że można przygotowywać stop żelazny o małej zawartości chromu, na przykład od 0,3 do 3,0% chromu, rozpuszczając żelazochrom w kąpieli metalu żelaznego.

Jednakże żelazochromy rozpuszczają się trudno w kąpieliach stali lub żeliwa i trzeba zatem uciekać się do pieców elektrycznych, których stosowanie jest w tym przypadku ograniczone wskutek tego, że nawęglają one metal.

Znane jest również to, że wspomniane rozpuszczanie żelazochromu można przeprowadzać stosując ładunki egzotermiczne, które składają się z mieszaniny produktów utleniających i redukujących i których reakcja wewnętrzna w tem-

peraturze elaboracji żeliwa lub stali w stanie stopionym jest egzotermiczna i przeprowadza między innymi chrom do stanu elementarnego. Reakcja ta powinna być wystarczająco egzotermiczna, aby nie zachodziło pobieranie ciepła przez ten ładunek z kąpieli metalu żelaznego w chwili zetknięcia się tego ładunku z tą kąpielą, oraz nie powinna ona być zbyt egzotermiczna, ażeby nie zachodziło niepotrzebne zużywanie kosztownego produktu redukującego. Poza tym wytwarzany przez tę reakcję żużel powinien być wystarczająco płynny w temperaturze tej kąpieli. Spośród znanych reduktorów można wymienić aluminium, krzem, wapń oraz stopy tych metali i (lub) z żelazem, i (lub) z chromem. Spośród znanych utleniaczy można wymienić azotan, i (lub) chromian, i (lub) dwuchromian sodu, i (lub) potasu, i (lub) wapnia.

Wadą tych utleniaczy jest stosowanie jako utleniacza rudy chromowej poddanej pierwszemu traktowaniu termicznemu, poprzedzającemu utlenianie, w temperaturze powyżej 1200°C, po

*) Właściciel patentu oświadczył, że współtwórcami wynalazku są Henri Cantoux i Francis Dubrous.

którym następuje ługowanie, przy czym w wyniku tych operacji uzyskuje się wzbogacenie rudy w chrom; ruda w ten sposób wzbogacona jest następnie poddawana tylko utlenianiu podczas drugiego traktowania termicznego, zupełnie odrębnego od pierwszego.

Wadą tego utleniania jest duża liczba wymaganych procesów, które trudno regulować.

Celem niniejszego wynalazku jest stworzenie nowych ładunków egzotermicznych, które zawierają chrom i umożliwiają między innymi dodawanie chromu do stali i do żeliwa, równie dobrze w piecu martenowskim jak i w kadzi odlewniczej, a również w konwertorze. Ładunki te mają najkorzystniej postać aglomeratów, którymi łatwo się manipuluje, które pływają po wierzchu kąpieli metalu żelaznego i przenikają poprzez żużel, tak że stale stykają się z metalem. Ładunki te umożliwiają również uzyskiwanie bardzo równomiernej i bardzo dużej zawartości chromu, zdolnej osiągnąć 90% a nawet 97%, a w wyniku tego uzyskiwanie dużej dokładności przy dodawaniu chromu. Ładunki te umożliwiają również uzyskiwanie rzadkopłynnego żużla w temperaturze kąpieli żeliwa lub stali i nie wprowadzają do tych metali ani wtrąceń, ani zanieczyszczeń, na przykład węgla lub nawet azotu w bardzo małych ilościach, a ponadto to ładunki te dają tę korzyść, że są przygotowywane z niekosztownych utleniaczy.

Dalszym celem niniejszego wynalazku jest sposób, który umożliwia otrzymywanie nowych produktów przemysłowych według tego wynalazku.

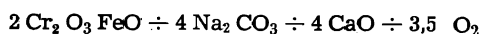
Dalsze jeszcze cele niniejszego wynalazku są następujące:

Wynalazek dotyczy ładunków egzotermicznych składających się z jednorodnej mieszaniny żelazochromu, utlenionych chromitów, aluminium i co najmniej jednego składnika z grupy zawierającej krzem, wapń, mangan, magnez i stopy, które tworzą te pierwiastki ze sobą, przy czym ciężar chromu zawartego w tym żelazochromie stanowi ponad 60%, a najkorzystniej ponad 80% całego ciężaru chromu wprowadzanego przez te ładunki egzotermiczne do kąpieli metalu żelaznego.

