

Politechnika Śląska
Wydział Inżynierii Materiałowej

PRACA DOKTORSKA

Opracowanie i wdrożenie innowacyjnych rozwiązań w procesach karbotermicznej redukcji krzemionki podczas produkcji żelazostopów w piecach rezystancyjno-łukowych w oparciu o optymalizację zużycia surowców i energii

mgr inż. Sławomir KOZŁOWSKI

Promotor: dr hab. inż. Stanisław GIL, prof. Pol. Śl.

Promotor pomocniczy: dr inż. Wojciech BIALIK

Opiekun pomocniczy: mgr inż. Łukasz BANASIK

Katowice, 2024

Spis treści

Wykaz oznaczeń	4
Spis rysunków.....	6
Spis tablic.....	10
Wstęp	15
Cel i zakres pracy doktorskiej.....	18
1. TEORIA I TECHNOLOGIA WYTWARZANIA STOPÓW KRZEMU	20
1.1. Rys historyczny hutnictwa żelazostopów w Polsce.....	20
1.2. Opis zakładu oraz charakterystyka wyposażenia technicznego Re Alloys.....	24
1.3. Budowa pieca rezystancyjno-łukowego	28
1.4. Model fizykochemiczny procesu wytopu stopów krzemu w piecach rezystancyjno-łukowych.....	37
2. OPRACOWANIE KOMPLEKSOWEGO SYSTEMU INFORMATYCZNEGO STEROWANIA PROCESEM WYTWARZANIA STOPÓW KRZEMU	47
2.1. Stan zarządzania procesem wytwarzania stopów krzemu w Re Alloys przed wdrożeniem programu PSOTnik	47
2.2. Wymagania wobec nowego programu technologicznego.....	52
2.3. Opis programu technologicznego PSOTnik	55
3. OPTIMALIZACJA PROCESU WYTWARZANIA STOPÓW KRZEMU POPRZEZ DOBÓR SUROWCÓW KRZEMONOŚNYCH	70
3.1. Charakterystyka i właściwości określające przydatność kwarcytów w procesie technologicznym wytopu stopów krzemu	70
3.2. Badania własne właściwości technologicznych kwarcytów w warunkach laboratoryjnych	92
3.3. Badania własne właściwości technologicznych kwarcytów w warunkach przemysłowych	99
4. OPTIMALIZACJA PROCESU WYTWARZANIA STOPÓW KRZEMU POPRZEZ DOBÓR REDUKTORÓW WĘGLOWYCH.....	110
4.1. Charakterystyka i właściwości określające przydatność reduktorów w procesie technologicznym wytopu stopów krzemu	110
4.2. Badania własne parametrów metalurgicznych reduktorów węglowych w warunkach laboratoryjnych.....	125
4.3. Badania własne parametrów metalurgicznych reduktorów węglowych w warunkach przemysłowych.....	138
5. OPTIMALIZACJA PROCESU WYTWARZANIA STOPÓW KRZEMU POPRZEZ DOBÓR SUROWCÓW ŻELAZONOŚNYCH.....	152
5.1. Charakterystyka i właściwości określające przydatność surowców żelazonośnych w procesie technologicznym wytopu stopów krzemu	152

5.2. Badania własne parametrów metalurgicznych surowców żelazonośnych w warunkach laboratoryjnych.....	154
5.3. Badania własne parametrów metalurgicznych surowców żelazonośnych w warunkach przemysłowych.....	155
6. OPTIMALIZACJA PROCESU WYTWARZANIA STOPÓW KRZEMU POPRZEZ DOBÓR SUROWCÓW ZWIĘKSZAJĄCYCH GAZOPRZEPUSZCZALNOŚĆ I REZYSTANCJĘ ŁOŻA WSADU	158
6.1. Charakterystyka i właściwości określające przydatność dodatkowych surowców w procesie technologicznym wytopu stopów krzemu	158
6.2. Badania własne parametrów metalurgicznych dodatkowych surowców w warunkach laboratoryjnych.....	159
6.3. Badania własne parametrów metalurgicznych surowców dodatkowych w warunkach przemysłowych.....	164
7. OPTIMALIZACJA PROCESU WYTWARZANIA STOPÓW KRZEMU POPRZEZ STOSOWANIE ZABIEGÓW RAFINACYJNYCH	174
7.1. Opis stanowiska do rafinacji ciekłych stopów krzemu.....	174
7.2. Badania własne procesu rafinacji odwęglającej	178
7.3. Badania własne procesu rafinacji tlenowej.....	179
8. OPTIMALIZACJA PROCESU WYTWARZANIA STOPÓW KRZEMU POPRZEZ DOBÓR TECHNOLOGII ROZLEWANIA CIEKŁYCH PRODUKTÓW WYTOPU.....	189
8.1. Mechanizm krystalizacji stopów żelaza z krzemem.....	189
8.2. Metody rozlewania stopów krzemu z żelazem	192
8.3. Badania własne w zakresie krystalizacji stopów krzemu	198
Wnioski.....	206
Bibliografia	209
Streszczenie	219
Abstract.....	221

Wykaz oznaczeń

A – pole powierzchni, m^2 ;

A^d – zawartość popiołu na stan analityczny, % mas.;

A^r – zawartość popiołu na stan roboczy, % mas.;

C_{fix} – zawartość węgla twardego na stan roboczy, % mas.;

CRI – wskaźnik reakcyjności wg metody Nippon Steel Corporation, %;

C_p – ciężar właściwy pozorny, N/m^3 ;

C_{rz} – ciężar właściwy rzeczywisty, N/m^3 ;

CSR – wskaźnik wytrzymałości poreakcyjnej materiału, %;

C_{ta} – zawartość węgla całkowitego w stanie analitycznym, % mas.;

C_{tr} – zawartość węgla całkowitego w stanie roboczym, % mas.;

d – średnica, m;

E – zużycie energii elektrycznej, kWh/Mg;

F – stopień przemiany pierwiastka, %;

HGI – wskaźnik podatności przemiałowej;

H_{ta} – zawartość wodoru całkowitego w stanie analitycznym, % mas.;

i_t – natężenie prądu łuku, A;

i_s – natężenie prądu sieci zasilającej, A;

i_w – natężenie prądu we wsadzie, A;

KR – kadź rafinacyjna;

k_{RPM} – stała szybkości reakcji, s^{-1} ;

KS – kadź spustowa;

KwS – kwarcyt w stanie surowym;

KwW – kwarcyt w stanie wyprażonym;

l – długość, m;

m – masa, kg;

m_0 – masa początkowa próbki, kg;

m_1 – masa końcowa próbki, kg;

m_x – masa klasy ziarnowej >10 mm próbki, kg;

m_y – masa próbki po wyznaczeniu wskaźnika CRI, kg;

N_a – zawartość azotu całkowitego w stanie analitycznym, % mas.;

O_{da} – zawartość tlenu całkowitego w stanie analitycznym, % mas.;

p – ciśnienie, Pa;

PSOTnik – Podstawowy System Obliczeń Technologicznych;

Q_{ir} – wartość opałowa w stanie roboczym, J/g;

Q_{sa} – ciepło spalania w stanie analitycznym, J/g;

r – promień, m;
 R – rezystancja, Ω ;
 R_i – zdolność spiekania metodą Rogi;
 R_k – rezystancja kąpielii metalowej (metal i żużla), Ω ;
 R_t – rezystancja łuku elektrycznego, Ω ;
 R_m – wytrzymałość mechaniczna, Pa;
 R_o – wskaźnik refleksyjności witrynu, %;
 R_w – rezystancja wsadu, Ω ;
 R_z – reakcyjność, s^{-1} ;
 S – powierzchnia właściwa,
 S_{ta} – zawartość siarki całkowitej w stanie analitycznym, % mas.;
 S_{tr} – zawartość siarki całkowitej w stanie roboczym, % mas.;
 T – temperatura, K;
 t – czas, s;
 t_p – czas postoj, s;
 t_r – okres referencyjny prób technologicznych, s;
 U – napięcie, V;
 U_o – napięcie równolegle połączonych rezystancji łuku, kąpielii metalowej i wsadu, V;
 U_s – napięcie sieci zasilającej, V;
 ud – udział, %;
 ud_s – udział skumulowany, %;
 V^d – zawartość części lotnych na stan analityczny, % mas.;
 V^{daf} – zawartość części lotnych na stan suchy i bezpopiołowy, % mas.;
 V^r – zawartość części lotnych na stan roboczy, % mas.;
 W – całkowita objętość porów, m^3 ;
 WD – wydajność dobową, kg;
 W^r – zawartość wilgoci na stan roboczy, % mas.;
 WSK – wskaźnik jednostkowego zużycia energii elektrycznej, kWh/Mg;
 X – reaktancja, Ω ;
 Δ – zmiana, %;
 ρ – rezystywność, $\Omega \cdot m$;
 ρ – gęstość, kg/m^3 ;
 ρ_p – gęstość pozorna, kg/m^3 ;
 ρ_{rz} – gęstość rzeczywista, kg/m^3 ;
 Ψ – czynnik strukturalny.

Spis rysunków

Rys. 1. Piec w piecowni IV oraz układ do namiarowania wsadu.....	27
Rys. 2. Przekrój poprzeczny przez piec rezystancyjno-łukowy [17].....	29
Rys. 3. Schemat zasilania pieca rezystancyjno-łukowego.....	31
Rys. 4. Strefy temperaturowe w elektrodzie samospiekającej [20].....	34
Rys. 5. Przepływ prądu elektrycznego w wannie pieca rezystancyjno-łukowego [21].....	35
Rys. 6. Schemat zastępczy pieca rezystancyjno-łukowego [22]	35
Rys. 7. Pole temperaturowe wewnątrz wanny pieca oraz na powierzchni pancierza [23] ...	36
Rys. 8. Układ fazowy Fe-Si przy ciśnieniu 1 bar [21].....	38
Rys. 9. Przekrój przez przestrzeń roboczą pieca do produkcji żelazokrzemu [29]	39
Rys. 10. Przestrzeń robocza wanny pieca rezystancyjno-łukowego do wytopu stopów krzemu [30].....	39
Rys. 11. Zależność p_{SiO}/p od temperatury dla procesu nagrzewania stechiometrycznej mieszanki SiO_2+2C w atmosferze CO i SiO [33].....	40
Rys. 12. Uproszczony schemat dwustrefowego modelu redukcji karbotermicznej krzemionki [26].....	41
Rys. 13. Schemat 5-reaktorowego modelu fizykochemicznego wytopu żelazokrzemu.....	42
Rys. 14. Uproszczony schemat zależności parametrów wytopu stopów krzemu w piecu rezystancyjno-łukowym.....	48
Rys. 15. Pulpit sterowniczy pieca rezystancyjno-łukowego starego typu.....	49
Rys. 16. Interfejs użytkownika dawnego programu technologicznego	50
Rys. 17. Raport wygenerowany w starym programie technologicznym	50
Rys. 18. Uproszczony docelowy schemat organizacji programu PSOTnik	54
Rys. 19. Architektura systemu PSOTnik	57
Rys. 20. Główny ekran sterowania piecem	58
Rys. 21. Widok na ekran trendów	60
Rys. 22. Widok na ekran raportów	62
Rys. 23. Widok na ekran wprowadzania karty technologicznej do programu PSOTnik.....	64
Rys. 24. Widok na ekran główny programu PSOTnik	66
Rys. 25. Widok na ekran tworzenia rekordu produkcyjnego w programie PSOTnik	68
Rys. 26. Przemiany polimorficzne krzemionki [46].....	72
Rys. 27. Struktura odmian krzemionki [49]	72
Rys. 28. Układ równowagi fazowej krzemionki przy ciśnieniu 0,1 MPa [50].....	73
Rys. 29. Zmiana objętości krzemionki podczas przemian polimorficznych [53]	74
Rys. 30. Uzysk poszczególnych pierwiastków do stopu w procesie wytwarzania żelazokrzemu [56].....	75
Rys. 31. Krzywe względnego ubytku masy w badaniach termo-grawimetrycznych kwarcytów [76].....	83
Rys. 32. Krzywa DSC dla kwarcytu Bukowa Góra [78].....	86
Rys. 33. Krzywa DSC dla kwarcytu Owruć [78].....	86
Rys. 34. Krzywa DSC dla kwarcytu Jegłowa [78]	87
Rys. 35. Próbkki kwarcytów po badaniach stabilności termicznej w temperaturze 1300 °C [79].....	89
Rys. 36. Próbkki kwarcytów po badaniach stabilności termicznej w temperaturze 1450 °C [79].....	89

Rys. 37. Próbkki kwarcytów po badaniach stabilności termicznej w temperaturze 1600 °C [79].....	90
Rys. 38. Badania wytrzymałości termicznej kwarcytów metodą bębnową w temperaturze 1300 °C w postaci skumulowanych rozkładów wyznaczonych na podstawie analiz granulometrycznych.....	97
Rys. 39. Wskaźniki charakteryzujące trwałość termiczną badanych kwarcytów.....	97
Rys. 40. Ocena wizualna stopnia rozdrobnienia badanych próbek kwarcytów po przeprowadzeniu badań wytrzymałości termicznej i mechanicznej.....	98
Rys. 41. Wskaźniki technologiczne produkcji FeSi75 w piecu 20 MVA w wariacie III prób technologicznych optymalizacji procesu wytwarzania żelazokrzemu poprzez dobór surowców krzemonośnych.....	108
Rys. 42. Zależność rezystywności reduktorów o wielkości ziarna 8-12 mm od temperatury [16].....	114
Rys. 43. Zależność rezystywności (ρ) od średniej wielkości ziarna reduktora (d) [16]....	115
Rys. 44. Wpływ temperatury na wartość sumarycznej objętości porów, powierzchni właściwej i reakcyjności dla węgla kamiennego [27]	116
Rys. 45. Mikrostruktura wybranych reduktorów [94, 95].....	117
Rys. 46. Zależność stopnia reakcji węgla z SiO od powierzchni właściwej w temperaturze $T=1680$ °C (liczby nad krzywymi – czas ekspozycji na SiO, min) [16]	118
Rys. 47. Stopień konwersji węgla podczas zgazowania parą wodną w temperaturze $T=900$ °C i ciśnieniu $p=1,5$ MPa (w legendzie węgle zostały uszeregowane w kolejności malejącej reakcyjności) [99].....	119
Rys. 48. Wpływ temperatury na wartości wytrzymałości mechanicznej i rezystywności dla węgla kamiennego [27].....	120
Rys. 49. Schemat aparatury do badań reakcyjności reduktorów węglowych [87].....	123
Rys. 50. Uszeregowanie reduktorów pod kątem wprowadzania glinu na 100 kg C_{fix}	128
Rys. 51. Uszeregowanie reduktorów pod kątem wprowadzania tytanu na 100 kg C_{fix}	129
Rys. 52. Uszeregowanie reduktorów pod kątem wprowadzania fosforu na 100 kg C_{fix} ...	129
Rys. 53. Uszeregowanie reduktorów pod kątem wprowadzania glinu, tytanu i fosforu na 100 kg C_{fix}	130
Rys. 54. Schemat stanowiska badawczego do oznaczania reaktywności karbonizatów względem CO ₂ metodą IChPW [117].....	131
Rys. 55. Schemat stanowiska do pirolizy paliw stałych [117]	131
Rys. 56. Korelacja pomiędzy wartością reakcyjności reduktorów wg metody IChPW i NSC	133
Rys. 57. Uszeregowanie reduktorów pod kątem reakcyjności wg metody IChPW	134
Rys. 58. Zależność reakcyjności od porowatości węgla kamiennego	135
Rys. 59. Zależność reakcyjności od porowatości wszystkich przebadanych reduktorów.	135
Rys. 60. Zależność reakcyjności od zawartości części lotnych na stan suchy i bezpopiołowy.....	136
Rys. 61. Zależność reakcyjności reduktora od refleksyjności wityrynytu	136
Rys. 62. Korelacja pomiędzy reakcyjnością wyznaczoną metodą IChPW a reakcyjnością obliczoną na podstawie wzorów (44-47)	138
Rys. 63. Wskaźniki technologiczne produkcji FeSi75 w piecu 20 MVA w wariacie 1 prób technologicznych optymalizacji procesu wytwarzania żelazokrzemu poprzez dobór reduktorów	142

Rys. 64. Wskaźniki technologiczne produkcji FeSi75 w piecu 20 MVA w wariacie 2 prób technologicznych optymalizacji procesu wytwarzania żelazokrzemu poprzez dobór reduktorów	146
Rys. 65. Wskaźniki technologiczne produkcji FeSi75 w piecu 20 MVA w wariacie 3 prób technologicznych optymalizacji procesu wytwarzania żelazokrzemu poprzez dobór reduktorów	150
Rys. 66. Wygląd próbek potencjalnych dodatkowych materiałów wsadowych.....	161
Rys. 67. Uszeregowanie materiałów spulchniających wsad pod kątem zawartości C_{fix} ...	163
Rys. 68. Uszeregowanie reduktorów pod kątem wprowadzania fosforu na 100 kg C_{fix} ...	164
Rys. 69. Zależność wydajności dobowej oraz wskaźnika jednostkowego zużycia energii elektrycznej dla pieca XXIII w wariacie 1 prób technologicznych optymalizacji procesu wytwarzania żelazokrzemu poprzez wprowadzenie zrębków drewna	167
Rys. 70. Wskaźniki technologiczne produkcji FeSi65 w piecu 12 MVA w wariacie 2 prób technologicznych optymalizacji procesu wytwarzania żelazokrzemu poprzez zwiększanie namiaru zrębków drewna.....	169
Rys. 71. Schemat technologiczny procesu wytwarzania żelazokrzemu rafinowanego.....	175
Rys. 72. Załadunek mieszanki wsadowej i spust metalu.....	176
Rys. 73. Przelewanie metalu do kadzi rafinacyjnej.....	176
Rys. 74. Rozlewanie metalu po rafinacji do boksu żeliwnego	177
Rys. 75. Schemat stanowiska do rafinacji stopów krzemu w Re Alloys.....	177
Rys. 76. Rozpuszczalność węgla w ciekłym krzemie i żelazokrzemie FeSi75 w warunkach równowagi z węglikiem $SiC(s)$ [132].....	178
Rys. 77. Lanca do przedmuchiwania kąpieli metalowej FeSi75 mieszaniną gazów rafinacyjnych podczas postoju (po lewej) i podczas działania (po prawej).	181
Rys. 78. Kształtka gazoprzepuszczalna wykorzystywana do przedmuchiwania kąpieli metalowej FeSi75 mieszaniną gazów rafinacyjnych przed montażem (po lewej) i zamontowana w dnie kadzi (po prawej).	181
Rys. 79. Koncepcja oraz widok stanowiska badawczego do rafinacji FeSi75 [136]	184
Rys. 80. Wizualizacja mieszania kąpieli w wariacie z przedmuchianiem od góry przez lancę rafinacyjną [136].....	184
Rys. 81. Wizualizacja mieszania kąpieli w wariacie z przedmuchianiem od dołu przez kształtkę gazoprzepuszczalną w osi kadzi [136]	185
Rys. 82. Wpływ czasu rafinacji na względną zawartość Si, Al i Ca w FeSi75	186
Rys. 83. Zmiana temperatury ciekłego FeSi75 podczas rafinacji tlenowej.....	187
Rys. 84. Zdjęcie termowizyjne kadzi podczas rafinacji [138].....	188
Rys. 85. Likwacja stopów krzemu przy górnym odprowadzaniu ciepła [139]	190
Rys. 86. Likwacja stopów krzemu przy dolnym odprowadzaniu ciepła [139].....	190
Rys. 87. Wykres CTP dla przemiany eutektoidalnej FeSi75 [141]	191
Rys. 88. Wpływ szybkości FeSi chłodzenia na wzrost ziaren [141]	192
Rys. 89. Rozlewanie warstwowe żelazokrzemu do boksu	193
Rys. 90. Rozlewanie żelazokrzemu do zestawu ruchomych wlewnic (u góry po lewej), do zestawu stałych wlewnic (u góry po prawej), do zestawu połączonych nieruchomych wlewnic (u dołu) [149,150]	194
Rys. 91. Schemat maszyny rozlewniczej [47]	195
Rys. 92. Maszyna rozlewnicza w trakcie działania [151]	196
Rys. 93. Schemat instalacji do wodnej granulacji żelazokrzemu w Hucie „Łaziska” [156]	197

Rys. 94. Widok na instalację do wodnej granulacji żelazokrzemu przy piecu XVIB	198
Rys. 95. Spadek temperatury FeSi75 rozlanego do dwóch wlewnic żeliwnych na warstwy o grubości 5 cm i 10 cm oraz do boksu żeliwnego [158]	201
Rys. 96. Mikrostruktura wlewka FeSi75 o grubości 50 mm z wlewnicy żeliwnej pod mikroskopem stereoskopowym (z lewej) oraz skaningowym (z prawej) wraz z analizą chemiczną wyznaczonych obszarów [158].....	202
Rys. 97. Mikrostruktura wlewka FeSi75 o grubości 100 mm z wlewnicy żeliwnej pod mikroskopem stereoskopowym (z lewej) oraz skaningowym (z prawej) wraz z analizą chemiczną wyznaczonych obszarów [158].....	203
Rys. 98. Mikrostruktura wlewka FeSi75 pobranego z boksu żeliwnego pod mikroskopem stereoskopowym (z lewej) oraz skaningowym (z prawej) wraz z analizą chemiczną wyznaczonych obszarów [158].....	203

Spis tablic

Tablica 1. Dynamika produkcji stali w Polsce w latach 1949-2020 [4]	21
Tablica 2. Dynamika produkcji żelazostopów w Polsce w latach 1927-2020 [4]	21
Tablica 3. Moc transformatorów pieców elektrycznych do wytopu żelazostopów w Polsce w latach 1917-2020 [4]	21
Tablica 4. Skład chemiczny oraz straty prażenia badanych kwarcytów [74]	79
Tablica 5. Parametry fizyczne badanych próbek kwarcytu [75].....	79
Tablica 6. Wytrzymałość na ściskanie badanych próbek kwarcytu [75].....	79
Tablica 7. Rozszerzalność termiczna badanych próbek kwarcytów [75]	80
Tablica 8. Kolejność kwarcytów wg badanych parametrów [75].....	81
Tablica 9. Wskaźniki techniczno-ekonomiczne z badań przemysłowych [75].....	82
Tablica 10. Parametry kwarcytów badanych w Politechnice Śląskiej [76, 77]	82
Tablica 11. Skład chemiczny badanych kwarcytów.....	85
Tablica 12. Parametry przemiany fazowej $\beta \leftrightarrow \alpha$ badanych próbek kwarcytów.....	85
Tablica 13. Skład chemiczny badanych kwarcytów [79].....	88
Tablica 14. Średni wymiar ziarna po wyprażaniu i próbie wytrzymałości mechanicznej [79].....	88
Tablica 15. Wyniki badań laboratoryjnych redukcyjności kwarcytów [79]	91
Tablica 16. Skład chemiczny badanych próbek kwarcytu w stanie surowym i wyprażonym [80].....	93
Tablica 17. Porowatość otwarta, gęstość objętościowa i właściwa badanych próbek kwarcytu [80].....	94
Tablica 18. Wytrzymałość na ściskanie badanych próbek kwarcytu [80]	94
Tablica 19. Straty prażenia badanych próbek kwarcytu.....	95
Tablica 20. Wyniki badań składu granulometrycznego kwarcytów po badaniach trwałości termicznej w temperaturze $T = 1300\text{ }^{\circ}\text{C}$ i po próbie bębnowej badania wytrzymałości [80]	96
Tablica 21. Wskaźniki liczbowe charakteryzujące wytrzymałość termiczną kwarcytów ..	97
Tablica 22. Harmonogram wariantu 1 prób technologicznych optymalizacji procesu wytwarzania żelazokrzemu poprzez dobór surowców krzemonośnych w piecu XXII	102
Tablica 23. Parametry techniczne i skład chemiczny surowców stosowanych w wariacie 1 prób technologicznych optymalizacji procesu wytwarzania żelazokrzemu poprzez dobór surowców krzemonośnych.....	102
Tablica 24. Wskaźniki technologiczne uzyskane w wariacie 1 prób technologicznych optymalizacji procesu wytwarzania żelazokrzemu poprzez dobór surowców krzemonośnych w piecu XXII	102
Tablica 25. Osiągnięte wskaźniki zużycia surowców w wariacie 1 prób technologicznych optymalizacji procesu wytwarzania żelazokrzemu poprzez dobór surowców krzemonośnych w piecu XXII	102
Tablica 26. Uzyskany skład chemiczny żelazokrzemu oraz uzysk Si do stopu osiągnięty w wariacie 1 prób technologicznych optymalizacji procesu wytwarzania żelazokrzemu poprzez dobór surowców krzemonośnych.....	103
Tablica 27. Harmonogram wariantu 2 prób technologicznych optymalizacji procesu wytwarzania żelazokrzemu poprzez dobór surowców krzemonośnych	104

Tablica 28. Parametry techniczne i skład chemiczny surowców stosowanych w wariancie 2 prób technologicznych optymalizacji procesu wytwarzania żelazokrzemu poprzez dobór surowców krzemonośnych.....	104
Tablica 29. Wskaźniki technologiczne uzyskane w wariancie 2 prób technologicznych optymalizacji procesu wytwarzania żelazokrzemu poprzez dobór surowców krzemonośnych	105
Tablica 30. Osiągnięte wskaźniki zużycia surowców w wariancie 2 prób technologicznych optymalizacji procesu wytwarzania żelazokrzemu poprzez dobór surowców krzemonośnych	105
Tablica 31. Uzyskany skład chemiczny żelazokrzemu oraz uzysk Si do stopu osiągnięty w wariancie 2 prób technologicznych optymalizacji procesu wytwarzania żelazokrzemu poprzez dobór surowców krzemonośnych.....	106
Tablica 32. Harmonogram wariantu 3 prób technologicznych optymalizacji procesu wytwarzania żelazokrzemu poprzez dobór surowców krzemonośnych	107
Tablica 33. Parametry techniczne i skład chemiczny surowców stosowanych w wariancie 3 prób technologicznych optymalizacji procesu wytwarzania żelazokrzemu poprzez dobór surowców krzemonośnych.....	107
Tablica 34. Wskaźniki technologiczne uzyskane w wariancie 3 prób technologicznych optymalizacji procesu wytwarzania żelazokrzemu poprzez dobór surowców krzemonośnych	107
Tablica 35. Osiągnięte wskaźniki zużycia surowców w wariancie 3 prób technologicznych optymalizacji procesu wytwarzania żelazokrzemu poprzez dobór surowców krzemonośnych	109
Tablica 36. Uzyskany skład chemiczny żelazokrzemu oraz uzysk Si do stopu osiągnięty w wariancie 3 prób technologicznych optymalizacji procesu wytwarzania żelazokrzemu poprzez dobór surowców krzemonośnych.....	109
Tablica 37. Podstawowe parametry techniczne materiałów poddanych badaniu wpływu temperatury na ich rezystywność [16]	115
Tablica 38. Zależność rezystywności od granulacji i temperatury [87].....	115
Tablica 39. Podstawowe parametry techniczne węgla poddanych badaniom reakcyjności metodą zgazowania parą wodną [99].....	119
Tablica 40. Wyniki badań parametrów reduktorów [89]	122
Tablica 41. Parametry techniczne wybranych reduktorów [87].....	122
Tablica 42. Reakcyjność reduktorów węglowych [87].....	123
Tablica 43. Zależność rezystywności reduktorów od obciążenia [87].....	124
Tablica 44. Zależność rezystywności koksiku „Gliwice” od granulacji i temperatury [87]	124
Tablica 45. Parametry techniczne reduktorów cz.1	126
Tablica 46. Parametry techniczne reduktorów cz.2	126
Tablica 47. Skład chemiczny części mineralnej reduktorów	127
Tablica 48. Zawartość składników części mineralnej na stan roboczy reduktora	127
Tablica 49. Masa wprowadzanych do procesu pierwiastków z części mineralnej reduktorów wraz z 100 kg C _{fix}	128
Tablica 50. Wartości reakcyjności według metod IChPW i NSC	133
Tablica 51. Harmonogram testów w wariancie 1 prób technologicznych optymalizacji procesu wytwarzania żelazokrzemu poprzez dobór reduktorów	141

