

Warszawa, 31 stycznia 1949 r.

URZĄD PATENTOWY



BIBLIOTEKA
Urzędu Patentowego
Warszawa, 31.1.1949

C 220, 3

RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ OPIS PATENTOWY

Nr 32803

406,35/00
Kl. 18-b, 20

Société D'Electro—Chimie, D'Electro-Métallurgie et des Aciéries
Electriques D'Ugine

(Paryż, Francja)

Sposób wytwarzania stopów żelaznych o niskiej zawartości węgla, zwłaszcza żelazo-chromu

Zgłoszono 11 grudnia 1941 r.

Udzielono 14 kwietnia 1944 r.

Pierwszeństwo: 4 sierpnia 1939 r. (Francja)

Wiadomo, że sposób wytwarzania stopów żelaznych o niskiej zawartości węgla, składa się z dwóch odrębnych faz. W fazie pierwszej — wytwarza się stop bogaty w krzem, np. przez redukcję węglem w piecu odpowiedniej mieszaniny rudy i krzemionki z ewentualnym dodatkiem wapna, służącego do upłynnienia powstającego żużla. Stop otrzymany w pierwszej fazie jest ubogi w węgiel. Otrzymany stop następnie poddaje się w fazie drugiej działaniu żużla bogatego w tlenek metalu, stanowiącego składnik wytwarzanego stopu w celu usunięcia ze stopu krzemu i uzyskania gotowego stopu żelaznego, ubogiego w węgiel i krzem.

Według znanych sposobów drugą fazę procesu przeprowadzano w piecach częstokroć stosując kolejno kilkakrotne przetapianie albo też otrzymywano żużel końcowy o znacznej zawartości tlenków. Wszystkie te sposoby odznaczały się niską wydajnością metali, stanowiących składniki stopu wskutek niedostatecznego wyzyskania zawartych w żużlach tlenków tych metali.

Według nowszych sposobów proponowano w celu przyspieszenia przebiegu drugiej fazy procesu i podniesienia wydajności — stosować silne lub nawet gwałtowne mieszanie stopu krzemowego z roztopionym żużlem i nagle przywrócenia równo-

wagi pomiędzy metalem i żużlem. Jeżeli zaś w tym przypadku chodzi o otrzymywanie gotowego stopu o bardzo niskiej zawartości krzemu, to wówczas końcowy żużel będzie zawierać znaczną ilość tlenków, których ilość aczkolwiek jest wybitnie mniejsza niż w procesie bez stosowania silnego mieszania stopu z żużlem, jest jednakowoż stosunkowo dość jeszcze znaczna. Tak np. dla wytworzenia żelazo-chromu o niskiej zawartości krzemu do żużli przechodzi 4 — 8% Cr_2O_3 . W sposobach powyższych można wprawdzie poddawać dalszej przeróbce żużle bogate w zawartość tlenków w piecu do stopów krzemowych przez poddawanie ich ponownej redukcji lecz to zwiększa koszty produkcji stopu krzemowego.

Wynalazek niniejszy pozwala na wytwarzanie stopów żelaznych o niskiej zawartości węgla przy bardzo ekonomicznej pracy pieca do stopów krzemowych, przy czym uzyskany stop żelazny zawiera mało krzemu oraz końcowe żużle są ubogie w zawartość tlenków, wyzyskanych do odkrzemiania stopu. Sposób ten polega zasadniczo na tym, że wytwarza się stop krzemowy, poddając mieszaninę kwarcu i rudy metalu, stanowiącego składnik wytwarzanego stopu, redukcji węglem sposobem kwaśnym bez dodawania żużla odpadkowego, a następnie stop krzemowy poddaje odkrzemianiu w dwóch zabiegach za pomocą żużla utworzonego zasadniczo z tlenku metalu stopowego, np. rudy tego metalu i nielotnej zasady, np. wapna, przy czym zabieg pierwszy polega na energicznym mieszaniu stopu krzemowego z żużlem otrzymanym przy drugim zabiegu poprzednio przeprowadzonego procesu, a podczas tego zabiegu żużel ten zostaje, praktycznie biorąc, całkowicie pozbawiony tlenku metalu stanowiącego składnik wytwarzanego stopu, a stop krzemowy zostaje częściowo odkrzemiony, zabieg zaś drugi polega na obróbce tego częściowo odkrzemionego stopu za pomocą świeże-

go żużla, utworzonego zasadniczo z rudy metalu przeznaczonego do wytwarzania stopu i nielotnej zasady i podczas tego zabiegu stop krzemowy zostaje odkrzemiony do żądanej końcowej zawartości krzemu.