Ten utleniony chromit stanowi zawartość wagową chromu przeliczoną na chrom metaliczny, wynoszącą co najmniej około 16 części chromu w 100 częściach wspomnianego chromitu, jego zawartość sodu i wapnia jest starannie dobierana podczas przygotowywania tego chromitu, jego zawartość sodu może wahać się w granicach około 1—9%, a jego zawartość wapnia —

w granicach około 18—26%, przy czym te zawartości wagowe sodu i wapnia istnieją w stanie związku chemicznego w tym chromicie.

Tego rodzaju utleniony chromit jest bardziej szczegółowo opisany w patencie francuskim z dnia 10 stycznia nr pV 84283 pt. „Utlenianie chromitów”. Zgodnie z tym sposobem utleniania chromitów zapewnia się najpierw ściśle stykanie się tej rudy z produktami utworzonymi zasadniczo z mieszaniny z węglanu sodowego i co najmniej jednego zasadowego i trudno topliwego składnika z grupy tlenku wapniowego, węglanu wapniowego, magnezu i dolomitu, poszczególne składniki mieszaniny poddawane następnemu z kolei procesowi termicznemu są bardzo drobno mielone, a sama mieszanina odpowiada stosunkowi ciężaru chromu zawartego w rudzie do całkowitego ciężaru mieszaniny wynoszącemu co najmniej 17%, przy czym procentowa zawartość stosowanego w tym procesie węglanu sodowego wynosi od 15 do 40% ilości stechiometrycznej, obliczonej zgodnie z zawartością chromu i równaniem:



następnie mieszanina ta jest poddawana jednemu procesowi termicznemu w obecności powietrza lub tlenu, a temperatura tego procesu zawiera się w granicach 800—1110°C tak, że unika się topienia reaktywnej mieszaniny, a zawartość sodu i wapnia w traktowanym termicznie produkcie jest dobierana w chwili przygotowywania reagującej mieszaniny zgodnie z przeznaczeniem produktu reakcji, przy czym zawartość sodu waha się w granicach około 2—9%, a zawartość wapnia w granicach około 20—26%, a wspomniane zawartości wagowe dotyczą sodu i wapnia w stanie związku chemicznego, w suchej mieszaninie przed procesem termicznym.

A zatem można na przykład utleniać chromit w następujący sposób:

Jako rudę chromową można stosować chromit o następującym składzie:

Cr_2O_3	55,24%
FeO	14,70%
MgO	13,12%
Al_2O_3	14,40%
SiO_2	2,54%
Straty na spalenie	2,00%

Ruda ta jest mielona, a następnie przesiewana. Części, które przeszły przez sito o 120 oczkach są brane do procesu. Techniczny węgiel sodowy

i techniczny tlenek wapniowy są redukowane do granulacji odpowiadającej situ o 40 oczkach, a następnie mieszane z rudą w następujących proporcjach:

Chromit	100 części wagowych
Techniczny tlenek wapniowy	60 „ „
Techniczny węgiel sodowy	20 „ „

Do powyższej mieszaniny dodaje się około 20 części wagowych wody, a następnie aglomeruje się w ten sposób otrzymaną masę za pomocą prasowania, nadając jej postać brykietów.

Brykiety zostają umieszczane w piecu mufowym i są doprowadzane w obecności powietrza do temperatury 900—950°C, która jest utrzymywana w ciągu około 2 godzin 30 minut, czas ten odpowiada określonemu wyżej stopniowi utleniania, a wynoszącemu około 65%. Nie jest konieczne stosowanie wymuszonej cyrkulacji powietrza poprzez piec mufowy, gdyż naturalna cyrkulacja jest wystarczająca dla wspomnianego pieca. Podczas całego procesu termicznego brykiety zachowują dobrą spoiwość taką jaką miały przed tym procesem, i nigdy nie dają powodu do tworzenia się pyłów. Badanie brykietów po procesie termicznym wykazuje ich jednorodną masę porowatą aż do samego środka. Nie wykazują one wcale oznak stapiania się i nie wywołują wcale korodowania na ściankach pieca, z którymi się one stykają. Są one łatwe do mielenia.

Według najkorzystniejszej postaci realizacji wynalazku ten utleniony chromit jest przerabiany przy stosunku utleniania w granicach 50—95%, przy czym ten stosunek utleniania jest stosunkiem wagowym chromu o stopniu utleniania 6 do całkowitej zawartości chromu w utlenionym chromicie.

