

Izboljšanje redukcije žlinder, oz. povečanje izkoristka kroma pri izdelavi avstenitnih in feritnih nerjavnih jekel

UDK: 669.187:669.14.018.52.8
669.046.584.1

ASM/SLA: D5d, SS-e, C26

J. Arh, J. Lamut, K. Ravnik, M. Ulčar

Naredili smo številne poskuse kako izboljšati redukcijo na kromu bogatih žlinder pri izdelavi avstenitnih in feritnih nerjavnih jekel. Uporabljene reducenti so silicij iz FeCrSi in FeSi, aluminij in CaSi in kombinacije le teh. Spreminjali smo bazičnost žlindre in vsebnost Si v jeklu po redukciji, da bi ugotovili njihov vpliv na stopnjo redukcije. Najboljše rezultate smo dosegli s postopno redukcijo najprej z FeSi in FeCrSi in nato z vpihovanjem aluminija v prahu v žlindro. Kombinacije s CaSi so predrage in ekonomsko niso upravičene.

Vpliv bazičnosti žlindre in vsebnosti Si v jeklu na izkoristek kroma je očiten. Najboljše rezultate smo dosegli pri bazičnosti okrog $B = 2$. Visoko stopnjo redukcije pa je mogoče dosegti tudi pri nižji bazičnosti od 1 do 1,5, če je vsebnost Si v jeklu nad 0,5%. Podani so tudi rezultati mineraloške preiskave žlinder.

1. UVOD

Pri izdelavi nerjavnih jekel po klasičnem postopku v električni obločni peči pride nujno do večjega odgora kroma in drugih legirnih elementov. Izguba kroma kot najdražjega od teh legirnih elementov močno povečuje stroške proizvodnje. Razen izgub kroma z žlindro se povečujejo stroški proizvodnje še s tem, da pri klasičnem načinu izdelave lahko rabimo cenejše visokoogljične kromove zlitine le v zelo omejenem obsegu. Glavni del kroma lahko dodamo le v obliki najdražje

kromove zlitine, to je kot ferokrom suraffine, v katerem je cena kroma za polovico višja kakor v cenejšem ferokrom karbureju.

Šele vakuumski postopki, ki so jih razvili v šestdesetih letih, in AOD postopek so omogočili izdelavo nerjavnih jekel iz cenениh visokoogljičnih ferokromov z izkoristkom kroma okrog 98%.

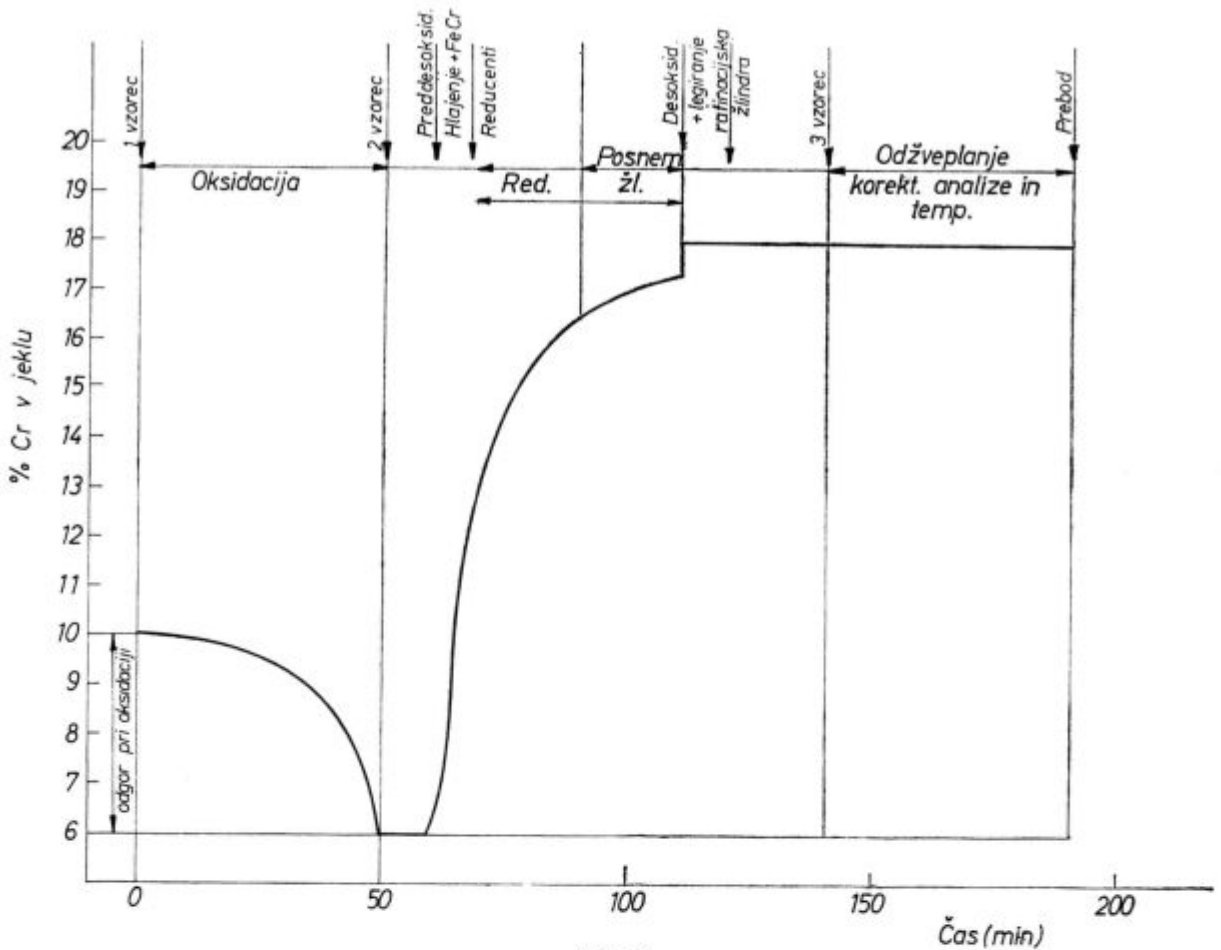
Danes naredijo v svetu večino nerjavnega jekla v AOD konvertorjih in drugih vakuumskih napravah. V Jugoslaviji gradi prvo takšno napravo (ASEA SKF) železarna v Nikšiču, ki bi morala začeti obratovati v prvi polovici leta 1979.

Železarna Jesenice kot največji proizvajalec nerjavnih jekel v Jugoslaviji bo tudi še v prihodnjih nekaj letih izdelovala nerjavna jekla po klasičnem postopku v električni obločni peči. Zaradi tega se nam zdi potrebno opraviti obsežnejše poskuse, kako izboljšati pri izdelavi nerjavnih jekel redukcijo oksidacijske žlindre, bogate na kromu, manganu in železu, oziroma, kako povečati izkoristek teh kovin.

2. OPIS POSTOPKA IZDELAVE AVSTENITNIH IN FERITNIH NERJAVNIH JEKEL

V železarni Jesenice izdelujemo nerjavna jekla v električnih obločnih pečeh po oksidacijskem postopku. Prednost tega postopka je v tem, da lahko uporabimo razne legirne odpadke in manjše količine višjeogljičnih, vendar cenejših ferozlitin. Pri postopku oksidacije se poleg ogljika, železa in mangana oksidira tudi večja količina kroma. Krom, ki je drag legirni element in ga je od vseh kovin v žlindri največ, skušamo iz žlindre čim bolj reducirati. Pri tem se reducira tudi večina

To je povzetek elaborata, ki je bil izdelan s sofinanciranjem Raziskovalne skupnosti Slovenije — naloga 659, januar 1979



Slika 1
 Shema procesa izdelave nerjavnega jekla v elektr. obl. peč
 Fig. 1
 Production flowsheet for stainless steel in electric arc furnace

železa, večji del mangana in ves fosfor, ki je sicer nezaželen element v jeklu. Vložek mora biti zaradi tega sestavljen tako, da količina fosforja ne presega dovoljene meje, ker ga iz jekla ne moremo odstraniti.

V času oksidacije se talina zaradi odgorevanja elementov C, Si, Fe, Mn, Cr in še nekaterih segreje na zelo visoko temperaturo. Zato jo moramo takoj po končani oksidaciji intenzivno ohladiti in reducirati jeklo ter žlindro. Šele po končani redukciji lahko žlindro, ki naj bo revna na kovinskih oksidih (FeO, MnO, in Cr₂O₃), odstranimo. Ta žlindra ima namreč po končani redukciji takšno sestavo, da za nadaljnje metalurško delo ni več uporabna.

Ko imamo talino golo (brez žlindre), jo lahko še dalje dezoksidiramo in po potrebi legiramo. Iz apna in jedavca napravimo rafinacijsko žlindro, bogato na CaO, s katero talino odžveplamo.

Po intenzivnem mešanju vzamemo vzorec jekla za kemično analizo. Na podlagi kemične sestave izvedemo korekturo elementov Cr, Mn, Ni in drugih. Jeklo ogrejemo do predpisane temperature in ga odlijemo v ponev. V ponev dodamo

še dodatke za korekturo silicija in druge potrebne dodatke.

V ponvi jeklo prepihamo z argonom, da izboljšamo čistočo jekla in da nastavimo zaželeno temperaturo taline.

Shema procesa je prikazana na sliki 1.

Z odstranitvijo nepopolno reducirane oksidacijske žlindre lahko pride do precejšnjih izgub kroma in mangana. Podatki za leto 1977 kažejo, da je znašala povprečna izguba kroma pri eni talini 15,4 %.

Seveda pa vsa ta izguba ne nastane le z žlindro. Krom in mangan izgubljam, ko nekontrolirano izgubljam jeklo pri posnemanju žlindre, pri prebodu, pri livanju in s svinjami v ponvi.

2.1 Način dela pri oksidacijskem postopku izdelave avstenitnih in feritnih nerjavnih jekel

V nalogi obravnavamo avstenitno in feritno nerjavno jeklo z orientacijsko kemično sestavo, ki je navedena v tabeli 1.

Tabela 1: Orientacijska kemična sestava nerjavnih jekel

Vrsta jekla	Legirni element v utež. %				
	C	Si	Mn	Cr	Ni
avstenitno	0,07	0,50	1,40	18,0	9,0
feritno	0,07	0,40	0,40	16,5	—

Vložek je sestavljen iz odpadkov istovrstnih jekel, nizkolegiranih jekel (odpadki iz vlivališča in valjarn) in legirnih dodatkov. Apno smo dodajali v različnih količinah, ker je bil cilj poskusov tudi ugotoviti vpliv različne stopnje bazičnosti na stopnjo redukcije.

Ko je bil vložek raztaljen, smo vzeli vzorec za kemično analizo jekla in žlindre.