Tablica 52. Parametry techniczne i skład chemiczny surowców stosowanych w wariancie 1 prób technologicznych optymalizacji procesu wytwarzania żelazokrzemu poprzez dobór reduktorów	141
Tablica 53. Wskaźniki technologiczne uzyskane podczas testów w wariancie 1 prób technologicznych optymalizacji procesu wytwarzania żelazokrzemu poprzez dobór reduktorów	141
Tablica 54. Osiągnięte wskaźniki zużycia surowców podczas testów w wariancie 1 prób technologicznych optymalizacji procesu wytwarzania żelazokrzemu poprzez dobór reduktorów	142
Tablica 55. Uzyskany skład chemiczny żelazokrzemu oraz uzysk Si do stopu osiągnięty podczas prób technologicznych optymalizacji procesu wytwarzania żelazokrzemu poprzez dobór reduktorów w wariancie 1	143
Tablica 56. Harmonogram testów w wariancie 2 prób technologicznych optymalizacji procesu wytwarzania żelazokrzemu poprzez dobór reduktorów	144
Tablica 57. Parametry techniczne i skład chemiczny surowców stosowanych w wariancie 2 prób technologicznych optymalizacji procesu wytwarzania żelazokrzemu poprzez dobór reduktorów	144
Tablica 58. Wskaźniki technologiczne uzyskane podczas testów w wariancie 2 prób technologicznych optymalizacji procesu wytwarzania żelazokrzemu poprzez dobór reduktorów	145
Tablica 59. Osiągnięte wskaźniki zużycia surowców podczas testów w wariancie 2 prób technologicznych optymalizacji procesu wytwarzania żelazokrzemu poprzez dobór reduktorów	146
Tablica 60. Uzyskany skład chemiczny żelazokrzemu oraz uzysk Si do stopu osiągnięty podczas prób technologicznych optymalizacji procesu wytwarzania żelazokrzemu poprzez dobór reduktorów w wariancie 2	147
Tablica 61. Harmonogram testów w wariancie 3 prób technologicznych optymalizacji procesu wytwarzania żelazokrzemu poprzez dobór reduktorów	148
Tablica 62. Parametry techniczne i skład chemiczny surowców stosowanych w wariancie 3 prób technologicznych optymalizacji procesu wytwarzania żelazokrzemu poprzez dobór reduktorów	148
Tablica 63. Wskaźniki technologiczne uzyskane podczas testów w wariancie 3 prób technologicznych optymalizacji procesu wytwarzania żelazokrzemu poprzez dobór reduktorów	149
Tablica 64. Osiągnięte wskaźniki zużycia surowców podczas testów w wariancie 3 prób technologicznych optymalizacji procesu wytwarzania żelazokrzemu poprzez dobór reduktorów	149
Tablica 65. Uzyskany skład chemiczny żelazokrzemu oraz uzysk Si do stopu osiągnięty podczas prób technologicznych optymalizacji procesu wytwarzania żelazokrzemu poprzez dobór reduktorów w wariancie 3	151
Tablica 66. Zawartość składników w zgorzelinie niestopowej bez części metalicznej	153
Tablica 67. Skład chemiczny dostarczanych do Re Alloys gatunków zgorzeleniny	154
Tablica 68. Skład chemiczny dostarczanych do Re Alloys sortymentów drobnego złomu	155
Tablica 69. Analiza parametrów technicznych i chemicznych surowców stosowanych w trakcie prób	156

Tablica 70. Wskaźniki technologiczne uzyskane podczas prób optymalizacji procesu wytwarzania żelazokrzemu poprzez dobór surowców żelazonośnych.....	156
Tablica 71. Osiągnięte wskaźniki zużycia surowców podczas prób optymalizacji procesu wytwarzania żelazokrzemu poprzez dobór surowców żelazonośnych.....	157
Tablica 72. Uzyskany skład chemiczny żelazokrzemu oraz uzysk Si do stopu osiągnięty podczas prób technologicznych optymalizacji procesu wytwarzania żelazokrzemu poprzez dobór surowców żelazonośnych	157
Tablica 73. Typowe parametry techniczne zrębków drewna	159
Tablica 74. Parametry techniczne zrębków drewna.....	160
Tablica 75. Parametry techniczne zrębków drewna (cd.)	160
Tablica 76. Skład chemiczny części mineralnej reduktorów	160
Tablica 77. Zależność wilgotności i stopnia rozdrobnienia zrębków drewna od miesiąca	160
Tablica 78. Porównanie parametrów technicznych i składu części mineralnej przebadanych materiałów dodatkowych.....	162
Tablica 79. Uzyskane wyniki produkcyjne dla pieca XXIII w wariancie 1 prób technologicznych optymalizacji procesu wytwarzania żelazokrzemu poprzez wprowadzenie zrębków drewna.....	166
Tablica 80. Harmonogram prób technologicznych zwiększania namiaru zrębków drewna w wariancie 2 prób technologicznych optymalizacji procesu wytwarzania żelazokrzemu	168
Tablica 81. Parametry techniczne oraz skład chemiczny surowców w wariancie 2 prób technologicznych optymalizacji procesu wytwarzania żelazokrzemu poprzez zwiększanie namiaru zrębków drewna.....	168
Tablica 82. Wskaźniki technologiczne uzyskane w wariancie 2 prób technologicznych optymalizacji procesu wytwarzania żelazokrzemu poprzez zwiększanie namiaru zrębków drewna.....	169
Tablica 83. Osiągnięte wskaźniki zużycia surowców w wariancie 2 prób technologicznych optymalizacji procesu wytwarzania żelazokrzemu poprzez zwiększanie namiaru zrębków drewna.....	170
Tablica 84. Średni ważony skład chemiczny żelazokrzemu oraz wskaźnik uzysku Si uzyskany w wariancie 2 prób technologicznych optymalizacji procesu wytwarzania żelazokrzemu poprzez zwiększanie namiaru zrębków drewna	170
Tablica 85. Wskaźnik emisji CO ₂ w wariancie 2 prób technologicznych optymalizacji procesu wytwarzania żelazokrzemu poprzez zwiększanie namiaru zrębków drewna.....	171
Tablica 86. Parametry techniczne oraz skład chemiczny surowców w wariancie 3 prób technologicznych optymalizacji procesu wytwarzania żelazokrzemu poprzez zmianę granulacji zrębków drewna	172
Tablica 87. Wskaźniki technologiczne uzyskane w wariancie 3 prób technologicznych optymalizacji procesu wytwarzania żelazokrzemu poprzez zmianę granulacji zrębków drewna.....	172
Tablica 88. Osiągnięte wskaźniki zużycia surowców w wariancie 3 prób technologicznych optymalizacji procesu wytwarzania żelazokrzemu poprzez zmianę granulacji zrębków drewna.....	173
Tablica 89. Średni ważony skład chemiczny w wariancie 3 prób technologicznych optymalizacji procesu wytwarzania żelazokrzemu poprzez zmianę granulacji zrębków drewna.....	173

Tablica 90. Porównanie zawartości węgla w FeSi75 przy stosowaniu różnych metod rafinacji w Re Alloys [134].....	179
Tablica 91. Warianty przeprowadzonej rafinacji tlenowej.....	182
Tablica 92. Zmiana zawartości pierwiastków w FeSi75 przed i po rafinacji tlenowej.....	183
Tablica 93. Skład chemiczny wlewka FeSi65 o grubości 140 mm [31]	190
Tablica 94. Skład chemiczny wlewka FeSi75 o grubości 160 mm [31]	190
Tablica 95. Wpływ grubości wlewka na segregację składu chemicznego na przekroju wlewka FeSi75.....	199
Tablica 96. Zestawienie etapów próby technologicznej rozlewania metalu w piecowni IV	200
Tablica 97. Wyniki analiz chemicznych dla piecowni IV z boksów dla poszczególnych etapów.....	200
Tablica 98. Uzysk frakcji 10÷50 mm dla materiału z piecowni IV po poszczególnych etapach	201
Tablica 99. Uzyski poszczególnych frakcji FeSi75 przy różnym sposobie rozlewania [158]	204
Tablica 100. Rozdział pierwiastków w wybranych asortymentach stopów krzemu pomiędzy poszczególnymi klasami ziarnowymi otrzymanymi po procesie kruszenia i przesiewania w 2024 roku	204

Wstęp

Wysokotemperaturowe procesy redukcji stanowią podstawę dla wielu technologii elektrotermicznego wytwarzania metali i stopów. Maksymalna temperatura procesów technologicznych przebiegających w piecach elektrycznych przekracza 2000 K. Nagrzewanie materiałów wsadowych do tak wysokich wartości temperatury i zajście reakcji redukcji karbotermicznej powoduje znaczne zużycie energii elektrycznej, a spore straty materiałów z powodu intensywnie rozwijających się przy wysokich temperaturach procesów parowania i tworzenia związków lotnych prowadzi do zwiększonych strat materiałowych i energetycznych. Najlepsze wskaźniki techniczno-ekonomiczne mogą zostać osiągnięte wyłącznie przy głębokim zrozumieniu całości zjawisk fizycznych i chemicznych, zachodzących w przestrzeni roboczej wanny pieca elektrycznego, przede wszystkim: kolejności oddziaływań fizykochemicznych, wydajności reakcji chemicznej, warunków przepływu ciepła i masy oraz czynników pozwalających regulować te procesy. W największym stopniu odnosi się to do takich materiało- i energochłonnych procesów technologicznych, jak wytwarzanie krzemu i wysokoprocentowych stopów krzemu z żelazem i innymi pierwiastkami.

Tendencja do wzrostu efektywności wytwarzania żelazostopów zaczęła się wraz z produkcją dodatków uszlachetniających stal i odtleniaczy stali otrzymywanej w piecach Bessemera, czyli w połowie XIX wieku. Początkowo żelazostopy otrzymywane były w tyglach, następnie w piecach szybowych, w końcu w wielkich piecach. Wielkie piece jednak nie pozwalały na wytwarzanie żelazostopów o wysokiej zawartości pierwiastka wiodącego, głównie z powodu braku rozwoju wysokotemperaturowych reakcji redukcji oraz znacznych strat metalu. Na przykład przy wytwarzaniu żelazomanganu w wielkim piecu straty Mn w gazach odlotowych wynoszą do 20 %, a w żużlu do 15 %. Zatem wraz z pojawieniem się w pierwszych latach XX wieku przemysłowych pieców elektrycznych zdecydowana większość żelazostopów zaczęła być w nich wytwarzana.

Obecnie wysokoprocentowe stopy krzemu z żelazem są wytapiane w skali przemysłowej w piecach rezystancyjno-łukowych niskoszybowych metodą redukcji karbotermicznej krzemionki. Światowe trendy w rozwoju produkcji krzemu i jego stopów pokazują, że aby utrzymać pozycję rynkową w wysoce konkurencyjnym otoczeniu należy zmaksymalizować wydajność procesów technologicznych przy jednoczesnej redukcji kosztów, w szczególności energii elektrycznej, która stanowi 50÷60 % kosztów produkcji. W warunkach wysokich i ciągle rosnących cen energii elektrycznej, zwłaszcza w Polsce,

gdzie większość energii elektrycznej generowana jest w elektrowniach ciepłych z wykorzystaniem paliw kopalnych, udział kosztów energetycznych w strukturze kosztów wytworzenia stopów krzemu z żelazem jest coraz większy. Chcąc zachować konkurencyjną pozycję na rynku nie można pozwolić na wzrost ceny wyrobu, na celowe pogorszenie jakości gotowego wyrobu w dobie coraz większych wymagań wobec żelazostopów lub na obniżenie wymagań względem jakości surowców.

Oprócz kosztownego unowocześniania parku maszynowego i energoelektrycznego, jedynym sposobem mogącym poprawić wskaźniki produkcyjne jest racjonalne sterowanie procesem technologicznym, którego nie da się osiągnąć bez doboru odpowiednich pod kątem technologicznym surowców wsadowych, automatyzacji procesu produkcyjnego i stosowania nowoczesnych metod zarządzania i kontroli.

Analiza przyczyn niezadowalającego stanu krajowej produkcji stopów krzemu wskazuje na niewystarczający stopień automatyzacji procesu i kontroli parametrów technologicznych, co bezpośrednio wpływa na wskaźniki maksymalnej wydajności odpowiednich produktów, jakości i kosztów produkcji. W ciągu ostatnich dwudziestu lat wraz z rozwojem automatyki i informatyki również w hutnictwie żelazostopów zostały wdrożone lokalne zautomatyzowane systemy sterowania procesem przeznaczone do regulacji oddzielnych parametrów technologicznych. Jednakże podstawa metodyczna wspomnianych systemów z powodu braku powiązania pomiędzy nimi oraz braku informacji o stanie procesu nie może zagwarantować najważniejszej funkcji – regulacji zgodnie z zasadą „wejście-stan-wyjście” i sprzężenia zwrotnego uzgodnionych oddzielnych systemów na proces technologiczny. Brak informacji eksploatacyjnej o aktualnych wartościach parametrów technologicznych, takich jak: skład surowców wsadowych, położenie elektrod i ich wydłużanie, warunki spiekania masy elektrodowej, temperatura powierzchni wsadu i liczba wprowadzonych do pieca mieszanek wsadowych, może prowadzić do gwałtownego wzrostu zużycia surowców i energii elektrycznej, a w skrajnych przypadkach do awaryjnego postoju pieca wraz z utratą produkcji.

W związku z powyższym konieczny jest wzrost stopnia współpracy pomiędzy jednostkami naukowymi a zakładami przemysłowymi, co przekłada się na przyspieszenie postępu naukowo-technicznego i poszerzenie możliwości doskonalenia i zwiększania potencjału produkcyjnego przedsiębiorstwa. Obecne kierownictwo Re Alloys jest świadome konieczności podnoszenia poziomu technicznego i ekonomicznego elementów potencjału produkcyjnego oraz stopnia ich wykorzystania, co przejawia się w licznych zrealizowanych projektach badawczo-rozwojowych.

W wyniku realizacji i dalszego rozwoju rozwiązań przedstawionych w niniejszej pracy doktorskiej powstanie udoskonalona z punktu widzenia jej energo- i materiałochłonności technologia wytwarzania wysokoprocentowych stopów krzemu z żelazem i innymi pierwiastkami, bazująca na zintegrowaniu w czasie rzeczywistym danych pomiarowych i informacyjnych otrzymywanych z instalacji produkcyjnych pracujących w trybie ciągłym, pozwalająca na ich analizę, syntezę i sformułowanie wytycznych do dalszych kierunków działań. Wdrożenie rozwiązań opracowanych w ramach projektu doktorskiego wpłynie na poprawę konkurencyjności i umocnienia pozycji rynkowej w UE jedyne polskiego producenta żelazostopów – firmy Re Alloys – poprzez obniżenie kosztów wytwarzania stopów krzemu z żelazem i innymi pierwiastkami, w tym przede wszystkim kosztów energii i surowców, które w produkcji żelazostopów decydują o jej opłacalności. Jest to szczególnie istotne w warunkach cyklicznych zmian koniunktury zarówno na rynku surowców i produktów jak również stałej tendencji do wzrostu cen energii elektrycznej na rynku europejskim. W niniejszej pracy doktorskiej przedstawione zostały wyniki budowy i wdrożenia zintegrowanego, kompleksowego programu PSOTnik do działalności gospodarczej Re Alloys.

Optymalizacja procesu wytwarzania stopów krzemu w piecach elektrycznych rezystancyjno-łukowych metodą redukcji karbotermicznej tlenków krzemu nie jest możliwa bez właściwego doboru dostępnych surowców wsadowych, zapewniających efektywność procesu technologicznego, wymaganą jakość stopu i zadowalające wskaźniki techniczno-ekonomiczne. W procesie wytopu stopów krzemu w piecu rezystancyjno-łukowym stosowane są surowce krzemonośne, najczęściej kwarcyt, reduktor węglowy oraz surowiec żelazonośny. Obecnie brakuje jednoznacznych kryteriów określających przydatność danych surowców do procesu. Opierając się jedynie na składzie chemicznym nie można w sposób jednoznaczny określić ich wpływu na przebieg procesu i uzyskiwane wskaźniki techniczno-ekonomiczne. Jest to spowodowane tym, że nawet bardzo bliskie pod względem składu chemicznego surowce mogą różnić się właściwościami w procesie wytopu, co wynika z ich charakteru budowy mineralogicznej, parametrów technicznych i granulometrycznych, oraz innych czynników związanych z pochodzeniem, właściwościami geologicznymi złoża, a także procesu jego przeróbki u dostawcy. Szczególnie istotne są właściwości wytrzymałościowe i parametry elektryczne. W niniejszej pracy doktorskiej przedstawiono wyniki badań laboratoryjnych surowców wsadowych oraz wyniki prób technologicznych ich stosowania w procesie wytopu żelazokrzemu.

Cel i zakres pracy doktorskiej

Celem pracy jest zwiększenie efektywności procesu wytwarzania wysokoprocentowych stopów krzemu z żelazem i innymi pierwiastkami poprzez opracowanie metod operatywnej kontroli stanu procesu, a także opracowanie wytycznych do nowelizacji procesu technologicznego w zależności od stosowanych surowców i oczekiwanych własności produktu użytecznego. Poprzez zwiększenie efektywności procesu technologicznego rozumie się obniżenie wskaźnika zużycia jednostkowego energii elektrycznej oraz wzrost wskaźnika wydajności produkcji przy jednoczesnym dotrzymywaniu wymagań jakościowych wyrobu końcowego. Rozwój nowoczesnego, wysokotechnologicznego, efektywnego i konkurencyjnego polskiego hutnictwa żelazostopów nierozłącznie związany jest z koniecznością zastosowania nowego podejścia do sterowania procesem, bazującego na najnowszych technologiach informatycznych. Współczesne tendencje rozwoju nauki i techniki charakteryzują się koniecznością dynamicznego opracowywania, wdrażania i szerokiego wykorzystywania systemów informatycznych, pozwalających za pomocą metod obliczeniowych otrzymywać obszerne informacje o procesach przebiegających w agregatach przemysłowych, przeprowadzać optymalizację parametrów ich pracy, opracowywać i udoskonalać algorytmy sterowania procesem technologicznym. Celem pracy jest budowa wielomodułowego i wielopoziomowego sprzężonego systemu informatycznego umożliwiającego racjonalne i optymalne sterowanie procesami produkcyjnymi wraz z jego dostosowaniem do istniejącej infrastruktury zakładowej Re Alloys. Zadaniem systemu, będącego wynikiem niniejszej pracy, jest gromadzenie, przetwarzanie i przekazanie danych, umożliwiający ich dalszą obróbkę i analizę w celu sporządzenia raportów produkcyjnych i technologicznych, pełnych bilansów masowych i energetycznych procesu wytwarzania stopów krzemu z uwzględnieniem uwarunkowań surowcowych, technicznych i technologicznych zakładu. Cel projektu doktorskiego zostanie osiągnięty poprzez badania teoretyczne i laboratoryjne oraz w warunkach przemysłowych na obiektach rzeczywistych. Uzyskane w trakcie realizacji projektu doktorskiego wyniki badań zostaną wykorzystane i wdrożone w Re Alloys w postaci modeli i wytycznych do systemu sterowania procesem wytwarzania wysokoprocentowych stopów krzemu z żelazem i innymi pierwiastkami.

Zakres pracy doktorskiej obejmuje:

- 1) analizę literaturową zagadnienia optymalizacji procesu wytwarzania wysokoprocentowych stopów krzemu w piecach niskoszybowych rezystancyjno-lukowych, w szczególności publikacji najbardziej znaczących naukowców w zakresie metalurgii żelazostopów: J.K. Tuset, H. Tveit, T. Magnussen, G. Tranell, M. Tangstad, T. Johansson, Guðrún Sævarsdóttir, B. Machulec, J. Szczedrowicki, N. Tołstoguzow, N. Jakuszewicz, M. Gasik, J. Daszewski, R. Durrer, G. Volkert, M. Ryss i innych;
- 2) opis dotychczasowego stanu systemów informacyjnych, wskazującego na konieczność stworzenia nowego programu obliczeń technologicznych (PSOTnik), opis jego budowy, działania, poszczególnych funkcjonalności i modułów oraz wdrożenia do działalności technologicznej zakładu Re Alloys;
- 3) opis przebiegu i uzyskanych wyników prób technologicznych, określenie wpływu zmian parametrów surowcowych podczas ich przeprowadzania na efektywność procesu wytopu stopów krzemu. Przeprowadzone zostały próby technologiczne z zastosowaniem różnych surowców krzemonośnych, żelazonośnych, dodatkowych i reduktorów w różnych udziałach w mieszance wsadowej;
- 4) opis przebiegu i uzyskanych wyników prób technologicznych w zakresie prowadzenia zabiegów rafinacyjnych w celu usunięcia z kąpielii metalowej żelazokrzemu węgla, glinu i wapnia;
- 5) opis przebiegu i uzyskanych wyników prób technologicznych w zakresie sposobów rozlewania ciekłych stopów krzemu i ich wpływu na mikrostrukturę wlewka oraz stopnia uzysku docelowych frakcji handlowych po kruszeniu i przesiewaniu.

W wyniku realizacji pracy doktorskiej zostanie opracowany i wdrożony do działalności przemysłowej Re Alloys system sterowania procesem wytwarzania stopów krzemu w piecach rezystancyjno-lukowych, pozwalający na wzrost efektywności i poprawę wskaźników techniczno-ekonomicznych procesu.

1. TEORIA I TECHNOLOGIA WYTWARZANIA STOPÓW KRZEMU

1.1. Rys historyczny hutnictwa żelazostopów w Polsce

Rozwój produkcji stali, jaki nastąpił w XIX i XX w., pociągnął za sobą rozwój produkcji żelazostopów, zarówno w pod kątem wzrostu ilości wytwarzanych żelazostopów, jak i pod kątem rozszerzenia gamy oferowanych gatunków i poprawy ich jakości. Żelazostopy są stosowane w przemyśle stalowym od około 150 lat. Początkowo wytapiano je w tyglach, żeliwiakach, a następnie w wielkich piecach. W pierwszych dekadach XX wieku w krajach rozwiniętych gwałtownie wzrosła produkcja żelazostopów w piecach elektrycznych. Od końca lat 30. XX wieku podstawowy piec do wytopu stopów krzemu to niskoszybowy piec trójfazowy z bifilarnym torem wielkoprądowym, trzema samospiekającymi elektrodami umieszczonymi w wierzchołkach trójkąta równobocznego i z okrągłą wanną. Dalszy rozwój produkcji żelazostopów zmierzał w stronę zwiększania efektywności procesów technologicznych i niewielkich zmian konstrukcyjnych w zakresie m.in. wprowadzenia mechanizmów obrotu wanny [1].

Hutnictwo żelazostopów zaczęło powstawać na terenie Polski ponad sto lat temu i z krótkimi przerwami spowodowanymi działaniami wojennymi oraz kryzysami gospodarczymi wykazywało tendencję wzrostową w ilości wytwarzanych żelazostopów do roku 1989. W szczególności przemysł hutniczy zaczął się intensywnie rozwijać w związku z ukształtowaniem się socjalistycznego ustroju polityczno-gospodarczego, który zakładał nacjonalizację przemysłu, wprowadzenie scentralizowanego zarządzania i planowanie oraz przyspieszoną industrializację [2]. Jednakże szybki rozwój przemysłu metalurgicznego w państwach RWPG w latach 50., 60. i 70. XX wieku zaczął zwalniać pod koniec lat 70. z powodu wyczerpania się szeregu czynników ekstensywnego wzrostu. W latach 80. ubiegłego wieku pojawiły się oznaki wyhamowania wzrostu i stagnacji, co w konsekwencji doprowadziło do porzucenia ustroju socjalistycznego i przejścia do kapitalizmu [3]. To właśnie po zmianie ustroju gospodarczego większość hut żelazostopów w krajach Europy Środkowo-Wschodniej została zamknięta ze względu na ich nierentowność, szkodliwy wpływ na środowisko naturalne, moralną i techniczną przestarzałość ich urządzeń i procesów lub z powodów politycznych. Ponadto w rozwiniętych krajach kapitalistycznych od lat 80. następuje proces deindustrializacji i przenoszenia przemysłu do krajów o taniej sile roboczej, co z kolei wpłynęło także na ograniczenie produkcji żelazostopów w krajach Europy Środkowej i Wschodniej.

Polskie hutnictwo, w tym hutnictwo żelazostopów, nie stanowiło wyjątku wśród hutnictwa innych dawnych krajów socjalistycznych. Dane przedstawione w tablicach 1 i 2 obrazują opisane w niniejszym podrozdziale zmiany, które zaszły w hutnictwie stali i żelazostopów w Polsce w XX i XXI wiekach.

Tablica 1. Dynamika produkcji stali w Polsce w latach 1949-2020 [4]

Rok	Produkcja stali, 10 ³ Mg							
	1949	1959	1969	1979	1989	2000	2010	2020
W piecach martenowskich	2174	6167	8724	9102	3945	413	-	-
Sumarycznie	2304	6381	10249	19485	15094	10508	7996	7958

Tablica 2. Dynamika produkcji żelazostopów w Polsce w latach 1927-2020 [4]

Rok	Produkcja żelazostopów, 10 ³ Mg									
	1927	1938	1949	1959	1969	1979	1989	2000	2010	2020
W piecach elektrycznych	8	18	9	57	119	172	184	79	54	62
W wielkich piecach	6	13	11	112	147	152	90	-	-	-

Porównując dane zawarte w tablicach 1 i 2 można zauważyć wysoką korelację pomiędzy produkcją stali a produkcją żelazostopów w Polsce. Jak wynika z tablicy 2, produkcja żelazostopów w Polsce w piecach elektrycznych spadła trzykrotnie w porównaniu z rokiem 1989, a produkcja żelazomanganu wielkopieczowego została całkowicie wstrzymana w związku z masowymi wyłączeniami i rozbiórką wielkich pieców. W tablicy 3 przedstawiono zmianę mocy zainstalowanej pieców elektrycznych do wytopu żelazostopów w Polsce.

Tablica 3. Moc transformatorów pieców elektrycznych do wytopu żelazostopów w Polsce w latach 1917-2020 [4]

Rok	Moc, MVA										
	1917	1927	1938	1949	1959	1969	1979	1989	2000	2010	2020
Łaziska	8,00	21,20	23,65	39,15	85,65	119,65	159,65	209,25	170,00	115,00	115,00
Siechnice	2,00	9,50	9,50	-	16,56	16,56	35,96	35,96	-	-	-

Analizując dane z tablicy 3, można zauważyć, że produkcja żelazostopów w piecach elektrycznych uległa zmniejszeniu w związku z wyłączeniem wielu instalacji.

Dzisiaj jedyną hutą żelazostopów w Polsce jest Re Alloys sp. z o.o. w Łaziska Górnych, choć w przeszłości żelazostopy produkowano w czterech innych zakładach: w hucie „Pokój” w Rudzie Śląskiej, w hucie „Bobrek” w Bytomiu, w hucie „Szczecin” w Szczecinie i w hucie „Siechnice” w Siechnicach koło Wrocławia. Należy jednak zauważyć, że w trzech hutach „Pokój”, „Bobrek” i „Szczecin” wytapiano wyłącznie żelazomangan wielkopieczowy.