Egzotermiczne ładunki według wynalazku, takie jak opisane wyżej, według innej najkorzystniejszej postaci ich zastosowania, zawierają kombinację dwóch następujących składów:

a) aluminium i co najmniej jeden składnik z grupy zawierającej krzem, wapń, mangan, magnez i stopy, jakie te pierwiastki wzajemnie ze sobą tworzą, stanowią środki redukujące chromity w proporcji co najmniej równej proporcji stechiometrycznej w stosunku do utlenionego chromitu;

b) aluminium i składniki wymienionej w punkcie a) grupy istnieją w tych egzotermicznych ładunkach w stanie swobodnym i w stanie utlenionym, zasadniczo w tych samych proporcjach jak istniejące w stanie utlenicznym w produkcie o składzie następującym:

Al ₂ O ₃	42—45% wagowo
CaO	36—40% „
MgO	6—8% „
SiO ₂	7—9% „
Na ₂ O	4—6% „

tak, że uzyskuje się ten produkt jako żużel. Stanowi to również przedmiot niniejszego wynalazku. Żużel ten ma temperaturę topnienia rzędu 1300—1350°C i staje się rzadkopłynny w temperaturze elaboracji metalu żelaznego. Dzięki swej płynności żużel ten nie daje żadnych wtrąceń w tym metalu, a nawet pociąga za sobą te wtrącenia, jakie już istniały w tym metalu; ze względu zwłaszcza na swój wspomniany charakter alkaliczny, żużel ten daje ponadto w metalu działanie odsiarczające.

Inny jeszcze sposób zastosowania dotyczy takich egzotermicznych ładunków według wynalazku jak opisane wyżej, a składających się z około 60—80% chromu i około 0,015—0,05% węgla na 100 części chromitu utlenionego.

Ładunki egzotermiczne według niniejszego wynalazku zawierają od 60 do 120 części karburyzowanego żelazochromu o zawartości około 60—80% chromu na 100 części chromitu utlenionego. W tych różnych przypadkach kalorie dostarczane przez zdefiniowaną wyżej reakcję egzotermiczną są częściowo wykorzystywane do przeprowadzania tego żelazochromu do stanu stopionego.

W przytoczonych wyżej rozważaniach składniki należy brać wagowo.

Tytułem odmiany sposobu zastosowania wynalazku bierze się około 4—9 części wagowych zmielonego fluorytu na 100 części wagowych wspomnianego chromitu utlenionego, przy czym fluoryt ten może służyć jako topnik.

Według innego jeszcze najkorzystniejszego zastosowania wynalazku, do ładunku egzotermicznego włącza się około od 1 do 7 części wagowych wody na 100 części tego ładunku, następnie aglomeruje się tę masę za pomocą dowolnego znanego w istocie sposobu, na przykład za pomocą prasowania w formie owoidów, lub brykietów, następnie suszy się je w piecu, najkorzystniej w temperaturze około 110—350°C. Wysuszone brykiety zachowują doskonałą zwartość, a manipulowanie nimi jest bardzo łatwe.

Ponadto według specjalnego sposobu wprowadzania egzotermicznych ładunków według wynalazku do kąpieli metalowej, produkty wchodzące w skład tych ładunków zostają bardzo drobno zmielone zanim zostaną wzajemnie mieszane, następnie aglomeruje się je w sposób wyżej opisany, wprowadza się na powierzchnię ką-

pieli metalowej, i w ten sposób wytwarza się chromowy stop żołysskowy.

Można również te egzotermiczne ładunki w stanie sproszkowanym wdmuchiwać do kąpieli metalowej, według dowolnego znanego sposobu, i sporządzać tym innym sposobem chromowy stop żołysskowy.

Za nowe produkty przemysłowe, należy uważać wchodzące w ramy niniejszego wynalazku egzotermiczne ładunki, które zawierają co najmniej około 31 części wagowych chromu, i w których jego zawartość może przekraczać około 40 części wagowych w 100 częściach wagowych tych ładunków, a również egzotermiczne ładunki o ciężarze właściwym około 3—4, powodujące tworzenie się żużla o ciężarze właściwym wynoszącym około 2,1—2,7, tak że przechodzi on łatwo w stan stopiony i pływa po kąpieli metalu żelaznego.

Wyroby przemysłowe przygotowane przy zastosowaniu sposobu według niniejszego wynalazku, są specjalnie objęte niniejszym wynalazkiem.