Talino smo segreti pred oksidacijo na 1600° C. Oksidacijo smo izvedli s čistim kisikom s pritiskom 23 atm s pomočjo dveh oplašenih 1" cevi na 50-tonski peči in z eno oplaščeno 1" cevjo pri 8-tonski peči. Oksidacijo spremlja, dokler odgora ogljik, močan plamen. Le-ta proti koncu oksidacije, ko ni več ogljika, zamre. V času oksidacije naraste temperatura taline na 1900—2000° C. Poraba kisika za znižanje ogljika od približno 0,2 % na 0,02 % in oksidacijo ostalih elementov je znašala okrog 15 do 18 Nm³/t. Od te količine se le 1/4 porabi za oksidacijo ogljika v ogljikov monoksid. Večji del kisika pa se porabi za oksidacijo železa, kroma in mangana iz jekla, pri čemer količina žlindre močno naraste.

Viskoznost žlindre se v času oksidacije močno spreminja. Ob raztalitvi je žlindra normalno tekoča. V času intenzivnega razogljčenja je žlindra gosta. Proti koncu oksidacije pa od mesta pihanja kisika navzven postaja bolj in bolj tekoča. To pa je tudi zunanji znak, da je oksidacija končana oziroma, da je ogljik v jeklu dovolj nizek.

Nato odzvamemo vzorec jekla in žlindre za kemično analizo.

Da zaščitimo dolomitno dno peči pred visoko temperaturno obremenitvijo, je potrebno jeklo takoj po oksidaciji ohladiti. Hladimo lahko z odpadki istovrstnega jekla ali tudi s kakšnim drugim maloogljiknim nelegiranim jeklom. V železarni Jesenice v ta namen uporabljamo tudi odpadke dinamo jekla in pa FeCr suraffine, s katerim jeklo legiramo. Skupna količina znaša okrog 25 % teže vložka.

Vzporedno s hlajenjem potekajo tudi reakcije redukcije žlindre. Skupaj z dodatki za hlajenje smo namreč dali v peč tudi aluminij, silikokrom, ferosilicij in apno za redukcijo jekla in žlindre. Dodatek silicija iz teh zlitin je znašal od 15 do 25 kg/t.

Z dodatkom večje količine silicija dobimo kislo žlindro, ki hitro postane tekoča in dobro razkrajaja apno. Dodatek apna je znašal od 20 do 30 kg/t.

Količina žlindre po redukciji je znašala od 150 do 200 kg/t. Tako velika količina žlindre v peči moti nadaljnje metalurško delo, zato jo je potrebno popolnoma odstraniti, če želimo napraviti kvalitetno rafinacijsko žlindro z visoko stopnjo bazičnosti.

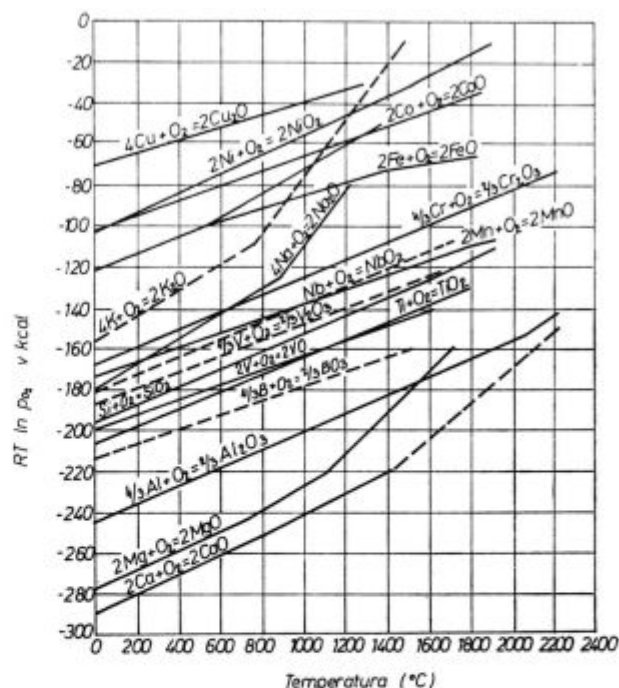
V času rafinacije korigiramo kemično sestavo in temperaturo jekla. Vzporedno poteka v času rafinacije tudi proces odžveplanja.

3. TEORIJA OKSIDACIJE IN REDUKCIJE KROMA

Pri oksidaciji ogljika v krom-nikljevih nerjavnih jeklih, se bolj ali manj oksidira tudi krom. Velikost oksidacije kroma pa je odvisna od naslednjih dejavnikov:

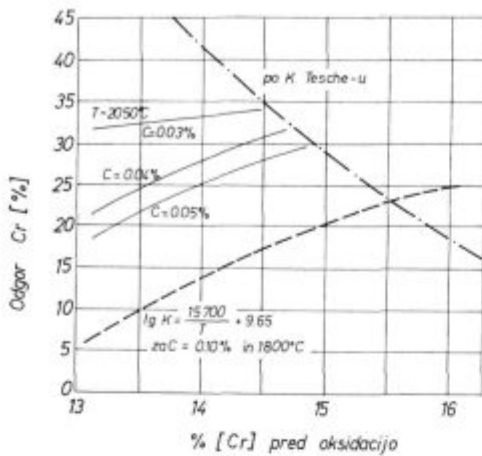
- temperatura taline pred pihanjem kisika
- vsebnost kroma v jeklu pred pihanjem kisika
- temperatura taline po pihanju kisika
- vsebnost ogljika v jeklu po pihanju kisika
- kemična sestava žlindre

Kako vpliva temperatura na oksidacijo posameznih elementov v jeklu, je razvidno iz znanega Richardsonovega diagrama na sliki 2. Na sliki je predstavljeno reakcijsko delo ΔG za različne okside v odvisnosti od temperature¹. Vidimo, da z naraščanjem temperature stabilnost oksidov pada, ali z drugimi besedami, čim višja je temperatura, manj bodo odgorovali posamezni elementi.



Slika 2
Vpliv temperature na vrednost $RT \ln p_{O_2}$ za kovinske okside

Fig. 2
Influence of temperature on $RT \ln p_{O_2}$ values for metallic oxides



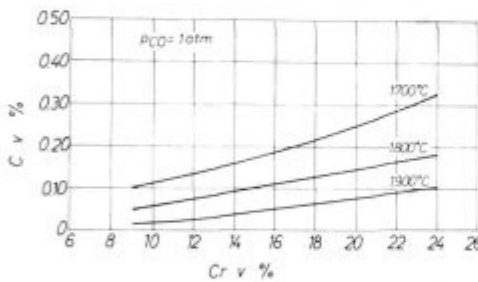
Slika 3

Odgorek kroma v odvisnosti od vsebnosti kroma pred oksidacijo

Fig. 3

Chrome loss depending on chrome content before oxidation

Slika 3 prikazuje odvisnost odgora kroma od vsebnosti kroma v jeklu pred oksidacijo pri različnem končnem ogljiku v jeklu po oksidaciji po Tescheju². Odgorek kroma raste, če raste vsebnost kroma v jeklu in je tem večji, čim manjša je vsebnost ogljika po oksidaciji.



Slika 4

Odvisnost ravnotežja Cr-C od temperature

Fig. 4

Relationship between the Cr-C equilibrium and the temperature

Odvisnost ravnotežja krom — ogljik od temperature je prikazana na sliki 4¹. Iz diagrama vidimo, da se oksidira krom v jeklu z 18 % Cr:

- pri 1700°C pod 0,22 % C
- pri 1800°C pod 0,13 % C
- pri 1900°C šele pod 0,07 % C

Ogljik lahko oksidiramo, ne da bi se oksidiral krom, na tem nižjo vsebnost, čim višja je temperatura jekla.

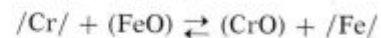
Oglejmo si še odvisnost oksidacije kroma od kemične sestave žlindre. Ločiti moramo kisle in bazične žlindre in upoštevati FeO v teh žlindrah.

Kisle žlindre

Reakcije med krom vsebujočim jeklom z vsebnostjo mangana do 1,4 % pod kislimi žlindrami sta preiskovala že F. Körber in W. Oelsen³ v tem-

perturnem območju od 1600—1640°C. Pod takimi žlindrami je krom v primerjavi z manganom in silicijem slab dezoksidant. Oksidacija mangana pri naraščanju FeO v žlindri je večja kakor oksidacija kroma. Porazdelitveno razmerje za krom med žlindro in kovino (% Cr) : /% Cr/ v odvisnosti od FeO v žlindri ne narašča tako hitro kakor pri manganu. Porazdelitveno razmerje za krom (% Cr) : /% Cr/ in mangan (% Mn) : /% Mn/ med žlindro in kovino se med seboj razlikujeta za faktor 30.

Oksidacija kroma poteka pod kislimi žlindrami pretežno po reakciji

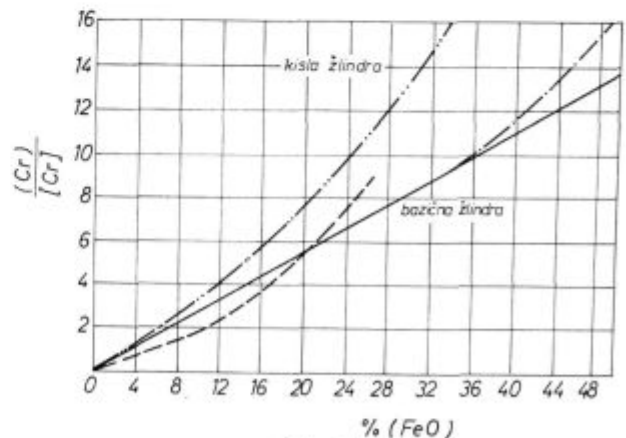


Pri vsebnosti FeO v žlindri do 20 % je stopnja oksidacije oziroma porazdelitveno razmerje (% Cr) : /% Cr/ proporcionalno vsebnosti FeO v žlindri. Pri višji vsebnosti FeO narašča porazdelitveno razmerje hitreje, in sicer od približno 8 pri 20 % FeO na okoli 28 pri 50 % FeO. Ta odvisnost je prikazana v diagramu na sliki 5.

Novejše raziskave Y. Kojima in K. Sano⁴ na krom vsebujočih talinah brez vsebnosti Mn in z majhno vsebnostjo Mn pri istočasnem razogljivenju (C < 1 %) v območju od 1600—1700°C kažejo na podobno odvisnost porazdelitve kroma od vsebnosti FeO v žlindri.

Bazične žlindre

V nasprotju s kislimi žlindrami so krom vsebujoče bazične žlindre že pri razmeroma nizki vsebnosti kroma navadno gosto tekoče, pogosto testaste, zato reakcije le počasi tečejo. Tališče teh žlinder raste z rastočo vsebnostjo kromovega oksida. V območju od 5 do 15 % FeO je vpliv bazičnosti na porazdelitveno razmerje (% Cr) : /% Cr/ majhen, nasprotno temu pa se porazdelitveno razmerje za mangan (% Mn) : /% Mn/ pri prehodu iz kislih v bazične žlindre zmanjša za faktor 6.

