



POLSKIEJ RZECZYPOSPOLITEJ LUDOWEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 43028

VEB Nickelhütte St. Egidien *)

St. Egidien, Niemiecka Republika Demokratyczna

Kl. ~~18 1~~ 20

406 39/36

Sposób wytwarzania oczyszczonego żelazoniklowego dodatku stopowego

Patent trwa od dnia 26 marca 1959 r.

Pierwszeństwo: 13 listopada 1958 r. (Niemiecka Republika Demokratyczna).

Przemysł stalowniczy przy wytwarzaniu stopowych stali zawierających nikiel bardzo często używa jako dodatku do stali w miejsce niklu hutniczego także stopu żelazoniklowego jeżeli odpowiada on żądanym warunkom. Ta namiastka niklu hutniczego w postaci żelazoniklowego dodatku stopowego ma tylko wtedy specjalne znaczenie, jeżeli jest się zmuszonym do zastosowania wytworzenia na podstawie bazy rudy niklowej, żelaza gąbczastego metodą Kruppa i jeżeli pragnie się realizować możliwie zyskowne otrzymywanie żelaza łącznie z niklem w postaci metalicznej grudy.

Znane są następujące sposoby wytwarzania żelazoniklowego dodatku stopowego i surowki niklowej z nieoczyszczonej grudy żelaza niklo-

wej otrzymanej w procesie wytworzenia żelaza gąbczastego metodą Kruppa.

Pierwszy sposób polega na utlenieniu, utworzonego z grudy roztopionego stopu surowki przez przedmuchiwanie powietrza w konwerterze przy nieprzerwanym wzbogacaniu zawartości niklu i przeprowadzaniu tworzącego się tlenku żelaza do żużla.

Drugi sposób polega na utlenieniu utworzonego z grudy roztopionego stopu surowki przez rozpylenie, za pomocą sprężonego powietrza i przetapianiu powstałych grud, które są mieszaniną tlenku metalu i metalu, przy wykozystaniu reakcji $\text{Fe} + \text{NiO} = \text{Ni} + \text{FeO}$.

Trzeci sposób polega na przetapianiu grudy żelazoniklowej w piecu zbliżonym do pieca martenowskiego i dalszym zagęszczaniu stopu przez nadmuchiwanie tlenu przy natychmiastowym oddzielaniu żużla z powierzchni kapieli.

Czwarty sposób polega na bezpośrednim sto-

*) Właściciel patentu oświadczył, że współtwórcami wynalazku są dr Konrad Georgi i Klaus Fiedler.

pieniu grudy żelazonikowej w piecu elektrycznym.

Jeżeli podda się wymienione sposoby krytycznemu rozważeniu, nasuną się następujące wnioski:

Sposób utleniania w konwertorze z powodu ogromnego zużycia wyłożenia ceglanego wnętrza wskutek powstawania nadzwyczaj wysokich temperatur i korozji bogatego w tlenek żelaza żużla jest zaledwie gospodarczo opłacalny, natomiast utlenianie przez rozpylenie prowadzi głównie do dużego zagęszczenia stopu względnie surówki niklu. Zagęszczenie przez nadmuchiwanie tlenu na roztopioną kapiel stopu połączone jest także z powstawaniem silnych szkodliwych naprężeń w ceglanej wykładzinie pieca. Możliwość topienia grudy żelazonikowej w piecach elektrycznych jest zależna od posiadania do dyspozycji taniej energii elektrycznej i dlatego nie jest ogólnie stosowana. Oprócz tego otrzymuje się przy tym stopy o bardzo niskiej zawartości niklu, ponieważ w piecach elektrycznych nie można przeprowadzić bardziej pełniejszego utleniania żelaza.