W szczecińskim zakładzie żelazomangan produkowano okresowo tylko w latach 90. ubiegłego wieku w wielkim piecu o pojemności użytkowej 490 m³ i do czasu zamknięcia zakładu w 2008 roku nie przywrócono produkcji żelazomanganu. Huta „Bobrek” powstała w 1856 roku i od I wojny światowej, aż do chwili zamknięcia zakładu w 1994 roku, wytapiała żelazomangan w wielkim piecu o pojemności użytkowej 584 m³. Huta „Pokój” powstała w 1840 roku i od 1925 roku do końca lat 90-tych produkowała żelazomangan w wielkim piecu o pojemności użytkowej 490 m³ [5,6]. Ostatnia kampania wytapiania żelazomanganu miała miejsce w latach 2004-2005, lecz ze względu na nieopłacalność tego typu działalności, 2 lutego 2005 roku wstrzymano produkcję, a wielki piec pozostawiono jako zabytek techniki.

Huta „Siechnice” (wówczas „Wacker-Chemie Werk Tschechnitz (Kraftborn)”) została wybudowana w 1916 roku obok istniejącej elektrowni ciepłej „Elektrizitätswerk Schliesen A.-G. Kraftwerk Tschechnitz”. Na początku swojej działalności zakład produkował karbid, a od 1929 r. zaczął specjalizować się w produkcji metodą silikotermiczną żelazochromu i magnezu. Miesięczna produkcja żelazostopów wynosiła około 700 ton. Huta działała nieprzerwanie do 12 stycznia 1945 r. Po przejściu zakładu przez wojska radzieckie nastąpił demontaż sprzętu i jego wywóz do ZSRR. W 1950 r. zniszczony zakład został włączony w struktury Huty „Łaziska” i, w związku z wybuchem konfliktu koreańskiego i ogromnym zapotrzebowaniem przemysłu wojskowego na żelazochrom nisko- i średniowęglowy, rozpoczęto jego przyspieszoną odbudowę. Od lutego 1952 roku zakłady w Siechnicach stały się samodzielnym przedsiębiorstwem. W hucie funkcjonowały dwa piece elektryczne o mocy 3,78 MVA oraz dwa piece elektryczne o mocy 4,5 MVA. W 1970 roku wybudowano dwa kolejne piece elektryczne o mocy 5,2 MVA. W 1978 roku zakład ponownie stał się częścią huty „Łaziska”. W drugiej połowie lat 80. we Wrocławiu rozpoczęły się demonstracje, których uczestnicy domagali się zamknięcia zakładu ze względów ekologicznych. Zakład uznawano już wówczas za przestarzały, zdecydowaną większość prac wykonywano ręcznie, nie istniały instalacje odpylania i oczyszczania ścieków, ponadto zakład i składowisko żużla chromowego zlokalizowane były na terenach wodonośnych dla miasta Wrocławia [7]. W 1989 roku rząd podjął decyzję o zamknięciu huty [8]. Ostatnią tonę żelazochromu niskowęglowego wytopiono 31 października 1990 r., a 6 lipca 1995 r. ostatecznie zlikwidowano hutę „Siechnice”.

Budowę elektrowni ciepłej i huty żelazostopów pod koniec 1916 roku w ówczesnej wsi Łaziska Górne zainicjował w ramach planu uprzemysłowienia swojego majątku książę Hansa Heinricha von Pless. Głównymi kryteriami przy wyborze lokalizacji zakładu były:

bliskość kopalń dostarczających węgiel niskiej jakości, ekonomicznie uzasadniony do wykorzystania jako paliwo do wytwarzania energii elektrycznej, dobre warunki ekonomiczne podczas I wojny światowej, tania siła robocza, stały wzrost zapotrzebowania na energię elektryczną i karbid. W 1917 roku zakończono budowę zakładu, w którym zainstalowano turbiny parowe o łącznej mocy 14,55 MW i dwa piece elektryczne o mocy 4 MVA. Pierwszym dyrektorem zakładu został dr Walter Amann, który kierował przedsiębiorstwem aż do swojej śmierci w niejasnych okolicznościach w 1945 roku [9]. Po klęsce Niemiec w 1918 r. niemieccy udziałowcy sprzedali w 1920 r. udziały zakładu szwajcarskiemu koncernowi Elektrochemie AG-Schaffhausen, który rozpoczął wytapianie pierwszych małych partii żelazostopów. W 1922 r. część Górnego Śląska wraz ze wsią Łaziska Górne znalazła się w granicach Polski. Zakład zmienił nazwę na „Elektro” i zaczął opracowywać i udoskonalać technologię wytapiania niektórych gatunków żelazostopów. Przemysłową produkcję żelazokrzemu rozpoczęto w 1926 r., żelazochromu w 1933 r., żelazoaluminium w 1934 r., krzemomanganu w 1938 r. i żelazofosforu w 1939 r. Oprócz żelazostopów zakład produkował także węgiel krzemu, cement glinowy i ałun aluminowo-amonowy. W przededniu II wojny światowej w zakładach Elektro zainstalowano 14 pieców elektrycznych o łącznej mocy 23,65 MVA i turbiny parowe o łącznej mocy 87,1 MW [10].

W 1942 roku w związku z rosnącym zapotrzebowaniem gospodarki wojennej na żelazokrzem, rozpoczęto budowę pieca elektrycznego VIII o mocy 2x7,75 MVA, a moc zainstalowanych turbin parowych osiągnęła 157 MW – więcej niż w jakiegokolwiek innej elektrowni na Górnym Śląsku. 27 stycznia 1945 roku wieś Łaziska Górne została wyzwolona przez Armię Czerwoną. W związku z poważnymi zniszczeniami, normalną produkcję hutniczą wznowiono dopiero pod koniec 1946 roku. Część energetyczna zaś rozpoczęła pracę kilka dni po przejściu linii frontu. 1 stycznia 1949 roku Zakład Elektro został podzielony na Hutę „Łaziska” i Elektrownię „Łaziska”. W warunkach gospodarki planowej zakłady w Łaziskach zaczęły się samodzielnie rozwijać, aby zaopatrywać polski przemysł metalurgiczny w żelazostopy. W 1953 roku zakończono budowę drugiej piecowni z trzema piecami sześcieelektrodowymi o mocy 2x7,75 MVA. W 1963 roku uruchomiono trzecią piecownię z pięcioma piecami elektrycznymi (jeden piec elektryczny o mocy 4 MVA i cztery piece elektryczne o mocy 7,5 MVA). W 1971 roku oddano do użytku czwartą piecownię z dwoma piecami elektrycznymi o mocy 20 MVA oraz piecownię indukcyjną. W latach 70. XX wieku zmodernizowano najstarszą część zakładu – pierwszą piecownię, zwiększono moc wszystkich transformatorów piecowych w trzeciej piecowni do 12 MVA oraz unowocześniono wydział metalotermii. W 1978 roku rozpoczęto budowę piątej

piecowni z dwoma piecami elektrycznymi o mocy 48 MVA, która jednak w obliczu znacznego pogorszenia sytuacji społeczno-gospodarczej w Polsce na początku lat 80-tych została zamrożona, a później zarzucona [11]. W 1989 roku zakończono budowę stacji uzdatniania wody wraz z instalacją obiegu zamkniętego dostarczającą wodę technologiczną o wydajności 17 000 m³/dobę. W 1995 roku zakończono budowę stacji odpylania i podłączenie do niej wszystkich piecowni.

Podobnie jak dla większości przedsiębiorstw energochłonnych w Polsce przejście od gospodarki planowej do gospodarki rynkowej skutkowało wzrostem cen energii elektrycznej, co powodowało problemy ekonomiczne zakładów, w związku z czym konieczna była restrukturyzacja Huty „Łaziska”, obejmująca sprzedaż lub przekazanie całej infrastruktury socjalnej i nieprodukcyjnej, likwidację wydziału metalotermii i rezygnację z wytapiania takich stopów jak żelazowolfram i żelazotytan. Zatrudnienie zmniejszono z 2200 osób do 1750. Niestety działania te nie przyniosły znaczącej poprawy sytuacji i w marcu 1996 r. wprowadzono zarząd komisaryczny, a w kwietniu 1996 r. przedsiębiorstwo państwowe „Łaziska” zostało przekształcone w spółkę akcyjną [12]. Większość akcji objęła w zamian za długi spółka Górnośląskie Zakłady Energetyczne, która nie była zainteresowana rozwojem huty „Łaziska”. W 1999 roku udziały zakładu odkupiła spółka GEMI, jednak konflikt cenowy na dostawy energii elektrycznej z Górnośląskimi Zakładami Energetycznymi, będącymi jednocześnie monopolistą w województwie śląskim, trwał przez wiele lat i doprowadził do częstych przerw w dostawie prądu trwających od kilku tygodni do 9 miesięcy [13].

Pod kierownictwem firmy GEMI przeprowadzono głęboką restrukturyzację zakładu, polegającą na utworzeniu nowej spółki Re Alloys, w której znalazło zatrudnienie 400 osób bezpośrednio zaangażowanych w procesy produkcyjne. Obecnie realizowany jest szereg projektów badawczo-rozwojowych, mających na celu modernizację zakładu oraz optymalizację technologiczną procesów wytwarzania stopów krzemu, co wraz ze zmianami na rynku energii elektrycznej w Polsce oraz wejściem w skład konsorcjum LUMA doprowadziło do stabilizacji i stopniowej poprawy efektywności produkcji żelazostopów w Re Alloys [14].

1.2. Opis zakładu oraz charakterystyka wyposażenia technicznego Re Alloys

Huta żelazostopów Re Alloys położona jest w Łaziskach Górnych w powiecie mikołowskim, w województwie śląskim. Zakład wytwarza:

- 1) żelazokrzem (FeSi) o zaw. Si 45, 65, 75 i 80 % mas.;

- 2) żelazokrzem niskowęglowy (FeSi75LC) o zaw. Si min. 75 % mas. i C max 0,02 % mas.;
- 3) żelazokrzem niskotytanowy (FeSi75LTi) o zaw. Si min. 75 % mas. i zaw. Ti max 0,10 % mas.;
- 4) żelazokrzem z dodatkiem wapnia (FeSi75+Ca) o zaw. Si min. 75 % mas. i zaw. Ca 1,8÷2,5 % mas.;
- 5) żelazokrzemoaluminium (FeSiAl) o zaw. Si 55÷75 % mas. i zaw. Al 0,5÷15 % mas.;
- 6) żelazokrzemochrom niskowęglowy (FeSiCrLC) w dwóch gatunkach: o zaw. Si min. 48 % mas, Cr min. 33 % mas. i C max. 0,02 %, oraz o zaw. Si min. 60 % mas., Cr min. 21 % mas i C max 0,02 % mas. – stop o nazwie handlowej Crosimax.

Wytwarzane w Re Alloys żelazostopy posiadają charakter masowy. Łączna zdolność produkcyjna wynosi około 80 tys. Mg standardowego FeSi75 na rok.

Podstawowymi składnikami wyposażenia Re Alloys są układy zasilania w energię elektryczną, piece rezystancyjno-łukowe wraz z układami pomocniczymi (układy namiarowania i dozowania wsadu, układ rozlewania i in.), urządzenia przeznaczone do rozdrabniania, rozsiewania i pakowania żelazostopów (kruszarnia) oraz urządzenia zapewniające bezpieczeństwo ekologiczne zakładu (odpylnia i stacja odnowy wody).

Kompleksowy system zasilania zakładu w energię elektryczną składa się z:

- 1) GSZ-1 (Główniej Stacji Zasilającej nr 1) z dwoma transformatorami o mocy 63 MVA,
- 2) GSZ-2 (Główniej Stacji Zasilającej nr 2), z dwoma transformatorami o mocy 40 MVA i jednym o mocy 63 MVA,
- 3) transformatorów i autotransformatorów piecowych zasilających bezpośrednio piece elektryczne rezystancyjno-łukowe,
- 4) sieci kablowych,
- 5) transformatorów pomocniczych.

Re Alloys sp. z o.o. jako producent żelazostopów posiada piece elektryczne rezystancyjno-łukowe, niskoszybowe typu otwartego lub półzamkniętego. Są to piece o różnej wielkości i możliwościach produkcyjnych, uzależnionych od mocy pieca i energochłonności aktualnie produkowanego stopu. Każda z piecowni posiada indywidualne systemy namiarowania i dozowania wsadu do pieców składające się z zasobników magazynowych surowców o pojemności równej dobowemu ich zużyciu,

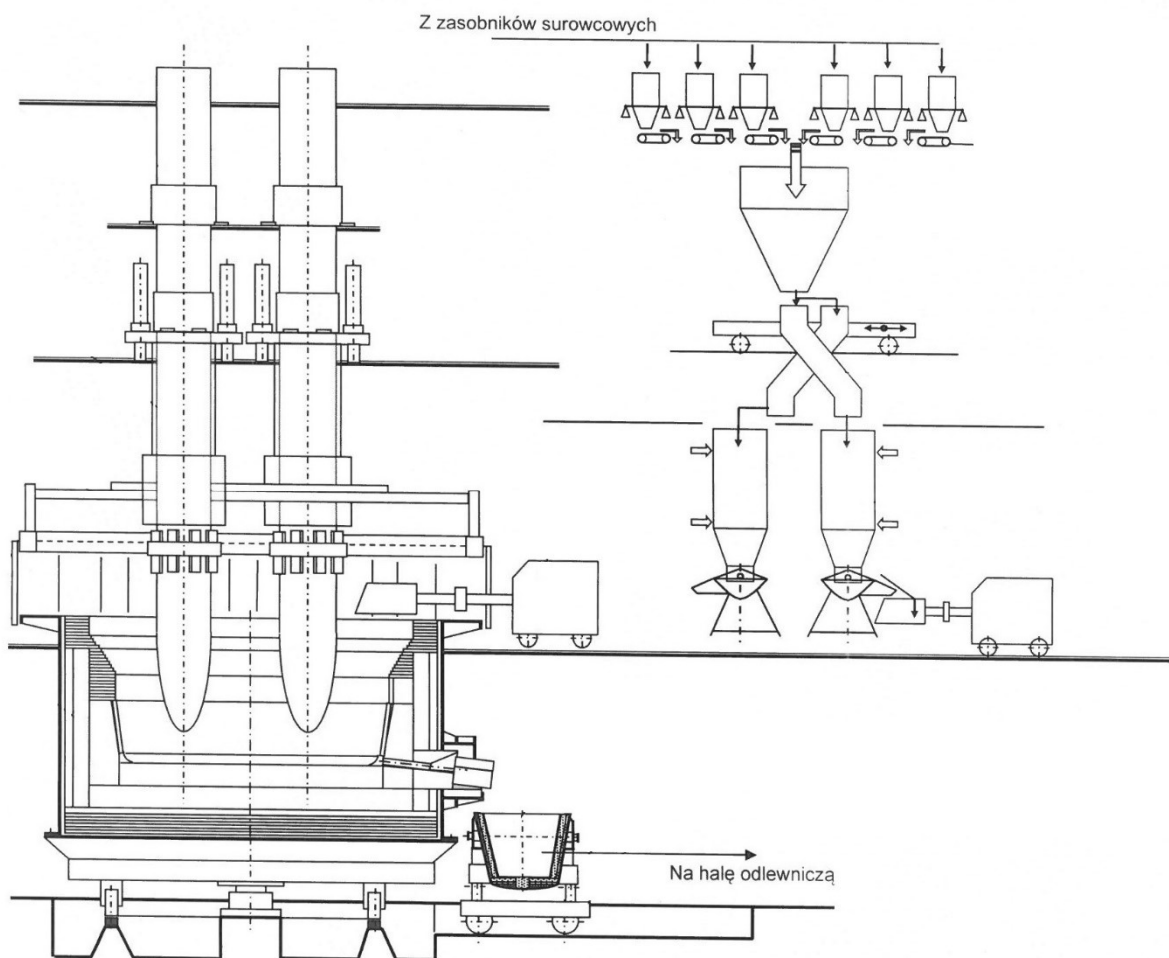
układów dozująco-ważących składniki mieszanki wsadowej oraz maszyn załadowniczych lub układów rur zasypowych wprowadzania wsadu do pieca. Jednostki piecowe Re Alloys zgrupowane są w czterech piecowniach.

W piecowni I aktualnie eksploatowana jest jedna jednostka piecowa – piec III wyposażony w transformator o mocy 4,51 MVA i trzy elektrody samospiekające o średnicy 450 mm. Piec III jest uruchamiany kampanijnie, do okresowych przetopów odzyskowych materiałów przeróbczych lub do prowadzenia prób technologicznych.

Piecownia II wyposażona jest w trzy piece sześcieelektrodowe (XIV, XV, XVI) o średnicy elektrody samospiekającej 900 mm, każdy zasilany z dwóch transformatorów trójfazowych o mocy 7,75 MVA. Hala piecowa pozbawiona jest hali lejniczej co uniemożliwia wytwarzanie stopów metodami żuźłowymi oraz ogranicza możliwość uzyskania stopów krzemowych wysokiej jakości.

W piecowni III znajdują się cztery piece rezystancyjno-łukowe trójelektrodowe o średnicy elektrod samospiekających 900 mm, wyposażone w układ podwójnej transformacji o mocy znamionowej transformatorów trójfazowych 12 MVA każdy. Piece XVII oraz XVIII po przebudowie posiadają niski kołpak typu półzamkniętego z regulacją nadmiaru powietrza spalania i kontrolą temperatury gazów spalinowych. W trakcie spalinowym pieców zabudowano rekuperatory wykorzystywane do podgrzewania sprężonego powietrza trafiającego z turboagregatu gazowego UGT2500EXP o mocy 2,2 MW, generującego energię elektryczną, wykorzystując część ciepła odpadowego unoszonego z instalacji piecowej z gazami spalinowymi. Piece XIX i XX są trwale wyłączone z użytkowania po zakończeniu kampanii wytwarzania FeSiMn. Zaletą pieców piecowni III jest duża elastyczność pozwalająca na produkcję szerokiej gamy żelazostopów, w tym stopów krzemu, chromu i manganu.

W piecowni IV pracują dwa piece rezystancyjno-łukowe, typu otwartego, trójelektrodowe o średnicy elektrody 1200 mm, wyposażone w zespoły trójfazowych autotransformatorów o mocy 20 MVA i trzech transformatorów piecowych, jednofazowych o mocy 6,66 MVA. Piece wyposażone są w układ zagospodarowania ciepła dla potrzeb ogrzewania zakładu oraz przygotowania ciepłej wody użytkowej. Na rys. 1 przedstawiono przekrój przez piec oraz schemat układu namiarowania. Ponadto w piecowni znajduje się instalacja do pozapiecowej rafinacji ciekłego żelazokrzemu, szerzej opisana w rozdziale 7.



Rys. 1. Piec w piecowni IV oraz układ do namiarowania wsadu

Żelazostopy wytwarzane w procesach metalurgicznych, po krystalizacji i wstępnym rozdrobieniu na piecowniach, są kierowane na dwustopniową linię kruszenia Metso Minerale. Po przekruszeniu poddawane są rozdziałowi na przesiewaczu trójpokładowym na frakcje $10\div 50/80$ mm, $3\div 10$ mm, $0\div 3$ mm, a następnie pakowane.

Wszystkie linie produkcyjne zakładu Re Alloys podłączone są do zespołu trzech filtrów typu bag-house za pomocą kolektorów przypieczowych wyposażonych w przepustnice odcinające i stalowych kolektorów zbiorczych. Głównym zadaniem realizowanym przez instalacje odpylające jest redukcja zanieczyszczeń pyłowych znajdujących się w odciąganych gazach poreakcyjnych na filtrach tkaninowych. Instalacje składają się z: odpylaczy bezwładnościowych, stacji wentylatorów głównych ciągu o mocy 700 kW i wydajności $350\cdot 10^3$ m³/h, filtrów tkaninowych nadciśnieniowych typu bag-house o łącznej powierzchni filtracyjnej $24,1\cdot 10^3$ m². Gazy piecowe po oczyszczeniu kierowane są do atmosfery jednym wspólnym emitorem o wysokości 150 m. Pyły z produkcji

żelazokrzemu, wychwycone w instalacjach odpylających, stanowią produkt o nazwie handlowej „silimic” i są w całości sprzedawane jako dodatek do cementu.

Woda przemysłowa w Re Alloys wykorzystywana jest głównie do chłodzenia jednostek produkcyjnych. Instalacja wody przemysłowej chłodzącej elementy pieców składa się z dwóch niezależnych obiegów. W skład każdego obiegu wchodzi pompownia wody obiegowej, chłodnie kominowe oraz sieć rurociągów rozprowadzających. Instalacje pracują w obiegu zamkniętym, a ubytki wody uzupełniane są z zakładowej stacji odnowy wody, w której oczyszczane są ścieki zakładowe, gromadzona jest w zbiornikach retencyjnych woda deszczowa oraz pobierana jest niskojakościowa woda z ujęcia podziemnego. Odzyskana woda jest kierowana do uzupełnienia obiegów chłodniczych, a jej nadmiar odprowadzany jest do środowiska.

1.3. Budowa pieca rezystancyjno-łukowego

Żelazokrzem jest wytapiany przemysłowo w piecach rezystancyjno-łukowych w procesie redukcji karbotermicznej. Proces wytopu charakteryzuje się [15, 16]:

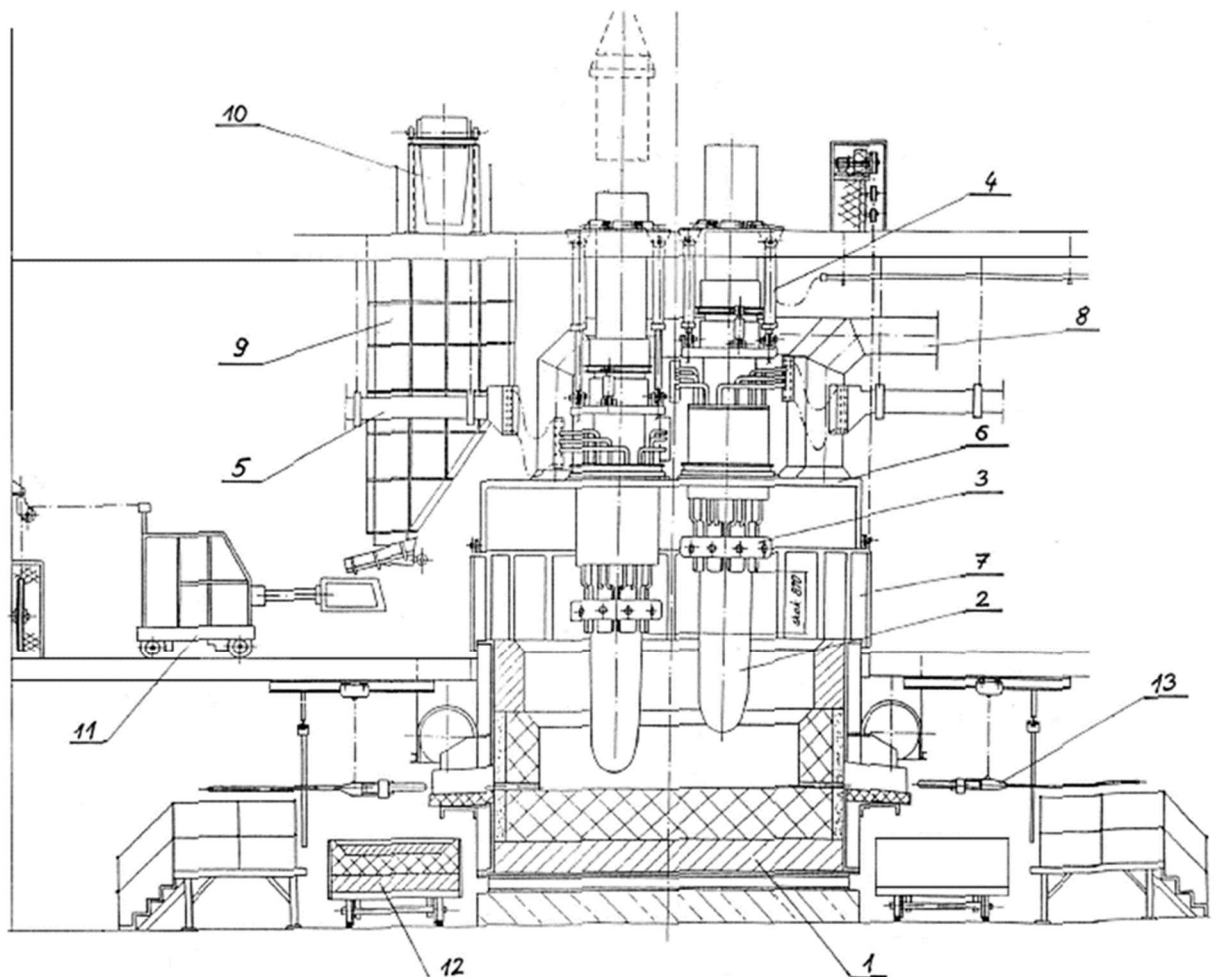
- 1) wysokimi wartościami rezystywności nagranych materiałów wsadowych;
- 2) dużą liczbą operacji technologicznych i ich cyklicznością;
- 3) dużą energochłonnością procesów technologicznych – do 16500 kWh/Mg;
- 4) koniecznością stosowania agregatów o znacznej mocy – obecnie do 120 MW;
- 5) pracą w trybie ciągłym, ograniczającą możliwość prowadzenia remontów bieżących;
- 6) stabilnym reżimem cieplnym i elektrycznym.

Agregat do prowadzenia procesu elektrotermicznego wytwarzania stopów krzemu składa się z oddzielnych, lecz powiązanych między sobą, poszczególnych układów gwarantujących efektywność technologiczną. Do podstawowych systemów należą:

- 1) układ zapewnienia materiałów wsadowych, składający się z namiarowni, umożliwiającej komponowanie mieszanki wsadowej zgodnie z wytycznymi technologicznymi, i maszyn załadowniczych lub rynien zasypowych, umożliwiających wprowadzenie mieszanki wsadowej do przestrzeni roboczej wanny pieca rezystancyjno-łukowego;
- 2) układ wytwórczy, składający się z pieca rezystancyjno-łukowego;
- 3) układ zasilania pieca i doprowadzania energii elektrycznej, składający się z transformatorów piecowych i toru wielkopiętowego;

- 4) system sterowania piecem i procesem;
- 5) układ urządzeń pomocniczych, w tym układy: chłodzenia wodą, dystrybucji pary wodnej, sprężonego powietrza, tlenu technicznego; odciągu i odpylania gazów poprocesowych; kruszenia, sortowania i pakowania produktu; magazynowania surowców i transportu wewnętrznego; kontroli jakości.

Głównym urządzeniem składającym się na agregat jest piec rezystancyjno-łukowy, będący wysokotemperaturowym reaktorem chemicznym, w którym zachodzą procesy przemiany materiałów wsadowych w produkty końcowe: stopy, żużle, gazy i pyły. Na rys. 2 przedstawiono przekrój przez typowy piec rezystancyjno-łukowy.



Rys. 2. Przekrój poprzeczny przez piec rezystancyjno-łukowy [17]
1 – wanna pieca, 2 – elektroda, 3 – armatura elektrody, 4 – urządzenia do napędu i przedłużania elektrod, 5 – tor wieloprądowy, 6 – kołpak wentylacyjny, 7 – osłony przeciwżarowe, 8 – kolektor gazów odlotowych, 9 – zasobnik przypiecowy, 10 – układ namiarowania wsadu, 11 – maszyna załadowcza, 12 – wanna lub kadź spustowa, 13 – urządzenie do przepalania otworów spustowych.

Wanna jest głównym elementem pieca elektrycznego rezystancyjno-lukowego i składa się z czterech części: pancerza wanny, wyłożenia ogniotrwałego, instalacji wyprowadzenia punktu zerowego i instalacji monitoringu temperatury wyłożenia. Kształt wanny jest uzależniony od układu elektrod. W hucie Re Alloys istnieją wanny o kształcie okrągłym lub wydłużonej elipsy, historycznie istniały piece o kształcie trójkątnym, prostokątnym lub nerkowatym. Komplet wanny pieca posadowiony jest na fundamencie żelbetowym, oparty na ruszcie wykonanym z zespołu równoległych dwuteowników stalowych, które przenoszą obciążenie wanny na fundament oraz zapewniają konwekcyjny przepływ powietrza chłodzącego trzon pieca.