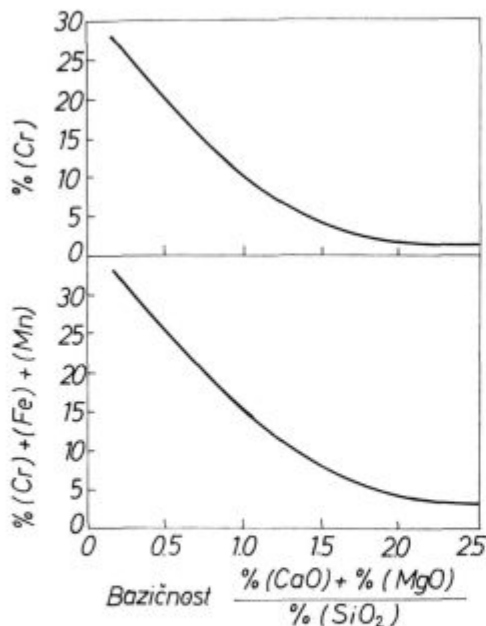


Slika 5

Odvisnost porazdelitve kroma med žlindro in jeklom od vseb. FeO v žlindri

Fig. 5

Relationship between the slag/melt chrome distribution and the FeO content in slag



Slika 6

Vpliv bazičnosti žilindre na izgube Fe, Mn in Cr

Fig. 6

Influence of steel basicity on the Fe, Mn, and Cr losses

To pomeni, da je oksidacija Mn pod bazičnimi žilindrami mnogo manjša kakor pod kislimi.

Pri istočasni prisotnosti kroma in mangana v talini se pri oksidaciji oba elementa, odvisno od začetne koncentracije, bolj ali manj oksidirata. Porazdelitveno razmerje med žlindro in talino za mangan in krom znaša pri bazičnih žilindrah 4 do 5,3 v nasprotju z 20 do 30 pod kislimi žilindrami in se torej spremeni za enak faktor kakor porazdelitev mangana pri prehodu iz kisljih v bazične žilindre.

Z naraščajočo bazičnostjo, ki jo izrazimo z razmerjem

$$B = (\% CaO + \% MgO) : (\% SiO_2)$$

pada vsebnost kovin (Fe, Mn, Cr) v žilindri, in sicer od približno 30 na 10 % v območju od $B = 0,4$ in $B = 1,4$. Ta odvisnost je prikazana v diagramu na sliki 6.

Vpliv različne vsebnosti silicija in kroma v talini na vsebnost kovin v reducirani žilindri je po raziskavah D. C. Hiltyja in sodelavcev³ majhen v primerjavi z vplivom stopnje bazičnosti. Naše raziskave pa kažejo na precejšen vpliv vsebnosti silicija v talini, na vsebnost kovin v reducirani žilindri.

Po raziskavah C. W. McCoya in F. C. Langenberga³ pa vsebnost kovin v žilindri pade tudi s padanjem temperature. Ta pa se prav dobro sklada z našimi preiskavami, ko smo analizirali vsebnost kovin v času posnemanja žilindre, ko se le-ta v peči počasi ohlaja.

A. Eggenhofer in sodelavci⁵ so v industrijskih pogojih na 50-tonski peči s postopno redukcijo z

FeSi in vpihovanjem 10 kg Al/t dosegli 6 % Cr_2O_3 v reducirani žilindri, to je 4,1 % Cr, in menijo, da ta vrednost predstavlja v industrijskih pogojih absolutni optimum.

4. INDUSTRIJSKI POSKUSI IZDELAVE AVSTENITNIH IN FERITNIH NERJAVNIH JEKEL

4.1 Program in namen poskusov

Poskuse smo opravljali le v industrijskem obsegu. Glavni del poskusov smo opravili na 8-tonski (peč 18) električni obločni peči, s katero odlijemo 9–10 t jekla. Prednost te peči je v tem, da smo z razmeroma malo vložka dobili večje število šarž, katerih rezultate se da lažje vrednotiti. Tehnologijo smo delno preizkusili tudi na večji 50-tonski peči (peč 10), da bi ugotovili, koliko se rezultati, dobljeni na mali peči, ujema z rezultati na veliki peči.

Glavni namen poizkusov je bil ugotoviti vpliv bazičnosti žilindre na stopnjo redukcije, kakor tudi vpliv različnih reductentov in kombinacije reductentov na stopnjo redukcije in na ekonomičnost raznih načinov redukcije žilindre.

Pri planiranju poskusov smo izhajali iz stališča, da je osnovni reductent za kromove žilindre silicij iz ferokromsilicija in ferosilicija. Temu pa smo potem dodali aluminij, kalcij silicij in kombinacijo aluminija in kalcij silicija.

Plan poskusov je prikazan v tabeli 2.

Tabela 2:

Vrsta reductenta	Teža čistega reductenta v kg na tono tekočega izdelanega jekla
1. FeCrSi	13–15 kg Si/t
FeSi	5–10 kg Si/t
2. FeSi	20–30 kg Si/t
3. FeSi	20–25 kg Si/t
Al	6 kg Al/t
4. FeSi	20 kg Si/t
CaSi	5,4 kg Si/t + 3,0 kg Ca/t
5. FeSi	20 kg Si/t
CaSi	5,4 kg Si/t + 3,0 kg Ca/t
Al	6 kg Al/t

Planirano količino silicija smo v praksi prilagajali dejanskim razmeram pri izdelavi jekla. Tako smo na 8-tonski peči količino silicija za redukcijo lahko držali pri 20 do 25 kg/t, z nekaj izjemami pri 30 kg/t, medtem ko smo na 50-tonski peči morali to količino znižati, ker bi sicer imeli previsok silicij v jeklu. Ugotovili smo, da FeCrSi v nepravilni granulaciji slabo reducira žlindro. Ferokromsilicij je v drobnozrnatem stanju zelo dober reductent. Z njim obenem dobimo krom v ceneni obliki. Prednost pa je tudi v tem,

da daje zelo tekoče žlindre, zaradi česar redukcijske reakcije lahko hitreje potekajo. Zaradi tega smo predvsem na mali peči večino šarž izdelali s ferossilicijem kot reductentom, ker je ta na razpolago v mletem, oziroma drobno zrnatem stanju. Redukcijska sposobnost silicija je omejena, kar je razvidno iz slike 2. Boljša sta aluminij in kalcij. Aluminij smo na 8-tonski peči vpihovali v žlindro v obliki prahu. Tudi kalcijsilicij smo v mletem stanju vpihovali v žlindro. Kot transportni plin smo uporabili argon. Pri kombinirani uporabi aluminija in kalcijsilicija smo aluminij v obliki granul enakomerno raztrosili po že tekoči žlindri in nato vpihali še kalcijsilicij. Z vpihavanjem reductenta smo dosegli intenzivno mešanje žlindre z reductenti tako, da smo ustvarili pogoje za čimboljši potek redukcijskih reakcij. Na veliki peči ta tehnologija ni bila izvedljiva, ker je aparatura za vpihanje dezoksidantov za to velikost peči premajhna.

Bazičnost žlindre smo regulirali z različnimi dodatki apna v času taljenja in za redukcijo žlindre. Regulacija določene bazičnosti je praktično težko izvedljiva, ker nikoli ne vemo, kakšna bo vsebnost SiO₂ in MgO. Dodatek apna smo varirali v času taljenja od 0 do 40 kg/t, v času redukcije pa od 15 do 30 kg/t. Bazičnost redukcijske žlindre smo skušali regulirati v območju od B = 1 do 2.

Vse poskuse smo izvedli v dveh serijah. Prva serija naj bi bila orientacijska. Z analizo talin prve serije naj bi dobili napotke za boljše delo v drugi seriji. V prvi seriji, ki zajema šarže od 180055 do 180084, smo reductente vpihovali še z zrakom, medtem ko smo pri vseh naslednjih šaržah rabili za vpihovanje nevtralni plin (argon).

4.2 Jemanje vzorcev jekla in žlindre

Da bi lahko rezultate naloge normalno vrednotili, je potrebno poznavanje kemične sestave jekla in žlindre v naslednjih fazah izdelave:

1. po raztalitvi vložka
2. po končani oksidaciji
3. po končani redukciji, oziroma v času redukcije in posnemanja žlindre

Nerjavna jekla analiziramo na rentgenskem spektrometru ARL 72000, ki daje takojšen rezultat za vse potrebne elemente, to so:

Si, Mn, P, Cr, Ni, Mo, Nb. Ogljik in žveplo določamo zaradi večje natančnosti še s sežigno metodo. Rezultat je znan po ca. 10 minutah po vzetju vzorca.

Tudi žlindro analiziramo na rentgenskem spektrometru z izjemo kromovega oksida, ki je določen makro kemično. Razen za kemično sestavo smo jemali vzorce tudi za mineraloško sestavo žlindre.

Poseben problem pri jemanju vzorcev žlindre je, kako dobiti reprezentančen vzorec. Žlindre so pogosto nehomogene, še posebno po raztalitvi, ko so temperature nizke, pa tudi po oksidaciji in

redukciji se kemična sestava posameznih vzorcev, ki so vzeti istočasno, med seboj razlikujejo. V nekaterih primerih so bile razlike v kemični sestavi žlindre po raztalitvi in po oksidaciji tolikšne, da izračun na podlagi znanih tež jekla in žlindre in sestave jekla ni bil mogoč.

4.3 Merjenje temperature jekla

Temperatura jekla je za ekonomičnost izdelave nerjavnih jekel zelo pomembna, kakor smo to ugotovili v poglavju 3. Vendar pa so temperature jekla po oksidaciji v območju od 1900 do 1950°, kar pa z običajnim termoelementom (Pt 10 Rh/Pt) ne moremo izmeriti. Nabava posebnih termoelementov za temperature od 1800 do 2000° bi bila predraga, zato smo od te namere odstopili. Temperaturo jekla kontroliramo torej le pred oksidacijo. Pri vsebnosti ogljika okrog 0,20 % naj bo 1600° C. Po hlajenju taline in redukcije žlindre lahko merimo spet, ko pade temperatura jekla pod 1750° C in do odlitja jekla. Regulacija pravilne livne temperature je zelo pomembna in največ meritev naredimo s tem namenom.

4.4 Izdelava poskusnih šarž

Praktične poskuse smo opravljali le v industrijskem merilu na 8- in 50-tonski peči. Glavni del poskusov smo opravili na 8-tonski peči. Vsega smo izdelali 28 različnih šarž po planu, kakor je prikazan v tabeli 4. Na 50-tonski peči pa smo spremljali še 8 šarž, predvsem zaradi kontrole, da bi rezultate iz male peči preverili na veliki peči. Vse poskuse lahko razdelimo na pet poglavij, tako kakor kaže tabela 2.