Duże znaczenie przy wytwarzaniu żelazonikowego dodatku stopowego posiada oczyszczenie, a w szczególności odsiarczenie. Ponieważ grudy żelazonikowe na podstawie doświadczenia wykazują wyższą zawartość siarki (1,5—3% S) niż czysta żelgruda (< 0,8% S), a z drugiej strony usunięcie siarki na podstawie jej wysokiego powinowactwa do niklu przedstawia w stopach żelazonikowych wielkie trudności na przykład w surówce żeliwnej, dlatego znane sposoby odsiarczania surówki, jak metoda retortowa, wdmuchiwanie odczynników odsiarczających, zastosowanie wodorotlenków metali alkalicznych mogą być stosowane do stopów żelazonikowych, dopiero po znacznym wstępnym odsiarczeniu ich.

W związku z tym należy dodatkowo uwzględnić, że temperatura topienia nieoczyszczonego stopu żelazonikowego jest o 150°—200° C wyższa od temperatury topienia zwyczajnej surówki, tak że przy odsiarczającym traktowaniu stopu na zewnątrz ogrzewanego agregatu istnieje niebezpieczeństwo zakrzepnięcia stopu.

Sposób według wynalazku ma za zadanie uniknięcie tych trudności przy wytwarzaniu żelazonikowych dodatków stopowych o zawartości niklu od 15 do 70%, a przeważnie od 15 do 30% Ni, z grudy żelazonikowej przez uprzednie spiekanie grudy w sztucznym ciągu z jednoczesnym wstępnym odsiarczeniem, łącznie z topieniem spiekanej materiału w piecach

szybowych lub trzonowych przy dalszym odsiarczaniu i ostatecznym usunięciu pozostałej siarki stopionego stopu aż do otrzymania właściwego stopu.

Aby stopioną grudę żelazonikową można było przekształcić w piecu szybowym w materiał granulowany o wielkości ziaren poniżej 3 mm, okazuje się niezbędna uprzednia jego aglomeracja. Ta aglomeracja jest przeprowadzona według wynalazku za pomocą spiekania w sztucznym ciągu na panwi lub na stole względnie w taśmowym aparacie spiekalniczym w taki sposób, że spala się intensywnie drobną grudę zawierającą 4—5% wody bez dodatku paliwa (lub ze znikomą ilością), przy wystarczająco dużej próżni, przy czym proces spiekania prowadzi się w komorze ssącej do końca przy wykorzystaniu części metalicznego żelaza grudy jako paliwa.

Przy spiekaniu grudy na skutek zmiany warunków spiekania, a w szczególności ciągu sztucznego i dodatku materiału palnego, jest się w stanie tak wpływać na temperaturę i czas spiekania, że uzyskuje się zamierzone słabsze lub silniejsze utlenianie metalicznego żelaza, a więc osiągnie się każde ostateczne zagęszczenie zawartości niklu w stopie żelazonikowym na przykład w granicach od 25 do 70%. Ten fakt jest o tyle godny uwagi, o ile przez to przy utlenieniu żelaza w celu zagęszczenia niklu w stanie stopionym w pełni uniknie się także zużycia ceglanego wyłożenia wnętrza agregatu do topienia, co na przykład zaledwie umożliwia osiągnąć opisany na wstępie sposób konwertorowy.

Dalszą ważną cechą tego procesu jest osiągnięcie w określonych warunkach wstępne odsiarczenie materiału grudy. Przeprowadzone doświadczenia wykazały, że maksymalne wstępne odsiarczenie zostanie osiągnięte wtedy, kiedy gruda będzie spiekana bez dodatku materiałów obcych i paliwa, przy nawilżeniu jej i przy możliwie szybkim odprowadzeniu gazów odlotowych zawierających SO_2 . Przy tym wydzielająca się siarka rozdziela się między gaz odlotowy, powstający żużel zasobny w żelazo i pozostały metal, którego względne wstępne odsiarczenie wynosi 65 do 75% (przykład I).