Sposób według wynalazku niniejszego składa się zasadniczo z trzech faz. W pierwszej fazie otrzymuje się stop krzemowy, w drugiej stop poddaje się częściowemu odkrzemianiu, a w trzeciej odkrzemia się go do żądanej zawartości krzemu. Dzięki połączeniu trzech tych faz uzyskuje się stop krzemowy o niskiej zawartości węgla przy bardzo dużej wydajności metalu stopowego i znacznie niższych kosztach produkcji niż według znanych sposobów. Sposób według wynalazku nadaje się do wytwarzania wszelkich stopów żelaznych o niskiej zawartości węgla, np. żelazo-chromu, żelazo-krzemu, żelazo-magnezu, żelazo-tytanu, żelazo-molibdenu itd. Aczkolwiek w opisie wynalazku w celu uproszczenia i konkretyzacji pojęć podano sposób otrzymywania przeważnie stopu żelazo-chromowego, to jednak wynalazek niniejszy obejmuje sposób otrzymywania również i innych stopów żelaznych.

Przy otrzymywaniu żelazo-chromu sposobem według wynalazku niniejszego pierwsza faza, polegająca na wytworzeniu krzemo-chromu, wyróżnia się przede wszystkim tym, że stop ten wytwarza się tylko z materiałów surowych, a więc z rudy chromowej i kwarcu bez stosowania starych żużli lub innych dodatków upłynniających. Żużel usuwany podczas odkrzemiania początkowego stopu krzemowego nie zawiera, praktycznie biorąc, już tlenku chromu i wobec tego nie ma potrzeby przeładowywania go do pieca do wytwarzania krzemochromu w celu odzyskania zeń częściowo chromu zawartego w tlenku. W znanych sposobach odkrzemiania przy stosowaniu w piecach do wytwarzania krzemo-chromu żużli odpadkowych,

wysoki stosunek wapna zawartego w tym żużlu wymagał dodatkowego zużycia energii cieplnej na roztopienie go i przeprowadzanie redukcji w temperaturze stosunkowo wysokiej z powodu wzbogacenia w wapno namiaru (ładunku) oraz obniżenia zawartości wolnego krzemu. Doświadczenia wykazały, że redukcja mieszaniny rudy chromowej i kwarcu przeprowadza się w warunkach bardzo korzystnych w procesie kwaśnym, przy czym w myśl wynalazku reakcję można przeprowadzać w temperaturze niższej przy tej samej zawartości krzemu w wytwarzanym stopie krzemowym, niż przy pracy z żużłami bogatymi w wapno, bez potrzeby dodawania topników. Tytułem przykładu, można przytoczyć, że zużycie prądu elektrycznego przy wytwarzaniu krzemo-chromu w myśl wynalazku jest mniejsze o 20—30% w porównaniu z zużyciem według znanych sposobów, co oznacza dużą oszczędność i wzrost wydajności pieca.

Ponadto zastosowanie procesu kwaśnego przy tej samej zawartości krzemu w wytwarzanym stopie daje krzemo-chrom o znacznie niższej zawartości węgla niż przy stosowaniu znanych sposobów. Okoliczność ta pozwala bądź to wytwarzać stopy krzemo-chromowe, a więc i żelazo-chromowe o niższej zawartości węgla, bądź też z zachowaniem tej samej zawartości węgla stosować jako materiał wyjściowy krzemo-chrom o niższej zawartości krzemu, co stanowi dalszą zaletę sposobu według wynalazku z powodu zmniejszenia ilości poddawanego redukcji kwarcu.

