



AKADEMIA GÓRNICZO – HUTNICZA
im. Stanisława Staszica
w Krakowie



**WYDZIAŁ INŻYNIERII METALI
I INFORMATYKI PRZEMYSŁOWEJ**

Prof. dr hab. inż. Andrzej Łędzki
Dr inż. Andrzej Michaliszyn
Dr inż. Arkadiusz Klimczyk

METALURGIA EKSTRAKCYJNA ŻELAZA

CZĘŚĆ II

PROCESY RAFINACYJNE

/do użytku wewnętrznego AGH/

Kierunek: Metalurgia, Rok: II, Semestr: IV

I. Materiały wsadowe do procesów stalowniczych.

Materiały wsadowe procesów stalowniczych można podzielić na 3 grupy:

1. Materiały metaliczne:
 - Surówka żelaza przeróbcza.
 - Złom stalowy.
 - Żelazostopy i metale techniczne.
2. Materiały żuzłotwórcze:
 - Wapno hutnicze.
 - Kamień wapienny.
 - Dolomit.
 - Fluoryt.
 - Inne.
3. Materiały świeżące i nawęglające:
 - Czysty tlen gazowy.
 - Ruda żelaza.
 - Grafit.
 - Koks.
 - Inne.

Surówka żelaza przeróbcza

Polska Norma pod względem składu chemicznego wyróżnia dwa gatunki przeróbczych surówek żelaza.

Gat.	Skład chemiczny, %								
	Si	Mn	P, max.				S, max.		
			1	2	3	4	1	2	3
M1	0,76-1,25	do 1,0	0,15	0,25	0,30	0,50	0,030	0,050	0,060
M2	Do 0,75								

Skład chemiczny surówek przeróbczych ma zasadnicze znaczenie technologiczne i ekonomiczne i jest uwarunkowany m.in. programem produkcyjnym i warunkami technicznymi stalowni oraz możliwościami procesu wielkopicowego.

Surówki przerobcze zawierają zazwyczaj od 3,8 do 4,5% węgla. Zawartość tego składnika zależy w głównej mierze od zawartości w niej innych składników. Składniki węglowodórce /mangan, chrom, wanad, tytan/ będą zwiększać w surówce zawartość węgla. A składniki takie jak: krzem, fosfor, siarka poprzez tworzenie z żelazem związków międzymetalicznych będą zmniejszać zawartość węgla w surówce. Z uwagi na to, że zawartość takich składników w surówce jak: Cr, V, Ti i S jest niewielka, to decydujący wpływ na zawartość w niej węgla będą wywierały: Mn, Si P. zgodnie z normą ich zawartość może zmieniać się, stąd zawartość węgla w surówce nie może być ściśle określona. Zawartość Mn zgodnie z normą nie przekracza 1,0%, choć w praktyce stosowane są surówki o znacznie niższych zawartościach.

Krzem jest składnikiem surówki, którego utlenianie w procesach stalowniczych powoduje wydzielanie dodatkowych ilości ciepła. Krzem obniżając zawartość węgla w surówce podwyższa jej temperaturę topnienia i dlatego surówki takie spuszcza się z wielkiego pieca przy wyższej temperaturze. Stąd nazywane są surówkami gorącymi. Jednocześnie zwiększona zawartość krzemu w surówce zwiększa ilość żużla i utrudnia jego formowanie w procesie stalowniczym, obniża trwałość wyłożenia ogniotrwałego, zmniejsza uzysk stali. Z tego względu surówka przeznaczona do przerobu w procesie konwertorowym poddawana może być procesowi odkrzemiania, czyli zmniejszania w niej zawartości krzemu.

Odkrzemianie może być realizowane następującymi metodami.