Te dane odnoszą się do nieoczyszczonej grudy o zawartości siarki od 2 do 3%, której utlenianie przy spiekaniu jest tak regulowane, że pozostały metal zawiera mniej jak 30% Ni. Jeśli spiekanie prowadzi się tak, że powstający stop zawiera więcej jak 30% Ni, wówczas opada procent wstępnego odsiarczenia. Przy zawartości

niklu ponad 50% okazuje się, że na skutek silnego powinowactwa Ni—S i otrzymania znacznej ilości metalu zachodzi wzmożone a nie malejące odsiarczanie.

Dalej przy spiekaniu grudy istnieje możliwość dodania pożądaných domieszek dla późniejszego procesu topienia jak na przykład kamienia wapiennego, wapna palonego, piasku kwarcowego, żużla z pieca retortowego itd. w ilości każdorazowo do 20% zawartości grudy w spieku, w postaci ziaren o wielkości równej ziarnom grudy bez potrzeby dodawania paliwa do materiału spiekanego.

Wytworzone tworzywo spiekane zostanie poddane stopieniu dla oddzielenia utworzonego żużla i metalu, przy czym rozpoczęte już przy spiekaniu odsiarczanie jest kontynuowane dalej.

Jeżeli chce się wytworzyć żelazonikłowy dodatek stopowy o zawartości 15—30% Ni, wówczas używa się utleniającego względnie neutralnego stopionego spieku z koksem specjalnym lub wielkopieczowym i dodatkiem kamienia wapiennego lub wapna palonego w ilości niezbędnej do wytworzenia żużla w piecu szybowym z ogrzewanym trzonem przy użyciu podgrzanego lub wzbogaconego w tlen dmuchu. Jednocześnie istnieje możliwość niesienia w dowolnym stosunku spieku z dużymi kęsami grudy uzyskanej metodą Kruppa. Zadaniem możliwie silnie zasadowego żużla wapniowego jest zatrzymanie w żużlu już w procesie spiekania znajdującej się siarki i osiągnięcie dalsze odsiarczenie metalu, które wynosi w zależności od biegu pieca od 8 do 15%.

Na tym procesie topienia dla oddzielenia metalu od żużla kończy się powstałe odsiarczanie, które ze skutkiem zostanie przeprowadzone w piecu elektrycznym przy pomocy ciekłego wsadu metalicznego z pieca trzonowego za pomocą od 10 do 15% dodatku palonego wapnia przy temperaturze około 1450°C i redukującej atmosferze, przy czym przy usuwaniu większej zawartości siarki można skutecznie ten proces stosując zmianę żużla. Ciekły wsad metaliczny zapewnia właściwy nakład energii.

Żelazonikłowy dodatek stopowy o wyższej zawartości niklu (> 30% Ni) topi się natomiast ze spieku od neutralnego do lekko utleniającego w piecu elektrycznym lub płomiennym (także w obrotowym piecu płomiennym) bez dodatku nieoczyszczonej grudy przy dodaniu spieku i zlewaniu utworzonego żużla oraz odsiarczeniu za pomocą zmielonego kamienia wapiennego

przy kilkakrotnej zmianie żużla.

Opisane rodzaje żelazonikłowego dodatku stopowego są w sprzedaży i odpowiadają warunkom technicznym, żądanym przez przemysł stalowniczy.

Również ważne znaczenie ma możliwość, iż przerabianie grudy żelazonikłowej według wynalazku może być zastosowane do samej żelgrudy. Sytuacja ta umożliwia rozdzielenie w wielkim piecu procesu przerabiania drobnoziarnistej grudy zawierającej siarkę od przerabiania samej grudy.

Przykład. Do spiekania w prostokątnej panwi użyto nieoczyszczonej grudy żelazonikłowej o wielkości ziaren poniżej 3 mm, która zawierała obok 9,11% Ni, 3,19% siarki i 4% wody.

Próżnia w komorze ssącej wynosiła 200 mm słupa wody, czas spiekania przy 12 cm grubości warstwy spiekanej około 40 minut.

Produkt spiekania składał się w stosunku wagowym z 44% metalu o zawartości 24,08 Ni i 0,68% siarki, jak również 56% żużla o zawartości 0,26% Ni i 2,22% S. Jednocześnie wydzielą się około 270 m³ gazów odlotowych o zawartości 1,95 mg SO₂. Przy ostatecznym topieniu redukującym następuje oddzielenie metalu od żużla przy dodatku 15% kamienia wapiennego.