Kot primer bomo pokazali le dve od petih variant, in sicer:

1. redukcijo kroma iz žlindre s FeCrSi in FeSi, ki predstavlja klasični način redukcije ter
 2. postopno redukcijo kroma iz žlindre s FeSi in zatem z Al + CaSi
1. Primer redukcije žlindre s FeCrSi in FeSi pri talini 180109

Sestava vložka:

staro železo	6500 kg
FeCr aff.	1000 kg
FeCr carb.	500 kg
NiO	700 kg
	<hr/>
	8700 kg
apno	240 kg

Potek izdelave:

ko je raztaljeno

C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni
0,42	0,04	0,14	0,014	0,021	9,55	7,73

I. žlindra

SiO ₂	CaO	MgO	FeO	MnO	Cr ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃
5,5	38,72	6,05	6,00	2,38	16,67	21,55	1,43
Fe	Mn	Cr					
5,66	1,48	11,7					

po oksidaciji

C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni
0,02	—	0,07	0,012	0,026	6,1	8,78

II. žlindra

SiO ₂	CaO	MgO	FeO	MnO	Cr ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃
4,7	10,6	4,02	10,0	2,7	52,41	8,40	0,94
Fe	Mn	Cr					
8,43	2,09	35,9					

Redukcija žlindre in taline

40 kg Al	100 kg FeSi 95 %
300 kg SiCr	300 kg CaO
1200 kg FeCr suraff. 70 %	40 kg CaF ₂
100 kg FeMn 80 %	90 kg FeSi 95 % pihan

III. žlindra

SiO ₂	CaO	MgO	FeO	MnO	Cr ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃
30,6	24,4	7,08	4,14	4,22	20,25	7,15	0,48
Fe	Mn	Cr					
3,55	3,27	13,87					

Dodatki na golo talino (po posnetju žlindre)

15 kg Al	150 kg CaO						
150 kg Ni	30 kg CaF ₂						
50 kg FeMn 80 %							
C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Al
0,05	0,18	0,86	0,016	0,017	16,88	8,71	0,028

legiranje	460 kg FeCr suraff.
	260 kg Ni
	86 kg FeMn aff.
	5 kg Al

prebod: v ponev	6 kg Al
	57 kg FeSi 95 %
	2 kg FeB

končna sestava:

C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Al
0,07	0,63	1,39	0,015	0,015	18,49	10,44	0,063

teža jekla v ponvi	10.000 kg
vložek in dodatki	11.051 kg

teža žlindre po raztalitvi:

$$\frac{240}{38,7} \cdot 100 = 620 \text{ kg}$$

V žlindri je Cr = 72 kg, Mn = 12 kg, Fe = 36 kg

Bilanca kroma:

Cr v vložku	882 kg
Cr iz FeCr	1150 kg
Cr iz FeCrSi	100 kg
skupno	2132 kg
Cr v tek. jeklu	1849 kg
izguba Cr	283 kg = 13,3 %

Bilanca mangana:

Mn v vložku	24 kg
Mn iz FeMn	188 kg
skupno	212 kg
Mn v tekočem jek.	139 kg
izguba Mn	73 kg = 34 %

Teža žlindre po redukciji:

$$\frac{470}{24,4} \cdot 100 = 1900 \text{ kg}$$

V žlindri je Cr = 270 kg = 12,7 %

Mn = 63 kg = 30 %

Izračun izgube kroma in mangana iz materialne bilance in iz teže žlindre se dovolj dobro ujemata.

Primer postopne redukcije žlindre s FeSi in zatem z Al + CaSi na talini 100166 jekla Č 4582

Vložek

staro železo	6500 kg
FeCr aff	1000 kg
FeCr carb	500 kg
NiO	750 kg
	8750 kg
apno	200 kg

Potek izdelave:

ko je raztaljeno

C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni
0,36	0,32	0,23	0,007	0,023	12,54	6,59

I. žlindra

SiO ₂	CaO	MgO	FeO	MnO	Cr ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃
20,29	16,48	3,86	8,58	4,7	35,25	6,26	0,64
Fe	Mn	Cr					
7,10	3,6	24,1					

po oksidaciji

C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni
0,02	—	0,08	0,008	0,018	6,36	6,92

II. žlindra

SiO ₂	CaO	MtO	FeO	MnO	Cr ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃
5,68	19,6	2,46	10,0	2,17	52,73	1,32	1,13

Redukcija žlindre in taline z FeSi

40 kg Al	300 kg CaO
1150 kg FeCr suraff	40 kg CaF ₂
150 kg FeMn	100 kg FeSi 90 %
100 kg FeSi 90 %	

ko je žlindra tekoča, vzeti vzorec

III. žlindra

SiO ₂	CaO	MgO	FeO	MnO	Cr ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃
28,0	33,37	5,32	2,43	5,88	14,74	7,39	0,33

na tekočo žlindro je nametano 60 kg Al granul in vpihano 90 kg CaSi pihan

Vzorci žlindre so vzeti takoj za tem, po 10-minutni redukciji, to je na začetku posnemanja, med posnemanjem in na koncu posnemanja žlindre, obakrat v presledkih po 5 minut.

SiO ₂	CaO	MgO	FeO	MnO	Cr ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Fe	Mn	Cr
28,75	32,02	5,98	1,07	5,02	11,32	13,45	0,49	1,7	3,89	7,75
31,66	32,93	7,5	1,00	4,66	6,08	14,23	0,16	0,89	3,61	4,16
32,23	32,00	9,03	1,00	4,52	5,05	14,00	0,31	1,00	3,5	3,46
34,06	30,6	0,4	0,93	4,74	4,00	13,37	0,24	0,89	3,6	2,74

Dodatki na golo talino

14 kg Al		150 kg CaO					
300 kg Ni		30 kg CaF ₂					
C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Al
0,09	0,76	0,99	0,014	0,017	15,69	8,71	0,037

legiranje

40 kg FeMn aff	33 kg Ni
500 kg FeCr suraff	70 kg FeNb

prebod

v ponev:	2 kg FeB
	1,5 kg Al

Končna sestava:

C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Nb	Al
0,08	0,72	1,25	0,016	0,006	17,42	8,54	0,57	0,024

Teža jekla v ponvi	9900 kg
vložek + dodatki	11370 kg

Izračun na podlagi teže žlindre po redukciji nam pove, da je v žlindri

$$\text{teža žl.} = \frac{500}{32} \cdot 100 = 1560 \text{ kg} \quad \text{Mn} = 54 \text{ kg} = 27 \% \\ \text{Cr} = 53 \text{ kg} = 2,4 \%$$

Procent pomeni delež kroma in mangana v žlindri od skupno dovedenega kroma in mangana v talino.

5. METALURŠKI REZULTATI

5.1 Povprečna vsebnost FeO, MnO in Cr₂O₃ v žlindri po oksidaciji in izračun potrebne količine Si za redukcijo

Za porabo silicija kot osnovnega reducenta je potrebno poznavanje povprečne sestave in količine žlindre po oksidaciji. Za 24 šarž peči št. 18 (8 t) z največ 0,03 % C po oksidaciji in 10 šarž peči 10 (50 t) smo izračunali povprečno vsebnost oksidov FeO MnO in Cr₂O₃, ki jih navajamo v tabeli 3.

Tabela 3

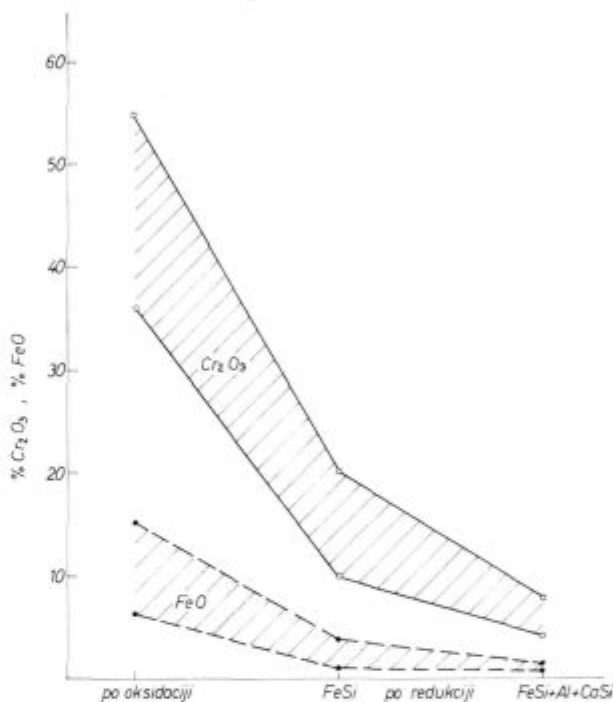
peč	%	FeO	% MnO	% Cr ₂ O ₃	% C po oksid.
18	\bar{X}	9,6	5,6	43,9	0,025
	S	2,37	3,44	9,97	0,0064
	n	24	24	24	24
10	\bar{X}	9,15	6,93	35,5	0,0265
	S	2,4	1,88	8,9	0,0045
	n	10	10	10	10

Povprečna vrednost Cr₂O₃ po oksidaciji pri približno enaki vsebnosti ogljika je na mali peči precej večja kakor na veliki. Vsebnost FeO in MnO je v povprečju približno enaka.

Redukcija s silicijem teče po naslednjih enačbah

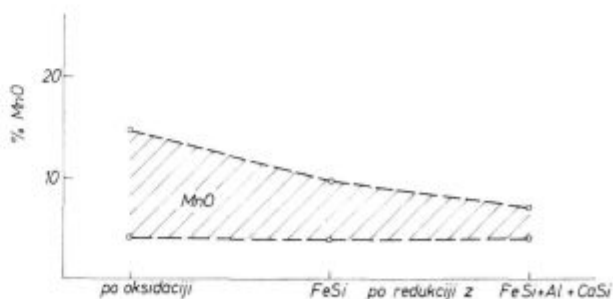


S preprostim stehiometrijskim izračunom smo na primerih dveh šarž izračunali potrebno količino silicija s predpostavko, da se reducirata Cr₂O₃ in FeO v celoti, MnO pa 60 %.



Slika 7 a
Prikaz gibanja oksidov Cr, Fe in Mn po oksidaciji in po redukciji s FeSi in FeSi + Al + CaSi

Fig. 7a
Variation of Cr, Fe, and Mn oxide contents after oxidation, and reduction with FeSi and FeSi + Al + CaSi



Slika 7 b
Prikaz gibanja oksidov Cr, Fe in Mn po oksidaciji in po redukciji s FeSi in FeSi + CaSi

Fig. 7b
Variation of Cr, Fe, and Mn oxide contents after oxidation, and reduction with FeSi and FeSi + CaSi

Primer šarže 18 0132 (10 t):

apno v vložku 250 kg
teža žlindre po oksidaciji 1570 kg pri 12,76 % CaO

Sestava žlindre (%)	Teža oksidov (kg)	Poraba Si (kg)
FeO — 9,15	143	28
MnO — 4,53	70	80
Cr ₂ O ₃ — 51,36	800	220

Če dodamo še Si v talini 320 kg Si
50 kg Si
Skupna poraba silicija 370 kg

Dejanski dodatek silicija je znašal 252 kg ali 25 kg/t plus 30 kg kalcija iz 90 kg CaSi.