Rodzaj	Miejsce odkrzemiania	Metoda wprowadzania materiału odkrzemianego
Ciągły	Rynna wielkopiecowa	- tlenek żelaza /metoda naprowadzania/
	Piec ciągły typu korytowego	- tlenek żelaza /metoda wdmuchiwanie/
Porcjowy	Kadź torpeda	- tlenek żelaza /metoda wdmuchiwanie/
	Kadź surówkowa	- tlen gazowy /dmuch górny/
	Piec stalowniczy	- tlen gazowy /wdmuchiwanie/

Obniżanie zawartości krzemu w surówce daje również dodatkowe efekty takie jak: zmniejszenie zużycia wapna w procesie stalowniczych oraz zmniejszenie ilości powstałego żużla. Za optymalną zawartość krzemu w surówce przyjmuje się zawartość rzędu 0,1-0,2 %. W Polsce z uwagi m.in. na niestabilność warunków wsadowych w procesie konwertorowym pracuje się z pewną rezerwą cieplną po to, że w przypadku konieczności przerobu surówki

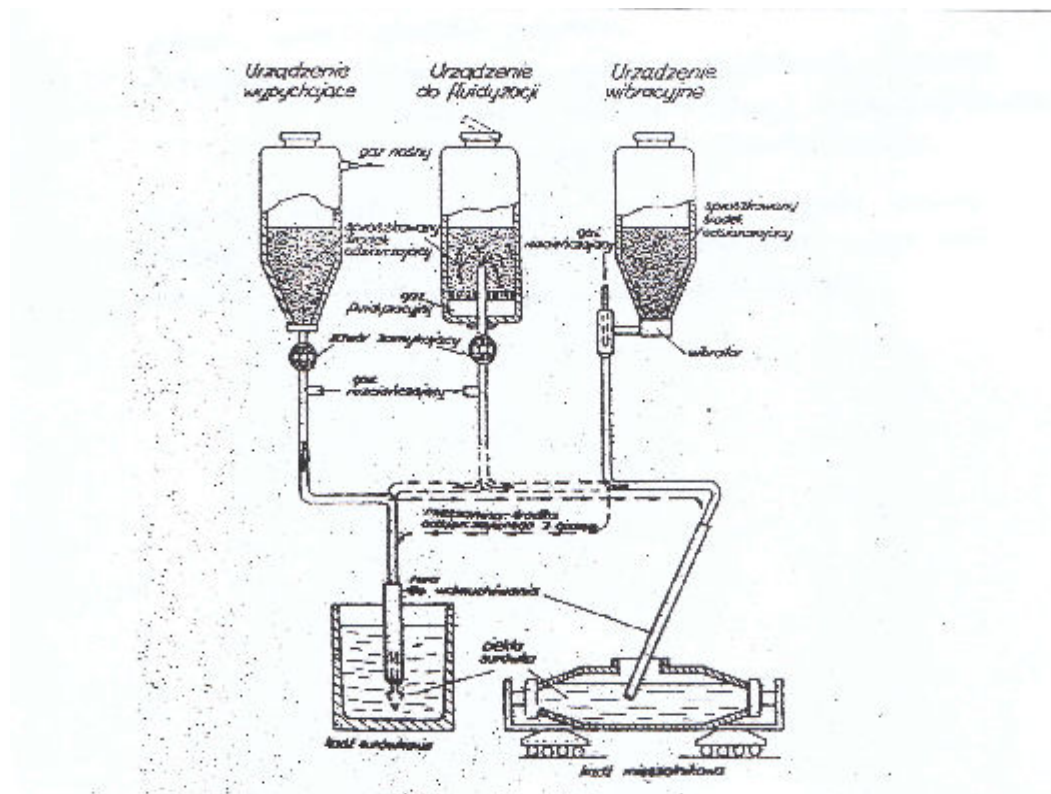
„zimnej” można było bezpiecznie przeprowadzić proces. Stąd w Polsce z reguły zawartość krzemu w surówce jest na poziomie 0,5% i wyżej.