Należy podkreślić, że opisany wyżej kwaśny sposób otrzymywania krzemo-chromu staje się gospodarczo opłacalnym dzięki temu tylko, że środki zastosowane w myśl wynalazku niniejszego w celu odkrzemiania krzemo-chromu, zapewniają niemal całkowite wyzyskanie tlenu chromu z pozostałości żużlowych.

Faza druga sposobu obejmuje odkrzemianie krzemo-chromu uzyskanego w fazie pierwszej. Odkrzemianie to skutecznia się za pomocą żużla otrzymanego z trzeciej fazy ostatecznego odkrzemiania stopu wprawdzie pozbawionego już częściowo zawartości tlenu chromu, ale zawsze zawierającego jeszcze dość dużą jego ilość. Obróbkę tę zaleca się przeprowadzać stosując energiczne lub gwałtowne mieszanie krzemo-chromu i żużli w stanie stałym lub roztopionym, w znany sposób, polegający na wzajemnym przenikaniu metalu i żużla, rozdrobionych mniej lub więcej np. przez gwałtowne wlewanie z wysokości silnym strumieniem roztopionego metalu do roztopionego żużla, energicznego mieszania w urządzeniu, zawierającym dwa głębokie otwarte u góry zbiorniki, połączone ze sobą bokami w ten sposób, że osie ich zawierają między sobą dość duży kąt, aby po połączeniu obydwóch zbiorników ze sobą i wychyleniu ich około ich wspólnej osi wahań — można było przelać gwałtownie zawartość jednego zbiornika do drugiego i na odwrót oraz aby mogło powstawać gruntowne przenikanie roztopionych materiałów, albo też materiałów roztopionych i materiałów stałych przelewanych z jednego zbiornika do drugiego. Do podobnego urządzenia można wprowadzać część reagujących czynników, np. w stanie stałym, drugą część w stanie roztopionym lub to. Energetyczne mieszanie w stanie stałym lub gwałtowne mieszanie w stanie roztopionym, jak to zaznaczono wyżej, zapewnia nieledwie zupełne wyzyskanie Cr_2O_3 zawartego w żużlach oraz częściowe odkrzemianie krzemo-chromu.

Wreszcie w trzeciej fazie procesu częściowo odkrzemiony stop krzemo-chromowy poddaje się działaniu żużli świeżych składających się zasadniczo z rudy chromowej i wapna. Można ten zabieg przeprowadzać w dowolny znany sposób bądź

w połączeniu z energicznym mieszaniem materiałów w stanie stałym lub w stanie roztopionym, czemu zawsze należy oddać pierwszeństwo, bądź też bez mieszania.

Zabieg ten można wykonać w urządzeniu opisanym niżej, lub też w jakimkolwiek innym dowolnym urządzeniu do energicznego mieszania albo nawet w zwykłej retorcie, do której doprowadza się z pewnej wysokości silnym strumieniem roztopiony stop na żużle, znajdujące się na jej dnie lub w piecu w jakimkolwiek sposób znany, stosując krzemo-chrom w stanie stałym lub roztopionym, przy czym żużel stosuje się w stanie częściowo lub zupełnie roztopionym. Ilość stosowanej przy tym rudy chromowej wyznacza się tak, aby ilość zawartych w niej poddających się redukcji tlenków (Cr_2O_3 , FeO) odpowiadały schematycznie całkowitej ilości krzemu, jaką należy usunąć z ładunku pierwotnego. Ilość (względna) wapna winna być na ogół tym większa, im mniejszą ma być zawartość krzemu w gotowym stopie i im większa jest zawartość Cr_2O_3 w żużlu z trzeciej fazy. Ilość dodawanego wapna zależy również od składu chemicznego stosowanej rudy. Wapno częściowo można zastąpić innymi czynnikami zasadowymi, jak np. magnezją.

Podczas ostatecznego zabiegu odkrzemiania stopu krzemo-chromowego można uzyskać żadaną ostateczną zawartość krzemu, która będzie tym mniejsza im jest większa zawartość czynników zasadowych oraz Cr_2O_3 w żużlu. Ponieważ w trzeciej fazie sposobu można bez trudności osiągnąć stosunkowo wysoką zawartość Cr_2O_3 w żużlu, którego używa się do odkrzemiania stopu w drugiej fazie następnego procesu w celu całkowitego wyzyskania zawartego w nim chromu przeto ilość czynników zasadowych a w szczególności wapna, używanego do uzyskania określonej ostatecznej zawartości krzemu

w stopie jest wymagana mniejsza niż w znanych sposobach.