Otrzymany uzysk w stosunku wagowym wynosi metalu 63,7% o zawartości 15,19% Ni i 0,55% S oraz 36,3% żużla o zawartości 0,17% Ni i 1,64% S. Przy odsiarczeniu pozostałej siarki w piecu elektrycznym przy jednorazowym traktowaniu za pomocą 15% zmielonego kamienia wapiennego przez okres 30 minut otrzymuje się ostateczną zawartość siarki w metalu wynoszącą 0,04%.

Objaśnienie dodatkowe 1.

Zależność zawartości niklu w pozostałym metalu od dodatku koksu przy próżni o różnej wielkości przy spiekaniu nieoczyszczonej grudy uwidoczniła jest na rysunku.

Objaśnienie dodatkowe 2.

Zależność zawartości niklu uzyskanego przy wstępnym odsiarczaniu w metalu w procesie spiekania grudy.

gruda		uzyskany metal w spieku	
% Ni	% S	% Ni	% S
9,11	3,19	69,8	4,20
		59,3	2,44
		40,2	1,70
		37,0	1,55
		31,8	1,17
		25,0	0,84
		24,0	0,68

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania oczyszczonego żelazoniklowego dodatku stopowego o zawartości niklu od 15 do 70%, przeważnie od 15 do 30% z nieoczyszczonej grudy żelazoniklowej, otrzymanej w procesie wytwarzania żelaza gąbczastego, metodą Kruppa, znamienny tym, że drobnoziarnistą grudę, na przykład o wielkości ziaren poniżej 3 mm, poddaje się spiekaniu w sztucznym ciągu, a otrzymany spiek jest poddawany normalnemu procesowi topienia, przy czym przez odpowiednie nastawienie warunków spiekania, jak sztucznego ciągu, dodatku paliwa, regulowanie utlenienia żelaza metalicznego i grudy przy ominięciu stanu stopionego, jest tak regulowane, że w rezultacie stopiony metal zawiera od 15 do 70% Ni.
2. Sposób według zastrz. 1 i 2, znamienny tym, że przy spiekaniu żelazoniklowych dodatków stopowych o zawartości od 15 do 30% Ni, uprzednio przeprowadza się odsiarczenie metalu do zawartości od 35 do 25% uprzedniej zawartości siarki, przez przeprowadzenie siarki do żużla i gazów odlotowych, przy czym materiał spiekany nie otrzymuje żadnych dodatków, jak paliwa lub innych materiałów.
3. Sposób według zastrz. 1 i 2, znamienny tym, że spiekanie drobnoziarnistej grudy wykonuje się bez dodatku paliwa w sztucznym ciągu, przy czym w tych warunkach otrzymuje się żelazoniklowy dodatek stopowy o zawartości od 15 do 30% niklu, podczas gdy przez dodanie znikomego dodatku paliwa pozwala na wytworzenie żelazoniklowego dodatku stopowego o zawartości niklu od 30 do 70%.
4. Sposób według zastrz. 1—3, znamienny tym, że uzyskany aglomerat do wytwarzania żelazoniklowego dodatku stopowego o zawartości niklu od 30 do 70% stapia się w piecu elektrycznym lub płomiennym (w obrotowym piecu płomiennym) w atmosferze od neutralnej do lekko utleniającej, przy uzupełnieniu aglomeratu materiałem splekanym i zlewaniu tworzącego się żużla.
5. Sposób według zastrz. 1—3, znamienny tym, że przy spiekaniu grudy żelaznej uzyskuje się wstępnie odsiarczony produkt, nadający się jako materiał wsadowy do pieca wielkiego, pieca szybowego i pieca płomiennego.

VEB Nickelhütte St. Egidien

Zastępca: mgr Józef Kamiński
rzecznik patentowy