Fosfor jest domieszką szkodliwą stali i dlatego w procesie stalowniczym występuje konieczność obniżenia jego zawartości do możliwie niskich. Stąd równie ważne jest stosowanie materiałów wsadowych, w tym surówek o możliwie niskich zawartościach fosforu. Wśród metod pozapiecowej rafinacji surówki polegającej na jej odfosforowaniu znane są metody z wykorzystaniem materiałów na bazie sody kaustycznej i na bazie wapna. W grupie metod pierwszych wykorzystuje się, że Na_2O jest bardziej zasadowym tlenkiem niż CaO . Wadą tych metod jest niekorzystne oddziaływanie alkali na środowisko pracy oraz wyłożenie ogniotrwałe. Wśród tych metod wyróżnić można m.in. proces SARP polegający na wdmuchiwanie do uprzednio odkrzemionej surówki / <0,10 %Si/ sody na rynnę lub w kadzi torpeda. Końcowa zawartość fosforu w surówce jest na poziomie 0,005% a siarki 0,002%. W drugiej grupie metod w procesie ORP do odkrzemionej surówki / <0,15%/ wdmuchiwane jest wapno a końcowa zawartość fosforu w surówce jest na poziomie 0,015% a siarki 0,005%.

Siarka podobnie jak fosfor jest szkodliwa domieszką stali i dlatego w procesie stalowniczym powinna być usunięta z kąpieli metalowej do możliwie najmniejszych zawartości. Procesy stalownicze mają ograniczoną sprawność odsiarczania i dlatego w praktyce zawartość siarki w stali jest proporcjonalna do jej zawartości w surówce. Dlatego też istnieje grupa metod pozapiecowego odsiarczania surówki. Metody te można podzielić na:

1. Metody przyspustowe.
2. Metody po zakończeniu spustu surówki.

W metodach pierwszych materiał odsiarczający: soda, wapno, węgiel wapnia naprowadzone są na spływającą surówkę. Metody te są mało skuteczne, gdyż zbyt krótki jest czas kontaktu reagujących faz i niewystarczające ich wymieszanie a ponadto końcowa zawartość siarki zależy od jej początkowej. W metodach drugich stosowane jest odsiarczanie w kadziach z mieszaniem mechanicznym lub z wdmuchiowaniem środka odsiarczającego. Metody te charakteryzują się dobrym wymieszaniem reagujących faz oraz regulowanym czasem przebiegu. Ponadto końcowa zawartość siarki w surówce nie zależy od jej początkowej zawartości. Największą skuteczność odsiarczania uzyskuje się podczas wdmuchiwania środka odsiarczającego. Jest to spowodowane większą powierzchnią podziału faz: surówka-środek odsiarczający. Środek odsiarczający: wapno, karbid a także sproszkowany magnez wdmuchiwany jest do surówki poprzez grafitowe lance zanurzeniowe. Końcowa zawartość siarki w surówce jest poniżej 0,01% /rys.1/.



