

(19) C2 (11) 93145 (13) UA

(98) вул. Л. Первомайського, 11, кв. 45, м. Київ, 01023

(85) 2009-09-09

(74) Мошинська Ніна Миколаївна, (UA)

(45) [2011-01-10]

(43) [2009-12-10]

(24) 2011-01-10

(22) 2008-01-10

(12) Патент України (на 20 р.)

(21) a200909263

(46) 2022-03-16

(86) 2008-01-10 PCT/EP2008/000138

(30) 10 2007 006 529.0 2007-02-09 DE

(54) СПОСІБ ВІДНОВЛЕННЯ ВИСОКОХРОМИСТОГО ШЛАКУ В ЕЛЕКТРОДУГОВІЙ ПЕЧІ СПОСОБ ВОССТАНОВЛЕНИЯ ВЫСОКОХРОМИСТОГО ШЛАКА В ЭЛЕКТРОДУГОВОЙ ПЕЧИ METHOD FOR REDUCING OF HIGH-CHROMIUM SLAG IN ELECTRIC ARC FURNACE

(56) Заявка UA а 200512440, 12.05.2006 1 Заявка UA а 200810770, пріор.01.02.2006, публ. 25.12.2008 1 WO 0014287 A1, 16.03.2000 2 EP 0655508 A1, 31.05.1995 2 EP 0829545 A1, 18.03.1998 2

(71) DE CMC ЗИМАГ АГ DE CMC ЗИМАГ АГ DE SMS SIEMAG AG

(72) DE Райхель Йоханн DE Райхель Йоханн DE Reichel, Johann DE Розе Лутц DE Розе Лутц DE Rose Lutz

(73) DE CMC ЗИМАГ АГ DE CMC ЗИМАГ АГ DE SMS SIEMAG AG

При получении нержавеющей стали во время расплавления твердого материала в электродуговой печи образуется шлак, который содержит большую часть оксидов металлов, прежде всего оксида хрома. При этом концентрация оксида хрома часто достигает значения более 30 %. Такие шлаки в связи с их составом до этого времени не могли быть восстановлены до желательной степени. Чтобы минимизировать обусловленную этим высокую затрату ценных компонентов, в изобретении предлагается загружать в электродуговую печь окатыши или брикеты (8), которые состоят из определенной смеси носителя железа как балластного материала, углерода или углерода и кремния как восстановителя, а также из связующего, при этом они, плавая под слоем шлака (7) в стальном расплаве (6), химически реагируют с оксидами металла в шлаке (7), в частности, с имеющимся оксидом хрома, восстанавливая его. Реакционные газы (16), которые образуются при этом, состоящие в основном из монооксида углерода, благоприятным образом способствуют при этом вспениванию шлака (7).

При одержанні нержавіючої сталі під час розплавлення твердого матеріалу в електродуговій печі утворюється шлак, який містить високу частку оксидів металів, передусім оксиду хрому. При цьому концентрація оксиду хрому часто досягає значень більше 30 %. Такі шлаки через їх склад до цього часу не могли бути відновлені до бажаної міри. Щоб мінімізувати зумовлену цим високу втрату цінних компонентів, винаходом пропонується завантажувати в електродугову піч котуни або брикети (8), які складаються з певної суміші носія заліза як баластного матеріалу, вуглецю або вуглецю і кремнію як відновника, а також із зв'язуючого, при цьому вони, плаваючи під шаром шлаку (7) в сталевому розплаві (6), хімічно реагують з оксидами металу в шлаку (7), зокрема, з наявним оксидом хрому, відновлюючи його. Реакційні гази (16), що утворюються при цьому, які складаються в основному з монооксиду вуглецю, сприятливим чином сприяють при цьому спінюванню шлаку (7).

