

Zdzisław KULIŃSKI

Instytut Metalurgii Żelaza

METODY I SPOSOBY PRODUKCJI NISKOGLINOWEGO
ŻELAZOKRZEMU

Streszczenie. Omówiono metody wytwarzania żelazokrzemu 75% przeznaczonego do produkcji stali transformatorowej BS30 (zawartość $Al_{max} = 0,5\%$). Przedstawiono wyniki badań zmniejszenia zawartości Al za pomocą różnych mieszanek dodawanych do kadzi w stanie stałym. Najlepsze wyniki odglinowania uzyskuje się przy dodawaniu mieszanki pirytowo-fluorytowej z dodatkiem rudy żelaza.

1. WSTĘP

Przy wytapianiu stali transformatorowej w gatunku BS30 przeznaczonej do walcowania na zimno blach o małej stratności powinien być stosowany 75% żelazokrzem o wysokiej czystości. Wymagania dotyczące czystości tego żelazokrzemu obejmują następujące ograniczenia jego składu:

Si	- 73-78%
maks. Al	- 0,50%
"	Ca - 0,50%
"	Mn - 0,50%
"	Ti - 0,20%
"	Zr - 0,20%
"	Cr - 0,15%
"	C - 0,10%
"	Cu - 0,10%
"	Ni - 0,10%
"	P - 0,05%
"	S - 0,05%
"	V - 0,05%
"	N_2 - 0,03%
"	B - 0,01%

Produkowany w kraju 75% żelazokrzem z uwagi na znaczną zawartość Al_2O_3 w popiele koksiku (rzędu 30%), jak również ze względu na zanieczyszczenie kwarcytów gliną zawiera w najlepszym przypadku około 1,5% Al i nie nadaje się do wytapiania stali transformatorowych o pożądanej niskiej stratności. W związku z tym musi on być poddawany obróbce pozapiecowej w kadzi

odpowiednimi materiałami syntetycznymi, dzięki czemu można uzyskać 75% żelazokrzem o niskiej zawartości glinu.

2. SPOSOBY RAFINACJI ŻELAZOKRZEMU

W publikacjach radzieckich, amerykańskich, japońskich, niemieckich i polskich [1-20] podano sposoby wytwarzania 75% żelazokrzemu o zawartości glinu poniżej 1%, a nawet do 0,5%. Zgodnie z tymi źródłami do produkcji tego gatunku żelazokrzemu należy używać szczególnie czystych materiałów surowych, względnie stosować specjalne metody rafinacji ciekłego żelazokrzemu w kadzi odpowiednimi żuźłami syntetycznymi, sprężonym powietrzem, tlenem, dwutlenkiem węgla, gazowym chlorem, czterochlorkiem krzemu, syderytom, siarkę lub jej związkami. Według tych autorów można osiągnąć stopień odglinowania 75% żelazokrzemu od 30% przy stosowaniu żużli syntetycznych oraz do 95%, stosując chlorowanie ciekłego metalu. Jednak Krawczenko i Sienebriennikow [7] kwestionują skuteczność tych sposobów i podają, że stop o bardzo niskiej zawartości glinu można uzyskać przez przetapianie 75% żelazokrzemu w kwaśnym piecu łukowym, stosując kwaśne żużle przy przetapianiu. Z zamiaru składającego się z 500 kg 75% żelazokrzemu, 130 kg mielonego kwarcytu i 70 kg wapna palonego, w wyniku przetapiania otrzymano 75% żelazokrzem o zawartości glinu zmniejszonej z 1,5% średnio do 0,23%. Jednostkowe zużycie energii elektrycznej wynosiło 1400 - 1500 kWh/t rafinowanego żelazokrzemu. W przypadku wprowadzania ciekłego żelazokrzemu do pieca rafinacyjnego, jednostkowe zużycie energii elektrycznej powinno zdaniem autorów pracy [7] wynosić 800-900 kWh/t stopu.