Primer šarže 10 7289 (50 t):

apno v vložku 1000 kg
teža žlindre po oksidaciji 5400 kg pri 18,39 % CaO

Sestava žlindre (%)	Teža oksidov kg	Poraba Si kg
FeO — 7,5	400	77
MnO — 5,35	290	35
Cr ₂ O ₃ — 42,0	2260	620
		732 kg

Če dodamo še silicij v talini 206 kg
skupna poraba silicija 938 kg

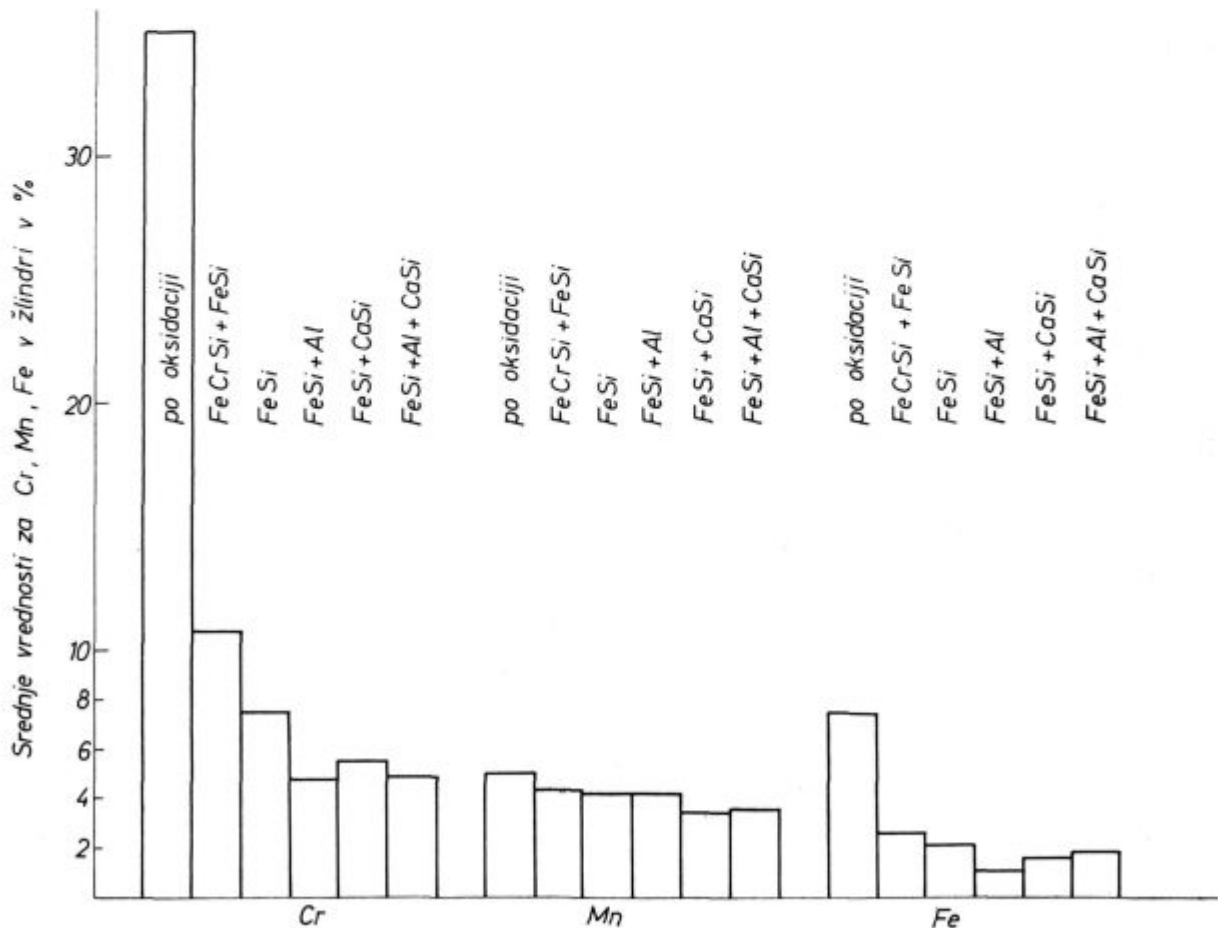
Dejanski dodatek silicija je znašal 900 kg ali 18,8 kg/t tekočega jekla v ponvi.

5.2.6 Grafični prikaz gibanja oksidov železa, mangana in kroma in samih kovin v žlindri po oksidaciji in redukciji z različnimi reducenti

V slikah 7 a in 7 b prikazujemo območje vsebnosti oksidov kroma, železa in mangana po oksidaciji in po postopni redukciji najprej s ferosilicijem in nato z aluminijem in kalcijem, pri čemer smo vpihovali kalcijem.

Na sliki 8 pa so predstavljene povprečne dosežene vrednosti kroma, mangana in železa v žlindri po oksidaciji in redukciji z različnimi reducenti.

Iz prikazanega vidimo, da smo največjo stopnjo redukcije, ali z drugimi besedami, najmanjšo vsebnost kovin v žlindri dosegli s postopno redukcijo najprej s ferosilicijem in nato z vpihovanjem aluminija v prahu z inertnim plinom v

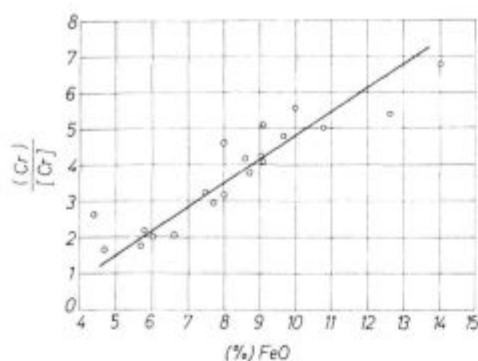


Slika 8

Povprečne dosežene vrednosti za Cr, Mn in Fe v žlindri po oksidaciji in redukciji z različnimi reducenti

Fig. 8

Average achieved values of Cr, Mn, and Fe in slag after oxidation, and reduction with various reducing agents



Slika 9

Porazdelitev Cr med žlindro in jeklom v odvisnosti od FeO v žlindri po oksidaciji

Fig. 9

Distribution of chromium between slag and steel depending on FeO in slag after oxidation

žlindro. Stopnja redukcije z vpihovanjem kalcij-silicija je slabša. Z uporabo aluminija in kalcij-silicija nismo dosegli izboljšanja v primerjavi z vpihovanjem samega aluminija.

5.3 Vrednotenje rezultatov redukcije oksidne kromove žlindre

Rezultate vseh šarž, izdelanih na peči 18, smo vrednotili glede na različne vplive, kakor bazičnost žlindre, procent silicija v talini po redukciji in FeO v žlindri po oksidaciji. Vse krivulje ali preme v diagramih so izračunane iz podatkov s polinomno, oziroma multiplo linearno regresijo.

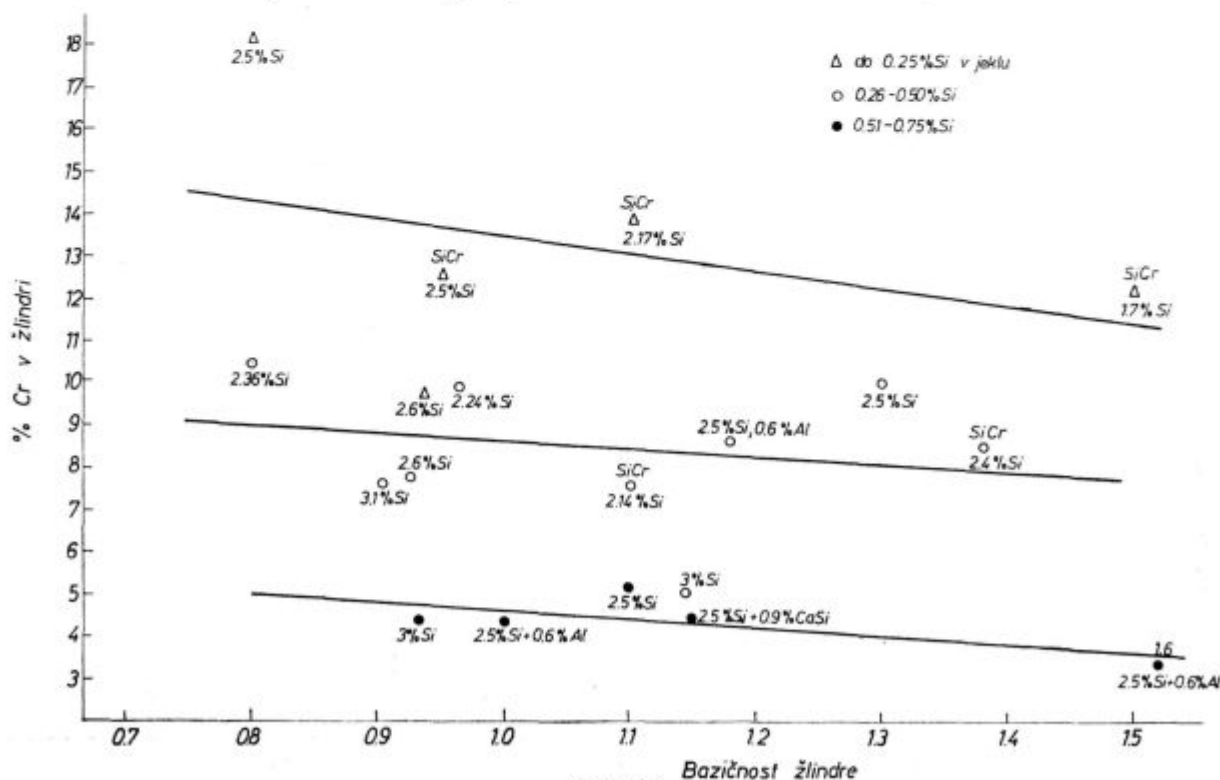
5.3.1 Porazdelitev kroma med žlindro in jeklom v odvisnosti od FeO v žlindri po oksidaciji

Ta odvisnost je prikazana na sliki 9. Naši rezultati se skladajo z ugotovitvami tujih avtorjev (glej sliko 5 Körber, Oelsen) in kažejo, da je porazdelitev kroma med žlindro in jeklom premo sorazmerna vsebnosti FeO v žlindri. Zaključek je jasen. Delati je treba tako, da bo čim manj oksidov prišlo v vložek. To pomeni: nobene železove rude v vložek in čim manj oksidiranih železnih odpadkov. Pri talinah, ki smo jih kontrolirali, je bilo na peči 18 v povprečju 9,7 % Fe, na peči 10 pa 10,7 % FeO. Glede na to, da je na peči 10 količina slabšega starega železa večja, je večja vsebnost FeO v žlindri po oksidaciji razumljiva.

5.3.2 Odvisnost med vsebnostjo kroma v reducirani žlindri in bazičnostjo

Bazičnost žlindre ima nedvoumno močan vpliv na vsebnost kovinskih oksidov, oziroma kovin (Cr, Mn, Fe), kakor je to razvidno iz slike 6.