Pancerz stalowy wanny składa się z płaskiego dna i cylindrycznych ścian bocznych, połączonych w całość za pomocą połączeń śrubowych, nitowanych lub spawanych. Całość wykonana jest z blach stalowych o grubości 20÷30 mm, przy czym górna i dolna krawędź ścian bocznych wzmocniona jest kołnierzami. Dodatkowo w celu zwiększenia wytrzymałości pancierza na naprężenia powstające wskutek rozszerzalności cieplnej wyłożenia ogniotrwałego oraz w celu zwiększenia sztywności i powierzchni odprowadzania ciepła pancierz wyposażony jest w poziome i pionowe żebra usztywniające.

Wyłożenie ogniotrwałe pieca rezystancyjno-lukowego narażone jest na działanie wysokiej temperatury, sięgającej 1800 °C, z tego powodu powinno charakteryzować się:

- 1) dostatecznie wysoką ogniotrwałością, czyli odpornością materiału na deformację pod wpływem ciężaru własnego w określonej temperaturze;
- 2) wysoką wytrzymałością mechaniczną w temperaturze normalnej;
- 3) wystarczającą wytrzymałością mechaniczną w temperaturze wysokiej;
- 4) wysoką trwałością termiczną, czyli odpornością na zniszczenie w wyniku zaistnienia gwałtownych wahań temperatury;
- 5) wysoką trwałością chemiczną, czyli odpornością na działanie chemiczne roztopionego stopu i żużla;
- 6) stałą objętością;
- 7) niską pojemnością cieplną i niskim przewodnictwem cieplnym;
- 8) odpowiednim przewodnictwem elektrycznym.

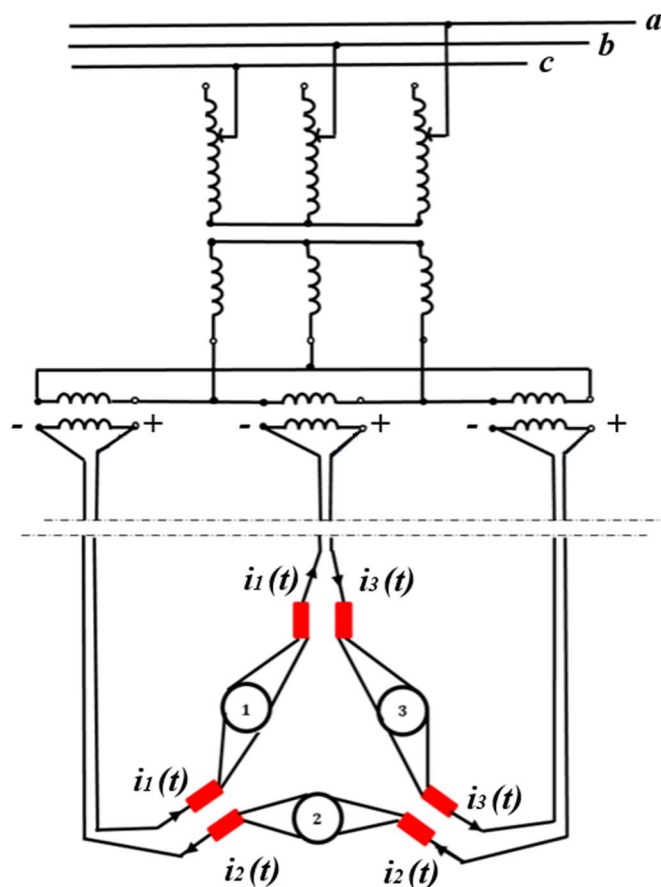
W celu zapewnienia powyższych parametrów wyłożenie ogniotrwałe wanny pieca tworzone jest warstwowo oraz obszarowo, i składa się z węglowego wyłożenia roboczego, wyłożenia szamotowego, zasypki z szamotu mielonego i wyłożenia z betonu żaroodpornego w rejonie dzioba spustowego.

Instalacja wyprowadzenia punktu zerowego składa się z płaskowników zatopionych w trzonie węglowym z wyprowadzonymi na zewnątrz pancerza trzema prętami stalowymi zakończonymi końcówką kablową. Instalacja służy wyprowadzeniu potencjału odniesienia dla potrzeb układu automatycznej regulacji elektrod.

Układ monitoringu temperatury wyłożenia ogniotrwałego służy do kontroli szybkości przyrostu temperatury wyłożenia ogniotrwałego wanny pieca w czasie suszenia i rozruchu pieca po remoncie oraz do kontroli stanu wyłożenia ogniotrwałego i do oceny stopnia jego zużycia w czasie normalnej pracy pieca.

Kołpak służy do ujęcia gazów poreakcyjnych dopalających się nad powierzchnią wsadu, doprowadzenia powietrza spalania oraz osłonięcie elementów kolumny elektrodowej i otoczenia pieca przed promieniowaniem i oddziaływaniem zapyłonych gazów o wysokiej temperaturze. Konstrukcja kołpaka umożliwia przejście elektrod przez jego strop oraz wprowadzanie mieszanek wsadowych na powierzchnię wanny pieca.

Układ zasilania pieca rezystancyjno-łukowego składa się z transformatorów i toru wieloprądowego [18]. Na rys. 3 schematycznie przedstawiono układ zasilania pieca.



Rys. 3. Schemat zasilania pieca rezystancyjno-łukowego

Tor wielkopiędowy służy do doprowadzenia prądu z transformatora piecowego do elektrod i składa się z części stałej, giętkiej i ruchomej. Część stała toru wielkopiędowego wykonana jest z par rur miedzianych chłodzonych wodą połączonych poprzez złącza elastyczne z transformatorem, a z drugiej strony z nieruchomymi skrzynkami wodnopiędowymi, które zamykają obiegi chłodzenia wodnego stałej części toru. Skrzynki wodnopiędowe zaopatrzone są w owiercone blachy, do których mocowane są śrubami zespoły złącz taśmowych części giętkiej toru wielkopiędowego. Każda gałąź części stałej toru i skrzynki wodnopiędowe mocowane są do stropu piecowni poprzez specjalne, izolowane uchwyty. Zadaniem złącz taśmowych jest kompensacja pionowego ruchu elektrod i połączenie części stałej z częścią ruchomą. Każde złącze taśmowe składa się z pakietu taśm miedzianych o grubości 1 mm każda, ze spawanymi na końcach owierconymi blachami. Złącza taśmowe z jednej strony mocowane są do skrzynek wodnopiędowych części stałej, a z drugiej do skrzynek wodnopiędowych części ruchomej. Część ruchoma to zespoły rur miedzianych połączonych z jednej strony ze skrzynkami wodnopiędowymi i z drugiej strony z płytami kontaktowymi przylegającymi do powierzchni bocznej elektrod.

Płyta kontaktowa wykonana jest z kutego, walcowanego lub odlewane go bloku miedzianego, wewnątrz którego znajdują się kanały chłodzenia wodnego. Do płaszczyzny zewnętrznej płyty spawane są wspornik pierścienia dociskowego, ucho zawieszenia płyty oraz końcówki rur wodnopiędowych. Część ruchoma toru wielkopiędowego połączona jest z elektrodą poprzez pierścień dociskowy płyt kontaktowych dociskający komplet płyt do każdej elektrody, zaś skrzynki wodnopiędowe mocowane są do trawers płaszcza nośnego elektrod. Ponadto, każda płyta jest podwieszona na przegubowych cięgnach do kołnierza dolnego płaszcza nośnego.

Pierścień dociskowy płyt kontaktowych jest zespołem umożliwiającym uzyskanie odpowiedniego docisku płyt kontaktowych toru wielkopiędowego do powierzchni bocznej płaszcza stalowego elektrod, gwarantując minimalizację oporu stykowego. Pierścień dociskowy składa się z dwóch chłodzonych wodą i izolowanych między sobą elektrycznie półpierścieni połączonych przegubowo sworzniami. Regulacja docisku pierścienia do płyty odbywa się sprężynowo lub hydraulicznie.

Armatura elektrodowa to zespół elementów i urządzeń osłaniających elektrodę, zabezpieczających ją przed przedwczesnym spiekaniem, umożliwiających regulację jej położenia oraz przedłużanie w miarę upalania się jej końcówki. W skład armatury elektrodowej wchodzi:

- 1) komplet płaszcza nośnego stanowiącego zewnętrzną osłonę elektrody Søderberga;
- 2) chłodzony wodą pierścień płaszcza nośnego stanowiący osłonę ruchomej części toru wieloprądowego oraz innych elementów armatury elektrodowej;
- 3) urządzenie hydrauliczne napędu elektrod służące do ustalenia położenia elektrody na odpowiedniej wysokości w zależności od obciążenia pieca;
- 4) urządzenie do prowadzenia elektrod zapewniające pionowość ruchu elektrody i zabezpieczające elektrodę przed przesunięciem na skutek naporu wsadu czy uderzenia łyżki maszyny załadowniczej;
- 5) urządzenie hydrauliczne służące do wydłużania elektrody upalającej się w czasie procesu technologicznego.

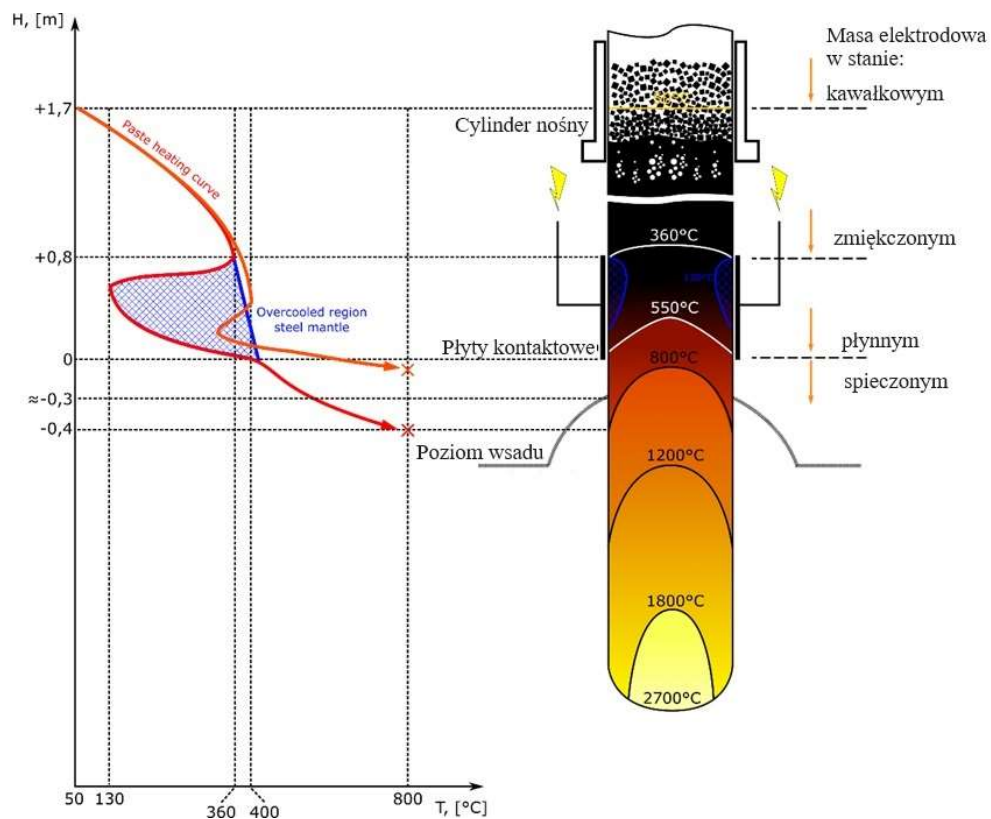
Elektrody stanowią jedną z najważniejszych części pieca rezystancyjno-łukowego. Ich zadaniem jest doprowadzenie energii elektrycznej do przestrzeni roboczej wanny pieca, w której odbywa się proces technologiczny. Elektrody stosowane w piecach do wytwarzania żelazokrzemu powinny spełniać następujące podstawowe wymagania [19]:

- 1) wytrzymywać wysoką temperaturę powstającą w przestrzeni roboczej wanny pieca,
- 2) posiadać możliwie niską rezystywność w celu minimalizacji strat energii elektrycznej w elektrodzie,
- 3) posiadać możliwie małą porowatość,
- 4) posiadać wystarczającą wytrzymałość,
- 5) zapewniać dobre warunki styku między elektrodą a urządzeniem doprowadzającym prąd elektryczny;
- 6) posiadać minimalną ilość szkodliwych domieszek mogących zanieczyścić stop.

Niespełnienie powyższych wymagań prowadzi do zwiększenia strat energii elektrycznej, do nieprzewidzianych przerw w pracy pieców, a tym samym do zmniejszenia ich wydajności. W piecach żelazostopowych stosowane są głównie elektrody węglowe, grafitowe, kompozytowe i samospiekające (Søderberga). W warunkach Re Alloys stosowane są elektrody samospiekające.

Elektroda samospiekająca składa się z płaszcza stalowego ze wspawanymi wewnątrz wzdłuż osi pionowej żebrami z wygiętymi skrzydełkami, które oprócz przenoszenia prądu elektrycznego ułatwiają lepszy kontakt płaszcza z masą elektrodową wypełniającą przestrzeń wewnętrzną. Wraz ze wzrostem temperatury masa ulega zmiękczeniu, a następnie w strefie płyt kontaktowych ulega spieczeniu. W miarę spiekania się masy elektrodowej,

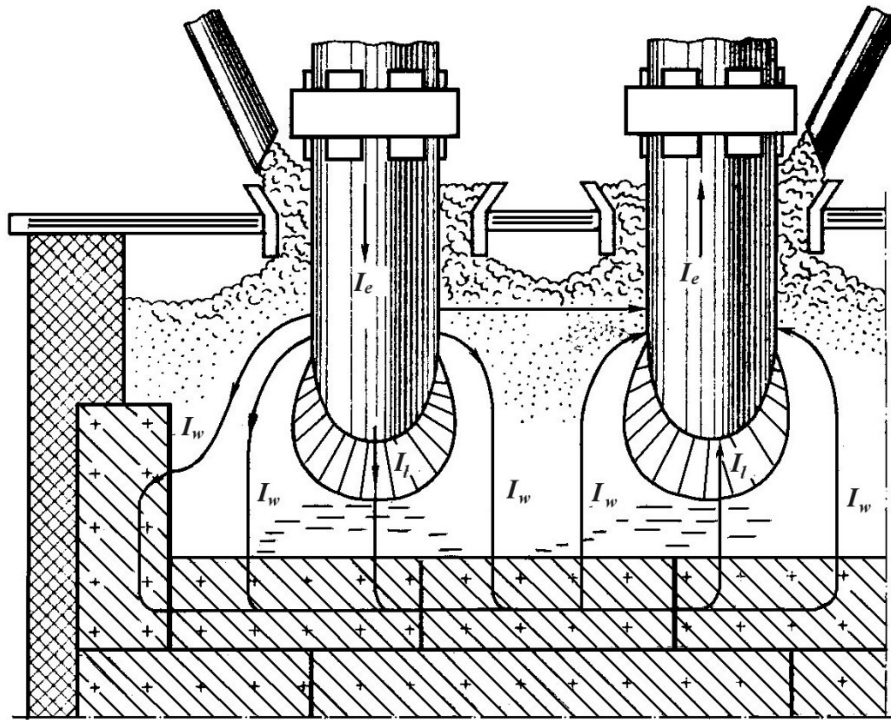
coraz większa część prądu przekazywana jest z części stalowych do spieczonej masy elektrodowej. Pod płytami kontaktowymi całość prądu elektrody płynie już tylko przez spieczoną masę. Na rys. 4 przedstawiono wykonane w ramach realizacji niniejszej pracy doktorskiej pomiary stref temperaturowych elektrody o średnicy 1200 mm pieca XXII o mocy transformatora 20 MVA



Rys. 4. Strefy temperaturowe w elektrodzie samospiekającej [20]

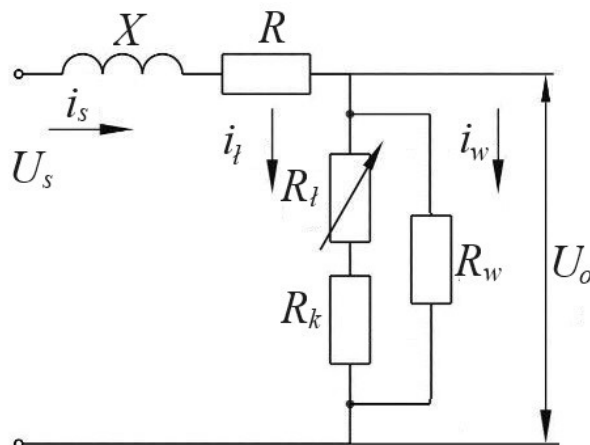
Parametry pieca rezystancyjno-łukowego przeznaczonego do wytopu stopów krzemu można podzielić na geometryczne i elektryczne, niezależne i zależne. Do parametrów niezależnych zaliczamy średnicę elektrody, średnicę koła podziałowego, średnicę i głębokość wanny, wysokość wyłożenia węglowego. Te parametry są wybierane przy projektowaniu nowych lub remoncie istniejących pieców. Do parametrów zależnych należą parametry określające wewnętrzną budowę przestrzeni roboczej wanny pieca, wymiary komór gazowych, ilość ciepła wydzielanego w wyniku przepływu prądu elektrycznego przez wsad oraz w wyniku promieniowania łuku elektrycznego. Wydajność i inne wskaźniki techniczno-ekonomiczne pracy pieca są determinowane w głównej mierze przez parametry geometryczne wanny, toru wielkoprądowego i parametry elektryczne pracy pieca. Piec rezystancyjno-łukowy jest gigantycznym odbiornikiem prądu, w którym ciepło wydziela się w wyniku przepływu prądu elektrycznego doprowadzanego przez elektrody (I_e)

przez wsad (I_w) w różnych kierunkach i w wyniku promieniowania łuku elektrycznego (I_l) pomiędzy czołem elektrody a trzonem pieca (rys. 5).



Rys. 5. Przepływ prądu elektrycznego w wannie pieca rezystancyjno-łukowego [21]

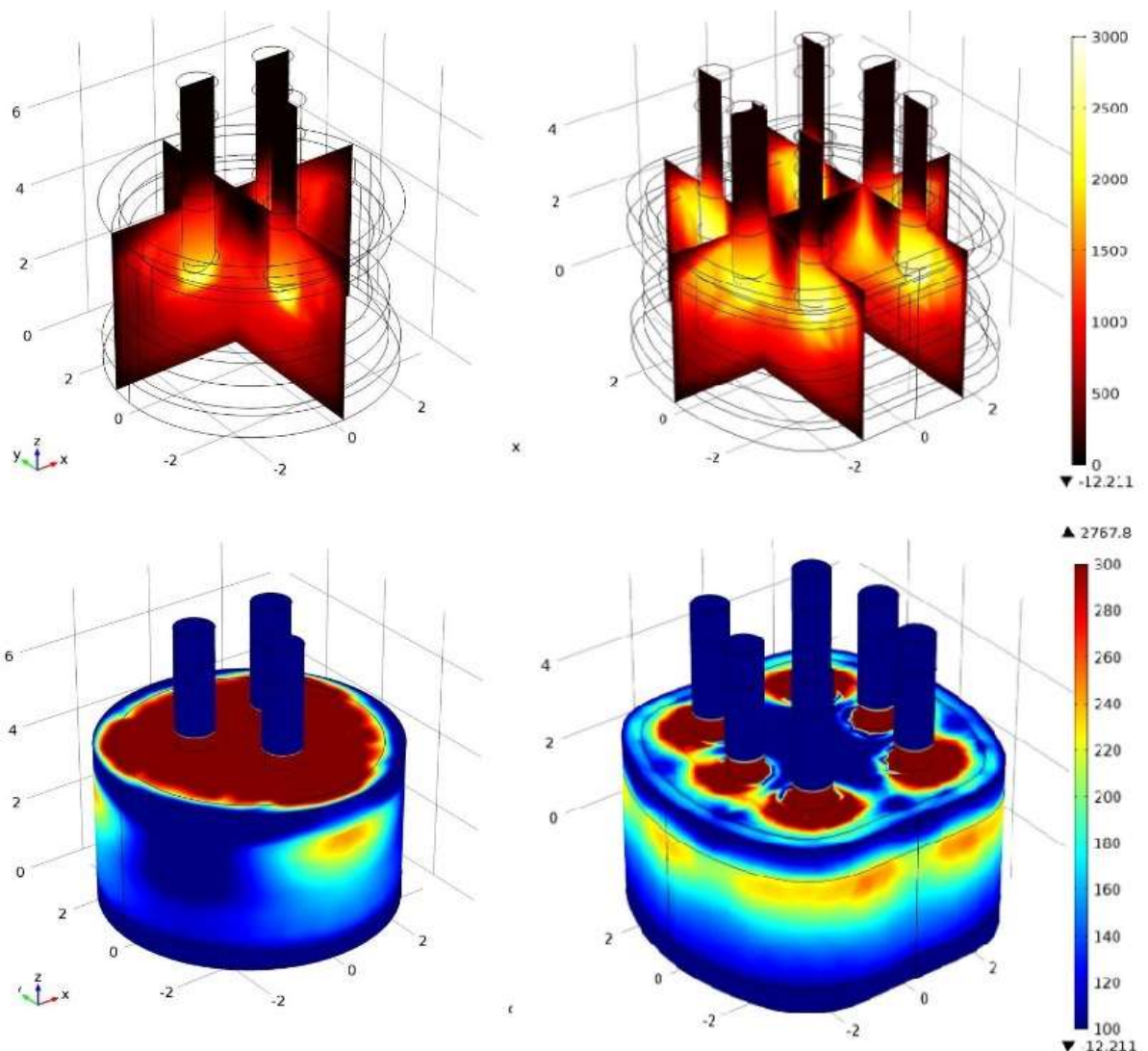
Obwód elektryczny pieca rezystancyjno-łukowego można przedstawić w formie schematu zastępczego (rys. 6) zawierającego reaktancję (X) i rezystancję (R) toru wielkopiędowego, rezystancję wsadu (R_w), rezystancję kąpieli metalowej (R_k) i nieliniową rezystancję łuku elektrycznego, zależną od wartości prądu.



Rys. 6. Schemat zastępczy pieca rezystancyjno-łukowego [22]

Jednym z podstawowych parametrów osiągnięcia dobrych wyników pracy pieca rezystancyjno-łukowego jest utrzymywanie zanurzenia elektrod we wsadzie na

odpowiedniej i równej głębokości. Głębokość posadowienia elektrod we wsadzie zależy od parametrów elektrycznych pieca oraz od rezystywności właściwej materiałów wsadowych, wielkości napięcia wtórnego, średnicy koła podziałowego. Rezystancja wsadu jest pochodną ilości składników przewodzących, jak węgiel kamienny, koks, wióry stalowe i od ich granulacji; im jest więcej reduktorów i im większa jest ich kawałkowość tym lepsza jest przewodność i mniejszy stopień zanurzenia elektrody, co opisano w rozdziale 4. Zatem głębokość zanurzenia elektrod we wsadzie determinuje rozkład temperatury w wannie pieca. Rys. 7 prezentuje rozmieszczenie pola temperaturowego wewnątrz wanny pieca trzy- i sześcieelektrodowego oraz na powierzchni pancierza wanny przy średnicy elektrody 900 mm i mocy czynnej elektrody 2,35 MW.

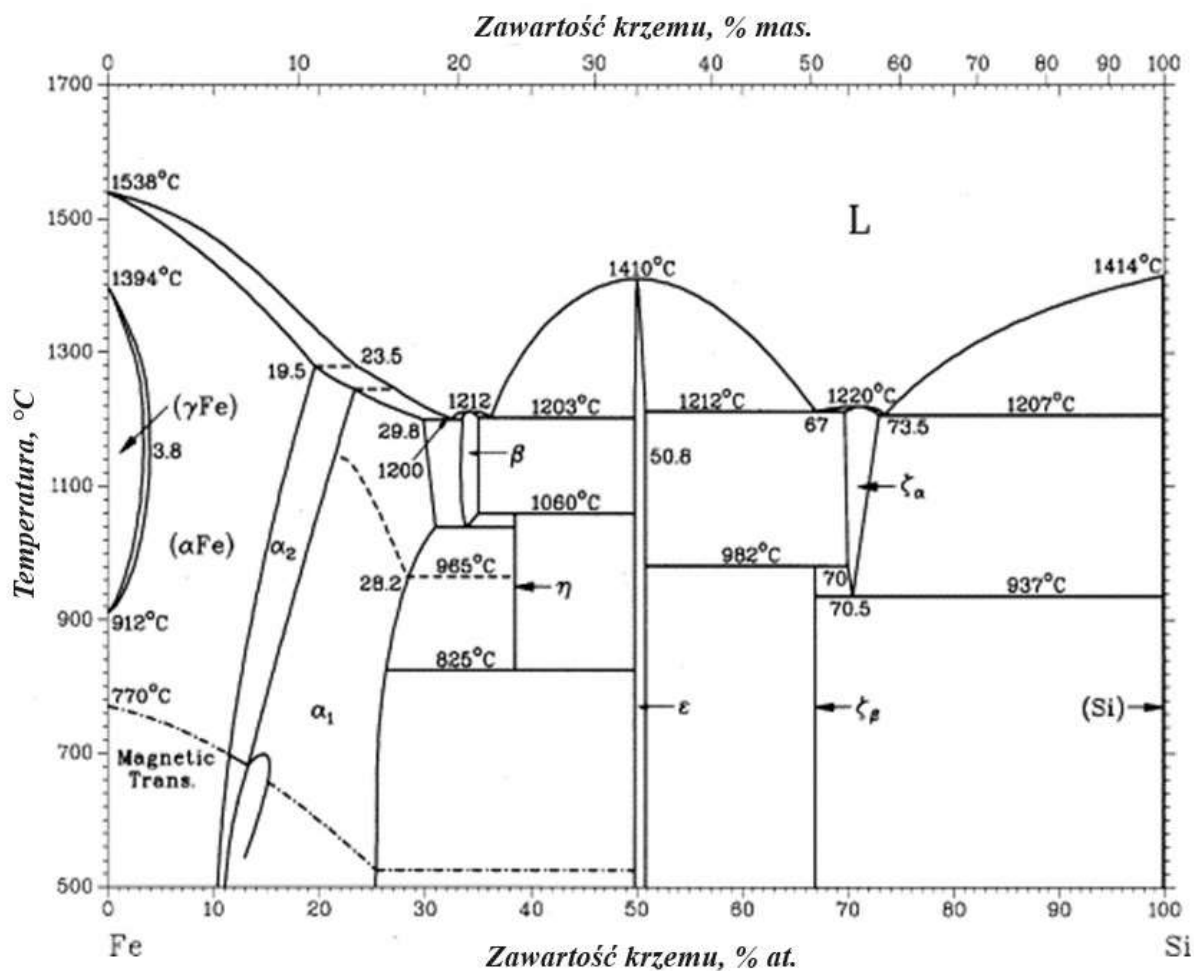


Rys. 7. Pole temperaturowe wewnątrz wanny pieca oraz na powierzchni pancierza [23]

Położenie elektrod (rys. 7) odgrywa istotną rolę przy kształtowaniu pola temperaturowego wanny pieca rezystancyjno-lukowego. Odpowiednia głębokość zanurzenia i stabilność położenia elektrod są podstawowymi warunkami prawidłowej pracy pieca. Przy małej głębokości zanurzenia elektrod wzrastają straty ciepłne pieca, ułatwiają się z niego niektóre składniki, przegrzewa się jego konstrukcja. Dodatkowo zbyt wielka odległość pomiędzy końcami roboczymi elektrod i trzonem pieca może spowodować trudności z uzyskaniem spustu. Natomiast przy zbyt głębokim zanurzeniu elektrod następuje przegrzanie się płynnego metalu i trzonu pieca, co objawia się wydmuchami gorących gazów poreakcyjnych zawierających znaczne ilości SiO. Należy również zwrócić uwagę na to, że przy różnych głębokościach zanurzenia elektrod we wsadzie występuje zjawisko nierówności mocy fazowych. Elektroda fazy „słabej” pieca, czyli takiej pod którą wydzielana moc jest niewielka, może tkwić głęboko we wsadzie, lecz proces redukcji w otoczeniu tej elektrody nie przebiega intensywnie. Natomiast elektroda fazy „mocnej” pieca, czyli tej o największej mocy, bywa często płytko zanurzona we wsadzie, co powoduje duże straty ciepła z powierzchni wsadu nagrzanego do wysokiej temperatury, ostudzenie dolnych stref wsadu oraz niską temperaturę kąpieli metalowej, co z kolei prowadzi do tworzenia się narostów na trzonie pieca, utrudniając otrzymanie spustu. Nierównomierny rozkład temperatur w przestrzeni roboczej wanny pieca jest niekorzystny zarówno pod kątem technologicznym, jak i energetycznym. Wyrównanie głębokości zanurzenia elektrod we wsadzie przyczynia się do wzrostu wydajności pieca oraz do obniżenia wskaźnika zużycia energii elektrycznej na tonę gotowego produktu.