Zgodnie z najnowszymi danymi odglinowanie żelazokrzemu w praktyce przemysłowej przeprowadza się w stanie ciekłym w kadzi, stosując następujące metody:

- 1) utlenianie glinu stałymi i ciekłymi tlenkami,
- 2) utlenianie glinu gazowym tlenem lub powietrzem wzbogaconym w tlen,
- 3) rafinacja gazowym chlorem lub jego związkami,
- 4) rafinacja siarkę lub jej związkami.

Utleniającą rafinację 75% żelazokrzemu stałymi lub ciekłymi tlenkami i żuźłami można prowadzić np. w piecu indukcyjnym. W tym celu do roztopionego żelazokrzemu, znajdującego się w piecu, należy wprowadzić piasek kwarcowy łącznie z materiałami żużlotwórczymi. Reakcja między SiO_2 a Al, zawartym w żelazokrzemie, przebiega powoli i wymaga doprowadzenia ciepła. Obecnie w ZSRR w Kuźnieckiej Hucie Żelazostopów [8] na dużą skalę stosuje się rafinację 75% żelazokrzemu za pomocą syderytu.

Proces polega na utlenieniu glinu tlenkiem żelazawym i dwutlenkiem węgla, tworzącymi się w temperaturze rozkładu węglanów. Tworzące się w procesie tlenki magnezu i wapnia wiążą Al_2O_3 w anortyt ($\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) i

kordieryt ($2MgO \cdot 2Al_2O_3 \cdot 5SiO_2$), które są rozpuszczalne w żużlu. Syderyt o ziarnistości 40-100 mm wprowadzany jest bezpośrednio na strumień metalu podczas odlewania 75% żelazokrzemu z pieca do kadzi. Należy przy tym zaznaczyć, że zarzucono całkowicie operację wielokrotnego przelewania ciekłego metalu z kadzi do kadzi. Na podstawie badań przemysłowych stwierdzono, że przy wyjściowej zawartości glinu około 2% jego końcowa zawartość w żelazokrzemie nie przekracza 1,5% po wprowadzeniu 3% syderytu i 1,2% po wprowadzeniu 5% syderytu. Z bilansu materiałowego wyliczono, że straty żelazokrzemu podczas rafinowania wynoszą odpowiednio 2 i 4%.

Rafinację 75% żelazokrzemu tlenem podjęła Huta Knapsack (szwedzki patent nr 187226 z 1966 r.), modyfikując ją w późniejszym okresie. Zdaniem autorów pracy [15], rafinując taki żelazokrzem czystym tlenem, można obniżyć zawartość glinu do poniżej 0,5% bez strat krzemu w procesie rafinacji. Należy przy tym nadmienić, że w odniesieniu do 45% żelazokrzemu rafinacja tlenem i obniżenie glinu do 0,5% powodują rozpad tego żelazostopu, podczas późniejszego składowania [15]. Rafinacja przy użyciu tlenem z niewielką ilością pary wodnej prowadzi także do obniżenia zawartości fosforu.

Rafinację gazowym chlorem zastosowano w Calvert City (USA) [11]. Gazowy chlor doprowadza się rurą grafitową, głęboko zanurzoną (w pobliżu dna kadzi) w ciekłym żelazokrzemie. Zużycie chloru wynosi 15 kg na 1 t 75% FeSi. Straty krzemu w wyniku tworzenia się czterochloru krzemu są bardzo małe.

Metoda Enka [15] (patent RFN nr 1098931, 1967) polega na rafinacji 75% żelazokrzemu mieszaną chloru i tlenu. Można też gazów tych używać pojedynczo. W tabelicy 1 podano za autorami pracy [15] wyniki osiągane przy rafinacji 75% żelazokrzemu z osobna chlorem i tlenem.