During the production of stainless steel, a slag is formed during the melting of the solid material in the electric arc furnace, the slag having a high degree of metal oxides, particularly chromium oxide. The chromium concentration often reaches value of more than 30 %. Currently, such slags cannot be reduced to a desired degree due to their composition. In order to minimize the resulting high loss of recyclable material, the invention provides to charge the electric arc furnace with pellets, or briquettes (8), which are made of a defined mixture of an iron carrier as the ballast material, carbon, or carbon and silicon, as the reducing agent, and a binder, wherein they react beneath the slag layer (7) in the steel melt (6) with the metal oxides of the slag (7), particularly with the chromium oxide present, in a floating, chemical, and reducing manner. The reaction gases (12) produced in the process, which are mainly made of carbon monoxide, advantageously support a foaming of the slag (7).

1. Спосіб відновлення високохромистого шлаку (7), присутнього при витопі нержавіючої сталі в електродуговій печі (1) поверх сталю розплаву (6), в якому в шлак (7) додають формовані частки, такі як котуни або брикети (8), компоненти яких здатні реагувати з оксидами металів в шлаку (7) і відновлювати їх, причому котуни або брикети (8), які завантажують в електродугову піч (1), містять визначену суміш носія заліза як баластного матеріалу, вуглецю або вуглецю і кремнію як відновника, а також зв'язуюче, при цьому компоненти котунів або брикетів (8) під шаром шлаку хімічно здатні реагувати з оксидами металу в шлаку (7), зокрема, з наявним оксидом хрому і відновлювати його з утворенням реакційних газів (16), сприяючих спінюванню шлаку, який **відрізняється** тим, що баластний матеріал складається насамперед зі створюючих неіржавіючу сталь елементів - заліза і хрому, при цьому як баластний матеріал використовують низьколегований дрібний лом щільністю приблизно 7 т/м^3 , тонкоподрібнений і що є носієм заліза.
2. Спосіб за п. 1, який **відрізняється** тим, що щільність котунів або брикетів (8) встановлюють значенням $3\text{-}4 \text{ т/м}^3$ з тим, щоб котуни або брикети (8) плавали в плавці (6) поблизу межі (13) поділу фаз розплав/шлак.
3. Спосіб за п. 1, який **відрізняється** тим, що як баластний матеріал використовують сплав зі складом FeCrNC , що містить приблизно $8\% \text{ C}$ і $3\% \text{ Si}$.
4. Спосіб за будь-яким з пп. 1-3, який **відрізняється** тим, що в котунах або брикетах (8) вуглець знаходиться в формі коксу, а кремній в формі FeSi або, альтернативно, як SiC .
5. Спосіб за будь-яким з пп. 1-4, який **відрізняється** тим, що склад котунів або брикетів (8) визначають виходячи із співвідношення вуглець в формі коксу - FeSi , причому склад варіюють в наступному діапазоні, мас. %:
кокс $> 60\%$,
 FeSi (70-75) $> 20\%$,
інші баластні матеріали $> 20\%$,
зв'язуюче $< 2\%$.
6. Спосіб за п. 5, який **відрізняється** тим, що як зв'язуюче використовують мелясу і цемент і/або бітуми, асфальтовий пек або гідрат кальцію.
7. Спосіб за будь-яким з пп. 4-6, який **відрізняється** тим, що передбачений попередній процес пресування, в якому стиснення котунів або брикетів (8) проводять так, щоб тривалість їх розчинення при реакції з компонентами шлаку (7) відповідала оптимальному відновленню, передусім, оксиду хрому.
8. Спосіб за будь-яким з пп. 4-7, який **відрізняється** тим, що котуни або брикети (8) відносно їх форми і розміру виконані так, щоб було можливе їх пневмотранспортування.
9. Спосіб за будь-яким з пп. 1-8, який **відрізняється** тим, що котуни або брикети завантажують в електродугову піч (1) з урахуванням одержуваного сорту сталі, встановлюючи наступні конкретні діапазони кількості, з розрахунку на 1 м^2 ванни металу:
аустенітні плавки: $1\text{-}4 \text{ кг/т/м}^2$ рідкої сталі,
феритні плавки: $1,5\text{-}3 \text{ кг/т/м}^2$ рідкої сталі.
10. Спосіб за п. 9, який **відрізняється** тим, що швидкість подачі котунів або брикетів встановлюють постійною зі значенням більше 5 кг/т/хв .
11. Спосіб за п. 10, який **відрізняється** тим, що подачу котунів або брикетів здійснюють в кільцевий простір між бічними стінками (10) печі і електродним контуром, утвореним електродами (5).