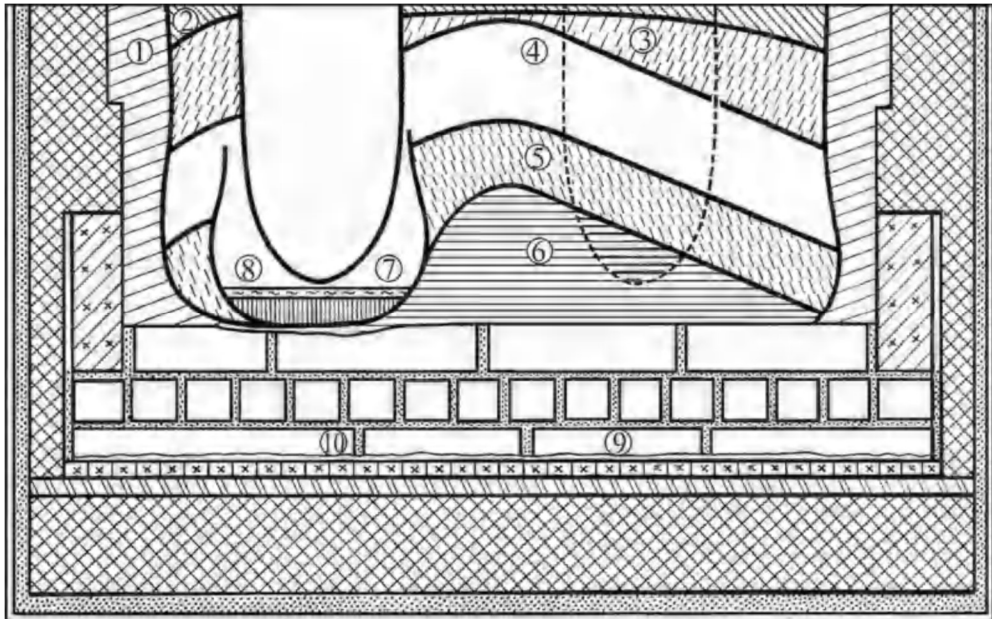
1.4. Model fizykochemiczny procesu wytopu stopów krzemu w piecach rezystancyjno-lukowych

Stopy krzemu, w szczególności żelazokrzem, są produktami wytapianym w skali masowej, których największymi odbiorcami są przemysł stalowniczy, odlewniczy, metali nieżelaznych i producenci stopów metodą silikotermiczną. Najczęściej wytwarzane są gatunki żelazokrzemu o niskiej (15-20 % mas.), średniej (45 % mas.) i wysokiej (65-90 % mas.) zawartości Si oraz krzem technicznie czysty. W układzie fazowym Fe-Si przedstawionym na rys. 8 występuje szereg krzemków, jak: Fe_3Si (14,28 % mas. Si), Fe_2Si (20,0 % mas. Si), Fe_5Si_3 (23,18 % mas. Si), FeSi (33,46 % mas. Si) oraz FeSi_2 (50,15 % mas. Si) – leboit, zwiększający skłonność wlewków żelazokrzemu do samorozpadu [24].



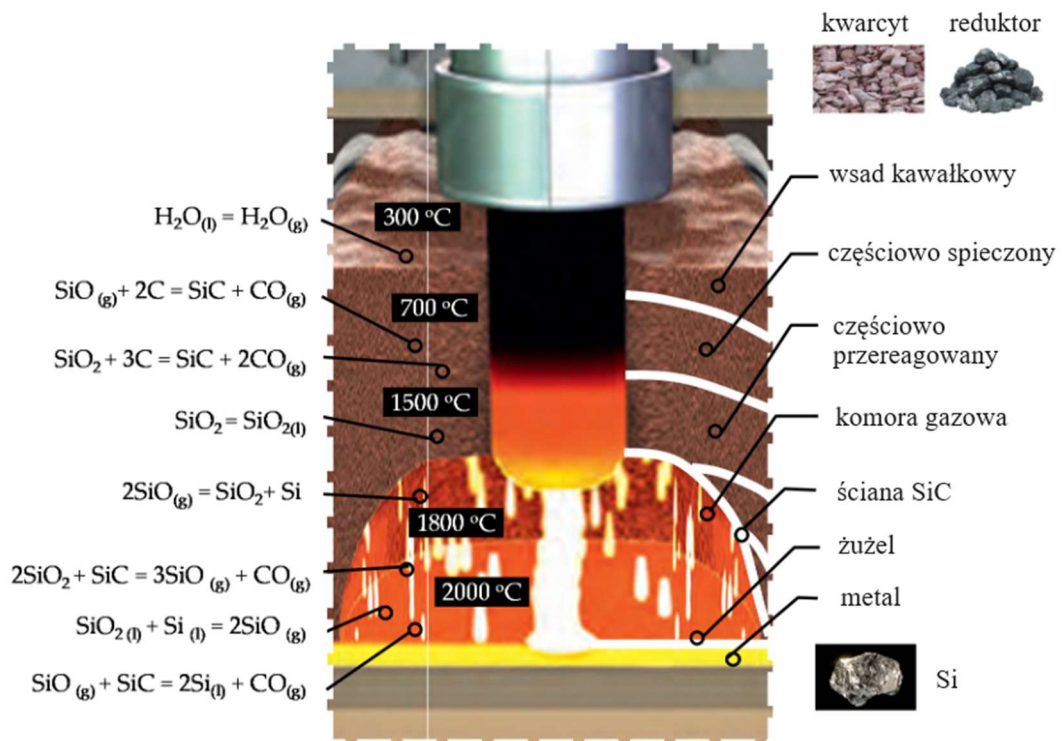
Rys. 8. Układ fazowy Fe-Si przy ciśnieniu 1 bar [21]

Procesy wytopu stopów krzemu z żelazem lub stopów krzemu w piecach elektrycznych rezystancyjno-łukowych są procesami ciągłymi [25-27]. Surowce w postaci mieszanki wsadowej zawierającej: kwarcyt, reduktory węglowe (węgiel kamienny, zrębki drewna, koks, węgiel drzewny), oraz nośniki żelaza (zgorzelina walcownicza lub wióry stalowe) ładowane są do pieca od góry. Okresowo dokonuje się spustu ciekłego metalu do kadzi, przez jeden z otworów spustowych zlokalizowanych tuż przy trzonie w bocznej ścianie wanny pieca. Jednym z najważniejszych elementów w przestrzeni roboczej pieca rezystancyjno-łukowego są zanurzone we wsadzie elektrody Søderberga [28], za pośrednictwem których doprowadzany jest prąd elektryczny do przestrzeni roboczej pieca oraz wydziela się ciepło niezbędne dla przebiegu silnie endotermicznych reakcji redukcji krzemionki węglem. Elektrody kształtują strefy reakcyjne, których rozmiary zależą od ich średnicy. Są to obszary, w których przepływa prąd, wydziela się ciepło i występuje nieustanny ruch wsadu. Schemat przestrzeni roboczej wanny pieca rezystancyjno-łukowego zamieszczono na rys. 9.



Rys. 9. Przekrój przez przestrzeń roboczą pieca do produkcji żelazokrzemu [29]
 1 – garnisaż; 2 – kawałkowy wsad; 3 – częściowo spieczony wsad; 4 – spieczony wsad; 5 – częściowo roztopiony wsad; 6 – strefa bogata w SiC; 7 – ciekły Si; 8 – żużel; 9 – bloki węglowe; 10 – żużel po penetracji wyłożenia węglowego.

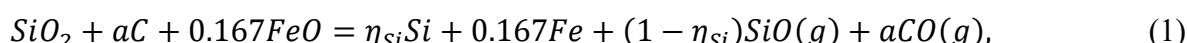
Rys. 10 ilustruje podstawowe reakcje chemiczne redukcji krzemionki w przestrzeni roboczej wanny pieca rezystancyjno-lukowego.



Rys. 10. Przestrzeń robocza wanny pieca rezystancyjno-lukowego do wytopu stopów krzemu [30]

Szybkość topienia się krzemionki, przebieg procesów fizykochemicznych oraz budowa struktury wewnętrznej pieca posiadają ścisły związek z warunkami temperaturowymi stref reakcyjnych oraz proporcjami ciepła wydzielanego w tych strefach. Proporcje te powinny być zgodne z bilansem energetycznym zachodzących tam procesów fizykochemicznych w warunkach, przy których uzysk krzemu jest maksymalny. Proporcje te posiadają ścisły związek z parametrami geometrycznymi i elektrycznymi pieca [31,32], posadowieniem elektrod i właściwościami elektrycznymi mieszanki wsadowej.

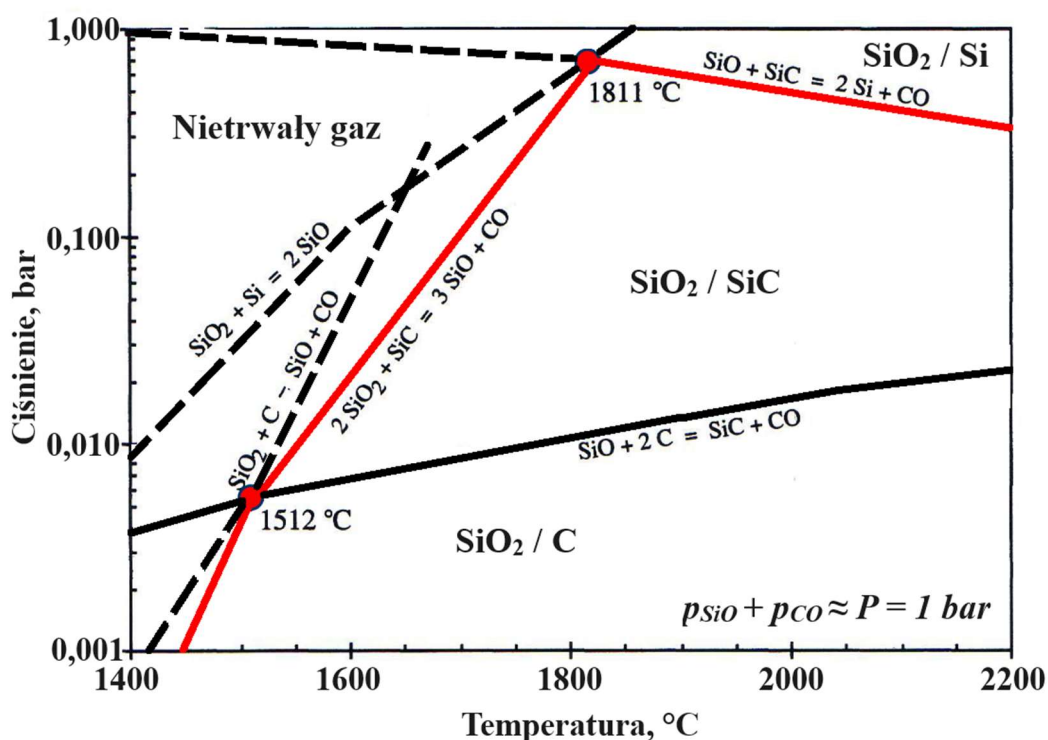
Dla uproszczonych obliczeń technologicznych, można przyjąć, że proces wytopu stopów krzemu zgodnie z poniższą reakcją sumaryczną:



gdzie:

$$a \cong 1 + \eta_{\text{Si}}, \quad \eta_{\text{Si}} \cong (0,86 \div 0,94), \text{uzysk Si.}$$

Zapis (1) jest znacznym uproszczeniem, w rzeczywistości proces jest o wiele bardziej złożony. Dla zrozumienia mechanizmów reakcji redukcji krzemionki węglem można posłużyć się wykresem zależności p_{SiO}/p od temperatury przedstawionym na rys. 11.



Rys. 11. Zależność p_{SiO}/p od temperatury dla procesu nagrzewania stochiometrycznej mieszanki SiO_2+2C w atmosferze CO i SiO [33]

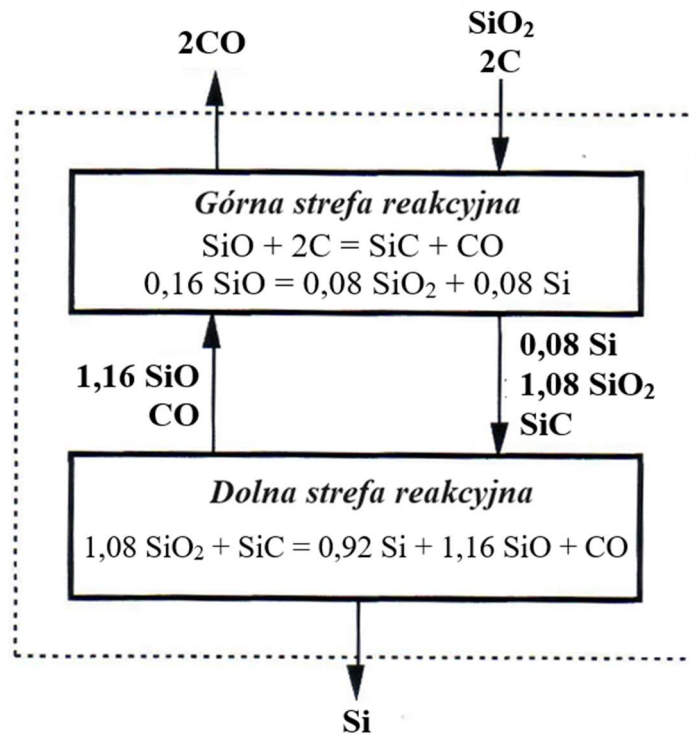
Poszczególne krzywe odpowiadają równowagowym reakcjom zachodzącym w procesie nagrzewania stochiometrycznej mieszanki SiO_2 i C w atmosferze SiO oraz CO . Wprowadzenie Fe do układu jako dodatkową zmienną w celu osiągnięcia pożądanego składu

chemicznego gotowego stopu obniża aktywność Si w fazie metalicznej oraz obniża prężność p_{SiC} . Przy dalszym wzroście zawartości Fe w stopie SiC przestaje być stabilny. W procesie nagrzewania stechiometrycznej mieszaniny $SiO_2 + 2C + nFe$ powstający krzem rozpuszcza się w żelazie.

W piecu rezystancyjno-łukowym procesy chemiczne, cieplne i elektryczne są wzajemnie zależne od siebie i posiadają ścisły związek z warunkami temperaturowymi stref reakcyjnych. Istniejące modele fizykochemiczne [26, 27, 34, 35] opierają się na wydzieleniu dwóch stref temperaturowych:

- 1) strefy górnej, w której ciepło wydziela się w wyniku nagrzewania rezystancyjnego podczas przepływu prądu elektrycznego przez warstwę wsadu;
- 2) strefy dolnej, czyli wnętrza i ścianki komory gazowej łuku, w której ciepło przekazywane jest w wyniku promieniowania cieplnego łuku elektrycznego.

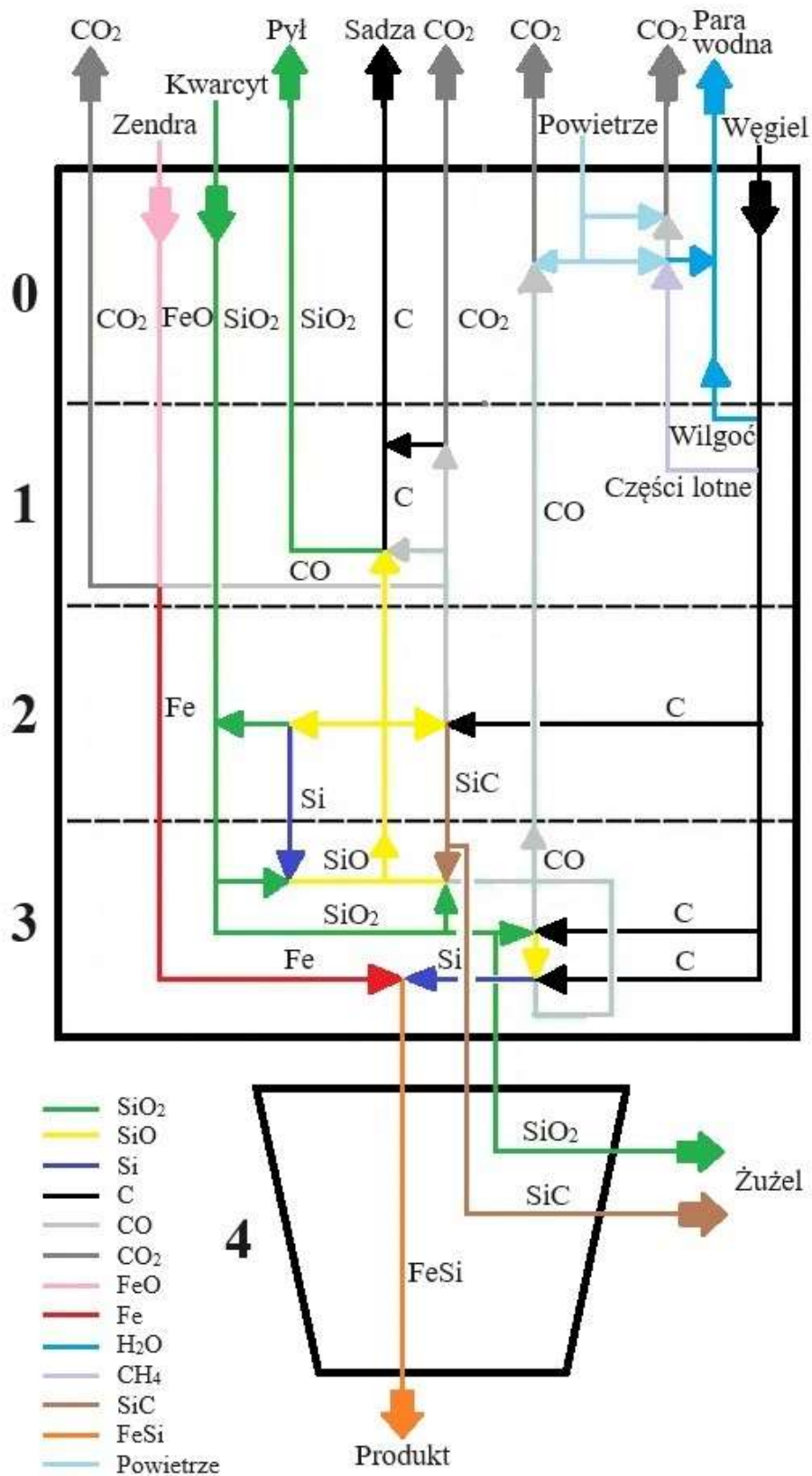
Na rys. 12 przedstawiono uproszczony schemat modelu dwustrefowego.



Rys. 12. Uproszczony schemat dwustrefowego modelu redukcji karbotermicznej krzemionki [26]

W wyniku realizacji badań w ramach niniejszej pracy doktorskiej istniejący model dwureaktorowy [36] został uzupełniony o trzy dodatkowe reaktory, ujmujące istotne z technologicznego punktu widzenia procesy. Dotyczy to procesu wydzielania się części lotnych reduktorów węglowych w strefie podgrzewania wsadu, dopalania gazów poreakcyjnych i węglowodorów pod kołpakiem pieca tlenem atmosferycznym oraz obróbki

pozapiecowej ciekłego żelazokrzemu. Na rys. 13 przedstawiono uproszczony schemat 5-reaktorowego modelu fizykochemicznego wytwarzania stopów krzemu.



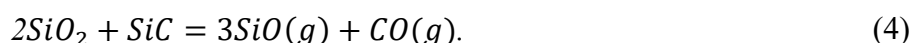
Rys. 13. Schemat 5-reaktorowego modelu fizykochemicznego wytopu żelazokrzemu

Do **strefy 1** wprowadzane są surowce wsadowe: krzemonośne (kwarcyt), żelazonośne (zgorzelina walcownicza) i węglonośne (węgiel kamienny i zrębki drewna). W pierwszej kolejności następuje odparowanie wilgoci zawartej w surowcach, a wraz ze wzrostem temperatury piroliza surowców węglonośnych, odparowanie tlenków metali alkalicznych i rozkład węglanów.

W **strefie 2** uchodzący w górę pieca powstały w strefie 3 gazowy tlenek $SiO(g)$ reaguje z węglem tworząc węgiel SiC zgodnie z reakcją (2), przy czym SiC może występować w dwóch odmianach alotropowych: regularnej SiC_{β} oraz heksagonalnej SiC_{α} . Ponieważ w wyniku zdecydowanej większości reakcji powstaje SiC_{β} [39], w dalszej części będzie on traktowany jako SiC . Częściowo SiO ulega dysocjacji zgodnie z reakcją (3):



Trudnotopliwy węgiel SiC schodzi z częściowo przereagowanym wsadem w dół pieca do **strefy 3**, gdzie jest zużywany jest w reakcjach -4-6), w wyniku których generowany jest gazowy tlenek $SiO(g)$ oraz powstaje Si. W wyniku reakcji (4) powstaje gazowy tlenek SiO



Równocześnie reakcji (4) towarzyszą reakcje, w wyniku których powstaje krzem metaliczny:



W wysokich temperaturach gazowy tlenek $SiO(g)$ może wydzielać się również w wyniku reakcji:

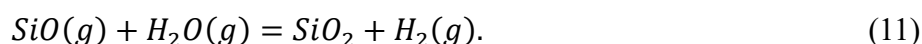
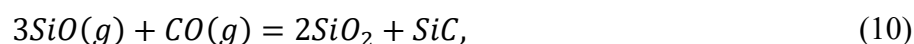
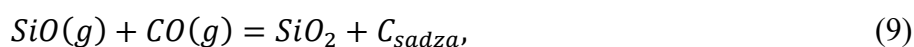


W **strefie 2** ma miejsce reakcja kondensacji $SiO(g)$ (3) uchodzącego ze **strefy 3**, przy czym reakcja ulega spowolnieniu w miarę pokrywania się powierzchni reduktora węglikiem SiC , a na jej przebieg istotny wpływ ma reakcyjność reduktorów. Wysokie przewodnictwo elektryczne (konduktywność) węgla SiC posiada istotny wpływ na właściwości elektryczne stref przewodzących prąd oraz rezystancję wanny pieca. Posiada to ścisły związek z rozkładem temperatury w strefach reakcyjnych oraz warunkami termodynamicznymi procesu [37, 38]. Dodatkowo, istotne znaczenie posiada wysoka temperatura topnienia i związana z tym tendencja do osadzania się węgla SiC w piecu. To sprawia, że procesy chemiczne, cieplne i elektryczne w piecu żelazokrzemowym są wzajemnie zależne od siebie i posiadają ścisły związek z warunkami temperaturowymi stref reakcyjnych. Jeśli cały węgiel SiC nie zostanie zużyty w reakcjach -4-6), to jego nadwyżka

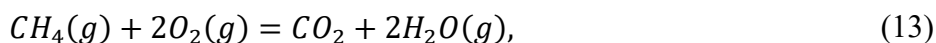
może osadzać się i zalegać w przestrzeni roboczej pieca. Taki stan pieca związany jest z nadmiarem reduktora w strefach reakcyjnych. Zalegający w piecu nadmiar węgla SiC może osadzać się w dolnych strefach pieca w postaci trudno topliwej i niereakcyjnej odmiany alotropowej SiC_α [40], która powstaje w wyniku przemiany



Efektom tego są zaburzenia procesu technologicznego, skutkujące trudnościami ze spustami metalu, a w skrajnym przypadku długotrwałym spadkiem wydajności pieca. Część gazowego tlenku $SiO(g)$, który nie ulega kondensacji w **strefie 2** przechodzi razem z tlenkiem $CO(g)$ do **strefy 1** pieca i ochładza się na porowatej warstwie nieprzereagowanego wsadu. Procesowi temu towarzyszą następujące reakcje chemiczne:



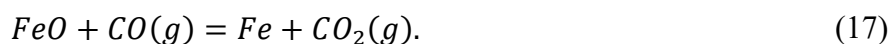
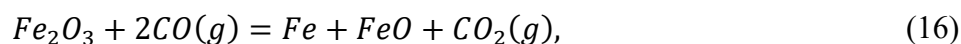
W wyniku tego powstaje pył krzemionkowy, który jest produktem ubocznym procesu wytopu stopów krzemu. Procesowi tworzenia się sadzy (9) sprzyja ochładzanie gazów przez zimny wsad wprowadzany do **strefy 1**. Pył krzemionkowy i pyliste cząstki węgla (C_{sadza}) unoszone są w strumieniu gazów CO , CO_2 , oraz węglowodorów wchodzących w skład części lotnych reduktorów do **strefy 0**, gdzie ulegają utlenieniu w wyniku reakcji:



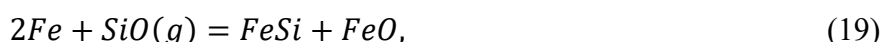
W strefie 4 prowadzony jest proces odseparowania SiO_2 i SiC oraz procesy obróbki pozapiecowej ciekłego metalu w kadzi rafinacyjnej szerzej opisane w rozdziale 7.

Przedstawiony obraz reakcji chemicznych zachodzących przy wytwarzaniu stopów krzemu w piecu rezystancyjno-łukowym nie byłby pełny bez uwzględnienia redukcji tlenków będących składowymi zanieczyszczeń kwarcytu, części mineralnej reduktorów węglowych i będących składnikami surowców żelazonośnych.

Podstawowym pierwiastkiem tworzącym żelazokrzem oprócz krzemu jest żelazo. Żelazo jest wprowadzane do procesu w postaci zgorzeliny walcowniczej, wiórów stalowych, drobnego złomu (rozdział 5). Niewielka część żelaza pochodzi z tlenków zawartych w kwarcycie (rozdział 3) lub popiele reduktorów węglowych (rozdział 4). Przebieg redukcji tlenków żelaza przebiega zgodnie z równaniami:



Obecność żelaza sprzyja rozwojowi reakcji redukcji krzemionki, ponieważ znacznie obniża temperaturę jej początku [41]. Żelazo przyczynia się do rozpadu SiC i przesunięcia przebiegu reakcji w stronę tworzenia krzemu oraz krzemków w zakresie temperatur 1227÷2027 °C, zgodnie z poniższymi reakcjami chemicznymi:

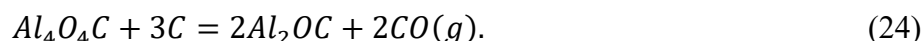
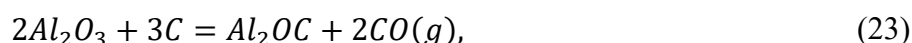
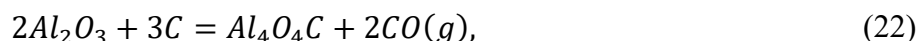


W przypadku nadmiaru reduktora możliwe tworzenia się węgliku żelaza w zakresie temperatur 700÷800 °C zgodnie z reakcją:

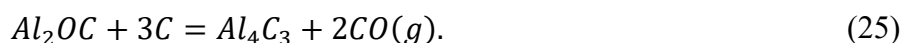


Wraz ze wsadem do przestrzeni roboczej wanny pieca rezystancyjno-łukowego oprócz tlenków żelaza i krzemu trafiają również tlenki glinu, wapnia, tytanu i fosforu, które są niepożądanymi składnikami żelazokrzemu.

