

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) OPIS PATENTOWY (19) PL (11) 181057

(13) B1

(21) Numer zgłoszenia: 318711

(51) IntCl⁷

C21C 7/04

(22) Data zgłoszenia: 26.02.1997

(54) Sposób produkcji żużla rafinacyjnego stosowanego przy wytwarzaniu stali

(43) Zgłoszenie ogłoszono:
31.08.1998 BUP 18/98

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:
31.05.2001 WUP 05/01

(73) Uprawniony z patentu:
Dziarmagowski Marek, Kraków, PL
Falkus Jan, Kraków, PL
Karbowniczek Mirosław, Kraków, PL
Starczewska Urszula, Kraków, PL
Gach Sylwia, Kraków, PL
Wcisło Zygmunt, Kraków, PL

(72) Twórcy wynalazku:
Zbigniew Głowacki, Chrzanów, PL
Marek Dziarmagowski, Kraków, PL
Jan Falkus, Kraków, PL
Mirosław Karbowniczek, Kraków, PL
Jerzy Starczewski, Kraków, PL
Zygmunt Wcisło, Kraków, PL

(57) Sposób wytwarzania wapienno - glinowego żużla rafinacyjnego w piecach płomiennych, którego główne składniki mineralogiczne stanowią gliniany wapniowe typu $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$, $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_3$, $6\text{CaO} \cdot 4\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$, spiekane z mieszaniną kamienia wapiennego oraz tlenku glinu w postaci technicznego tlenku glinu lub wodorotlenku glinu i innych substytutów glinonośnych, w takiej ilości aby zawartość CaO i Al_2O_3 wynosiła odpowiednio 50 - 60% i 40 - 49%, **znamienny tym**, że wsad zawiera mineralizatory w postaci tlenków MgO i K_2O w ilości do 2,5% wagowo, korzystnie 1,5% przy uziarnieniu surowców stosowanych do produkcji wynoszącym poniżej 1 mm, korzystnie $63 \mu\text{m}$, a proces syntezy prowadzi się przy temperaturze $1200 \div 1450^\circ\text{C}$, korzystnie 1370°C w atmosferze redukcyjnej, a czas procesu wynosi co najmniej 40 min, korzystnie 60 min.

PL 181057 B1

Sposób produkcji żużla rafinacyjnego stosowanego przy wytwarzaniu stali

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania wapienno - glinowego żużla rafinacyjnego w piecach płomiennych, którego główne składniki mineralogiczne stanowią gliniany wapienno-wapniowe typu $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$, $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$, $6\text{CaO} \cdot 4\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$, spiekanego z mieszaniny kamienia wapiennego oraz tlenku glinu w postaci technicznego tlenku glinu lub wodorotlenku glinu i innych substytutów glinonośnych, w takiej ilości aby zawartość CaO i Al_2O_3 wynosiła odpowiednio 50 - 60% i 40 - 49%, **znamienny tym**, że wsad zawiera mineralizatory w postaci tlenków MgO i K_2O w ilości do 2,5% wagowo, korzystnie 1,5% przy uziarnieniu surowców stosowanych do produkcji wynoszącym poniżej 1 mm, korzystnie 63 μm , a proces syntezy prowadzi się przy temperaturze $1200 \div 1450^\circ\text{C}$, korzystnie 1370°C w atmosferze redukcyjnej, a czas procesu wynosi co najmniej 40 min, korzystnie 60 min.

* * *

Przedmiotem wynalazku jest sposób produkcji w piecach obrotowych, szybowych, łukowo-oporowych, tunelowych i okresowych żużla wapienno glinowego stosowanego podczas rafinacji stali w kadzi.

Aktualnie produkcja stali odbywa się dwóch etapach wytwarzanie ciekłego półproduktu w konwertorze tlenowym lub piecu łukowym oraz rafinacja w urządzeniach metalurgii pozapiecowej. Zarówno w konwertorze jak i piecu łukowym proces odbywa się w obecności żużla piecowego. Żużel piecowy charakteryzuje się własnościami utleniającymi, dużą zawartością fosforu i siarki, co powoduje, że nie można w sposób skuteczny prowadzić w jego obecności procesu rafinacji stali. Rafinacja stali w kadzi, niezależnie od urządzenia, odbywa się pod specjalnie utworzonym żużlem kadziowym. Własności fizykochemiczne takiego żużla decydują o jakości uzyskiwanej stali, a technologia jego tworzenia o ekonomice procesu.