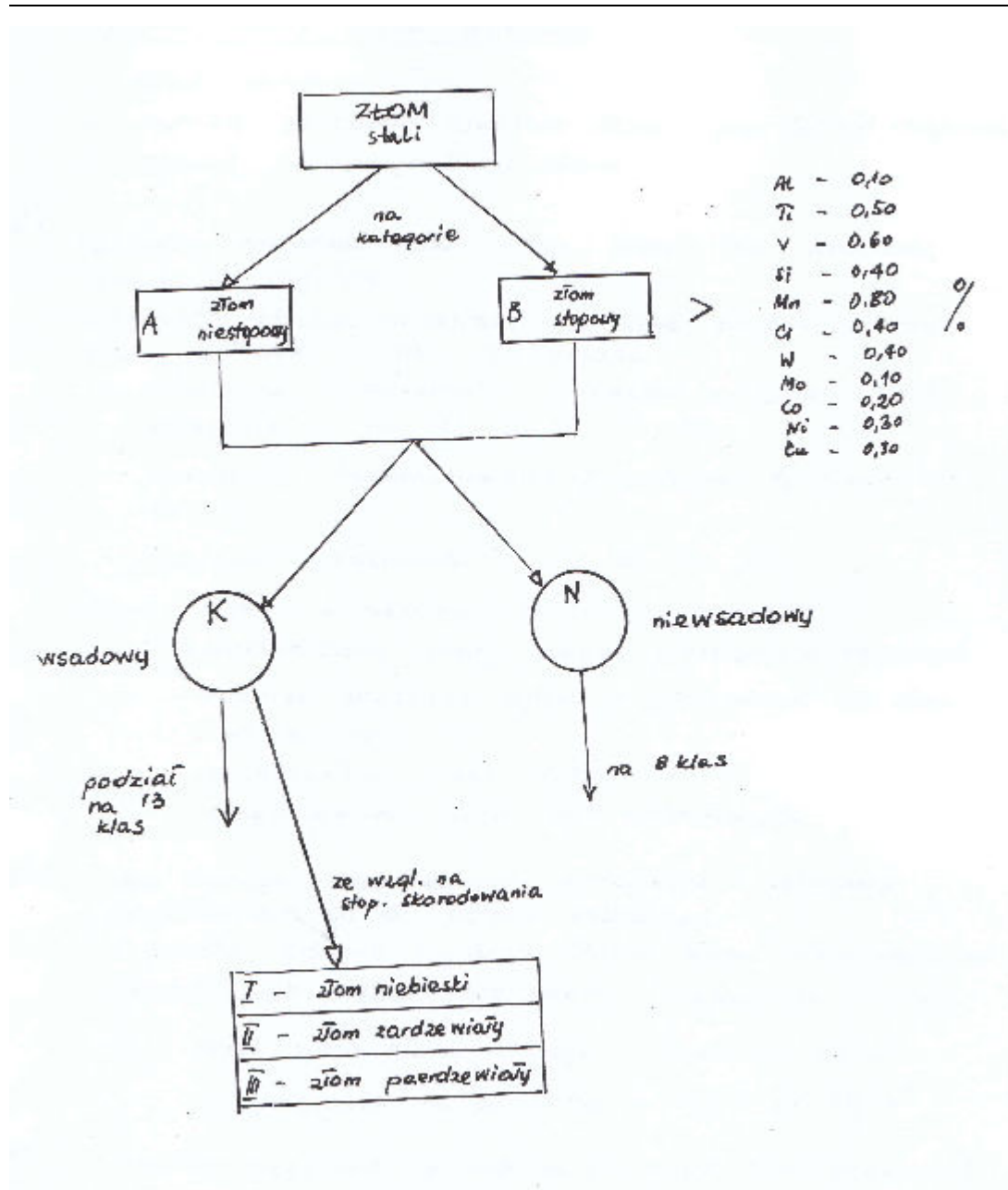
Rys.1. Wdmuchiwanie środków odsiarczających do kadzi surówkowych.

Złom stalowy

Złom stalowy ze względu na źródła jego powstawania podzielić można na:

1. Złom poamortyzacyjny.
2. Odpady produkcyjne.

Złom poamortyzacyjny są to zużyte i zniszczone obiekty, konstrukcje, maszyny i wyroby. Źródłami jego są: zakłady przemysłowe, przedsiębiorstwa budowlane i montażowe, transport, gospodarstwa domowe i rolnicze. Charakteryzuje się on dużą różnorodnością, może zawierać w sobie wszystkie gatunki stali stopowych, niestopowych, metali nieżelaznych a także zanieczyszczeń niemetalicznych. Skład chemiczny złomu jest na ogół nieznan. Odpady produkcyjne to odpady powstające w procesie wytwarzania stali, jej przeróbki plastycznej oraz obróbki mechanicznej. Źródłami są: hutnicze wydziały /stalownie, odlewnie, walcownie, kuźnie i inne/, warsztaty obróbki mechanicznej, wytwórnie konstrukcji stalowych. Odpady produkcyjne powstające na hutniczych wydziałach noszą nazwę złomu obiegowego. Znany jest jego skład chemiczny, co ułatwia jego zagospodarowanie.



Rys. 2. Podział złomu stalowego.