Redukcja karbotermiczna tlenków glinu przebiega przez szereg stadiów tworzenia się węglanów i węglików według reakcji:



W strefie o temperaturze powyżej 2000 °C w obecności reduktora węglowego możliwa jest dalsza redukcja Al_2OC wraz z tworzeniem węgliku glinu:



Następnie ma miejsce redukcja krzemionki za pomocą węgliku glinu w temperaturze powyżej 2000 °C, zgodnie z reakcją:

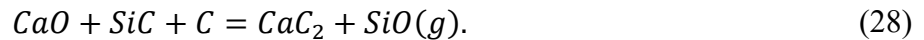


Reakcja (26) tłumaczy stosunkowo wysoką zawartość w stopach FeSi glinu.

Wapń wprowadzany jest do procesu w postaci węglanu $CaCO_3$, który dysocjuje w temperaturze ponad 900 °C, oraz w postaci tlenku wapnia CaO , stanowiącego zanieczyszczenie zgorzelinej walcowniczej. W obecności węgla może tworzyć się węglik wapnia CaC_2 wg poniższej reakcji:



W zakresie temperatury 1700÷1800 °C mechanizm tworzenia węgla wapnia można przedstawić za pomocą następującego równania:



W wyższych temperaturach (1900÷2200 °C) tworzenie się węgla wapnia może zachodzić zgodnie z reakcją:



W zakresie temperatur 2000÷2300 °C przy niedoborze węgla węgiel wapnia reaguje z gazowym tlenkiem krzemu redukując go do krzemu [42], zgodnie z reakcją:



Część zredukowanego wapnia paruje i uchodzi z pieca wraz z gazami poreakcyjnymi, a następnie po utlenieniu trafia do pyłu w postaci CaO . Część w wysokich temperaturach tworzy krzemki wapnia zgodnie z reakcjami:



Niezredukowana tlenki SiO_2 , CaO oraz Al_2O_3 tworzą fazę żużlową.

Tytan trafia do procesu technologicznego głównie jako składnik kwarcytu w postaci minerałów: rutyłu TiO_2 , ilmenitu $FeTiO_3$ i tytanitu $CaTiSi_2O_5$. W związku z tym, że tytan charakteryzuje się znacznym powinowactwem do węgla, powstają zgodnie z reakcją (34) bardzo trwałe węgliki, które nie wchodzą w żadne reakcje chemiczne i przechodzą niemal całkowicie do stopu.



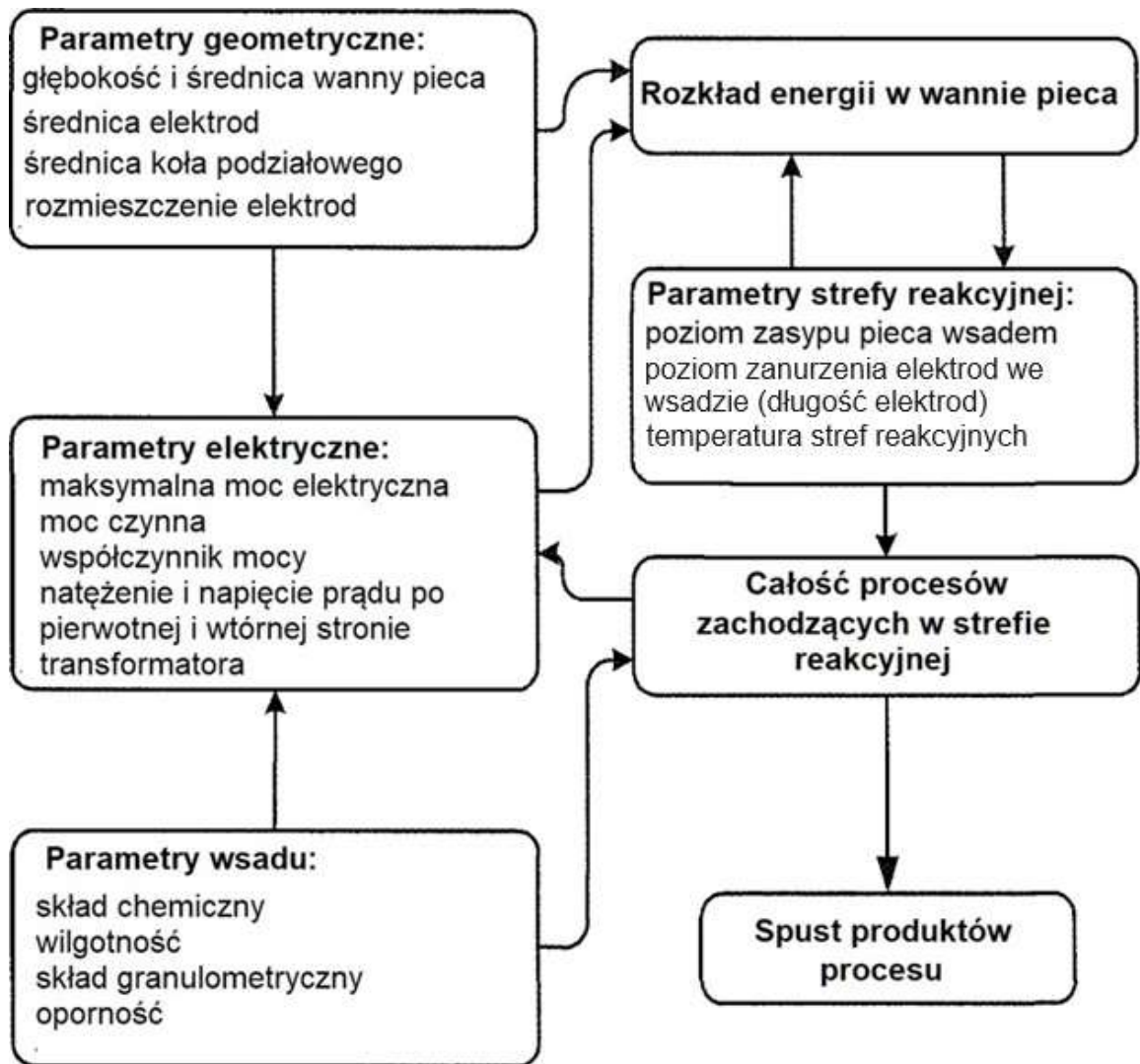
Głównym źródłem fosforu w stopach FeSi są reduktory węglowe, w którym może on być związany zarówno z substancją organiczną, jak również z substancją mineralną [43]. W zależności od postaci, w której fosfor trafia do przestrzeni roboczej może on przechodzić jako zanieczyszczenie do FeSi lub wraz z lotnymi tlenkami opuścić proces. Bezwodnik kwasu fosforowego P_2O_5 topi się w temperaturze 563 °C, a następnie paruje, z drugiej strony apatyt $Ca_3(PO_4)_2$ topi się bez rozkładu przy temperaturze 1810 °C, co może powodować, że będzie on źródłem fosforu w gotowym stopie.

2. OPRACOWANIE KOMPLEKSOWEGO SYSTEMU INFORMATYCZNEGO STEROWANIA PROCESEM WYTWARZANIA STOPÓW KRZEMU

Poprawa wskaźników techniczno-ekonomicznych procesów wytwarzania stopów krzemu może być realizowana drogą wzrostu ekstensywnego poprzez budowę nowych agregatów piecowych i wzrost ich jednostkowej mocy lub drogą wzrostu intensywnego poprzez wdrożenie szeroko pojętych metod optymalizacji, racjonalizacji i innowacji w istniejących procesach. W obecnych warunkach możliwości wzrostu ekstensywnego są mocno ograniczone przez wiele czynników, przede wszystkim ekonomiczne, polityczne i demograficzne; tymczasem wzrost intensywny dysponuje jeszcze szeregiem możliwych do zastosowania rozwiązań, w pierwszej kolejności poprzez automatyzację, robotyzację i informatyzację procesu technologicznego. W niniejszym rozdziale przedstawiony został zrealizowany w ramach niniejszej pracy doktorskiej kompleksowy system sterowania procesem wytwarzania stopów krzemu – Podstawowy System Obliczeń Technologicznych – PSOTnik. W podrozdziale 2.1 opisany został stan informatyzacji procesu przed wdrożeniem programu PSOTnik oraz rozwiązań wynikających z projektu ALGOR. W podrozdziale 2.2 wyszczególnione zostały wymagania i założenia odnośnie systemu sterowania procesem wytwarzania stopów krzemu. W podrozdziale 2.3 przedstawiono architekturę i opisano działanie nowego, zintegrowanego kompleksowego systemu informatycznego sterowania procesem wytwarzania stopów krzemu wraz z programem PSOTnik.

2.1. Stan zarządzania procesem wytwarzania stopów krzemu w Re Alloys przed wdrożeniem programu PSOTnik

Trudność w tworzeniu zautomatyzowanych systemów sterowania i informacji jest spowodowana tym, że procesy technologiczne zwykle odbywają się w środowiskach agresywnych chemicznie, charakteryzujących się wysoką temperaturą, w jednostkach słabo wyposażonych w systemy automatycznej kontroli podstawowych parametrów technologicznych, co nie pozwala na śledzenie zmian tych parametrów w trakcie procesu. Jak wykazano w poprzednim rozdziale proces wytwarzania stopów krzemu należy do klasy obiektów niestacjonarnych, stochastycznych, nieliniowych i wielokrotnie powiązanych między sobą, charakteryzujących się dużą liczbą parametrów i znacznym wpływem różnych zakłóceń, co przedstawiono na rys. 14.



Rys. 14. Uproszczony schemat zależności parametrów wytopu stopów krzemu w piecu rezystancyjno-łukowym

Dodatkowo, podczas procesu wytapiania praktycznie brakuje bezpośredniej, ciągłej, wiarygodnej i kompletnej informacji o głównych parametrach technologicznych, co wynika z niskiego poziomu opomiarowania agregatów produkcyjnych. W takich warunkach niemal nie można liczyć na skuteczne zarządzanie obiektem według znanych, ustalonych schematów, które można z powodzeniem zastosować jedynie wtedy, gdy obiekt jest w pełni opisany. Do niedawna większość pieców w Re Alloys wyposażona była w prymitywne środki kontroli procesu. Wytapiacz żelazostopów – operator pieca posiadał jedynie informacje o natężeniu i napięciu prądu elektrod; sterowanie piecem odbywało się za pomocą przemieszczania elektrod lub korekty namiaru wsadowego, zwłaszcza reduktorów węglowych. Na rys. 15 przedstawiono pulpity sterownicze pieca rezystancyjno-łukowego starego typu.



Rys. 15. Pulpit sterowniczy pieca rezystancyjno-lukowego starego typu

Do momentu opracowania i wdrożenia programu PSOTnik jedynym oprogramowaniem służącym do gromadzenia i analizy statystycznej parametrów pracy pieca oraz osiągniętych wskaźników techniczno-ekonomicznych był stworzony w 1989 roku program technologiczny pracujący w systemie operacyjnym MS-DOS. W momencie wprowadzania do użytkowania pierwszych modułów programu PSOTnik w 2019 roku program technologiczny był już przestarzały. Do jego uruchomienia wymagany był system operacyjny Windows XP lub emulator np. DOSBox, co zdecydowanie ograniczało możliwość korzystania z programu przez zainteresowanych adresatów informacji produkcyjnej i wymuszało na nich wielokrotne zwracanie się do służb technologicznych z zapytaniami odnośnie przekazania pożądanego przez nich danych. Również architektura programu nie odpowiadała wymogom stawianym wobec współczesnych programów informatycznych. Dane obejmowały jedynie zużycie energii elektrycznej, surowców, asortyment wytwarzanych stopów i wielkość ich produkcji, które wprowadzane były przez specjalistę technologa ręcznie na podstawie kwitów wagowych z wagi samochodowej i wag poszczególnych układów namiarowania oraz na podstawie przeprowadzanych odczytów liczników energii elektrycznej zainstalowanych w GSZ. Oprócz tego zapis danych odbywał się poprzez nadpisanie poprzedniego rekordu, co skutecznie uniemożliwiało prowadzenie jakiegokolwiek analizy statystycznej oprócz porównywania wskaźników w ujęciu miesięcznym. Na rys. 16 przedstawiono wygląd interfejsu dawnego programu technologicznego oraz przykładowego raportu na rys. 17.



Rys. 16. Interfejs użytkownika dawnego programu technologicznego

WYSWIETLANIE WSKAZNIKOW ZA OKRES 1 - 31 GRUDZIEN						
Nr pieca	Asortyment	Zuzycie energii MWh	Produkcja ton	Planowany wskaźnik kWh/t	Wykonany wskaźnik kWh/t	Oszcz.(+) straty(-) MWh
2-Sr	KOMO BaSr	0.0	0.0	10000	0	0.0
2_65	FeSi65%	3227.2	424.3	8000	7606	167.2
4-65	FeSi65%	948.4	125.4	8000	7563	54.8
2_75	FeSi75%	892.8	87.2	9400	10239	-73.1
4_75	FeSi75%	3286.6	353.7	9400	9292	38.2
1	PROBY	0.0	0.0	1800	0	0.0
3	FeSi65%	0.0	0.0	4500	0	0.0
3	SUROWKA ODLEWNI	0.0	0.0	2450	0	0.0
3Ca	FeSiCa20	0.0	0.0	3500	0	0.0

PgDn-NAST.EKRAN PgUp-POPRZ.EKRAN ->,<- - ZMIANA STRONY ESC - WYJSCIE

Rys. 17. Raport wygenerowany w starym programie technologicznym

Pozostałe istotne z punktu widzenia kontroli technologicznej procesy parametry, jak skład chemiczny gotowego produktu czy czas postoju agregatu piecowego, były gromadzone w formie papierowej i w formie plików .csv lub .xls umieszczanych na serwerze, co generowało liczne problemy z dostępem do danych.

Podstawowym problemem była niechęć operatorów pieca i służb technologicznych do korzystania w sterowaniu piecem i technologią z systemów informacyjnych i regulacyjnych. Podobnie jak dawniej, proces prowadzony był w oparciu o zdobyte doświadczenie i własną intuicję. Uwaga była skupiona z reguły na rozwiązywaniu problemów operacyjnych w ramach codziennej działalności przedsiębiorstwa, bez zbytniego zainteresowania rozwojem systemów informatycznych. Współczesne programy powinny zapewniać wysoki poziom naukowy i techniczny przy efektywnym zarządzaniu procesem produkcyjnym, kontroli pracy wszystkich odcinków technologicznych, możliwości dostępu do odpowiednich zasobów informacyjnych systemu dla wszystkich kierowników i specjalistów przy porównywaniu bieżących wyników działań z zaplanowanymi celami. Osobnym problemem była fragmentaryczna wiedza na temat procesu wytwarzania stopów krzemu wśród operatorów pieca, brak możliwości obiektywnej oceny pracy poszczególnych brygad przez służby technologiczne z powodu braku środków kontroli, nieustrukturyzowane wiadomości teoretyczne i praktyczne z zarządzania procesem technologicznym wśród technologów, bazowanie przez niektórych z nich na tzw. „wiedzy zasłyszanej” bez chęci zagłębienia się w teorię wytopu żelazokrzemu, wielodecyzyjność i sprzeczność w wydawaniu wytycznych technologicznych, znaczna przewaga indywidualnej kontroli taktycznej nad strategią rozwoju technologicznego, głębokie przeświadczenie o fachowości, często iluzorycznej. Wymienione problemy doprowadziły w latach 90. ubiegłego wieku do znacznego pogorszenia wskaźników techniczno-ekonomicznych produkcji żelazostopów w porównaniu nawet do wskaźników z lat 60. Poprawa sytuacji nastąpiła, gdy po przejęciu zakładu przez spółkę Gemi nowe kierownictwo wypracowało mniej lub bardziej logiczne wyobrażenie o związku między celami i zadaniami przedsiębiorstwa a zbiorem algorytmów zarządzania, które rozwinęły się w organizacji na przestrzeni jej istnienia. Kierownictwo przedsiębiorstwa starało się już realizować pewne funkcje planowania strategicznego, w szczególności przewidywać pewne komplikacje w warunkach zewnętrznych i przygotować reakcję na te zewnętrzne zagrożenia ze strony przedsiębiorstwa, biorąc pod uwagę mocne i słabe strony zakładu i mając pewną świadomość tego, co jest pożyteczne, a co szkodliwe dla rozwoju przedsiębiorstwa. Nowe podejście i nowe myślenie kierownictwa zakładu uświadomiło mu, że dotychczasowa praktyka prowadzenia procesu technologicznego w oparciu o wykorzystanie intuicji i doświadczenia personelu oraz lokalnych systemów automatycznego sterowania jest nieefektywna, ponieważ nie pozwala na ciągłe uzyskiwanie dokładnych, rzetelnych i pełnych informacji o badanym procesie, a w konsekwencji uniemożliwia osiągnięcie wysokich wskaźników technicznych

i ekonomicznych procesu wytwarzania stopów krzemu. W celu zwiększenia efektywności procesu oraz poprawy jego strony organizacyjno-informacyjnej zarząd Re Alloys okazywał wsparcie w ramach realizacji niniejszej pracy doktorskiej przy tworzeniu zintegrowanego i systematycznego podejścia do kontroli procesu.

2.2. Wymagania wobec nowego programu technologicznego

W poprzednim podrozdziale wykazano, że współczesne zarządzanie zakładem i sterowanie procesem wymagają nowego podejścia, opartego na wykorzystaniu najnowocześniejszych technologii informatycznych. W związku z tym niezbędne jest opracowanie systemów, które będą działać w warunkach układów charakteryzujących się znaczną bezwładnością, pracujących w trybie ciągłym z okresowym i opóźnionym otrzymywaniem wyników działania, przy braku pełnej informacji o obiekcie i kontroli niektórych istotnych parametrów technologicznych, pozwalających z wystarczającym stopniem dokładności obliczyć wartości tych parametrów i przewidzieć ich zmianę.

Przed rozpoczęciem prac nad nowym programem technologicznym zidentyfikowano następujące główne problemy:

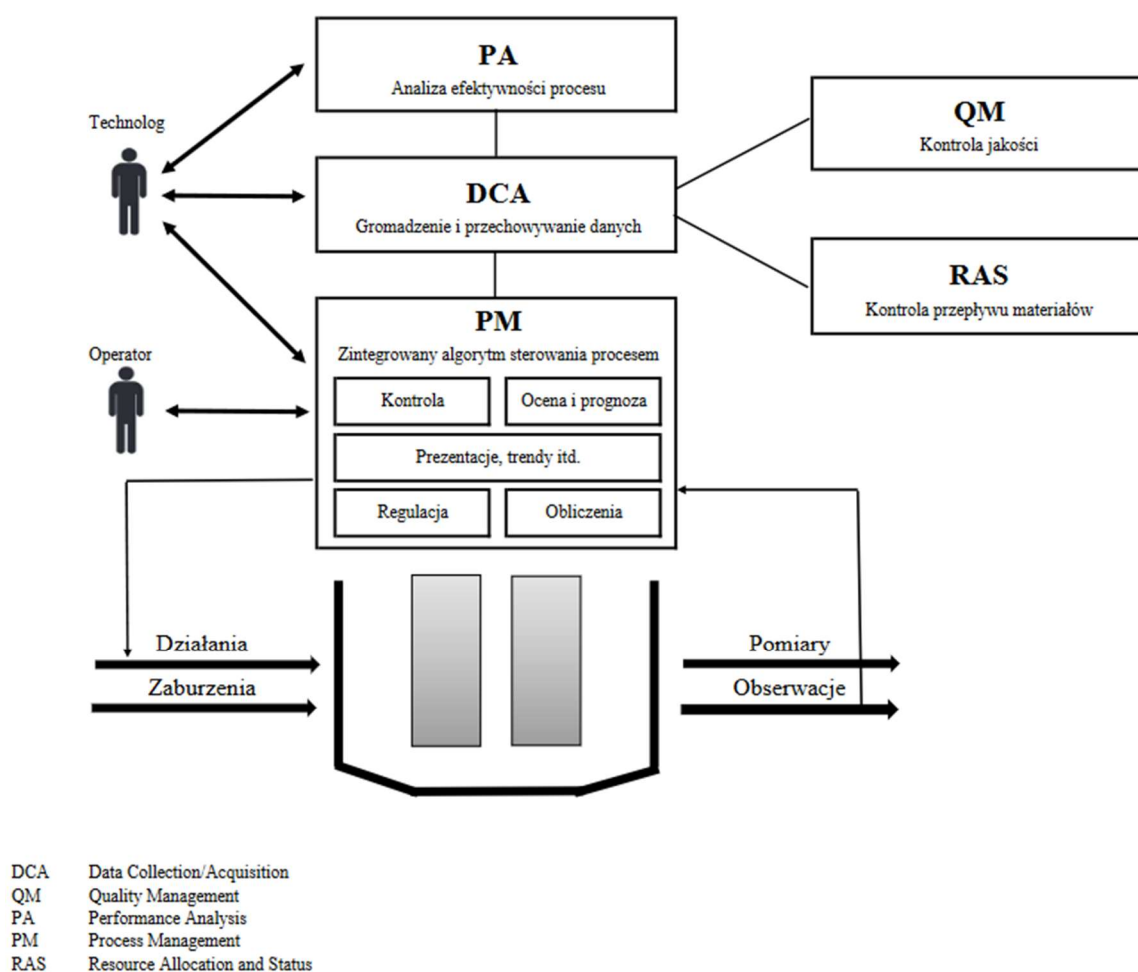
- 1) niewiarygodność informacji. Część informacji otrzymywanej z różnych autonomicznych systemów pomiarowych była wątpliwa z powodu braku poprawności ich działania; w niektórych przypadkach zwłaszcza z systemów nieopomiarowanych, gdzie istotny wpływ był czynnika ludzkiego, informacje były nieprawdziwe;
- 2) niekompletność informacji. Źródło informacji, w sposób zamierzony lub niezamierzony, może nie dostarczać wszystkich wiadomości, ale tylko część z nich;
- 3) niespójność informacji. Informacje z różnych źródeł mogą być sprzeczne, co utrudnia identyfikację prawdziwych danych, ma to miejsce w przypadku przekazywania danych dwoma różnymi kanałami;
- 4) nadmiar informacji. Aby wydobyć niezbędne informacje, należy włożyć znaczny wysiłek w przetwarzanie zbyt dużej ilości danych, często niepotrzebnych dla określonej grupy odbiorców;
- 5) różnorodność informacji. Informacje z różnych źródeł są dostępne w różnych formatach. Aby ujednocilić informacje w celu dalszego przechowywania i przetwarzania przy użyciu ujednocionej technologii, należy je poddać konwersji.

Konieczna była budowa zintegrowanego systemu technologicznego, zapewniającego interakcję pomiędzy wieloma programami działającymi pod kontrolą różnych działów i rozproszonymi w różnych obszarach zakładu. Nastręczało to oczywiście spore trudności ze względu na trzy rodzaje problemów:

- 1) organizacyjne, związane z projektowaniem mechanizmu interakcji obiektów systemów zintegrowanych. Przykładowo, integrując systemy posiadające podobną, lecz różniącą się szczegółowością funkcjonalność rozliczania danych, np. danych wydajności produkcji, zużycia energii elektrycznej itd. konieczne jest jednoznaczne porównanie obiektów i stanów tych obiektów w obu systemach, zrozumienie, które zdarzenia obiektu w jednym systemie spowodują zmiany w stanie tego samego obiektu w innym systemie itp.;
- 2) techniczne, związane z wyborem platformy technologicznej do integracji różnych aplikacji;
- 3) personalne, związane ze wspomnianymi wcześniej problemami z przyzwyczajeniem do starych rozwiązań oraz niechęci do zmian.

W pierwszej kolejności przeprowadzona została szczegółowa i całościowa analiza procesu wytwarzania stopów krzemu w warunkach Re Alloys, wyznaczono aspekty wyróżniające proces realizowany w Re Alloys od procesu prowadzonego według literatury lub innych zakładów oraz określono związki przyczynowo-skutkowe. Wykonana analiza pokazała, że niezbędne było podjęcie kroków mających na celu usystematyzowanie dobowego rozliczania produkcji jednostek piecowych w celu maksymalnie bliskiego powiązania z rzeczywistą ilością wytworzonego stopu, ilością zużytych surowców i energii elektrycznej. Miało to szczególne znaczenie przy częstych zmianach produkowanych asortymentów żelazostopów oraz rozszerzeniu ich gamy. Zaproponowany został wariant najmniej ingerujący w istniejący system transportu wewnętrznego i niewymagający żadnych dodatkowych środków potrzebnych na jego wdrożenie. Rozgraniczono dobę produkcyjną od doby zegarowej, zużycie energii elektrycznej przypisano do doby produkcyjnej, zużycie surowców przypisano do doby produkcyjnej z empirycznym współczynnikiem korekcji 5 godzin dla piecowni IV i 4 godzin dla piecowni III i II. Zaproponowany system zyskał akceptację zarządu oraz kierowników poszczególnych jednostek i został 01 lipca 2019 roku wdrożony do działalności zakładu. Przedstawiony sposób rozliczania produkcji dobowej skutecznie wyeliminował występujące do tej pory rozbieżności w bilansowaniu produkcji oraz odpowiednim przypisaniu do niej kosztów.

Kolejnym etapem było opracowanie struktury i algorytmu pracy nowego systemu technologicznego. Kompleksowy program PSOTnik powinien zastąpić istniejące quasi-systemy i integrować je w jedną całość. W niektórych przypadkach były to zbiory danych .xls, a w innych starsze systemy informatyczne bez możliwości wprowadzenia w nich zmian. Stawiało to dodatkowe zadanie wyeliminowania mankamentów w łączonych aplikacjach i różnic jakie pomiędzy nimi występują. Na rys. 18 przedstawiono uproszczony docelowy schemat organizacji programu PSOTnik.



Rys. 18. Uproszczony docelowy schemat organizacji programu PSOTnik

Ważnym etapem był wybór odpowiedniego rozwiązania informatycznego, które powinno cechować się niezawodnością, użytecznością i ergonomią użytkownika. W ramach wieloletniej współpracy z firmą Prologic autor niniejszej rozprawy doktorskiej postanowił zlecić jej fizyczne wykonanie programu technologicznego, bazującego na wypracowanych przez niego algorytmach działania i bilansowania, i w ścisłym współdziałaniu z nim. W zamyśle autora program PSOTnik powinien połączyć większość podstawowych funkcji biznesowych przedsiębiorstwa, w szczególności tych związanych z działalnością

technologiczno-produkcyjną. W związku z tym funkcjonowanie głównych obszarów zakładu byłoby uzależnione od prawidłowego funkcjonowania powstałego systemu informacyjno-analitycznego, a awaria w jego działaniu mogłaby spowodować znaczne utrudnienia dla przedsiębiorstwa. Zatem wybór wieloletniego kooperanta jako wykonawcy oprogramowania był również podyktowany tym, że dawał on możliwość szybkiej reakcji na błędy oprogramowania i naprawę ich w jak najkrótszym terminie. Istotną z technologicznego punktu widzenia była również zdolność programu do rozbudowy go o kolejne moduły, wynikające z opracowywanych w ramach pracy doktorskiej rozwiązań optymalizacyjnych.