Če pa upoštevamo še vsebnost silicija v jeklu po redukciji, potem vidimo, da je odvisnost vsebnosti kroma od bazičnosti mnogo manjša. Jasno pa se še iz te slike vidi močan vpliv vsebnosti silicija v jeklu na stopnjo redukcije kroma. Iz znanih podatkov smo z multiplo linearno regresijo dobili premo sorazmerno odvisnost kroma v žlindri od bazičnosti, kakor kaže slika 10. Šte-

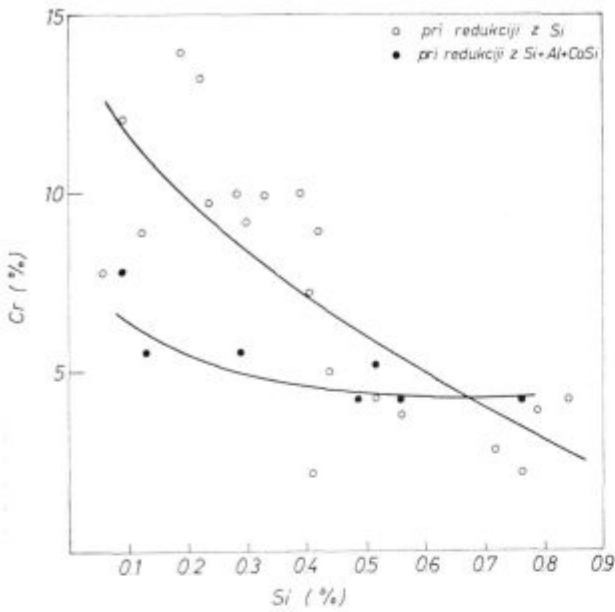


Slika 10

Odvisnost vsebnosti Cr v žlindri od bazičnosti žlindre pri različni vsebnosti Si v jeklu po redukciji

Fig. 10

Relationship between the Cr content in slag and the slag basicity at various Si contents in steel after the reduction



Slika 11
Vpliv Si v jeklu po redukciji na vsebnost Cr v žlindri pri redukciji s FeSi in pri postopni redukciji s FeSi in Al in CaSi

Fig. 11
Influence of Si in steel after the reduction on the Cr content in slag reduced with FeSi, and gradually reduced with FeSi and Al and CaSi

vilke ob oznakah v diagramu povedo, koliko procentov silicija glede na težo odlitega jekla smo dali v peč za redukcijo.

5.3.3 Vpliv silicija v jeklu na stopnjo redukcije kroma iz žlindre

Vpliv silicija v jeklu po redukciji na vsebnost kroma v žlindri kažeta sliki 10 in 11. Vidimo, da je vpliv silicija na stopnjo redukcije zares velik. Iz slike 11 tudi vidimo kakšen je vpliv močnejših desoksidantov kakor sta Al in CaSi na stopnjo redukcije kroma iz žlindre. Sledi, da bi morali pri jeklih, kjer visoka vsebnost silicija ni zaželena, izboljšati redukcijo z uporabo močnejših dezoksidantov, predvsem aluminija.

6. MINERALOŠKI REZULTATI

6.1 Mineralna sestava žlinder

Kot primer navajamo sestavo žlinder pri šarži 180134

Žlindra po raztalitvi.

Po raztalitvi je med drugim v žlindri

- 47,55 % CaO
- 21,70 % Al₂O₃
- 12,55/Cr₂O₃
- 5,3 % SiO₂

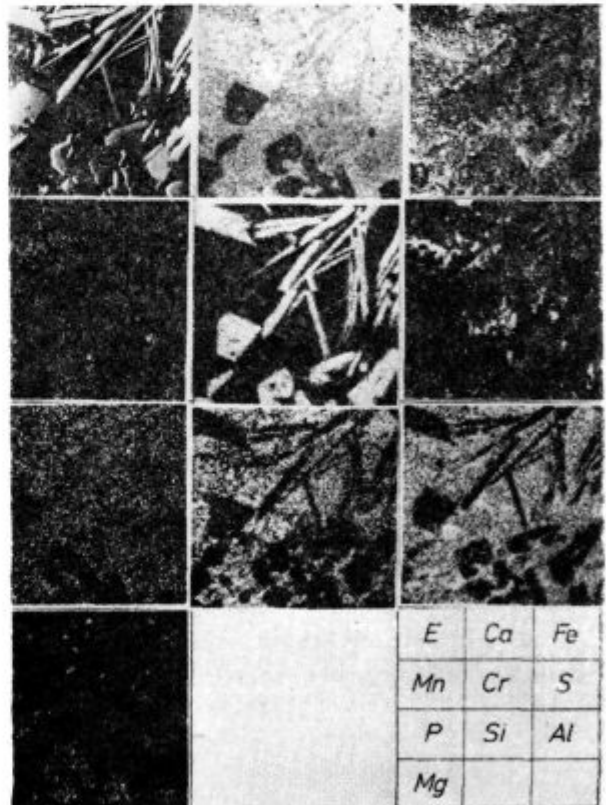
Žlindra je zelo bazična in če vrišemo njeno sestavo v trokomponentni sistem CaO-SiO₂-FeO, je v področju CaO. Toda žlindra vsebuje veliko Al₂O₃, zato pride v poštev diagram CaO-SiO₂-Al₂O₃. Na

sliki 13 je mikroposnetek strjene žlindre po raztalitvi. Lamelarna faza je kalcijev kromit CaO·Cr₂O₃, v levem spodnjem kotu je kromit s sestavo (Fe, Mn, Mg) O·Cr₂O₃. Ker je ta kristal kubičen, ga je lahko spoznati na sliki 12. Osnova žlindre pa je sestavljena iz tri in dikalcijevega silikata ter kalcijevega aluminata. Ti kristali so zelo majhni in napolnjujejo prostor med kalcijevim kromitom in kromitom. Sestava žlindre, oziroma razdelitev posameznih elementov je na sliki 13. Na tej sliki je analizirano mesto z mikroposnetka na sliki 12.



Slika 12
Mikroposnetek žlindre po raztalitvi

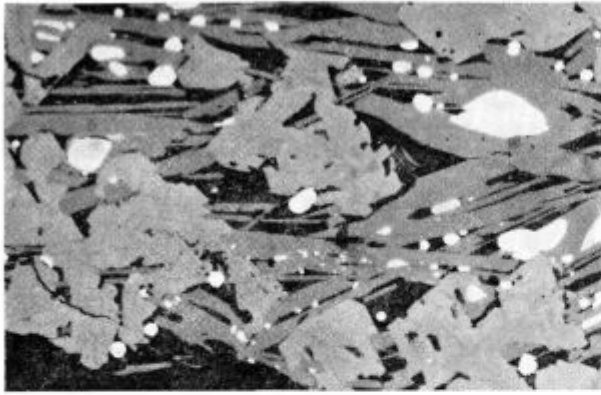
Fig. 12
Micropicture of slag after melting



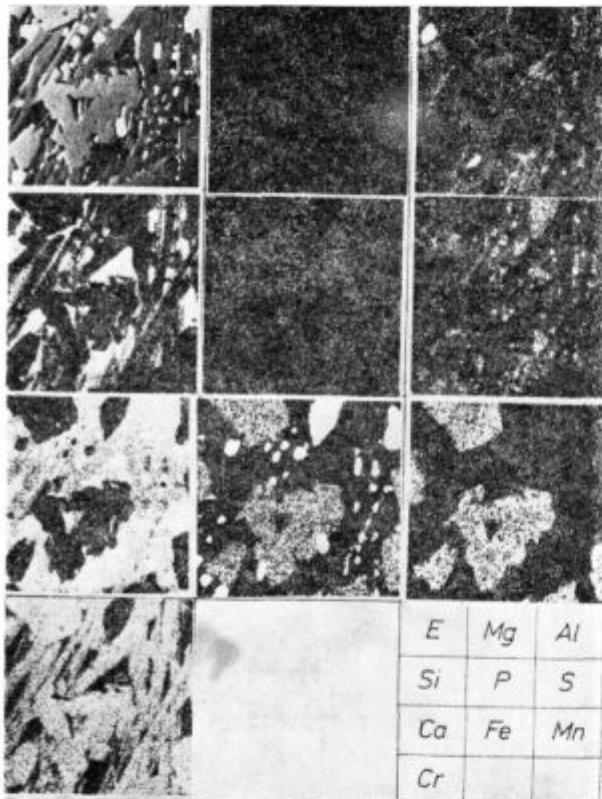
Slika 13
E slike in X posnetki žlindre po raztalitvi

Fig. 13
Electron and X-ray pictures of slag after melting

E	Ca	Fe
Mn	Cr	S
P	Si	Al
Mg		



Slika 14
Mikroposnetek žlindre po oksidaciji
Fig. 14
Micropicture of slag after oxidation



Slika 15
E slike in X posnetki žlindre po oksidaciji
Fig. 15
Electron and X-ray pictures of slag after oxidation

Lamele in kubični kristali z ostrimi robovi vsebujejo Cr. Toda pri posnetku za Ca je videti, da je ta tudi v lamelarni fazi, ni ga pa v kubični, ki vsebuje Fe, Mn in Mg.

Žlindra po oksidaciji

Po končani oksidaciji naraste Cr_2O_3 v žlindri na 53,61 %. Prav tako je povečana količina železa v dvo in trovalentni obliki. Glede na oksidacijo Cr je, če izračunamo v procentih, manj CaO in Al_2O_3 ,

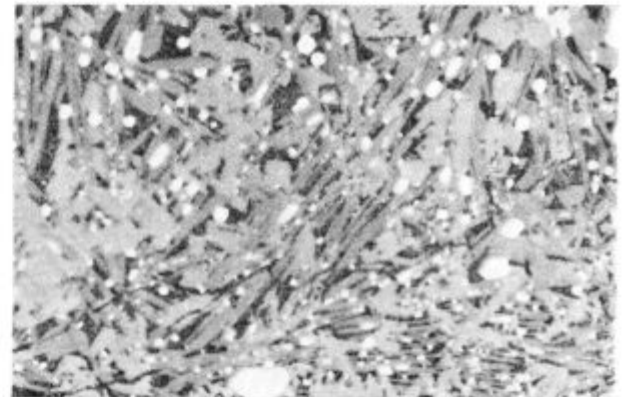
saj je v žlindri 11,82 % CaO in 2,40 % Al_2O_3 . Po oksidaciji je povečana vsebnost MnO in MgO, ki pride iz obzidave. Na sliki 14 je mikroposnetek strjene žlindre, vzete iz peči po oksidaciji.

Glavni sestavini te žlindre sta kalcijev kromit, ki je v obliki lamel, in kromit. Med temi kristali je dikalcijev silikat in kapljice železa (belo). Kalcijev kromit je sestavljen samo iz CaO in Cr_2O_3 , kromit pa je zmesni kristal s sestavo (FeO, MnO, MgO). Cr_2O_3 . Razdelitev elementov po posameznih fazah je na sliki 15. Na sliki 14 je na desni strani mesto, ki smo ga preiskali z elektronskim mikroanalizatorjem.

Ob robu kokile, v katero smo vlili žlindro, so kristali mnogo manjši kot pa v sredini, kjer je znatno počasnejše ohlajevanje (slika 16).