Z powyższego wynika, że dzięki połączeniu w myśl wynalazku dwóch faz odkrzemiania ilość rudy chromowej stosowanej do odkrzemiania stopu nie przekracza, praktycznie biorąc ilości wystarczającej stechiometrycznie, o ile chodzi o poddające się redukcji tlenki metali, ilość mającego być usuniętym krzemu i że ruda ta zostaje całkowicie pozbawiona chromu podczas drugiej fazy procesu (pierwsze stadium odkrzemiania). Odpada tu przeto potrzeba ponownego ładowania do pieca do wytwarzania krzemo-chromu żużli odpadkowych, zawierających jeszcze w większej lub mniejszej ilości tlenki, co pozwala, jak to już zaznaczono wyżej, na zastosowanie z korzyścią w tym piecu procesu o charakterze kwaśnym.

Należy nadmienić, że aczkolwiek trzy wspomniane poszczególnie fazy procesu sposobu według wynalazku niniejszego muszą następować po sobie we wskazanej tu kolejności, o ile chodzi o zastosowanie ich do wytwarzania i obróbki stopu krzemo-chromowego, to w praktyce można stosować je w rozmaitych odmianach pod względem ich kolejności jak to wykazują rozmaite odmiany sposobu według wynalazku przytoczone, tytułem przykładu, niżej.

Przykład I. Stosuje się urządzenie, składające się z pieca do wyrobu krzemo-chromu, pieca do topienia rudy chromowej oraz urządzenia do gwałtownego, energicznego mieszania np. typu wzmiankowanego wyżej, posiadającego dwa głębokie otwarte u góry zbiorniki połączone ze sobą bokami w ten sposób, aby ich osie pionowe były skierowane względem siebie pod dość dużym kątem. Dzięki temu, przez gwałtowne odchylenie tych zbiorników dokoła ich wspólnej osi można przełać lub przesypać zawartość jednego z nich do drugiego i odwrotnie tak szybko.

aby nastąpiło gruntowne przemieszanie różnych składników umieszczonych w tych zbiornikach.

W końcu trzeciej fazy w urządzeniu do gwałtownego mieszania stosuje się żużel, pochodzący z tej fazy procesu, kiedy zawiera on jeszcze pewne ilości tlenków i działa się znowu na stop krzemo-chromowy otrzymany z pieca do wytwarzania krzemo-chromu. Stop ten można wprowadzać do urządzenia do mieszania w stanie ciekłym lub stałym, co pozwala na niezależnienie (w czasie) pracy tego urządzenia od pracy pieca. Po energicznym zmieszaniu krzemo-chromu z żużlem usuwa się ten ostatni i zastępuje go roztopioną rudą chromową, pochodzącą z pieca do topienia żużli. Następnie po dodaniu wapna w stanie stałym mieszaninę energicznie miesza się ponownie. Po ukończeniu reakcji odkrzemiony stop żelazny topi się i usuwa się z urządzenia, a otrzymany żużel zostaje użyty do następnego zabiegu.

W tej postaci wykonania wynalazku porządek w jakim następują po sobie trzy fazy procesu jest zgodny z podanym wyżej schematem procesu.

Przykład II. Aparatura składa się z pieca do wytwarzania krzemo-chromu, pieca do topienia żużli oraz urządzenia do energicznego mieszania. W odróżnieniu od przykładu poprzedniego krzemo-chrom, częściowo odkrzemiony w drugiej fazie procesu, w każdym cyklu magazynuje się i rozkrusza. Rozporządza się przeto stale pewnym zapasem żużla w stanie rozdrobnionym i częściowo odkrzemionym. Poszczególne zabiegi przeprowadza się w kolejności następującej.