Tabela 1

Wyniki rafinacji 75% FeSi chlorem i tlenem

Składnik	FeSi 75%		FeSi 75%	
	standardowy %	po rafinacji chloru %	standardowy %	po rafinacji tlenem %
Si	76,0	76,0	74,5	74,0
Al	0,80	0,08	0,95	0,2
Ca	0,15	0,01	0,1	0,01
Ti	-	-	0,06	0,05
Cr	0,08	0,08	0,1	0,1
P	-	-	0,04	0,03
C	0,05	0,05	0,05	0,02

W ZSRR [9] przeprowadzono badania nad stosowaniem do rafinacji 75% żelazokrzemu czterochloroku krzemu. Istota procesu polega na chlorowaniu sproszkowanego 75% żelazokrzemu gazowym czterochlorkiem krzemu, przy temperaturze 400-900°C. Stwierdzono, że wraz ze wzrostem temperatury i czasu trwania procesu oraz przy odpowiednim zmniejszeniu ziarnistości żelazokrzemu, podwyższa się stopień odglinowania. W optymalnych warunkach chlorowania 90-95% glinu zawartego w żelazokrzemie przechodzi w fazę gazową, przy czym straty metalu nie przekraczają 1-2%. Przy tej metodzie rafinacji można równocześnie usunąć z żelazokrzemu tytan w ilości 40-50%.

Rafinowanie ciekłego żelazokrzemu siarką i jej związkami stosowane jest w niektórych hutach USA na podstawie patentu nr 3511647 z dnia 12.V. 1970 r. Istota procesu polega na wytrzymaniu ciekłego żelazokrzemu przy temperaturze 1300-1600°C w atmosferze gazu obojętnego i wprowadzeniu do kąpieli siarki lub innych materiałów zawierających siarkę. Glin i inne szkodliwe zanieczyszczenia przechodzą w postaci siarczków do żużła, który jest ściągany z powierzchni metalu do koryt.

Rozpatrując poszczególne metody usuwania glinu z żelazokrzemu należy za niewątpliwie skuteczny uznać przetapianie wysokoglinowego żelazokrzemu w dodatkowym piecu łukowym o wyprawie kwaśnej, co jednak w warunkach krajowych nie wchodzi w rachubę z powodu braku takiego pieca. Uznano też, że przedmuchiwanie chlorem - jakkolwiek bardzo skuteczne - stwarza zbyt wiele trudności w zakresie bezpieczeństwa pracy.

Z tego też względu przeprowadzono w kraju badania nad opracowaniem optymalnego sposobu usuwania glinu z żelazokrzemu za pomocą:

- 1) stałych dodatków utleniających,
- 2) mieszanki pirytowo-fluorytowej,
- 3) mieszanek utleniających z dodatkiem pirytu,
- 4) tlenu gazowego.

Próby odglinowywania 75% żelazokrzemu były wykonane w latach 1968-73 [16-20] w warunkach przemysłowych przez zespół pracowników Instytut Metalurgii Żelaza i Huty Łaziska. Wyniki z uzyskanych badań podano w tablicy 2.

Jak widać z zestawionych rezultatów, trzy mieszanki dały najkorzystniejsze wyniki. Dlatego też z uwagi na optymalne warunki odglinowywania, dopuszczalny poziom zanieczyszczenia atmosfery i stan żużła po odglinowaniu, zalecono do stosowania przy produkcji żelazokrzemu niskoglinowego mieszanekę z serii XII, zawierającą 60 kg pirytu, 40 kg fluorytu i 40 kg rudy żelaza na 1 t FeSi. Przy stosowaniu tej mieszanki stopień odglinowania wynosił 75%. Należy przy tym zaznaczyć, że autorzy metody rafinacji 75% żelazokrzemu za pomocą mieszanki pirytowo-fluorytowej uzyskali w kraju patent na ten sposób odglinowywania (nr patentu 70806 z dnia 27.XII. 1974 r.). Przy stosowaniu tej metody występowało jednak niekiedy zwłaszcza przy zwiększonej dawce pirytu przekraczanie dopuszczalnych stężeń SO₂ w powietrzu podczas czyszczenia kadzi ze skrzepów żużła.