Równoległe z opracowywaniem nowego programu technologicznego realizowany był we współpracy z Politechniką Śląską i Centrum Badawczo-Rozwojowym GLOKOR projekt Algor IV, którego celem było stworzenie i wdrożenie do praktyki przemysłowej zintegrowanego algorytmu sterowania procesem wytwarzania wysokoprocentowych stopów krzemu w rezystancyjno-lukowych piecach elektrycznych. Autor, jako członek zespołu B+R w projekcie, zakładał bezpośrednią współpracę opracowanych algorytmów i rozwiązań informatycznych z programem PSOTnik. W ramach projektu wyposażono piecownię IV w nowoczesne narzędzia automatyki przemysłowej i informatycznej kontroli i sterowania procesem. Zintegrowano 14 istniejących rozproszonych systemów autonomicznych, których wskazania były przesyłane do baz danych, a stamtąd do odbiorców, w celu operatywnego sterowania procesem wytwarzania stopów krzemu i nadzoru nad nim.

2.3. Opis programu technologicznego PSOTnik

PSOTnik jest kompleksowym programem służącym do gromadzenia i analizy danych, wykonywania sprawozdań bilansowych produkcji i oceny efektywności procesu technologicznego wytwarzania żelazostopów. Dane do programu PSOTnik są gromadzone w zakresie przepływu materiałów:

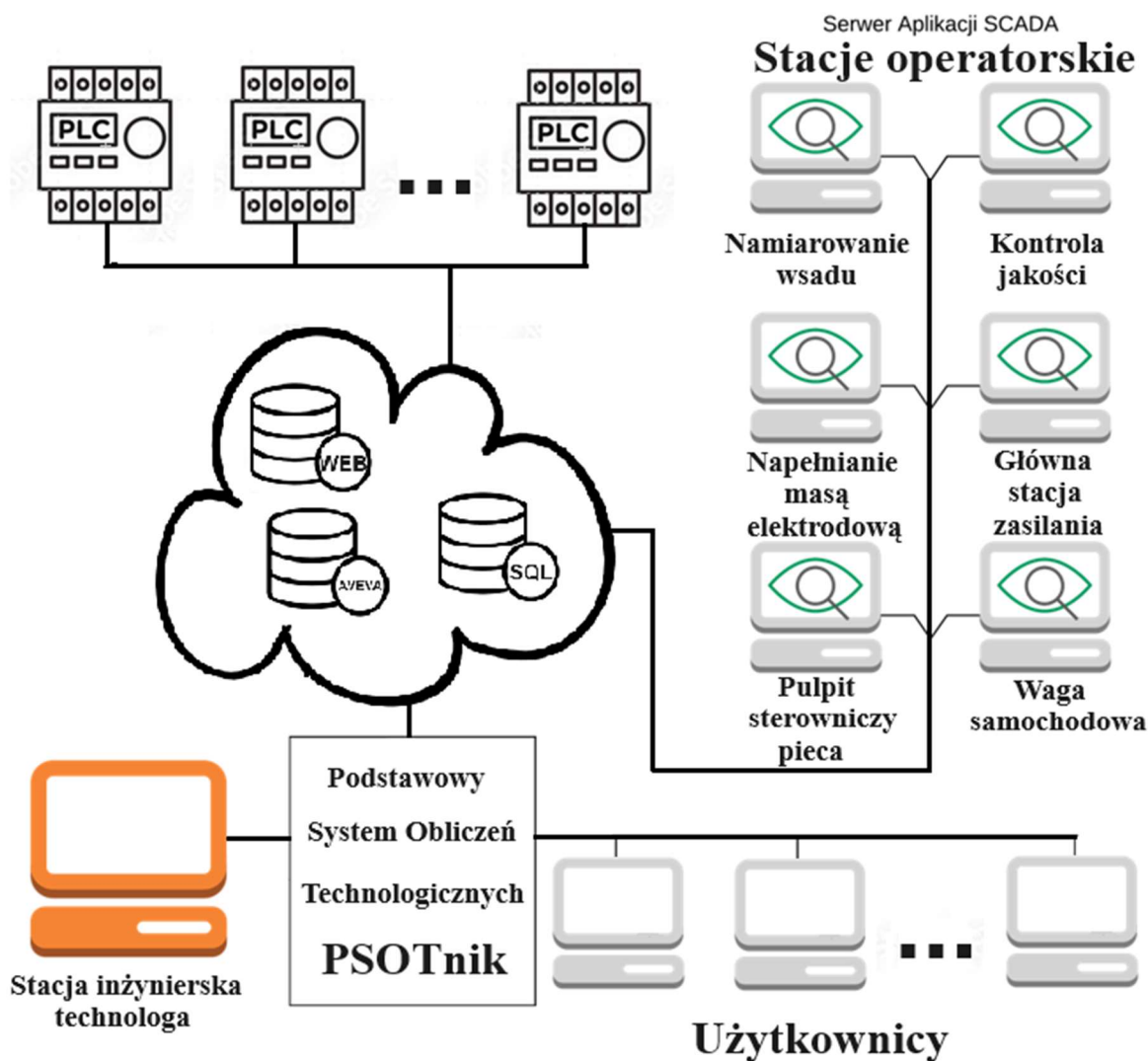
- 1) z głównej wagi samochodowej i wagi kolejowej – dostawa surowców;
- 2) z wag układów namiarowania surowców wsadowych poszczególnych piecowni – zużycie surowców do procesu technologicznego;
- 3) z wag pomostowych zainstalowanych w piecowni III i IV – kontrola masy ciekłych produktów wytopu;
- 4) z pomocniczej wagi samochodowej – kontrola masy stałych produktów wytopu odwożonych z poszczególnych piecowni do kruszarni lub na składowisko.

W zakresie zużytej energii elektrycznej dane gromadzone są z liczników energii zainstalowanych w GSZ-1. Dane dotyczące jakości produktu są wprowadzane przez specjalistów kontroli jakości bezpośrednio do modułu jakości w programie PSOTnik. Ocena efektywności realizowana jest poprzez określanie takich podstawowych wskaźników techniczno-ekonomicznych, jak wskaźnik jednostkowego zużycia energii elektrycznej, wskaźnik wydajności dobowej agregatów piecowych, wskaźnik jakości produktów gotowych, wskaźnik zużycia surowców wsadowych itd., czemu służą odpowiednie algorytmu przeliczeniowe i moduł analizowania i raportowania wyników produkcyjnych.

Dostęp do danych zgromadzonych w programie PSOTnik jest zabezpieczony poprzez wykorzystanie systemu logowania (każdy użytkownik ma indywidualny login i hasło). System rejestruje informacje z jakiego komputera nastąpiło logowanie, datę i godzinę logowania oraz czy logowanie było poprawne. System rejestruje wszystkie zdarzenia, które wystąpiły podczas jego użytkowania, i które miały wpływ na zgromadzone dane, jak ich usuwanie, dodawanie, edycja. Administrator systemu decyduje o przydzielaniu uprawnień dla poszczególnych użytkowników zgodnie z zasadą need-to-know. Dane zgromadzone w programie PSOTnik są przechowywane w bazie danych MS SQL na serwerze pracującym na oprogramowaniu MS Server. Serwer znajduje się w pomieszczeniu zabezpieczonym drzwiami antywłamaniowymi i zamkiem elektronicznym z kodem. Dostęp do serwera jest ograniczony do ściślejszej liczby użytkowników spośród pracowników działu IT.

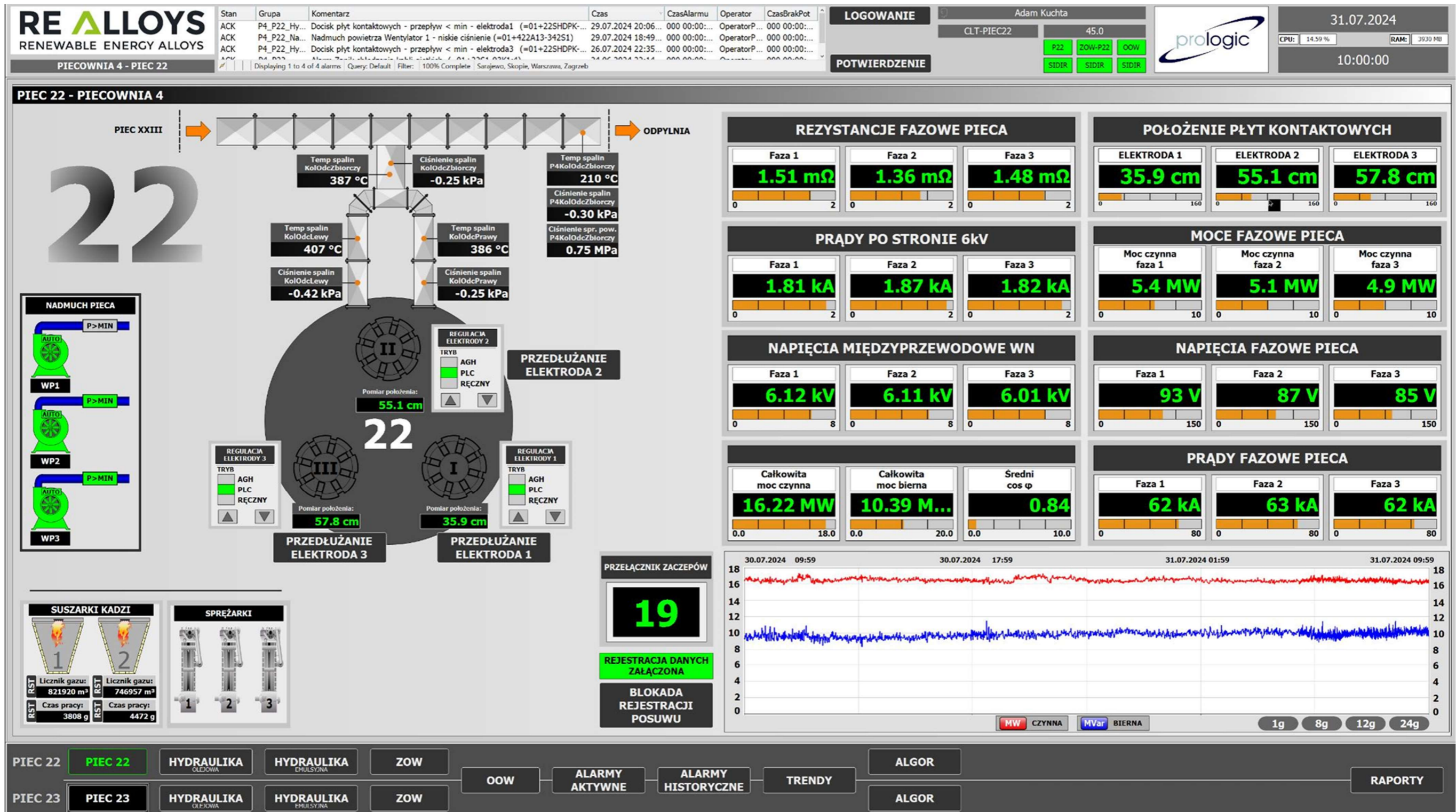
Aplikacja PSOTnik działa w środowisku systemu Windows 10, 11. Została napisana w technologii WPF .net w języku C# wg wzorca MMVM. Dane aplikacji przechowywane są w bazie danych MS SQL 2019 Standard. Wymiana danych pomiędzy aplikacją a bazą danych SQL odbywa się za pomocą frameworku EF Core oraz ADO.NET. Oprócz aplikacji również stworzone zostały platforma www PSOTnik napisana w technologii Angular oraz .net w języku C#, w której warstwa graficzna pracuje na frameworku Angular, a warstwa danych w .net wg wzorca MVC, oraz platforma PSOTnik www dla SCADA napisana w technologii Angular oraz .net w języku C#. Warstwa graficzna pracuje na frameworku Angular, a warstwa danych w .net. wg wzorca MVC.

Na rysunku 19 przedstawiono architekturę systemu PSOTnik.



Rys. 19. Architektura systemu PSOTnik

Program PSOTnik jest aplikacją wielopoziomową oraz wielomodułową. Pierwszy poziom to poziom realizowany w ramach projektu ALGOR mający za zadanie: kontrolę mechanizmów wykonawczych agregatu piecowego (układów hydrauliki, elektryki i obiegów chłodzenia wodnego), wysyłanie sygnałów sterujących do siłowników, i dopasowanie układu do aktualnego obciążenia. Zatem pierwszy poziom zawiera się w operatywnym sterowaniu pracą jednostki piecowej. Drugim poziomem jest wysyłanie danych z poziomu pierwszego oraz wprowadzanie danych przez służby zakładowe, jak sterownia pieca, kontrola jakości, rozdzielnia elektryczna, namiarowanie wsadu i inne. Trzeci poziom to przetwarzanie danych otrzymanych z niższych poziomów przez służby technologiczne, a także przekazywanie do zainteresowanych odbiorców informacji o przebiegu procesu technologicznego. Na rys. 20-25 przedstawiono widok na wybrane poziomy programu PSOTnik.



Rys. 20. Główny ekran sterowania piecem

Rys. 20 przedstawia widok na główny ekran wizualizacji sterowania piecem rezystancyjno-lukowym. Nowa wizualizacja wykonana została w 2022 roku przy bezpośrednim udziale autora. Na ekranie głównym znajdują się wszystkie najważniejsze dla operatora pieca parametry, pozwalające na prowadzenie procesu. Przede wszystkim są to parametry elektryczne, jak:

- 1) wartości rezystancji fazowej pieca dla każdej elektrody;
- 2) wartości napięcia fazowego pieca dla każdej elektrody;
- 3) wartości natężenia fazowego pieca dla każdej elektrody;
- 4) wartości natężenia prądu po stronie pierwotnej transformatora;
- 5) wartości napięcia po stronie pierwotnej transformatora;
- 6) całkowita moc czynna, moc bierna i średnia wartości współczynnika mocy.

Oprócz tego na ekranie głównym znajdują się:

- 1) wartości położenia płyt kontaktowych dla każdej elektrody;
- 2) informacja o pracy suszarek kadzi oraz sprężarek powietrza;
- 3) nr zaczeput autotransformatora;
- 4) wartości temperatury i ciśnienia gazów poreakcyjnych w kanałach spalinowych;
- 5) okno logowania operatora pieca;
- 6) okno wyboru trybu sterowania piecem;
- 7) okno zadania wartości wydłużenia elektrod;
- 8) okno wprowadzenia wartości docelowej dla danego trybu sterowania (realizowane jest sterowanie wg zadanej wartości natężenia lub rezystancji prądu);
- 9) okno wiadomości systemowych i awarii,
- 10) okno bieżących trendów mocy czynnej i mocy biernej w wybranym przedziale czasowym.

Dodatkowo operator pieca jest w stanie na drugim monitorze podejrzeć parametry i w razie konieczności podejmować działania na sąsiadującym piecu ze swojego stanowiska roboczego, co istotnie poprawia ergonomię pracy.


Na rys. 21 przedstawiony został ekran trendów, na którym operator pieca jest w stanie prześledzić przebieg parametrów elektrycznych i innych zmiennych w interesującym go przedziale czasowym.



Rys. 21. Widok na ekran trendów

Kolejny ekran wizualizacji pracy pieca rezystancyjno-lukowego (rys. 22) przedstawia widok raportów produkcyjnych. Jeśli widok główny i widok trendów zaprezentowane na poprzednich rysunkach umożliwiają bieżącą i historyczną analizę pracy jednostki piecowej, tak widok raportowania pozwala operatorom pieca i służbom technologicznym zakładu ocenić efektywność procesu wytapiania stopów krzemu. Do tego celu możliwe jest wygenerowanie następujących raportów:

- 1) raport analiz chemicznych, gdzie przedstawione zostały w formie tabelarycznej wyniki wszystkich wykonanych przez dział kontroli jakości analiz produktu. Wyszczególnione zostały tzw. analizy spustowe, czyli analizy próbek ciekłego stopu pobrane za pomocą jednorazowych próbników zanurzeniowych bezpośrednio z kadzi spustowej bądź rafinacyjnej oraz tzw. próby boksowe, czyli uśrednione wyniki kilku próbek pobieranych po krystalizacji stopu w boksie rozlewniczym;
- 2) raport wydłużania elektrod samospiekających, umożliwia personelowi obsługi pieca zapoznanie się z wielkościami wykonanych wydłużeń elektrod przez wcześniejsze zmiany. Według zaleceń służb technologicznych, przy średnicy elektrody 1200 mm i natężeniu fazowemu prądu 65 kA maksymalna wartość wydłużenia elektrody wynosi 25 mm na godzinę. Przekroczenie tej wartości stwarza znaczne ryzyko wyjścia niespieczonej masy spod płyt kontaktowych i, w konsekwencji, może spowodować tzw. miękkie złamanie elektrody z wypływem ciekłej masy elektrodowej z całej objętości płaszcz. W wyniku miękkiego złamania następują znaczne straty materialne i długotrwały postój jednostki piecowe. Zatem zaznajomienie się z raportem wydłużeń elektrod jest obowiązkowe dla operatora pieca;
- 3) raporty wagi pomostowej oraz danych spustowych zawierają ważne informacje pozwalające ocenić proces, takie jak masa ciekłego stopu, masa powstałego żużla, charakter spustu, liczba zużytych prętów stalowych oraz rurek tlenowych potrzebnych do przepalenia otworu spustowego;
- 4) raport postojów wyszczególnia czas oraz przyczynę postoju agregatu piecowego,
- 5) raport namiarowania zawiera dane składu masowego każdej mieszanki wsadowej wprowadzonej do pieca.



Stan	Grupa	Komentarz	Czas	CzasAlarmu	Operator	CzasBrakPot
ACK	P4_P22_Hy...	Docisk płyt kontaktowych - przepływ < min - elektroda1 (=01+22SHDPK...	29.07.2024 20:06...	000 00:00:...	OperatorP...	000 00:00:...
ACK	P4_P22_Na...	Nadmuch powietrza Wentylator 1 - niskie ciśnienie (=01+422A13-342S1)	29.07.2024 18:49...	000 00:00:...	OperatorP...	000 00:00:...
ACK	P4_P22_Hy...	Docisk płyt kontaktowych - przepływ < min - elektroda3 (=01+22SHDPK...	26.07.2024 22:35...	000 00:00:...	OperatorP...	000 00:00:...

LOGOWANIE Adam Kuchta

CLT-PIEC22 45,0

POTWIERDZENIE

P22 ZOW-P22 OOW
SIDIR SIDIR SIDIR

31.07.2024

CPU: 7.73% RAM: 3737 MB

10:01:32

PIECOWNIA 4 - PIEC 22

Displaying 1 to 4 of 4 alarms | Query: Default | Filter: 100% Complete | Sarajewo, Skopje, Warszawa, Zagrzeb

RAPORTY - PIECOWNIA 4

PIEC 22 analizy chemiczne | PIEC 22 elektrody | PIEC 22 karta technolog. | PIEC 22 waga pomostowa | P22 uzupełnienie danych spustowych | P22 postoje | PIEC22 namiarowanie | PIEC 23 analizy chemiczne | PIEC 23 elektrody | PIEC 23 karta technolog. | PIEC 23 waga pomostowa | P23 uzupełnienie danych spustowych | P23 postoje | PIEC23 namiarowanie

Posuw elektrod Piec 22 - SCADA

ZESTAWIENIE ZMIANOWE

SUMA ZMIANY POPRZEDNIEJ		SUMA ZMIANY		SUMA Z 24 GODZIN		SUMA MIESIĄCA	
Numer elektrody	Suma	Numer elektrody	Suma	Numer elektrody	Suma	Numer elektrody	Suma
Elektroda 1	18,33	Elektroda 1	10,10	Elektroda 1	53,51	Elektroda 1	1 041,36
Elektroda 2	15,97	Elektroda 2	9,02	Elektroda 2	47,86	Elektroda 2	916,08
Elektroda 3	15,89	Elektroda 3	9,01	Elektroda 3	46,58	Elektroda 3	919,44

Poprzedni miesiąc | Aktualny miesiąc | Poprzedni tydzień | Aktualny tydzień | Poprzednia doba | 12H | Zmiana 1 | Zmiana 2 | Zmiana 3 | Akt. zmiana | Początek 01-07-2024 10:01 | Koniec 31-07-2024 10:01 | Pokaż

ELEKTRODA 1			ELEKTRODA 2			ELEKTRODA 3			REJSTR ZDARZEŃ	
Data	Wartość	Typ zdarzenia	Data	Wartość	Typ zdarzenia	Data	Wartość	Typ zdarzenia	Data	Zdarzenie
31-07-2024 09:09:16	2,50	NORMALNY	31-07-2024 09:10:40	2,28	NORMALNY	31-07-2024 09:12:11	2,15	NORMALNY	18-06-2024 12:54:32	ZAŁĄCZENIE
31-07-2024 08:06:37	2,50	NORMALNY	31-07-2024 08:07:45	2,23	NORMALNY	31-07-2024 08:09:05	2,53	NORMALNY	18-06-2024 12:54:25	WYŁĄCZENIE
31-07-2024 07:02:07	2,50	NORMALNY	31-07-2024 07:03:14	2,23	NORMALNY	31-07-2024 07:04:31	2,23	NORMALNY	19-05-2023 09:51:26	ZAŁĄCZENIE
31-07-2024 06:03:30	2,60	NORMALNY	31-07-2024 06:04:39	2,28	NORMALNY	31-07-2024 06:06:29	2,10	NORMALNY	27-04-2023 09:31:09	ZAŁĄCZENIE
31-07-2024 04:01:15	2,60	NORMALNY	31-07-2024 04:02:29	2,28	NORMALNY	31-07-2024 04:04:06	2,55	NORMALNY	25-04-2023 11:01:57	ZAŁĄCZENIE
31-07-2024 03:01:23	2,60	NORMALNY	31-07-2024 03:03:03	2,23	NORMALNY	31-07-2024 03:04:39	2,25	NORMALNY	16-03-2023 12:33:22	ZAŁĄCZENIE
31-07-2024 02:01:56	2,60	NORMALNY	31-07-2024 02:03:08	2,30	NORMALNY	31-07-2024 02:04:32	2,23	NORMALNY	22-02-2023 13:36:36	ZAŁĄCZENIE
31-07-2024 01:00:59	2,60	NORMALNY	31-07-2024 01:02:13	2,30	NORMALNY	31-07-2024 01:03:47	2,33	NORMALNY	21-02-2023 11:32:02	ZAŁĄCZENIE
31-07-2024 00:02:37	2,63	NORMALNY	31-07-2024 00:06:21	2,28	NORMALNY	31-07-2024 00:09:42	2,15	NORMALNY	17-02-2023 21:34:27	ZAŁĄCZENIE
30-07-2024 23:04:10	2,63	NORMALNY	30-07-2024 23:06:10	2,30	NORMALNY	30-07-2024 23:08:03	2,12	NORMALNY	17-02-2023 21:34:23	WYŁĄCZENIE
30-07-2024 22:04:10	2,63	NORMALNY	30-07-2024 22:06:10	2,30	NORMALNY	30-07-2024 22:08:03	2,12	NORMALNY	17-02-2023 08:51:54	ZAŁĄCZENIE

PIEC 22 | PIEC 22 | HYDRAULIKA OLEJOWA | HYDRAULIKA EMULSYJNA | ZOW | OOW | ALARMY AKTYWNE | ALARMY HISTORYCZNE | TRENDY | ALGOR | **RAPORTY**

PIEC 23 | PIEC 23 | HYDRAULIKA OLEJOWA | HYDRAULIKA EMULSYJNA | ZOW | ALGOR

Rys. 22. Widok na ekran raportów

Na rys. 23 przedstawiono widok na ekran tworzenia karty technologicznej produkcji w programie PSOTnik. Karta technologiczna jest podstawowym dokumentem przygotowywanym przez służby technologiczne zakładu zawierająca istotne z punktu widzenia organizacji procesu wytopu wskaźniki i zalecenia. Karty technologiczne są sporządzane każdorazowo przy zmianie wytapianego asortymentu żelazostopów, przy wprowadzeniu lub wycofaniu z zamiaru wsadowego surowca, przy zmianie zamiaru wsadowego lub przy zmianie pozostałych parametrów pracy pieca, jak moc czynna czy liczba spustów.

W karcie technologicznej zawarte są następujące informacje:

- 1) miejsce stosowania karty technologicznej – numer jednostki piecowej;
- 2) data i godzina rozpoczęcia stosowania karty technologicznej;
- 3) asortyment wytwarzanego stopu;
- 4) wymagania jakościowe wobec wytwarzanego stopu – dopuszczalne zawartości poszczególnych składników;
- 5) wykaz stosowanych surowców i ich ilość na mieszankę wsadową oraz planowany wskaźnik ich zużycia na 1 Mg stopu;
- 6) parametry elektryczne i technologiczne pracy pieca (moc czynna jednostki piecowej, prąd fazowy na elektrodach, napięcie robocze po stronie wtórnej transformatora, liczba spustów na zmianę);
- 7) planowane wskaźniki jednostkowego zużycia energii elektrycznej oraz wydajności dobowej agregatu;
- 8) informacje odnośnie wielkości wydłużania elektrod oraz przeprowadzania spustów;
- 9) uwagi i informacje dodatkowe, zawierające zalecenia lub wytyczne służb technologicznych;
- 10) imię i nazwisko osób upoważnionych do wystawiania i zatwierdzania kart technologicznych.

Karty technologiczne są przekazywane zarówno w formie elektronicznej szerokiemu gronu osób zainteresowanych, jak i w formie papierowej mistrzowi produkcji, obsłudze pieca i operatorom ciągu namiarowania. Przy tym wydrukowane karty technologiczne są dodatkowo własnoręcznie podpisywane przez osoby upoważnione do ich tworzenia i zatwierdzania.

Karta technologiczna o numerze: XXXX

Dane podstawowe

Numer systemowy
11832

Numer karty tech.
1850

Opis
Piecownia IV

Pierwszy piec
Piec 22

Drugi piec
Piec 23

Asortyment
FeSi80

Data rozpoczęcia
2024-07-30 15:00

Data zakończenia
Data BRAK

Osoba zatwierdzająca
Sławomir Kozłowski

Energia elektryczna [kWh]
9 304

Wydajność [t/doba]
41,98

Granulacja
0-300

Spust
4

Napięcie robocze [V]
175-187,5

Natężenie [A]
65000

Gęstość prądu [A/cm²]
5,5

Moc czynna [MW]
16,5

Posuwanie elektrod
jednorazowo 2cm z przerwą min. 1h maksymalnie 16cm/zmianę

Spust i odlewanie metalu
Po spuście i ważeniu odstać z kadzią 5min na wadze pomostowej, rozlewać po odczekaniu na całej powierzchni boksu.

Spust i odlewanie żużła
Podczas rozlewania metalu nie dopuszczać do zanieczyszczenia powierzchni metalu w boksie żużlem z kadzi odsiewowej.

Optymalny skład chemiczny żużła

Uwagi
Stosować jedną kadź odsiewową na oba piece. W przypadku problemów z wykonywaniem spustów dopuszcza się wykorzystanie 2 kadzi odsiewowych.

Pierwsze 10 mieszanek wprowadzić bez zendry. Kolejne 10 mieszanek po 40 kg zendry, następnie stosować 45 kg zendry.

Wymagany skład chemiczny

Pierwiastek	Si	Al	Ti	P	S	C	Mn	Cr	Ca	Brak	Brak	Brak
Wartość MAX	0,00	1,500	0,200	0,030	0,025	0,100	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Wartość MIN	80,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000

Lista surowców

+ Dodaj brakujący typ surowca

Surowiec	Planowany wskaźnik	Namiar wsad. Planowany	Opcje
> Kwarcyt Bukowa Góra 40-100 mm	1 058	250	🗑️ ⬆️ ⬇️
Kwarcyt Tołkaczewski 25-120 mm	1 058	250	🗑️ ⬆️ ⬇️
Węgiel kam. Marcel 8-31,5 mm	858	170-205	🗑️ ⬆️ ⬇️
Węgiel kam. Kolumbia 13-25 mm	551	130	🗑️ ⬆️ ⬇️
Zendra walcownicza	208	40-50	🗑️ ⬆️ ⬇️
Zrębki drewna	505	120	🗑️ ⬆️ ⬇️
Masa elektrodowa Rheinfelden	55		🗑️ ⬆️ ⬇️
+ Dodaj nowy wiersz			

Informacje dodatkowe /strona druga

Edytuj

Normatywny wskaźnik zużycia pretów - 5 pretów na spust. Po przekroczeniu 6 pretów na spust, obligatoryjnie stosować korekty zendry: 1 pret = 10 kg zendry mniej na kolejną mieszankę.