Zastosowanie przemysłowe egzotermicznych ładunków ujawnione w opisie niniejszego wynalazku wchodzą również w zakres niniejszego wynalazku.

Wspomniane zastosowania obejmują w szczególności sporządzenie stopów, najkorzystniej żelaznych, zawierających chrom, przy czym te ładunki są dodawane do metalu żelaznego zawartego w garze pieca martenowskiego lub w kadzi odlewniczej, lub też w konwertorze, przy czym zawartość chromu w metalu żelaznym może być zmieniana i ustalana dokładnie za pomocą tych ładunków. Wynalazek ten jest specjalnie korzystnie stosowany, nie będąc przez to ograniczonym, do wytwarzania stali o małej zawartości chromu na przykład rzędu około 0,2—3% wagowo.

Ładunki egzotermiczne według wynalazku na bazie karburyzowanego żelazochromu nadają się dobrze do wytwarzania zawierającego chrom żeliwa, zwłaszcza do wprowadzania chromu do kadzi odlewniczej; ten karburyzowany żelazochrom zawiera na przykład 60—74% wagowo chromu oraz 4—6% wagowych węgla. Zawartość w nim chromu może osiągać a nawet przekraczać 95%.

Przykład. Składnikami mieszaniny są:

100,0 części wagowych chromitu, potraktowanego zgodnie ze sposobem utleniania, opisanym wyżej;

19,4 części wagowych rozdrobnionego aluminium;

4,0 części wagowe krzemowapnia rozdrobnionego o zawartości 30% wagowych wapnia; 120,0 części wagowych superrafinowanego żelazochromu o zawartości 70% wagowo chromu i 0,03% wagowo węgla; 5,3 części wagowe fluorytu.

Wymienicne wyżej składniki mile się oddzielnie, a następnie sporządza mieszaninę. Do tej mieszaniny wprowadza się 8,7 części wagowych wody, następnie za pomocą ściskania aglomeruje się tę masę w postaci brykietów, które suszy się w temperaturze 300°C. W stanie wysuszonym brykiety te zachowują wyjątkowo dobrą spójność. Mają one zwarty kształt o ciężarze właściwym 3,3 i manipulowanie nim jest bardzo łatwe.

Brykiety te są dodawane do kąpieli stali o temperaturze 1600°C, znajdującej się w kadzi odlewniczej o pojemności użytecznej 300 kG. Zawartość chromu wynosi 95% ciężarowo. Żużel wytwarzający się podczas reakcji egzotermicznej jest rzadkoplłynny w tej temperaturze, jego temperatura topnienia jest rzędu 1300—1350° a jego skład jest następujący:

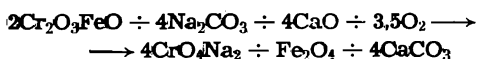
Al ₂ O ₃	44%	w stosunku wagowym
CaO	38%	„ „
MgO	7%	„ „
SiO ₂	6%	„ „
Na ₂ O	5%	„ „

Zastrzeżenia patentowe

1. Ładunki egzotermiczne, znamienne tym, że składają się z dokładnej mieszaniny żelazochromu, utlenionych chromitów, aluminium i co najmniej z jednego składnika z grupy zawierającej krzem, wapń, mangan, magnez oraz stopy utworzone wzajemnie przez te pierwiastki, przy czym ciężar chromu zawartego w tym żelazochromie wynosi ponad 60%, a najkorzystniej ponad 80% całego ciężaru chromu dostarczanego za pomocą tych egzotermicznych ładunków, utleniony chromit zawiera wagowo chromu, wyrażonego chromem metalicznym, co najmniej około 16 części chromu na 100 części tego chromitu, zawartości sodu i wapnia są dokładnie dobierane podczas przygotowywania chromitu, a mianowicie zawartość sodu waha się w granicach około 1—9%, zawartość wapnia — w granicach około 18—26%, przy czym te wagowe zawartości sodu i wapnia znajdują się w stanie związków chemicznych w tym chromicie.
2. Ładunki egzotermiczne według zastrz. 1, znamienne tym, że ciężar chromu zawartego

w żelazochromie przekracza 80% całkowitego ciężaru chromu dostarczanego przez te ładunki.