Żużle kadziowy powinien spełniać następujące funkcje:

- stworzyć ciekłą fazę tlenkową na powierzchni kąpieli metalowej przez cały czas trwania rafinacji, celem zabezpieczenia jej przed kontaktem z atmosferą,
- asymilować wtrącenia niemetaliczne istniejące w stali,
- charakteryzować się nieutleniającym lub redukującym potencjałem w odniesieniu do stali,
- stwarzać warunki do przechodzenia siarki ze stali do żużla,
- nie powodować erozji materiałów ogniotrwałych kadzi,
- stwarzać stabilne warunki płonienia łuku w przypadku jego stosowania do podgrzewania stali,
- izolować przed stratami ciepła.

Przedstawione powyżej funkcje najlepiej spełniają żużle wapienno - glinowe, charakteryzujące się stosunkowo niską temperaturę topnienia poniżej 1700 K. Taką temperaturę topnienia uzyskuje się przy udziale procentowym tlenków, składników żużla wynoszącym $50 \div 60\%$ CaO , $40 \div 49\%$ Al_2O_3 , $2 \div 5\%$ SiO_2 [1 ÷ 3].

Żużel wapienno - glinowy na powierzchni ciekłej stali w kadzi można utworzyć poprzez:

- dodanie do kadzi gotowego, stałego żużla syntetycznego,
- utworzenie żużla rafinacyjnego w oparciu o mieszaninę na bazie układu $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$,
- dodanie wapna, a odpowiedni skład żużla rafinacyjnego tworzy się w wyniku reakcji CaO i Al_2O_3 powstającego z odtleniania stali glinem.

W praktyce produkcyjnej korzystne jest tworzenie żużla rafinacyjnego w oparciu o mieszanki na bazie układu $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$. Składniki mieszanki w oparciu o które tworzony jest żużel kadziowy indywidualnie nie roztopiają się w temperaturach procesu rafinacji stali. Jednak w wyniku tworzenia się eutektyk i rozpuszczania się jednych w drugich składniki te tworzą mieszaniny posiadające temperatury topienia niższe niż temperatura procesu. Celem poprawy warunków rozpuszczania się składniki żużli kadziowych powinny posiadać odpowiednią wielkość ziarna i być dobrze wymieszane. W warunkach przemysłowych wielkość uziarnienia powinna wynosić 1 - 4 mm. Zbyt małe uziarnienie może powodować pylenie podczas podawania do kadzi. Wspomniane mieszanki można tworzyć w oparciu o stosunkowo tanie materiały odpadowe. Sposoby tworzenia żużla rafinacyjnego zostały podane w polskich opisach patentowych nr 125 648, 125 943 i 146 624 oraz amerykańskim nr 5279639.

Najkorzystniejsze ze względów metalurgicznych jest stosowanie gotowego żużla syntetycznego jako jedynego składnika żużla kadziowego. Żużel syntetyczny zawiera tlenki wapnia i glinu o składzie mineralogicznym odpowiadającym fazom: $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$, $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$. Można go uzyskać poprzez stopienie wapna i boksytu w piecu łukowo oporowym. Taka technologia stapiania wymaga stosowania dużych ilości energii elektrycznej będącej źródłem ciepła, co wymusza duże koszty procesu produkcji.

Istotą wynalazku jest sposób produkcji wapienno - glinowego żużla rafinacyjnego w piecach płomiennych poprzez wypalanie kamienia wapiennego i jednoczesne spiekanie utworzonego tlenku wapnia z tlenkiem glinu w postaci technicznego Al_2O_3 lub w postaci jego wodorotlenku lub różnych typów boksytów w takiej ilości aby zawartość CaO we wsadzie wynosiła 50 - 60% i Al_2O_3 odpowiednio 40 - 49% oraz mineralizatorów w postaci MgO i K_2O w ilości do 2,5% wagowych, korzystnie 1,5%. Surowce do produkcji żużla powinny być wcześniej rozdrobnione do frakcji poniżej 1 mm, a najkorzystniej poniżej 63 μm i wymieszane metodą homogenizacji na sucho lub mokro. Temperatura procesu spiekania winna wynosić 1200 - 1450°C, korzystnie 1370°C w atmosferze redukcyjnej, a czas procesu powinien wynosić co najmniej 40 min, korzystnie 60 min.