Komentarza wymaga definicja złomu stopowego. Otóż, jeśli w złomie będzie, chociaż jeden składnik w podanej obok zawartości to złom ten już zostanie zakwalifikowany, jako złom stopowy. Jest to ważne z dwóch powodów:

1. Czynniki metalurgiczny.
2. Czynniki ekonomiczny.

Ad.1/ Pierwiastki takie jak: Cu, Ni, Co, Mo w procesach metalurgicznych nie utleniają się, to znaczy nie można obniżyć ich zawartości drogą utleniania.

Przykład:

Wytapiamy w piecu łukowym stal w gatunku 18-8 tj. zawierającą ok. 18% Cr i ok. 8% Ni. Otóż na skutek niewłaściwego rozeznania składu chemicznego złomu, po roztopieniu kąpieli metalowej okazało się, że zawartość w niej niklu wynosi np. 11%. Jak wyżej stwierdzono, nie można obniżyć zawartości niklu w procesie stalowniczym drogą utleniania. Pozostaje, zatem zmiana gatunku wytapianej stali.

Ad.2/ Jest ekonomicznie nieuzasadnione stosowanie drogiego złomu stopowego do wytwarzania stali węglowych zwykłej, jakości. Stąd tak ważna jest odpowiednia selekcja złomu pod względem składu chemicznego.

Złom newsadowy jest to taki złom, którego postać uniemożliwia bezpośrednie zastosowanie w procesie stalowniczym. Wymaga on zastosowania odpowiednich metod przerobu złomu. W sposób ogólny metody przerobu złomu podzielić można na metody:

1. Rozdrabniające.

- Cięcie ogniowe /stosowane do rozdrobnienia wielkowymiarowego złomu średniego i ciężkiego/.
- Cięcie mechaniczne /jest to cięcie na nożycach mechanicznych, hydraulicznych. Odmianą jest tu prasonożyca/.
- Kruszenie /pośrednia metoda, z reguły kruszy się długie wióry na kruszarkach młotkowych/.
- Przerób strzałowy /metodą tą przerabia się złom żeliwny o wadze powyżej 20Mg. Wykonywany jest w specjalnych dołach strzałowych/.
- Kafarowanie /zasadnicza metoda rozdrabniania złomu żeliwnego, do kilkunastu ton. Wykorzystuje się energię kinetyczną spadającego z pewnej wysokości bijaka kafarowego/ .

2. Scalające.

- Paczkowanie /zagęszczanie złomu w agregatach zwanych paczkarkami. Możliwość zagęszczenia do $2\text{Mg}/\text{m}^3$. Wadą jest brak kontroli, nad jakością zagęszczonego materiału/.
- Brykietowanie /ubijanie wiórów/.

Z punktu widzenia szybkości ładowania złomu decydującą jest gęstość lub ciężar objętościowy / kg/cm^3 lub Mg/m^3 / . Np. objętościowa waga złomu lekkiego wynosi: 0,1 – 0,2

Mg/m³ a po przerobieniu na paczkarce: 1,6 – 2,1 Mg/m³. Nie mniej ważnym jest stopień zanieczyszczenia złomu. Chodzi tu o:

- Metale nieżelazne /pochodzące ze złe wysortowanego złomu poamortyzacyjnego/.
- Pierwiastki i substancje niemetaliczne /guma, lakier, oleje, siarka, fosfor/.
- Pierwiastki stopowe /stają się zanieczyszczeniem gdy ich obecność w złomie wsadowym dla wytopu danego gatunku jest niepożądana/.

Żelazostopy i metale techniczne.