Zestawienie wyników z próbnych wytopów odglinowania 75% FeSi

Seria	Skład mieszanki odglinowującej	Sposób dodawanie mieszanki	Liczba wytopów w serii	Średnie obniżenie zawartości Si w stosunku do produktu wyjściowego, %	Średnie obniżenie zawartości Al w FeSi, %	Udział (%) wytopów o zawartości glinu				Udział wytopów o zawartości do 0,20% Ti	Średni czas przedsuchowania tlenem min.	Średnie zużycie tlenku na wytop m ³	Średni czas przedsuchowania powietrzem min.
						do 0,20%	do 0,50%	do 0,50%	pow. 0,50%				
I	100 kg FeS ₂ 112 kg CaF ₂	na strumień w czasie opuszczenia do kadzi	10	0,69	76,79	20	30	20	30	-	-	-	15
II	Tlen gazowy	-	13	0,48	41,80	-	-	-	100	-	16,5	6,30	-
III	60 kg rudy Fe 24 kg piasek kw. 8 kg CaF ₂	na strumień w czasie opuszczenia do kadzi	4	1,77	62,09	-	-	-	100	-	17,2	5,65	-
IV	30 kg rudy Fe 15 kg CaO 7 kg FeS 7 kg CaF ₂	ju.	8	0,07	54,12	-	-	-	100	-	13,6	3,60	-
V	40 kg FeS ₂ 52 kg CaF ₂	ju.	6	-	60,46	-	-	16,7	83,3	-	22,0	4,50	-
VI	40 kg magnazyt 30 kg piasek kw. 15 kg rudy Fe 15 kg CaF ₂	ju.	5	-	59,40	-	-	20,0	80,0	-	14,6	4,44	-
VII	40 kg FeS ₂ 52 kg CaF ₂	ju.	3	-	72,85	-	-	66,7	33,3	-	-	-	15
VIII	60 kg rudy Fe 30 kg CaO 10 kg CaF ₂ 20 kg FeS ₂	ju.	61	1,64	41,70	-	-	3,3	96,7	-	-	-	15
IX	60 kg rudy Fe 30 kg CaO 15 kg CaF ₂ 25 kg FeS ₂	ju.	67	3,81	55,35	-	1,50	29,8	68,7	92,84	-	-	14
X	60 kg rudy Fe 30 kg CaO 10 kg CaF ₂ 55 kg FeS ₂	ju.	22	1,54	61,25	-	-	27,28	72,72	81,81	-	-	16,7
XI	60 kg rudy Fe 30 kg CaO 15 kg CaF ₂ 55 kg FeS ₂	ju.	63	3,42	64,91	-	-	39,68	60,32	89,88	-	-	16
XII	40 kg rudy Fe 60 kg FeS ₂ 40 kg CaF ₂	ju.	16	-	75,55	-	19,00	43,75	37,25	100,00	-	-	15
XIII	40 kg rudy Fe 60 kg FeS ₂ 30 kg CaF ₂ 15 kg CaO	ju.	16	0,73	66,53	-	12,8	31,25	56,25	75,00	-	-	14,7

W związku z tym Huta Łaziska stosuje obecnie do odglinowywania 75% żelazokrzemu sydereyt z dodatkiem rudy żelaza, piasku kwarcowego i kamienia wapiennego. Stopień odglinowania żelazokrzemu przy tej metodzie wynosi około 75%, przy czym wydajność procesu wytwarzania 75% FeSi zmniejsza się o 20%.