Głównymi składnikami otrzymywanego żużla są gliniany wapniowe typu $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$, $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$, $6\text{CaO} \cdot 4\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$. Skład chemiczny i fazowy produkowanego w opisany powyżej sposób wapienno - glinowego żużla rafinacyjnego może wahać się w szerokich granicach, zależnie od doboru surowców i parametrów procesu. Uzyskiwany według technologii opisanej w patencie wapienno - glinowy żużel rafinacyjny ma własności zbliżone do uzyskiwanego metodą stapiania w piecach łukowo-oporowych żużla syntetycznego, którego głównym składnikiem jest glinian wapniowy $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$.

Przykład I.

25,2% wagowych szlamu tlenkowego sporządzono z 55% wagowych rozdrobnionego na sucho technicznego tlenku glinu o zawartości $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ max 30% i o uziarnieniu poniżej 0,06 mm i 45% wagowych wody zmieszano z 73,3% wagowych szlamu sporządzanego z 55% wagowych węglanu wapnia i 45% wagowych wody, dodano mineralizatora 1,5% wagowych w postaci szlamu sporządzanego z 55% wagowych rozdrobnionego na mokro węglanu magnezu i 45% wagowych wody. Uziarnienie wszystkich składników było poniżej 0,06 mm.

W przeliczeniu na stan wyprażony zawartość Al_2O_3 w technicznym tlenku glinu wynosiła 98,5% przy stracie prażenia 0,5%, a zawartość CaO w kamieniu wapiennym wynosiła 98% przy stracie prażenia 42,5%, natomiast zawartość MgO w węglanie magnezu wynosiła 42%.

Składniki ujednolicono w postaci szlamu, który zawierał w stanie suchym 1,5% wagowych tlenku magnezu, 25,2% wagowych tlenku glinu i 73,3% wagowych węglanu wapnia. Szlam wypalono w piecu obrotowym w temperaturze syntezy glinianów wapnia 1370°C przetrzymując materiał w strefie spiekania przez 40 minut. W wyniku procesu uzyskano granulaty o wielkości ziarna do 50 mm i składzie chemicznym: Al_2O_3 - 43%, CaO - 51%, Fe_2O_3 - 1,4%, MgO - 1,5%, SiO_2 - 2%. Granulat rozdrobniono na kruszarce walcowej i przesiano uzyskując frakcje ziarnową 1 - 4 mm.

Przykład II.

28,4% wagowych szlamu tlenkowego sporządzono z 55% wagowych rozdrobnionego na mokro wysokoglinowego boksytu surowego i 45% wagowych wody, zmieszano z 70,1% wagowych szlamu sporządzono z 55% wagowych kamienia wapiennego i 45% wagowych wody i następnie dodano węglanu potasu K_2CO_3 w postaci stałej, wnoszącego 1,5% wagowych K_2O jako mineralizatora.

Kamień wapienny i boksyt surowy rozdrobniono na mokro do uziarnienia poniżej 0,06 mm. Kamień wapienny posiadał następujący skład chemiczny w przeliczeniu na stan wyprażony: 98% CaO , 1,5% SiO_2 , 0,5% Fe_2O_3 . Straty prażenia wynosiły 42,5%.

Surowy boksyt wysokoglinowy zawierał w przeliczeniu na stan wyprażony: 87,5% Al_2O_3 , 3,5% TiO_2 , 2,5% Fe_2O_3 , 4,5% SiO_2 . Straty prażenia wynosiły 19%.

Składniki ujednoludniono w postaci szlamu, który zawierał w stanie suchym 28,4% wagowych tlenku glinu i 70,1% wagowych wapnia oraz 1,5% wagowych tlenku potasu. Szlam wypalono w piecu obrotowym w temperaturze syntezy glinianów 1370°C przetrzymując materiał w strefie spiekania przez 40 minut i uzyskując granulat o wielkości ziarna 0 - 50 mm i składzie chemicznym: Al_2O_3 - 43%, CaO - 51%, Fe_2O_3 - 1,4%, K_2O - 1,5%, SiO_2 - 2%. Granulat rozdrobniono na kruszarce walcowej i przesiano uzyskując frakcje ziarnową 1 - 4 mm.