Stosowane są do odtleniania i uzupełniania składu chemicznego kąpieli metalowej. W sposób ogólny podzielić je można na: odtleniacze, dodatki stopowe i modyfikatory. Powinny one zawierać możliwie jak najwięcej składnika podstawowego, małą ilość domieszek szkodliwych oraz powinny mieć odpowiednią wielkość kawałków. Do najważniejszych należą:

- Żelazokrzem – stosowany, jako odtleniacz oraz jako dodatek stopowy przy wytwarzaniu stali wysokokrzemowych i o zwiększonej zawartości krzemu. Najczęściej stosowany jest w gatunku FeSi 45 i FeSi 75 /liczby oznaczają średnią zawartość krzemu w stopie/. Żelazokrzem wytwarzany jest w piecach łukowych metodą elektrotermiczną. Stosowany jest w postaci kawałkowej.
 - Żelazomangan i mangan techniczny – stosowany jest jako odtleniacz i dodatek stopowy. Może być wytwarzany w wielkim piecu i piecu elektrycznym. Wytworzony w wielkim piecu nosi nazwę wysokowęglowego /6-8 %C/ i 60-70 %Mn. Droga rafinacji w piecach elektrycznych wytwarza się odmiany niskowęglowe. Do produkcji stopów o małej zawartości żelaza stosowany jest mangan techniczny. Stosowany jest w postaci kawałkowej.
 - Żelazochrom i chrom techniczny – podobnie jak przy FeMn rodzaj żelazochromu zależy od zawartości węgla /wysokowęglowy, średniowęglowy, niskowęglowy i bezwęglowy/. FeCr wysokowęglowy wytwarzany jest metodą elektrotermiczną w piecach łukowo-oporowych przy użyciu reduktorów węglowych. Stop bezwęglowy /do 0,06% C/ produkowany jest przez próżniowe odwęglenie. Zastosowanie poszczególnych gatunków jest następujące: odmiana wysokowęglowa – do produkcji stali np. narzędziowych oraz stali niskowęglowych wysokochromowych nierdzewnych, kwaso i żaroodpornych wytwarzanych metodami próżniowymi. Odmiana bezwęglowa – do produkcji stali niskowęglowych wysokochromowych
-

nierdzewnych, kwaso- i żaroodpornych wytwarzanych metodami klasycznymi. Do produkcji stopów o małej zawartości żelaza stosowany jest mangan techniczny. Stosowany jest w postaci kawałkowej.

- Aluminium – powszechnie stosowane do odtleniania kąpieli metalowej oraz regulacji ziarna austenitu. Może być dodatkiem stopowym przy wytwarzaniu stali do azotowania i żaroodpornych. Stosowany w postaci kawałkowej i granulek z uwagi na to, że jest metalem lekkim coraz powszechniej jest zastępowany poprzez wprowadzanie go do stali w kadzi w postaci drutu metodą zanurzeniową.

Materiały żużlotwórcze

Z materiałów żużlotwórczych wytwarza się w sposób świadomy żużel o optymalnym składzie chemicznym i ilości. Do podstawowych materiałów żużlotwórczych należy wapno hutnicze.

Wapno hutnicze

Uzyskuje się przez wypalenie kamienia wapiennego w piecach wapienniczych typu: szybowego, obrotowego i specjalnej konstrukcji, np. piec dwuszybowy typu Maerza.

W temp. 900°C kamień wapienny ulega termicznej dysocjacji, zgodnie z reakcją /1/:



Reakcja /1/ jest reakcją endotermiczną.

W zależności od typu pieca, temperatury wypalania uzyskuje się:

- Wapno miękko palone, wypalane w temp. 1050-1150 °C
- Wapno średnio palone, wypalane w temp. 1200-1250 °C
- Wapno twardo palone, wypalane w temp. 1300-1350 °C

Ocena przydatności wapna do procesów metalurgicznych. Do parametrów określających jakość wapna hutniczego należą:

1. Skład chemiczny.
 2. Kawałkowość wapna.
 3. Reaktywność wapna.
 4. Porowatość.
 5. Czas od momentu wypalania do zastosowania w procesie metalurgicznym.
-

Ad.1/ Skład chemiczny wapna hutniczego według PN przedstawiono poniżej.