3. PODSUMOWANIE

W wyniku przeprowadzonych badań można stwierdzić, że do krajowych warunków przemysłowych opracowane są dwie metody produkcji niskoglinowego 75% żelazokrzemu sposobem rafinacji zwykłego żelazokrzemu w kadzi za pomocą mieszanek odglinowujących w stanie stałym. Każda z tych metod ma swoje zalety i wady. Zdaniem autora niniejszego opracowania przy stosowaniu mieszanki pirytowo-fluorytowej z dodatkiem rudy żelaza, można dodatkowo obniżyć inne niepożądane składniki w 75% żelazokrzemie, do których należy między innymi tytan.

LITERATURA

- [1] Samarin A.M.: Praca zbiorowa. Stalepławilnoje proizvodstvo. Moskwa 1964.
- [2] Jednierał F.P.: Elektromietałurgia stali i ferrosplawow. Moskwa 1963.
- [3] Szczedrowickij Ja.S.: Wysokokriemmistyje ferrosplawy. Świerdłowski 1961.
- [4] Ryss M.A., Chodorowski Ja.N.: Proizvodstvo ferrosplawow. Moskwa 1961.
- [5] Patent ZSRR nr 149798 z dnia 14.IX.1962.
- [6] Własienko W.Je.: Naucznyje Trudy Dniepropietrowskowo Mietałurgiczeskowo Instituta wyd. 51, 1963, s. 110.
- [7] Krawczenko W.A., Sieriebriennikow A.A.: Stal 1967, nr 12, s. 1097.
- [8] Kanajew Ju.P.: Stal 1976, nr 8, s. 716.
- [9] Fiedorow N.Ja. i inni: Proizvodstvo ferrosplawow, Mietałurgia 1974, nr 3, s. 149.
- [10] Fiedorow N.Ja. i inni: Proizvodstvo tierrosplawow, Mietałurgia 1975, nr 4, s. 124.
- [11] Wise W.H.: AIME Electric Furnace Proceedings, t. 18, 1960, s. 465.
- [12] Gilbert G.S. i inni: Patent USA nr 3511647 z dnia 12.V.1970.
- [13] Patent japoński nr 14109 z dnia 23.VIII.1959.
- [14] Kreysa E.: Klepzig Fachberichte t. 79, 1971, nr 7, s. 411.
- [15] Durrer R. i inni: Metalurgie der Ferrolegierungen, wyd. II, Berlin 1972.
- [16] Kuliński Z. i inni: Sprawozdanie IMZ, FH/HS-8/67, nie publikowane.
- [17] Kuliński Z., Gürtler E.: Sprawozdanie IMZ nr 73, 1968, nie publikowane.

[18] Kuliński Z.: Sprawozdanie IMZ nr 1124, 1974, nie publikowane.

[19] Kuliński Z., Torz T.: Prace IH 26, 1974, nr 4/5.

[20] Kuliński Z.: Przegląd Nowości Hutnictwa Żelaza, 1975, nr 4.

МЕТОДЫ И ПРИЁМЫ ПРОИЗВОДСТВА НИЗКОАЛЮМИНИЕВОГО ЖЕЛЕЗОКРЕМНЯ

Резюме

В статье рассматриваются методы производства железокремня 75% предназначенного для производства трансформаторной стали BS30 (содержание $Al_{\text{макс}} = 0,5\%$). Приведются результаты исследований снижения содержания Al при помощи разных смесей добавляемых в ковш в твёрдом состоянии. Самые лучшие результаты (деалюминирования) получаются при добавке пиритово-флуоритовой смеси с добавкой руды железа.

THE METHODS AND WAYS OF LOW-ALUMINIUM FERROSILICON PRODUCTION

Summary

The methods of 75% ferrosilicon production used in the transformer steel production process (BS30 steel, Al_{max} content 0,5%) have been discussed. The results of research on lowering the Al content by means of various mixtures added to the ladle in the solid state were presented. The best results in de-aluminizing were achieved by means of adding the pyrite-fluorspar mixture with iron-ore addition.