Žlindra po redukciji

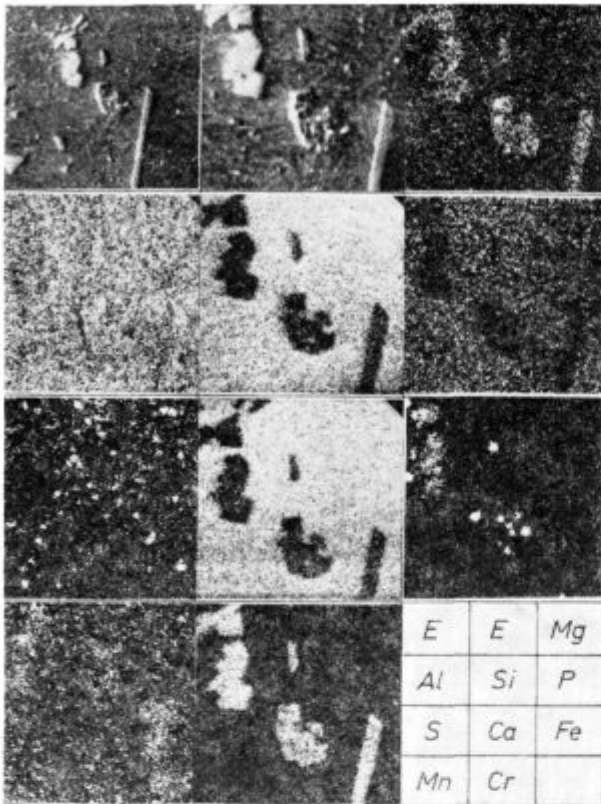
Na sliki 17 je mikroposnetek žlindre po fazi redukcije, ko smo reducirali kromov oksid v žlindri. Žlindra je hitro ohlajena v železni kokili. Osnova je sestavljena iz oksidov CaO, SiO_2 in Al_2O_3 . Zaradi hitrega ohlajanja žlindre so kristali zelo fini in je težko točno določiti njihovo sestavo, ki je v glavnem dikalcijev silikat in gehlenit. Večji kri-



Slika 16
Mikroposnetek hitro ohlajene žlindre po oksidaciji
Fig. 16
Micropicture of quenched slag after oxidation



Slika 17
Mikroposnetek žlindre po redukciji
Fig. 17
Micropicture of slag after reduction



Slika 18

E slike in X posnetki žlindre po redukciji

Fig. 18

Electron and X-ray pictures of slag after reduction

stali so kromit. V žlindri po redukciji so zmesni kristali, ki vsebujejo Cr_2O_3 . Iz slike 18 je videti, da po redukciji žlindre tudi v lamelarnih kristalih ni več CaO. Oba tipa kristalov, ki vsebujeta Cr_2O_3 , vsebujeta več dvovalentnih oksidov. Ti kristali so špincelnega tipa. Po redukciji imamo dva tipa kristalov; lamelarni vsebujejo FeO, drugi pa ne. V obeh primerih pa kaže, da je v njihovi zgradbi tudi Al_2O_3 . Formula lamelarnih kristalov, ki je napisana na osnovi slike 18, je $(\text{Mn}, \text{Mg})\text{O} \cdot (\text{Cr}_4\text{Al})\text{O}_3$, drugih pa $(\text{Fe}, \text{Mn}, \text{Mg})\text{O} \cdot (\text{Cr}_2\text{Al}_2)\text{O}_3$.

Na sliki 19 je analizirano mesto žlindre pred lamelarnim kromitom na mikroposnetku sl. 17. V žlindri so zelo drobni kubični kristali, kot smo jih navedli pri opisu kristalov na sliki 18. X posnetek na sliki 19 za Cr je glede na ostale posnetke obrnjen za 180° . Najmočnejši posnetek bi moral biti v levem spodnjem kotu, kot je na E sliki videti kubične kristale.

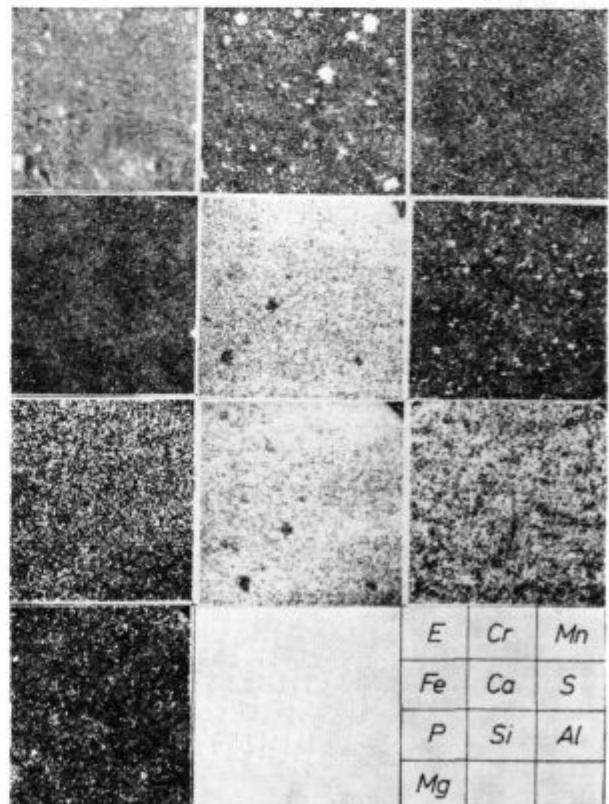
6.2 Splošna ocena mineraloških rezultatov

V žlindrah smo našli Cr_2O_3 vezan v dveh oblikah, kot kromit $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ in kot kalcijev kromit $\text{CaO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$. Kromit ni čist, temveč vsebuje še dvo in včasih trivalentne okside MnO , MgO , Al_2O_3 . V odvisnosti od ostalih primesi je v žlindrah še vüstit, kalcijev ferit in di in trikalcijev silikat. Ta dva sta v žlindrah ob raztalitvi in po oksida-

ciji v zelo majhnih kristalih med kromitom in kalcijevim kromitom. Kalcijev kromit je v večini primerov obdan z dikalcijevim silikatom in kalcijevim feritom. Trikalcijevega silikata je v splošnem v žlindrah zelo malo. V večini primerov je v žlindrah gehlenit — $2 \text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, ki vsebuje precej Al_2O_3 .

Ceprav je struktura žlinder narejena v strnjem stanju in so pri ohlajanju nastale določene spremembe, je vseeno možno sklepati iz strukture in kristalizacijske poti o dogajanju v staljenem stanju. V veliko primerih je v tekoči žlindri kromit v trdni obliki in močno povečuje viskoznost žlindre.

Za proizvodnjo nerjavnih jekel pa je značilno, da smo v vseh preiskovanih primerih, kjer smo dosegli visoke izkoristke kroma po redukciji, imeli v žlindri ob raztalitvi in oksidaciji ob kromitu še veliko kalcijevega kromita. Kalcijev kromit je nastajal v bazičnih žlindrah. Pri žlindrah z nižjim izkoristkom kroma po redukciji je bilo zelo malo kalcijevega kromita, v večini je bil krom vezan na kalcijev kromit. Prav tako v žlindrah po redukciji skoraj ni bilo najti kalcijevega kromita, temveč je krom v žlindri vezan na kromit, ki nastaja kot zmesni kristal. Uporabljeni reducenti so praktično kvantitativno reducirali kalcijev kromit.



Slika 19

E slike in X posnetki žlindre po redukciji

Fig. 19

Electron and X-ray pictures of slag after reduction

7. EKONOMSKA UPRAVIČENOST REDUKCIJE ŽLINDRE Z MOČNIMI REDUCENTI

Stroški izdelave nerjavnih jekel po klasičnem postopku so visoki predvsem zato, ker jih delamo iz dragih surovin. Razen tega pri tem postopku izdelave nerjavnih jekel izgubimo z žlindro večje količine kroma in tudi mangana, ki jih moramo vnesti v jeklo v obliki najdražjih surovin, in sicer kot FeCr suraffine in FeMn suraffine ali Mn metal.

Postopek moramo zato voditi tako, da dosežemo čimboljši izkoristek kroma in mangana, da ju torej čimbolje reduciramo iz žlindre nazaj v jeklo.

Ekonomičnost redukcije lahko zelo preprosto izračunamo. Stroški za redukcijo lahko naraščajo toliko časa, dokler le-ti ne dosežejo vrednosti dobljenega kroma in mangana. Železo, ki se praktično popolno reducira, pri izračunu zanemarimo, zato ga že pri izgubi z žlindro nismo več upoštevali.

Izračun temelji na veliki razliki v cenah surovin kroma, mangana in reductentov in na prihranku teh kovin, ki jih dosežemo pri postopni redukciji z močnimi reductenti, kakor aluminij, kalcij-silicij in kombinacija obeh. Za naš izračun bomo vzeli le redukcijo z aluminijem in kalcij-silicijem. Kombinacijo obeh bomo izpustili, ker ni dala boljših rezultatov in ker je več kot dvakrat dražja.

V tabeli 4 navajamo absolutno izgubo kroma in mangana pri povprečni teži odlitega jekla 10.000 kg (teža bloka 9200 kg) in povprečni teži reducirane žlindre 2000 kg pri uporabi različnih reductentov.

Prihranek pri kovini smo izračunali iz razlike v izgubi kroma in mangana med standardno redukcijo z FeCrSi, oziroma FeSi, in postopno redukcijo z FeSi + Al, oziroma FeSi + CaSi. Ekonomski učinek pa je zmanjšan za stroške redukcije, za porabljeni višek ferosilicija, za aluminij v prahu in mleti kalcij-silicij.

Rezultati so prikazani v tabeli 5.

Izračun je narejen na podlagi cen, ki so veljale na dan 1.12.1978.

Iz tabele 4 vidimo, da bo izguba najmanjša pri postopni redukciji s ferosilicijem in aluminijem.

Iz tabele 5 pa je razvidna ekonomičnost postopne redukcije z aluminijem in kalcij-silicijem v primerjavi s standardno redukcijo s ferokromsilicijem in samim silicijem. Najbolj ekonomična je postopna redukcija z aluminijem. Ekonomičnost redukcije s kalcij-silicijem, če jo primerjamo z redukcijo s samim ferosilicijem, je komaj upravičena, saj so stroški redukcije skoraj enaki prihranku pri kovinah. Razen tega je kalcij-silicij uvozna surovina.