3. Ładunki egzotermiczne według zastrz. 1 i 2, znamienne tym, że zawierają chromity uzyskiwane w następujący sposób: zapewnia się najpierw ścisłe stykanie się tej rudy z produktami, utworzonymi zasadniczo z mieszaniny węglanu sodowego i co najmniej jednego zasadowego i trudno topliwego składnika z grupy tlenku wapniowego, węglanu wapniowego, magnezu i dolomitu, poszczególne składniki mieszane drobno się miele przed sporządzeniem tej mieszaniny, a w samej mieszaninie stosunek ciężaru chromu zawartego w rudzie do całkowitego ciężaru mieszaniny wynosi co najmniej 17%, przy czym procentowa zawartość stosowanego w tym procesie węglanu sodowego wynosi w granicach od 15 do 40% stechiometrycznej ilości obliczanej zgodnie z zawartością chromu w tej mieszaninie oraz z równaniem:



następnie mieszaninę tę poddaje się jednemu procesowi termicznemu w obecności powietrza lub tlenu, w temperaturze w granicach od 800 do 1100°C, tak że zapewnione zostaje niestopienie się tej reaktywnej mieszaniny, natomiast zawartość sodu i wapnia w produkcie uzyskiwanym w tym procesie termicznym są dobierane w czasie tworzenia mieszaniny zgodnie z przeznaczeniem produktu tej reakcji, przy czym zawartość sodu waha się w granicach około 2—9%, a wapnia w granicach około 20—26% i te zawartości wagowe dotyczą sodu i wapnia w stanie związanym chemicznie, w suchej mieszaninie, przed procesem termicznym.

4. Ładunki egzotermiczne według zastrz. 1, znamienne tym, że zawierają chrom co najmniej w ilości około 31 części wagowo, przy czym zawartość jego może osiągać a nawet przekraczać 40 części wagowych na 100 części wagowych tych ładunków.
5. Ładunki egzotermiczne według zastrz. 1, znamienne tym, że ich ciężar właściwy wynosi około 3—4.
6. Ładunki egzotermiczne według zastrz. 1—5, znamienne tym, że stanowią połączenie dwóch składów, a mianowicie a) składu zawierającego aluminium i co najmniej jeden składnik z grupy zawierającej krzem, wapń, mangan, magnez i ich stopy, stanowiące

czynniki redukujące chromity, w proporcji co najmniej równej proporcji stechiometrycznej w stosunku do utlenionego chromitu, oraz b) składu zawierającego aluminium i składniki z grupy wymienionej w punkcie a) istniejące w tych egzotermicznych ładunkach w stanie swobodnym i w stanie utlenionym, zasadniczo w tych samych proporcjach jak proporcje istniejące w stanie utlenionym w produkcie o składzie:

Al_2O_3	od 42 do 45%	w stosunku wagowym
CaO	od 36 do 40%	" "
MgO	od 6 do 8%	" "
SiO_2	od 7 do 9%	" "
Na_2O	od 4 do 6%	" "

tak, że produkt ten jest otrzymywany jako żużel.

7. Ładunki egzotermiczne według zastrz. 1—6, znamienne tym, że zawierają około 80 do 150 części superrafinowanego żelazochromu o zawartości chromu około 60—80% i zawartości węgla około 0,015—0,05% na 100 części utlenionych chromitów, w stosunku wagowym.
8. Ładunki egzotermiczne według zastrz. 1—7, znamienne tym, że zawierają od 60 do 120 części karburyzowanego żelazochromu o zawartości chromu 60—80% na 100 części utlenionych chromitów, w stosunku wagowym.
9. Ładunki egzotermiczne według zastrz. 1—8, znamienne tym, że zawierają około 4—9 części wagowych zmielonego fluorytu na 100 części wagowych tego utlenionego chromitu.
10. Sposób wytwarzania egzotermicznych ładunków według zastrz. 1—9, znamienno tym, że surowe materiały stosowane do sporządzenia dokładnej mieszaniny wchodzącej w skład tych ładunków są dokładnie mielone zanim zostaną wzajemnie zmieszane.
11. Sposób według zastrz. 10, znamienno tym, że około 1—7 części wagowych wody wprowadza się do 100 części ładunków egzotermicznych, następnie aglomeruje się masę dowolnym znanym sposobem oraz suszy w piecu w temperaturze 110—400°C.
12. Sposób wytwarzania chromowych stopów łożyskowych, znamienno tym, że egzotermiczne ładunki według zastrz. 10 lub 11 są wprowadzane do kąpieli metalowej.

Pechiney Compagnie de Produits
Chimiques
et Electrometallurgiques

Zastępca: mgr Józef Kamiński
rzecznik patentowy