Винахід стосується способу відновлення високохромистого шлаку, що знаходиться при одержанні нержавіючої сталі в електродуговій печі на ванні сталі, при якому в шлак завантажують формовані предмети, такі, як котуни або брикети, компоненти якого реагують з оксидами металу шлаку, відновлюючи їх.

При роботі електродугової печі, завантажені тверді матеріали, насамперед лом і сплави, розплавляються електричною дугою електродів, які опущені зверху в ємність печі. При цьому шлак, крім своєї основної функції - видалення небажаних компонентів зі сталі, виконує захисну функцію, оскільки він частково заповнює простір між кінцями електродів і поверхнею металу і захищає жаростійку футеровку печі від променистої енергії електричної дуги. Цю захисну функцію шлаку можна поліпшити, якщо відповідним способом добитися спінювання шлаку.

Для цього документ EP 0829545B1 пропонує спосіб одержання пінистого шлаку на розплаві нержавіючої сталі в електродуговій печі, причому в шлак вводиться порошок за допомогою нагнітального середовища, наприклад азоту, що складається з оксиду металу (оксиду цинку або оксиду свинцю) і вуглецю. Оксид, що міститься в порошку, відновлюється, реагуючи з вуглецем. При цьому в шлаку утворюються пузири, які складаються в основному з монооксиду вуглецю і які пінять шлак. Через зумовлену формою порошку відносно високу поверхню відбувається коротка, інтенсивна реакція з шлаком, яка, крім того, протікає в обмеженому просторі поблизу пристрою подачі або повітродувки у ванні розплавленого металу.

Щоб усунути нестачі введення порошкоподібних речовин, в документі WO 2004/104232 A1 запропоновано матеріали для спінювання шлаку (суміш оксиду металу і вуглецю) подавати в електропіч у вигляді формованих частинок. При цьому щільність цих формованих частинок встановлюється так, щоб вони плавали в шлаку, переважно поблизу межі поділу фаз сталь/шлак.

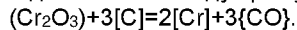
При одержанні нержавіючої сталі, під час плавлення твердої шихти в електродуговій печі утворюється шлак, який містить високу частку оксидів металів, передусім оксиду хрому. При цьому концентрація оксиду хрому часто досягає значень більше 30%. Такі шлаки через їх склад до цього часу не могли бути відновлені в бажаній мірі.

Щоб звести до мінімуму небажану втрату цінних компонентів, зумовлену високим вмістом оксиду хрому в шлаку, винахід направлений на розробку способу відновлення шлаку при витопі нержавіючої сталі, в якому позитивний досвід спінювання шлаку поєднується з подачею пресованих формованих частинок в електродугову піч.

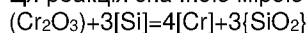
Поставлене завдання вирішене відмітними ознаками пункту 1 формули винаходу тим, що, котуни або брикети, які завантажуються в електродугову піч, складаються з певної суміші носія заліза як баластного матеріалу, з вуглецю або вуглецю і кремнію як відновника, а також зв'язуючого, при цьому котуни або брикети під шаром шлаку беруть участь в хімічній реакції відновлення з оксидами металів в шлаку, зокрема, що містить оксид хрому, причому реакційні гази, що утворюються, в основному монооксид вуглецю, сприяють спінюванню шлаку.

Переважні варіанти здійснення винаходу наведені в залежних пунктах формули.