Klasa wapna	Zawartość, %			Straty prażenia
	min. CaO	min. SiO ₂	max.S	
I	93	2,0	0,1	5,0
II	90	2,0	0,5	5,0

Z powyższej tabeli wynika, że wapno hutnicze powinno mieć: jak największą zawartość CaO, gdyż to pozwala na osiągnięcie wymaganej zasadowości żużła przy mniejszym zużyciu wapna a co za tym idzie jak najmniejszą zawartość SiO₂. Siarka jest niepożądanym składnikiem wapna, ponieważ zwiększa całkowitą ilość siarki wnoszoną do procesu stalowniczego wraz z materiałami wsadowymi. Coraz częściej stosowane jest w procesie konwertorowym wapno dolomityzowane, które podwyższa zawartość MgO w żużlu a przez to poprawia trwałość wyłożenia ogniotrwałego typu magnezytowo-węglowego.

Ad.2/ W dynamicznym procesie konwertorowym szczególnego znaczenia nabiera kawałkowość wapna. Za optymalną wielkość kawałków wapna przyjmuje się 20-30 mm.

Ad.3/ Zdolność wapna do łatwego rozpuszczania się w żużlu określana jest za pomocą reaktywności. Reaktywność wapna zależy od: sposobu i stopnia wypalania wapna. Jest ona określana dwoma metodami, przy czym dla celów metalurgicznych większe znaczenie ma metoda z miareczkowaniem, gdzie miarą reaktywności wapna jest ilość zużytego 4n HCl. Wyróżnia się tu 4 klasy wapna.

Ad.4/ Jest to ważny parametr mający wpływ na powstawanie żużła, związane z procesem rozpuszczania się CaO. Największą porowatość wapna uzyskuje się dla wapna wypalanego w temperaturze ok. 1100°C.

Ad.5/ Czas użycia wapna w procesie metalurgicznym nie powinien przekraczać 3 dni od momentu wypalania. Dłuższe składowanie powoduje spadek jego reaktywności. Związane to jest z pochłanianiem przez wapno wilgoci.

Dla zobrazowania jak ważna jest jakość wapna w procesie tworzenia żużła, poniżej podano wymagania jakościowe dotyczące wapna w koncernie Thyssen Stahl:

-
- Wapno dostarczane jest w szczelnie zamkniętych pojemnikach z pieców wapienniczych oddalonych o ok. 80 km od huty.
 - Każda partia wapna w wagonie ma certyfikat dotyczący parametrów wapna.
 - Wymagania dotyczące składu chemicznego są następujące:
 - CaO – 96-97%
 - SiO₂ – 1 %
 - S - 0,01-0,02%
 - Straty prażenia – 1%
 - Podczas rozładunku wagonów, z każdego z nich w sposób automatyczny pobierana jest próba do centralnego laboratorium.
 - Podziarno powstałe w czasie rozładunku jest brykietowane i wykorzystywane w procesie.
 - Wapno o próbie reaktywności poniżej 330 ml HCl nie jest stosowane w procesie / II klasa/.

Dolomit, fluoryt

Dolomit jest minerałem, którego głównym składnikiem jest węglan wapnia i magnezu. Stosowany jest w celu nasycenia żużła tlenkiem manganu, a przez to ograniczenie szkodliwego działania żużła na wyłożenie ogniotrwale typu magnezytowo-węglowe. Podobną rolę spełnia wapno dolomityzowane.

Fluoryt to minerał, którego głównym składnikiem jest fluorek wapnia. Stosowany jest do upłynniania żużła zasadowego bez zmniejszania jego zasadowości. W procesie metalurgicznym tworzy lotne pary typu fluorki krzemu, które w dużym stopniu zanieczyszczają atmosferę, stąd jego zastosowanie ulega ciągłemu ograniczaniu.

Materiały świeżące i nawęglające

Zadaniem materiałów świeżących jest dostarczenie do procesu tlenu potrzebnego do przebiegu reakcji utleniania domieszek. Zaliczyć do nich można tlen gazowy i rudę żelaza, której rola w tym zakresie jest w zasadzie niewielka, gdyż nowoczesne piece łukowe stosują różnego rodzaju lance tlenowe. Materiały nawęglające są nośnikami węgla, potrzebnego do uzupełnienia składu chemicznego. Najczęściej do tego celu wykorzystuje się złom elektrod grafitowych i koks.