Tabela 4: Absolutna izguba Cr in Mn v %, kg in v dinarjih pri eni talini

kovina	FeCrSi			FeSi			FeSi + Al			FeSi + CaSi		
	%	kg	din	%	kg	din	%	kg	din	%	kg	din
Cr	10,9	218	9156	7,5	151	6342	3,54	71	2982	5,54	110	4620
Mn	4,32	86	2288	4,13	83	2208	2,36	47	1250	3,56	71	1889
skupaj din			11444			8550			4232			6509
din/t			1144			855			423			650

Cena kroma iz FeCr suraff. 70,003 % C = 42000 din/t

Cena mangana iz FeMn suraff. = 26600 din/t

Tabela 5: Prihranek kovine v kg, oz. v dinarjih

	Postopna red. z CaSi				Postopna red. z Al			
	FeCrSi		FeSi		FeCrSi		FeSi	
	kg	din	kg	din	kg	din	kg	din
Cr	147	6174	80	3360	108	4536	41	1722
Mn	39	1037	36	958	15	399	12	319
skupaj din		7211		4318		4935		2041
stroški red.	din	1162		1162		2017		2017
čisti prihr.	din	6049		3156		2918		24
čisti prihr.	din/t	600		310		290		2

Cena aluminija v prahu 16500 din/t

Cena mletega CaSi 20500 din/t

Cena FeSi 96 % 21500 din/t

8. ZAKLJUČKI IN OCENA

Namen naloge in poskusov je bil dobiti za nerjavna jekla z maksimalno 0,07 % C takšen način redukcije žlindre, ki bo imel najmanjšo možno izgubo kroma in mangana. Namen je bil tudi ugotoviti vpliv stopnje bazičnosti žlindre in silicija v jeklu na stopnjo redukcije. Namen je bil v celoti dosežen.

Rezultati kažejo, da dosegamo v žlindri po redukciji:

- s FeCrSi (silikokromom) okrog 10 % Cr
- s samim FeSi okrog 7,5 % Cr

Dobre rezultate pa smo dosegli s postopno redukcijo, to je najprej s FeSi in nato z aluminijem ali kalcij-silicijem, in sicer:

- z aluminijem povprečno 3,5 % Cr
- s kalcij-silicijem povprečno 5,54 % Cr
- z aluminijem in kalcij-silicijem 4,9 % Cr

Rezultati, doseženi z redukcijo z aluminijem, so nadpovprečno dobri, saj je po literaturnih podatkih⁵ 6 % Cr₂O₃ (4,1 % Cr) v industrijskih pogojih že najnižja dosegljiva vsebnost kroma v žlindri.

Izgube kroma z žlindro so temu primerno majhne, oziroma je izkoristek visok in znaša pri redukciji z aluminijem 96,7 % za krom in 77,4 % za mangan. Prihranek znaša pri postopni redukciji z aluminijem v primerjavi s standardno redukcijo 600, oziroma 310 din/t jekla.

Vpliv bazičnosti žlindre in vsebnosti silicija na izkoristek kroma je očiten. Najboljše rezultate smo dosegli pri visoki bazičnosti žlindre. Vendar pa je doseganje visoke bazičnosti zelo težko in ima v praksi svoje meje. B = 2 je zgornja, a že težko dosegljiva meja.

Dobre rezultate pa je mogoče dosegati tudi pri nižji bazičnosti, od 1 do 1,5, če je vsebnost silicija v jeklu nad 0,5 %.

Pri nizki vsebnosti silicija v jeklu pa se da dosegati dober izkoristek kroma prav s postopno redukcijo z aluminijem.

Že v času izvajanja te naloge smo na podlagi prvih rezultatov izboljšali bazičnost in stopnjo redukcije z večjim dodatkom silicija tudi na 50-tonski peči tako, da so pri preiskanih talinah znašale izgube kroma z žlindro povprečno pri eni talini le 640 kg ali 6 % od celotnega z vložkom in dodatki vnesenega kroma, kar je zelo lep uspeh.

Rezultati tudi kažejo, da je dodatek apna v času taljenja lahko razmeroma majhen, 15 do 20 kg/t vložka, saj je žlindra v času taljenja razmeroma visoke bazičnosti. Dodatek apna za redukcijo pa mora znašati 25 do 30 kg/t vložka.

FeCrSi (silikokrom) naj bo drobno zrnat, da prehitro ne potone v jeklo in učinkuje v žlindri. Za samo redukcijo žlindre je boljši mleti fer-silicij, ki daje najboljši rezultat.

Količina dodanega silicija (iz FeCrSi in FeSi) je odvisna od sestave žlindre, oziroma od vsebnosti ogljika po oksidaciji.

Jekla, ki jih obravnavamo v tem delu, moramo oksidirati na 0,02 do 0,03 % C. Dodatek silicija pri teh pogojih naj znaša na 8-tonski peči ca. 25 kg/t odlitega jekla, na 50-tonski peči pa 17 do 19 kg/t odlitega jekla.

Literatura

1. H. Knüppel: Desoxydation und Vakuumbehandlung von Stahlschmelzen Band I, Verlag Stahleisen M. B. H. Düsseldorf 1970
2. K. Tesche: Arch. Eisenhüttenwes. 32 (1961), str. 437—450
3. W. Biesterfeld: DEW — Technische Berichte 1 (1969), str. 16—48
4. Y. Kojima, K. Sano: Tetsutto-Hagane 5/1 (1965), str. 11—19
5. A. Eggenhofer, G. Kaiser: Bauer BHM 117 (1972), st. 11, str. 359—370

ZUSAMMENFASSUNG

Bei der Erzeugung von nichtrostenden Stählen nach dem klassischen Verfahren im Lichtbogenofen kommt dringend zu einem grösseren Abbrand von Chrom und anderer Legierungselemente. Der Verlust von Chrom als den teuersten Legierungselement verursacht eine starke Vergrößerung der Erzeugungskosten. Heutzutage wird der grösste Teil der nichtrostenden Stähle in AOD Konvertern und anderen Vakuumfrischanlagen erzeugt, womit erstens ein grösserer Anteil von billigeren hochkohlenstoffhaltigen Chromlegierungen angewendet werden kann, und zweitens, es wird ein etwa 98 prozentiges Ausbringen von Chrom erzielt. Im Hüttenwerk Jesenice werden nichtrostende Stähle noch weiters nach dem klassischen Verfahren hergestellt, deswegen war es zweckmässig umfangreiche Versuche durchzuführen wie bei der Erzeugung von nichtrostenden Stählen die Reduktion der an Chrom, Mangan und Eisenreichen Schlacken zu verbessern, um das Ausbringen dieser Metalle zu steigern.

Die Versuche sind im Industrieausmass durchgeführt worden. Der Hauptzweck der Versuch war den Einfluss der Schlackenbasizität, verschiedener Reduktionsmittel und Reduktionsmittelkombinationen auf den Reduktions-

grad und die Wirtschaftlichkeit verschiedener Reduktionsarten der Schlacke festzustellen.

Der Grundreduzent bei den Versuchen war Silizium aus Ferrochromsilizium und Ferrosilizium. Dem haben wir Aluminium, Calciumsilizium und eine Kombination von Al und CaSi zugegeben.

Die Ergebnisse zeigten, dass nach der Reduktion der Schlacke mit FeCrSi rund 10% Cr und mit dem FeSi allein rund 7,5% Cr in der Schlacke verbleiben.

Die besten Ergebnisse sind mit einer stufenweisen Reduktion, das heisst zuerst mit FeSi und nach der Verflüssigung der Schlacke mit Aluminium erzielt worden. Der durchschnittliche Chromgehalt in der Schlacke betrug bei dieser Reduktionsart nur 3,5%. Aluminium ist in pulveriger Form in die Schlacke mit Inertgas eingeblasen worden.

Der Einfluss der Schlackenbasizität und des Siliziumgehaltes im Stahl auf das Chromausbringen ist offensichtlich. Die besten Ergebnisse sind bei hoher Basizität um $B = 2$ erzielt worden. Ein hoher Reduktionsgrad ist aber auch bei niedriger Basizität von 1 bis 1,5 zu erreichen, wenn der Si Gehalt im Stahl über 0,5% liegt.

SUMMARY

In manufacturing stainless steel by the normal process in an electric arc furnace, the higher loss of chromium and other alloying elements is unavoidable. Chromium loss highly increases the production costs since this element is the most expensive alloying additive. Most of stainless steel is today produced in AOD converters and other vacuum equipments which enables utilization of cheaper high-carbon ferroalloys and the achieved chrome yield is about 98%. Stainless steel in Jesenice Ironworks will be manufactured by the normal process still for some years, therefore it was necessary to do extensive tests to improve the stainless steel production process by the reduction of refining slag rich in chromium, manganese and iron or to increase the yield of these elements in some other way.

Test were made in industrial scale. The main intention was to determine the influence of slag basicity on the reduction extent, and the influence of various reducing agents and their combinations on the reduction process.

The profitableness of various reduction procedures of slag was analyzed.

Starting point of investigations was the fact that the basic reducing agent for chrome slags is silicon from the ferrochrome-silicon or ferrosilicon. Al, CaSi and combination of Al and CaSi were tested too.

The obtained results after the reduction of slag showed:

- about 10% Cr in slag if FeCrSi was used, and
- about 7.5% Cr in slag if only FeSi was used.

The best results were achieved by the gradual reduction, at first with FeSi, and then followed by Al. In average only 3.5% Cr was left in the slag. Aluminium powder was injected into slag by an inert gas.

Influence of the slag basicity and of silicon content in steel on the chrome yield is evident. The best results were obtained at the high slag basicity of about 2. High degree of reduction can be achieved also with lower basicities, from 1 to 1.5, if steel contains over 0.5% silicon.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

При изготовлении нержавеющей сталей классическим способом в дуговой печи несомненно следует повышенный угар хрома и остальных легирующих элементов. Потеря хрома, как самого дорогого легирующего элемента существенно увеличивает расходы производства. В настоящее время мировое производство нержавеющей сталей выполняется главным образом в AOD конверторах и прочих вакуумных устройствах. При этом возникает во первых: возможность увеличения расхода дешевых высоколегированных ферросплавов и, во вторых, прибл. 98% прихода хрома. В металлургическом заводе Железарна Есенице производству нержавеющей сталей будет ещё несколько лет выполняться классическим способом и, поэтому мы считали за необходимость выполнить следующие исследования в более широком масштабе, именно: каким образом при изготовлении нержавеющей сталей улучшить восстановление окислительного шлака, богатого с хромом, марганцем и железом, соотв. как увеличить выход этих металлов.

Исследования велись в промышленных размерах. Главная цель исследований была определять влияние основности шлака на степень восстановления, а также влияние разных восстанови-

телей и их комбинаций на степень восстановления и на экономию разных способов восстановления шлака.

При исследованиях взято во внимание, что главный восстановитель для хромового шлака Si из феррохромсиланция и ферросиланция. К этому можно прибавить Al, CaSi и комбинацию Al и CaSi.

Результаты показали, что после восстановления в шлаке получено:

- с FeCrSi — прибл. 10% Cr
- только с FeSi — прибл. 7,5% Cr

Самые лучшие результаты получены при постепенном восстановлении, сначала с FeSi, а затем с Al, в среднем только 3,5% Cr в шлаке. Порошковый алюминий мы вводили в шлак при помощи инертного газа.

Влияние основности шлака и содержания Si в стали на выход хрома очевиден. Самые лучшие результаты получены при высокой основности шлака, прибл. при $B = 2$. Высокую степень раскисления можно получить также при более низкой основности и то между 1 до 1,5, если содержания кремния в стали превышает 0,5%.