Відновлення оксиду хрому в шлаці протікає за реакцією



Ця реакція значною мірою заміняє класичне відновлення кремнієм, тобто



і зменшує витрати на відновлення. Крім того, поліпшується енергетичний баланс, оскільки потрібна менша кількість вапна для встановлення необхідної основності шлаку.

Щоб котуни або брикети за винаходом плавали в плавці поблизу межі поділу фаз плавка/шлак, щоб вони під шаром шлаку могли хімічно реагувати з оксидами металів шлаку, їх щільність встановлюють на значення 3-4 т/м³. Це досягається відповідним чином встановленим співвідношенням в суміші між баластним матеріалом і відновником. При цьому баластний матеріал складається в основному з елементів, що утворюють неіржавіючі сталі: залізо і хром, причому, згідно з одним переважним варіантом здійснення винаходу, як баластний матеріал може застосовуватися низьколегований дрібний лом з щільністю приблизно 7 т/м³, дрібно подрібнений, як залізний наповнювач. Альтернативно або додатково можна також використовувати як баластний матеріал сплав з складом FeCrHC (високовуглецевий ФХ) із вмістом С приблизно 8% і Si приблизно 3%. Доданий до цих баластних матеріалів відновник вуглець або вуглець і кремній є згідно з винаходом коксом, як носієм вуглецю і FeSi, або, альтернативно, SiC, як носієм кремнію. Склад котунів або брикетів, що одержується, визначається, крім щільності, яка досягається, додатково відношенням вуглець-FeSi, відповідно до чого склад може варіюватися в наступному діапазоні:

кокс >60%

FeSi (70-75) >20%

інші баластні матеріали >20%

зв'язуюче <2%.

Щоб такі суміші можна було пресувати в тверді котуни або брикети, потрібне відповідне зв'язуюче. Тут добре показали себе меляса і цемент, але, альтернативно, для пресування можуть використовуватися також бітуми, асфальтовий пік і гідрат кальцію.

При одержанні котунів або брикетів важливо, щоб одержувані форма і розмір, а також ущільнення, що має місце, відповідали їх подальшому застосуванню. Тут потрібно, щоб час розчинення при їх реакції з компонентами шлаку, передусім з оксидом хрому, відповідав оптимальному відновленню. Тому вони повинні бути термостабільні і не розпадатися одразу після їх введення в гарячу електродугову піч. Крім того, в тому, що стосується їх форми, розміру і міцності, вони повинні бути такими, щоб дозволяти пневмотранспортування, щоб їх можна було легко завантажувати в електродугову піч.

Кількість котунів або брикетів, що завантажуються в електродугову піч для відновлення оксиду хрому в шлаку, залежить в основному від одержуваного сорту сталі, причому в електродуговій печі мають місце наступні конкретні діапазони кількостей котунів або брикетів, з розрахунку на 1 м² ванни металу:

аустенітні плавки: 1-4 кг/т/м² рідкої сталі,

феритні плавки: 1,5-3 кг/т/м² рідкої сталі.

Швидкість завантаження котунів або брикетів встановлюється при цьому на постійне значення більше 5 кг/т/хв., причому котуни або брикети подаються в кільцевий простір між бічною стінкою печі і утвореним в середині печі електродним контуром з електродів.

Інші особливості і переваги винаходу детальніше пояснюються далі на схематично зображених кресленнях одного прикладу здійснення.

Показано:

Фіг.1: переріз електродугової печі з пристроями введення котунів або брикетів,

Фіг.2: вигляд в збільшенні межі поділу фаз, утвореного між сталним розплавом і плаваючим на ній шлаком.