Z pieca do topienia żużli pobiera się określoną ilość roztopionego żużla, składającego się zasadniczo z rudy chromowej i wapna i wprowadza do urządzenia do mieszania wraz z rozdrobnionym krzemo-chromem częściowo odkrzemionym, po czym uskutecznia się energiczne mieszanie, co

wywołuje ostateczne odkrzemianie krzemo-chromu i kończy trzecią fazę procesu. Uzyskany żelazo-chrom usuwa się z urządzenia z pozostawieniem w nim wytworzonego żużla. Następnie do tego urządzenia ładuje się potrzebną ilość wytwarzanego stopu z pieca do wytwarzania krzemo-chromu i miesza energicznie w celu całkowitego usunięcia z żużla Cr_2O_3 (druga faza procesu). Po ukończeniu tego mieszania usuwa się z jednej strony żużel, a z drugiej częściowo odkrzemiony krzemo-chrom, który po skrzepnięciu zostaje przechowany do późniejszej przeróbki.

W tym przykładzie wykonania sposobu kolejność obydwóch faz odkrzemiania w urządzeniu mieszalnym jest taka sama jak w przykładzie pierwszym.

Przykład III. Aparatura zawiera piec do wytwarzania krzemo-chromu, piec do topienia krzemo-chromu oraz urządzenie do energicznego mieszania. Podobnie jak w przykładzie poprzednim częściowo odkrzemiony krzemo-chrom, pochodzący z drugiej fazy procesu, topi się i magazynuje w każdym cyklu. Poszczególne czynności zachodzą w kolejności następującej.

Częściowo odkrzemiony krzemo-chrom wprowadza się do pieca do topienia wraz ze składnikami tworzącymi żużle: rudę chromową i wapnem. Po roztopieniu tych składników pozwala się im reagować ze sobą przez czas wystarczający do osiągnięcia stopu o żądanej zawartości w nim krzemu (trzecia faza procesu), przy czym ilość rudy chromowej, wprowadzonej do pieca dobiera się w ten sposób, aby pod koniec procesu żużle zawierały tylko nieznaczną ilość Cr_2O_3 . Otrzymany żelazo-chrom wylewa się z pieca. Powstały żużel stosuje się w urządzeniu do energicznego mieszania jednocześnie z krzemo-chromem, pochodzącym z pieca redukcyjnego, a który jest stosowany w stanie roztopionym lub stałym. Stop i żużel miesza się energicznie w ciągu mniej więcej 2 minut

(druga faza procesu) w celu częściowego odkrzemiania krzemo-chromu i całkowitego, praktycznie biorąc, usunięcia Cr_2O_3 , zawartego jeszcze w żużlu. Następnie żużel usuwa się a częściowo odkrzemiony krzemo-chrom topi się i magazynuje do późniejszej przeróbki.

W tym przykładzie wykonania kolejność stosowania obydwóch faz zachodzi w porządku odwrotnym w porównaniu z kolejnością jaką stosowano przy tej samej ilości krzemo-chromu.

Poniżej przytoczono szczególny przykład wykonywania sposobu według wynalazku niniejszego.

W piecu do wytwarzania krzemo-chromu, stosując jako materiał wyjściowy 150 części rudy chromowej, 190 części kwarcu oraz 98 części koksu, wytworzono krzemo-chrom o składzie chemicznym:

45% Si, 0,030% C = 40% Cr i resztę stopu stanowi głównie żelazo.

Z drugiej strony w piecu roztopiono mieszaninę 103 części wagowych rudy chromowej i 80 części wapna.

Następnie do urządzenia do mieszania załadowano 1500 kg opisanej roztopionej mieszaniny i 410 kg częściowo odkrzemionego krzemo-chromu, pochodzącego z zabiegów poprzedzających a składającego się z 33% Si, 51% Cr i 0,027% C oraz z żelaza.

Stosowany krzemo-chrom został uprzednio rozdrobniony w takim stopniu, aby przechodził całkowicie przez sito o 5-cio-milimetrycznych oczkach.