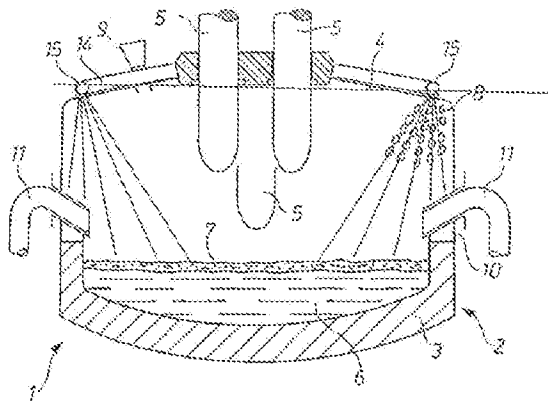
Показана на Фіг.1 електродугова піч 1 складається з ємності 2 з вогнетривкою футеровкою 3, а також пічного склепіння 4 і трьох електродів 5, яке через склепіння 4 печі введене в ємність 2. В нижній частині ємності 2 в межах вогнетривкої футеровки 3 знаходиться сталний розплав 6 з розплавленим шлаком 7, що лежить поверх. Для котунів або брикетів 8, що завантажуються для відновлення шлаку в кільцевий простір між бічною стінкою 10 печі і електродного контуру, утвореного електродами 5, є наступні можливості:

- котуни або брикети 8 вводяться всередину печі гравітаційним транспортером через отвір 9 в зведенні,
- котуни або брикети 8 вводяться всередину печі системою пневмоподавання через кільцевий трубопровід 14, що проходить радіально до пічного склепіння 4, із завантажувальними отворами 15,
- котуни або брикети 8 вводяться всередину печі пневматично або самопливом через пристрій 11 подачі, що знаходиться в бічних стінках 10 печі.

На Фіг.2 в збільшеному масштабі показана ділянка межі 13 поділу фаз плавка/шлак, утвореної між шлаком 7 і сталним розплавом 6. Напрямом стрілки 17 позначений можливий шлях одного брикету 8, що завантажується в електродугову піч 1. Після проходження через шар шлаку 7 він знаходиться всередині розплаву 6, але ще нижче помітні межі розділення фаз плавка/шлак 13. Потім через наявну різницю щільності з розплавом 6 він під дією підйімальної сили 18 починає рух вгору 19, все ще плаваючи в розплаві 6, в задане кінцеве положення 20 відразу під межею 13 поділу фаз розплав/шлак. У цьому положенні 20, що знаходиться безпосередньо під шаром шлаку 7, відбувається бажане відновлення металів, що містяться в шлаку оксидів і, зокрема, оксиду хрому, що знаходиться тут. При цьому виділяються реакційні гази 16, в основному монооксид вуглецю, які показані як світлі точки в шарі шлаку 7. Залишки 12 брикетів, що залишилися після реакції відновлення брикету 8 з шлаком 7, показані як чорні точки. Оскільки їх склад тепер змінився, ці залишки 12 брикетів можуть тепер також частково спливати в шлаку 7.

Список позицій для посилань

- 1 електродугова піч
- 2 ємність
- 3 вогнетривка футерівка печі
- 4 склепіння печі
- 5 електроди
- 6 сталний розплав
- 7 шлак
- 8 котуни або брикети
- 9 отвір в склепінні
- 10 бічні стінки печі
- 11 впускний трубопровід
- 12 залишки котунів або брикетів
- 13 межа розділення фаз плавка/шлак
- 14 кільцевий трубопровід
- 15 завантажувальний отвір
- 16 реакційні гази
- 17 напрям входу котунів або брикетів в сталний розплав
- 18 підймальна сила для котунів або брикетів в сталному розплаві
- 19 можливий підймальний рух котунів або брикетів в сталному розплаві
- 20 кінцеве положення котунів або брикетів в сталному розплаві



Фіг.1

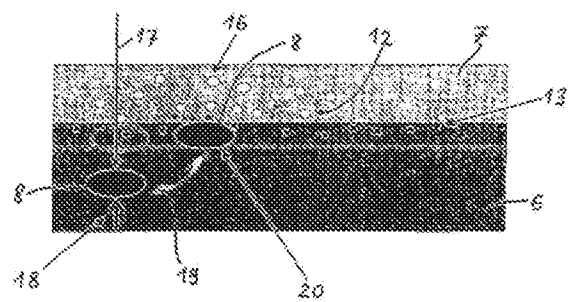


FIG. 2