Po dwóch minutach energicznego mieszania uzyskano około 560 kg żelazo-chromu, zawierającego 0,12% Si, 0,024% C i 73,50% Cr. Zawierał on przeto bardzo małą ilość krzemu oraz węgla. Po skończeniu mieszania usunięto metal pozostawiając żużel w urządzeniu. Żużel ten zawierał, jak wykazała analiza, 7% Cr_2O_3 , 25% SiO_2 , 0,20% FeO , 9,50% Al_2O_3 , 46% CaO i 11,50% MgO .

Na żużel ten wylano 365 kg roztopionego krzemo-chromu, o składzie chemicznym podanym wyżej.

Po 2 minutach energicznego mieszania otrzymano 395 kg krzemo-chromu, częściowo odkrzemionego i zawierającego 32% Si, 52% Cr i 0,027% C.

Pozostały żużel zawierał zaledwie 0,5% Cr_2O_3 oraz 0,14% FeO i był zupełnie pozbawiony tlenków poddających się redukcji.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania stopów żelaznych o niskiej zawartości węgla zwłaszcza żelazo-chromu oraz innych stopów jak żelazo-niklu, żelazo-tytanu, żelazo-molibdenu przez odkrzemianie stopu krzemowego, zawierającego wspomniany metal stanowiący składnik stopu i bardzo mało węgla za pomocą żużla utworzonego zasadniczo z tlenku metalu stopowego, np. rudy tego metalu i nielotnej zasady np. wapna, znamienny tym, że wytwarza się stop krzemowy, poddając mieszaninę kwarcu i rudy metalu stanowiącego składnik wytwarzanego stopu redukcji węglem sposobem kwaśnym bez dodawania żużla odpadkowego, a następnie stop krzemowy poddaje odkrzemianiu w dwóch zabiegach za pomocą żużla wspomnianego powyżej, przy czym zabieg pierwszy polega na mieszaniu energicznym stopu krzemowego z żużlem otrzymanym przy drugim zabiegu poprzednio przeprowadzonego cyklu, dzięki czemu podczas tego zabiegu żużel ten, praktycznie biorąc, zostaje całkowicie pozbawiony tlenku metalu stanowiącego składnik wytwarzanego stopu, a stop krzemowy zostaje częściowo odkrzemiony, zabieg zaś drugi polega na obróbce tego częściowo odkrzemionego stopu za pomocą żużla świeżego utwo-

rzzonego zasadniczo z rudy metalu przeznaczanego do wytwarzania stopu i zasady nielotnej, dzięki czemu podczas tego zabiegu stop krzemowy zostaje odkrzemiony do żądanej końcowej zawartości krzemu.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienne tym, że podczas reakcji stopu pośredniego z żużlem poddaje się go razem z żużlem pierwotnym energicznemu wzajemnemu mieszaniu.
3. Sposób według zastrz. 1, znamienne tym, że do żużla pierwotnego dodaje się tlenku żelaza.
4. Sposób według zastrz. 1, znamienne tym, że podczas drugiej fazy procesu stosuje się wytwarzany stop początkowy w postaci rozdrobionej, a żużle początkowe w stanie roztopionym.
5. Sposób według zastrz. 1, znamienne tym, że wytwarza się stop pierwotny przez redukcję mieszaniny materiałów zawierających tlenki składnika stopowego np. rudy tego składnika, oraz materiałów, zawierających tlenki o cha-

rakterze kwaśnym czynnika redukcyjnego np. krzemionki, przy czym stosunek ilości tego tlenku do ilości stosowanego czynnika zasadowego, np. wapna jest tak duży aby przebieg reakcji posiadał charakter kwaśny.

6. Sposób według zastrz. 1, znamienne tym, że proces przerywa się po pierwszym zabiegu odkrzemiania i stop magazynuje się i rozdrabnia, a następnie obrabia żużlem świeżym w piecu, np. w tym samym, w którym się przygotowuje ten żużel — dopóty, aż zawartość środka redukującego stop zostanie obniżona do żądanej wartości końcowej, po czym wylewa się go z pieca, żużel zaś pozostały z tego zabiegu stosuje się do reakcji ze świeżym stopem krzemowym.

Société D'Electro - Chimie,
D'Electro-Metallurgie et des
Acieries Electriques D'Ugine

Zastępca: inż. W. Zakrzewski
rzecznik patentowy