Przedłużać elektrody w zakresie 12-16 cm/zmianę.

Prosi się o bieżące przesyłanie analiz chemicznych dla pieców 22 i 23 ze wszystkich spustów począwszy od zmiany popołudniowej. Wyniki analiz przysyłać na adres: technologdy@realloys.pl

✓ Zapisz
🖨️ Drukuj
🕒 Historia zmian
📊 Analiza

🔴 Zamknij

Rys. 23. Widok na ekran wprowadzania karty technologicznej do programu PSOTnik

Na rys. 24 przedstawiono widok jednego z kilkunastu modułów programu PSOTnik – modułu produkcji. Wyszczególniono na nim najważniejsze wskaźniki technologiczne stanowiące o efektywności procesu wytwarzania stopów krzemu i umożliwiające przeprowadzenie analizy statystycznej. Jak wspomniano, w Re Alloys obowiązuje dobowe rozliczanie produkcji, zatem jeden rekord zawsze odpowiada jednej dobie, do której przypisane zostały wielkości zużycia surowców oraz energii elektrycznej. Dane przedstawione w module produkcja są transmitowane do modułu raportowania, gdzie możliwy jest ich eksport do plików .pdf, .xls albo wykonanie analizy przy użyciu wbudowanej funkcji tabeli przestawnej, również możliwy jest eksport do programu Statistica, pozwalający na wykonywanie bardziej zaawansowanych analiz statystycznych. Dodatkowo w module raportowania dostępna jest funkcja eksportu danych w zakresie zużycia surowców wsadowych do systemu ERP Simple w celu tworzenia dokumentów rozchodu wewnętrznego. Przed wdrożeniem programu PSOTnik dokumenty rozchodu wewnętrznego były wprowadzane ręcznie, co trwało około 3 godzin i było obarczone ryzykiem powstawania błędów. Obecnie dzięki zautomatyzowanemu przesyłowi czas potrzebny na stworzenie dokumentów rozchodu wewnętrznego wynosi 3 minuty. Również dzięki zastosowaniu programu PSOTnik wszelka niezbędna informacja dla pozostałych działów jest zawsze dostępna i nie wymaga, jak wcześniej, bezpośredniego zwracania się do technologa w celu jej uzyskania. Dzięki transparentności danych technologicznych specjaliści technolodzy mogą bardziej zaangażować się w rozwiązywanie problemów optymalizacyjnych, racjonalizację procesu, prowadzenie badań i ogólną działalność rozwojową. Oprócz tego w programie jest prowadzony stan magazynowy surowców, gdzie na bieżąco trafiają dane z ich zużycia oraz raz na koniec doby po zakończeniu pracy wagi samochodowej dane odnośnie przyjętych surowców i materiałów. Funkcją, która znacznie usprawniła przepływ informacji jest moduł płaszczy i masy elektrodowej. Przed wdrożeniem programu PSOTnik dane w zakresie liczby wykorzystanych płaszczy i ilości zużytej masy elektrodowej były wprowadzane przez personel działu zabezpieczenia produkcji do zeszytu następnie przekazywanemu kierownikowi działu, który przepisywał dane do pliku .xls, i oddawał zeszyt nazajutrz. W 2022 roku zbudowana została stacja robocza dla pracowników działu zabezpieczenia produkcji, gdzie bezpośrednio są przez nich wprowadzane dane do programu PSOTnik.

PSOTnik - Podstawowy system obliczeń technologicznych

Opcje Magazyn Raporty Wygląd Pomoc Zgłoś błąd

Raporty Karty technologiczne Produkcja Analiza chemiczna Analiza surowca Magazyn surowców Prognozowanie SCADA Analiza Powiadomienia Typy danych Postoje Napełnianie masą Magazyn płaszczy Surowe dane Analiza po kruszeniu Analiza brykietu Wymogi techniczne Macierze parametrów

Wszystko Poprzedni miesiąc Aktualny miesiąc Poprzedni tydzień Aktualny tydzień Początek 2024-07-01 00:00 Koniec 2024-07-31 23:59 Pokaż Włącz/wyłącz filtr niezgodności

Export/Drukuj Opcje Altumsoft()

Data	Piec	Karta	Asort.	Status	Wydajność [t/doba]	Prod. brutto [kg]	Prod. netto [kg]	Czas post. [min]	Energia SCOME [MWh]	Wsk. SCOME	Energia piec [MWh]	Wsk. piec [MWh]	Skrzepy [kg]	Narosty [kg]	Odwóz prod. [kg]	Dowóz podziarna [kg]	Odwóz pośr. zw. [kg]	Odwóz pośr. raf. [kg]	Odwóz ubocznych [kg]	Odwóz odpadów [kg]	Opcje
30-07-2024	14	1844	FeSi75	Robocza	0,000	0	0	40	261,486		0,000		0	0	0	0	0	0	0	0	
30-07-2024	15	1845	FeSi75	Robocza	0,000	0	0	0	277,244		0,000		0	0	0	0	0	0	0	0	
30-07-2024	16	1846	FeSi75	Robocza	0,000	0	0	1	269,013		0,000		0	0	0	0	0	0	0	0	
29-07-2024	14	1844	FeSi75	Opublikowana	24,960	0	0	50	256,785	10,288	0,000		0	0	26 820	1 860	0	0	0	0	
29-07-2024	15	1845	FeSi75	Opublikowana	31,020	0	0	80	258,982	8,349	0,000		0	0	32 760	1 740	0	0	0	0	
29-07-2024	16	1846	FeSi75	Opublikowana	34,780	0	0	46	262,554	7,549	0,000		0	0	36 560	1 780	0	0	0	0	
29-07-2024	17	1847	FeSi75	Opublikowana	17,550	16 490	16 180	91	167,014	10,504	160,595	10,100	310	70	17 550	0	850	0	0	0	
29-07-2024	18	1847	FeSi75	Opublikowana	20,010	22 470	22 040	41	167,996	8,396	172,834	8,637	430	-280	20 010	0	1 170	0	0	0	
29-07-2024	22	1849	FeSi75	Opublikowana	51,010	47 310	46 890	67	374,199	7,335	389,466	7,634	420	310	51 010	0	2 760	0	0	4 700	
29-07-2024	23	1849	FeSi75	Opublikowana	52,010	48 380	47 800	71	372,771	7,167	397,677	7,646	580	190	52 010	0	2 820	0	0	4 800	
28-07-2024	14	1844	FeSi75	Opublikowana	29,440	0	0	26	268,507	9,120	0,000		0	0	31 600	2 160	0	0	0	0	
28-07-2024	15	1845	FeSi75	Opublikowana	29,200	0	0	0	276,601	9,473	0,000		0	0	31 360	2 160	0	0	0	0	
28-07-2024	16	1846	FeSi75	Opublikowana	26,900	0	0	0	272,360	10,125	0,000		0	0	29 060	2 160	0	0	0	0	
28-07-2024	18	1847	FeSi75	Opublikowana	21,980	21 680	20 480	0	173,807	7,908	166,214	7,562	1 200	370	21 980	0	0	0	0	1 530	
28-07-2024	17	1847	FeSi75	Opublikowana	19,200	18 600	17 890	68	164,412	8,563	175,139	9,122	710	360	19 200	0	0	0	0	1 330	
28-07-2024	23	1848	FeSi75LC	Opublikowana	36,060	39 020	39 030	19	387,199	10,738	356,658	9,891	-10	460	36 060	0	1 890	0	0	3 440	
28-07-2024	22	1848	FeSi75LC	Opublikowana	35,560	38 550	38 480	0	393,890	11,078	355,603	10,001	70	80	35 560	0	1 870	0	0	3 400	
27-07-2024	14	1844	FeSi75	Opublikowana	27,700	0	0	288	207,739	7,500	0,000		0	0	28 820	1 120	0	0	0	0	
27-07-2024	15	1845	FeSi75	Opublikowana	30,920	0	0	76	260,495	8,425	0,000		0	0	33 360	2 440	0	0	0	0	
27-07-2024	16	1846	FeSi75	Opublikowana	30,260	0	0	7	270,329	8,934	0,000		0	0	31 860	1 600	0	0	0	0	
27-07-2024	18	1847	FeSi75	Opublikowana	19,340	20 770	19 970	16	169,101	8,744	164,886	8,526	800	-310	19 340	0	1 790	0	0	0	
27-07-2024	17	1847	FeSi75	Opublikowana	16,680	17 640	17 220	0	175,557	10,526	166,026	9,955	420	370	16 680	0	1 550	0	0	0	
27-07-2024	23	1848	FeSi75LC	Opublikowana	45,670	39 700	39 640	0	380,809	8,338	367,735	8,052	60	290	45 670	0	1 460	0	0	0	
27-07-2024	22	1848	FeSi75LC	Opublikowana	43,570	37 860	37 820	11	370,965	8,514	341,937	7,848	40	-930	43 570	0	1 400	0	0	0	
26-07-2024	14	1839	FeSi75	Opublikowana	21,860	0	0	204	230,808	10,558	0,000		0	0	23 560	1 700	0	0	0	0	

Ilość rekordów: 206 Rekordy na stronę 40 Strona 1 z 6

Legenda kolorów: NIEZGODNOŚĆ PRODUKCJI BRAK KARTY TECHNOLOGICZNEJ ZMIANY W ANALIZACH CHEMICZNYCH ZMIANY W NAPEŁNIANIU MASĄ ZMIANY W POSTOJACH

Rys. 24. Widok na ekran główny programu PSOTnik

Rys. 25 przedstawia ekran wprowadzania rekordów produkcyjnych. Za ich poprawne wprowadzanie odpowiedzialny jest specjalista technolog, który po przyjeździe do pracy zapoznaje się ze wskazaniem poszczególnych systemów, następnie podczas porannego obchodu weryfikuje i uzupełnia informacje podczas rozmów z operatorami pieców oraz zapoznawania się z zapisami wprowadzanymi do ksiąg pracy pieców, i przystępuje po powrocie na stanowisko inżynierskie do tworzenia rekordu produkcyjnego. Po zalogowaniu się na swoje konto do programu PSOTnik wybierany jest przez technologa numer pieca oraz data, następnie automatycznie dopasowywana jest odpowiednia karta technologiczna. Po akceptacji wprowadzonych danych przez technologa otwierana jest strona wprowadzania danych produkcyjnych, przy czym większość parametrów podczas tworzenia rekordu uzupełnia się automatycznie:

- 1) Ilość zużytej energii elektrycznej jest pobierana bezpośrednio z systemu akwizycji danych pomiarowych innADA.EE. Przed wdrożeniem programu PSOTnik do starego systemu wprowadzane były ręcznie wskazania liczników energii zainstalowanych w GSZ-1 i odczytywane codziennie przez technologa;
- 2) Ilość zużytych surowców jest pobierana bezpośrednio z systemu układów namiarowania. Przed wdrożeniem programu PSOTnik dane były wprowadzane ręcznie po ich przekazaniu w formie papierowej przez operatorów ciągów namiarowania;
- 3) Czas trwania i przyczyna postoju są pobierane z modułu Postoje programu PSOTnik, gdzie są wprowadzane przez pracowników GSZ-1. Wcześniej statystyka postojów była prowadzona w arkuszach .xls przed różne służby zakładowe;
- 4) Wyniki analiz składu chemicznego wytworzonego produktu są pobierane z modułu Postoje programu PSOTnik, gdzie są wprowadzane przez pracowników działu kontroli jakości. Wcześniej wyniki analiz chemicznych były wprowadzone do plików .xls;
- 5) Masa ciekłych produktów wytopu, charakter spustu, liczba zużytych prętów i rurek tlenowych, oznaczenie brygady i operatora pieca są pobierane automatycznie z systemów piecowych. Wcześniej dane nie były dostępne;
- 6) Masa odwiezionego z piecowni na kruszarnię produktu jest pobierana ze wskazań legalizowanej wagi samochodowej. Wcześniej była przekazywana w formie papierowej.

PRODUKCJA Z DNIA:2024-07-29 PIEC:22 ASORTYMENT:FeSi75

Opcje Pokaz/Schowaj wagę samochodową

WAGA POMOSTOWA Zak. 28-07-2024 15:50 - 29-07-2024 15:49 dł...

SPUSTY POPRAW DANE

Lp.	Data	Przed spustem	Spust	Po spuście	Metal	Narost	Pręty	Rurki tlenowe	Charakt.	Żużel	Zm.	Bryg.	Operator
1	28.07.2024 17:32:39	8 210	11 370	8 260	3 110	50	7		Średni	Średnio	2	2	sprzybytek
2	28.07.2024 19:34:08	8 260	12 960	8 260	4 700	0	8		Średni	Średnio	2	2	sprzybytek
3	28.07.2024 21:16:27	8 260	11 950	8 340	3 610	80	7		Średni	Średnio	2	2	sprzybytek
4	28.07.2024 23:08:33	8 340	11 560	8 400	3 160	60	6		Średni	Średnio	3	4	lkowalski
5	29.07.2024 01:06:24	8 400	12 880	8 390	4 490	-10	5		Średni	Średnio	3	4	lkowalski
6	29.07.2024 03:19:23	8 390	12 430	8 420	4 010	30	6		Średni	Średnio	3	4	lkowalski
7	29.07.2024 05:08:05	8 420	11 760	8 460	3 300	40	6		Średni	Średnio	3	4	lkowalski
8	29.07.2024 07:38:16	8 460	13 780	8 410	5 370	-50	21		Wolny	Średnio	1	1	rwaclawek
9	29.07.2024 09:11:01	8 410	10 970	8 440	2 530	30	3		Średni	Średnio	1	1	rwaclawek
10	29.07.2024 11:07:12	8 440	12 460	8 440	4 020	0	3		Średni	Średnio	1	1	rwaclawek
11	29.07.2024 13:23:06	8 440	13 510	8 460	5 050	20	8	3	Średni	Średnio	1	1	rwaclawek
12	29.07.2024 15:19:59	8 460	12 480	8 520	3 960	60	10		Średni	Średnio	2	2	dgolik

SKRZEPY

Lp.	Data	Ze skrzepami	Bez skrzepów	Netto	Operator
1	28.07.2024 21:27:36	6 390	6 390		sprzybytek
2	29.07.2024 05:20:40	6 390	6 550	160	lkowalski
3	29.07.2024 13:35:34	6 550	6 810	260	rwaclawek

ENERGIA Zak. 29-07-2024 00:00 - 29-07-2024 23:59 dł...

Energia SCOME [MWh]	374,199
Wskaźnik SCOME [MWh/t]	7,335
Energia piecowa [MWh]	389,466
Wskaźnik piecowy [MWh/t]	7,634

POSTOJE Zak. 29-07-2024 00:00 - 29-07-2024 23:59 dł:24h

Σ czasu postojów zależnych: 0 Σ czasu postojów niezależnych: 67

Postoje w produkcji DODAJ WSZYSTKO USUŃ WSZYSTKO

Rozpoczęcie	Zakończenie	Piec	Opis	Zakres	Lokalizacja	Weryfikacja	Uwagi	Opcje
29.07.2024 17:57:00	29.07.2024 19:04:00	Piec 22	Przełączenia w rozdzielni 110kV	Elektryczny HV	Rozdzielnia 110kV	BRAK		Z/NZ Usuń

SUROWCE Zak. 28-07-2024 10:00 - 29-07-2024 09:59 dł:24h

Surowce w produkcji WYCZYŚĆ POBIERZ Z KARTY

KT	Surowiec	Bazowa	Edytowana	Planowany wskaźnik kg/t	Wskaźnik produkcji	Usuń
<input checked="" type="checkbox"/>	Węgiel kam. Kolumbia 13-25 mm	0	23 142	605	454	Usuń
<input checked="" type="checkbox"/>	Kwarcyt Tołkaczewski 25-120 mm	44 499	44 499	940	872	Usuń
<input checked="" type="checkbox"/>	Masa elektrodowa Rheinfelden	3 600	3 600	42	71	Usuń
<input checked="" type="checkbox"/>	Węgiel kam. Marcel 8-31,5 mm	31 951	31 951	757	626	Usuń
<input checked="" type="checkbox"/>	Kwarcyt Bukowa Góra 40-100 mm	44 497	44 497	940	872	Usuń
<input checked="" type="checkbox"/>	Zrębki drewna	21 360	21 360	450	419	Usuń
<input checked="" type="checkbox"/>	Zendra walcownicza	13 861	13 861	290	272	Usuń

Legenda kolorów: BRAK SUROWCA W BD

WYLICZENIA

	WSKAŹNIKI PLANOWANE		WSKAŹNIKI OSIĄGNIĘTE	
	Dobowy	Mies.	Dobowy	Mies.
Wydajność [t/doba]	46,650	51,010	46,856	
Energia [MWh/t]	8,353	7,335	8,467	
Zaw. % mas Si	0,000	75,000	75,000	
Zaw. % mas Al	0,000	1,150	1,150	
Zaw. % mas Ti	0,000	0,110	0,110	
Zaw. % mas P	0,000	0,018	0,018	
Zaw. % mas S	0,000	0,002	0,002	
Zaw. % mas C	0,000	0,050	0,050	
Zaw. % mas Mn	0,000	0,180	0,180	
Zaw. % mas Cr	0,000	0,050	0,050	
Zaw. % mas Ca	0,000	0,200	0,200	
	0,000	0,000	0,000	
	0,000	0,000	0,000	
	0,000	0,000	0,000	

Analiza chemiczna szczegóły
Pobierz z karty

Produkcja brutto	47 310
Produkcja netto	46 890
Skrzepy	420
Narosty	310
Suma FeSi20	730

PRODUKCJA WSPÓLDZIELONA Zak. 29-07-2024 00:00 - 29-07-2024 23:59 dł:24h

	PIEC 22	Grupa	PIEC 23
Odwóz produkcji	51 010	103 020	52 010
Dowóz podziarna	0	0	0
Odwóz pośrednich zw.	2 760	5 580	2 820
Odwóz pośrednich raf.	0	0	0
Odwóz ubocznych	0	0	0
Odwóz odpadów	4 700	9 500	4 800
	ZERO		

WŁ./WYL. EDYCJE DANYCH
PODZIEL PRODUKCJĘ

Zapisz i opublikuj Zapisz Historia zmian

PRODUKCJA Z DNIA:2024-07-29 PIEC:22 ASORTYMENT:FeSi75

Zamknij

Rys. 25. Widok na ekran tworzenia rekordu produkcyjnego w programie PSOTnik

Program PSOTnik jest, jak wspomniano, programem modułowym. Zatem w razie potrzeby może być rozbudowywany o kolejne funkcjonalności. Obecnie program PSOTnik obejmuje następujące obszary działalności Re Alloys: produkcja w zakresie zużycia surowców, zużycia energii elektrycznej, czasu postojów i masy wytworzonego stopu; kontrola jakości, w zakresie składu stopu na różnych etapach i składu surowców wsadowych; technologia w zakresie kart technologicznych i wymogów technicznych dla surowców; zabezpieczenie produkcji w zakresie kontroli stanu magazynowego płaszczy i masy elektrodowej; logistyki w zakresie kontroli stanu magazynowego surowców. W przyszłości planowane jest objęcie działaniem programu obszaru odpylni, w zakresie masy powstałego pyłu krzemionkowego z każdej piecowni oraz jego składu chemicznego, obszaru kruszarni w zakresie masy poszczególnych frakcji żelazostopów z każdej piecowni i każdego asortymentu, obszaru kontroli jakości w zakresie wyników analiz chemicznych dostarczanych próbek materiałów, które wymagają dodatkowej opinii technologicznej.

Zaprojektowanie, wykonanie i skuteczne wdrożenie do działalności zakładu Re Alloys programu PSOTnik znacznie usprawniło przepływ informacji pomiędzy zainteresowanymi działami, pozwoliło na budowę jednolitej, usystematyzowanej bazy danych produkcyjnych od 2008 roku, wydatnie zmniejszyło pracochłonność przy rozliczaniu produkcji, poprawiło ergonomię pracy, przyczyniło się do rezygnacji z rozdrobnionego pseudosystemu gromadzenia danych, pozwoliło na prowadzenie racjonalnej gospodarki magazynowej, umożliwiło wielostronną statystyczną analizę danych poprzez sprzężenie z oprogramowaniem Statistica, wyraźnie skróciło czas potrzebny do wprowadzania danych do systemów ERP. Dodatkowo działanie programu PSOTnik przyczyniło się jednoznacznie do ułatwienia podejmowania racjonalnych decyzji technologicznych w oparciu o zgromadzone i przetworzone dane. Pozwoliło to na skuteczne przeprowadzanie prób technologicznych, przebieg i wyniki których przedstawione zostały w kolejnych rozdziałach dysertacji.

Wprowadzenie do działalności gospodarczej realizowanego w ramach niniejszej pracy doktorskiej programu miało jednoznacznie pozytywny wpływ na poprawę efektywności technologicznej procesu wytwarzania stopów żelaza z krzemem i innymi pierwiastkami w piecach rezystancyjno-łukowych.

3. OPTIMALIZACJA PROCESU WYTWARZANIA STOPÓW KRZEMU POPRZEZ DOBÓR SUROWCÓW KRZEMONOŚNYCH

W niniejszym rozdziale przedstawione zostały parametry technologiczne surowców krzemonośnych, wyniki przeprowadzanych badań laboratoryjnych oraz wyniki przeprowadzonych prób przemysłowych. Podrozdział 3.1 zawiera charakterystykę kwarcytów, opis wymagań technicznych wobec surowców krzemonośnych wraz z uzasadnieniem, właściwości określające przydatność kwarcytów w procesie technologicznym wytopu stopów krzemu wraz z opisem przebiegu dotychczasowych badań laboratoryjnych i ich wyników w zakresie właściwości kwarcytów. W podrozdziale 3.2 przedstawione zostały własne badania laboratoryjne w zakresie właściwości kwarcytów. W praktyce ocena właściwości technologicznych kwarcytów wyłącznie na podstawie danych laboratoryjnych jest utrudniona. Najbardziej obiektywna ocena polega na zastosowaniu danego kwarcytu w warunkach przemysłowych – jako surowca do produkcji stopów krzemu. W podrozdziale 3.3 zaprezentowano cykl prób technologicznych ze stosowania w namiarze wsadowym różnych kwarcytów wraz z uzyskanymi wynikami produkcyjnymi w zakresie jakości gotowego stopu, wydajności agregatów piecowych, wskaźników zużycia surowców i energii elektrycznej, które można było zgromadzić i poddać szczegółowej analizie dzięki zastosowaniu programu PSOTnik.

3.1. Charakterystyka i właściwości określające przydatność kwarcytów w procesie technologicznym wytopu stopów krzemu

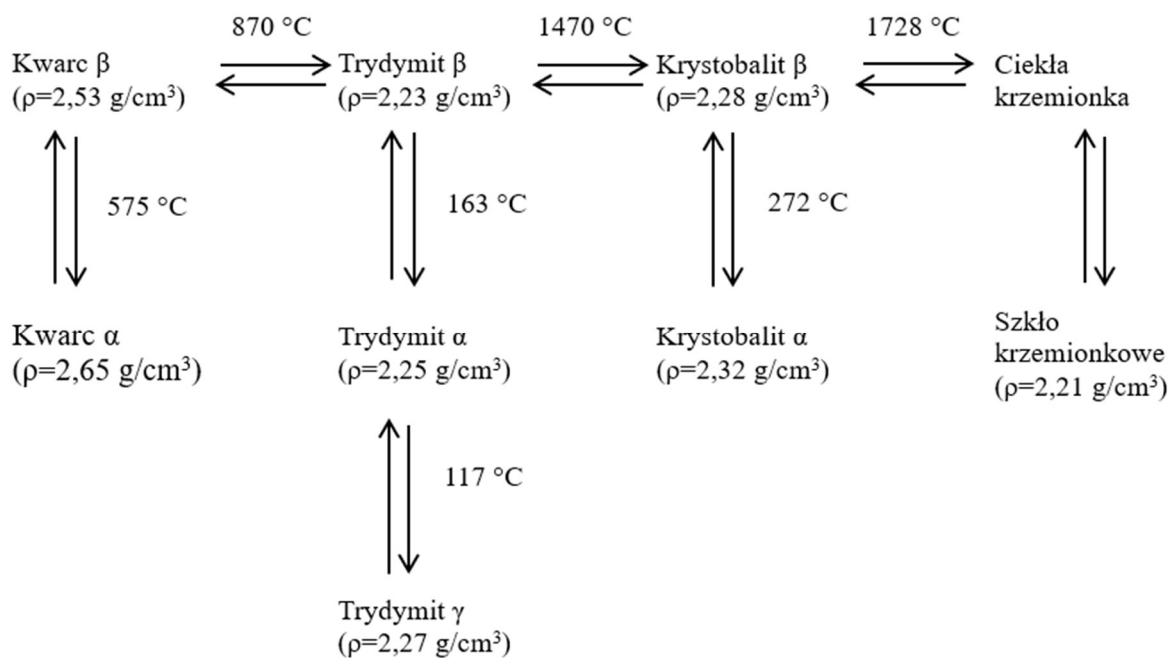
Proces wytwarzania żelazokrzemu polega na redukcji karbotermicznej krzemionki SiO_2 w obecności żelaza. Najczęściej spotykanymi surowcami krzemonośnymi mającymi zastosowanie w hutnictwie żelazostopów są kwarc, kwarcyt i chalcedonit. Zawartość składnika wiodącego (krzemionki) przekracza w wymienionych surowcach 97 % a niekiedy jest bardzo bliska 100 %.

Najczystszy pod względem zawartości zanieczyszczeń jest kwarc – jest to naturalny materiał krystaliczny pochodzenia wulkanicznego występujący w formie żył (kwarc żyłowy) lub w postaci mas krystalicznych o znacznych rozmiarach (np. kryształ górski), który zawiera minimalną ilość wtrąceń. Wysokojakościowy kwarc stosowany jest w metalurgii w wyjątkowych przypadkach np. przy produkcji krzemu o wysokiej czystości. Znacznie częściej kwarc żyłowy i kryształ górski wykorzystywane są w procesach wytwarzania półprzewodników, światłowodów, w przemyśle wojskowym i kosmicznym.

Chalcedonit jest to krzemionkowa skała osadowa, która składa się z włókien chalcedonu (69,0÷96,6 % obj.), z zawartymi między nimi ziarnami kwarcu i opalu (uwodnionej krzemionki bezpostaciowej), a tlenki metali i minerały ilaste występują w niewielkich ilościach [44]. Chalcedonit posiada bardzo ograniczone zastosowanie w procesach elektrotermicznych z powodu znacznej zawartości wilgoci związanej (4÷10 % mas.), która podczas nagrzewania materiału w piecu przyczynia się w przedziale temperatur 350÷560 °C do występowania zjawiska impulsowej destrukcji materiału. W warunkach Re Alloys zostały 25-28.02.2014 r. przeprowadzone na piecu XV próby technologiczne z zastosowaniem chalcedonitu w namiarze wsadowym. Z powodu znacznej zawartości wilgoci związanej wystąpił masowy wyrzut drobnych okruchów poza obręb wanny pieca, stwarzając tym samym poważne zagrożenie dla obsługi maszyn załadowniczych. W związku ze znacznym ryzykiem dla zdrowia personelu dalsze próby zostały zaniechane.

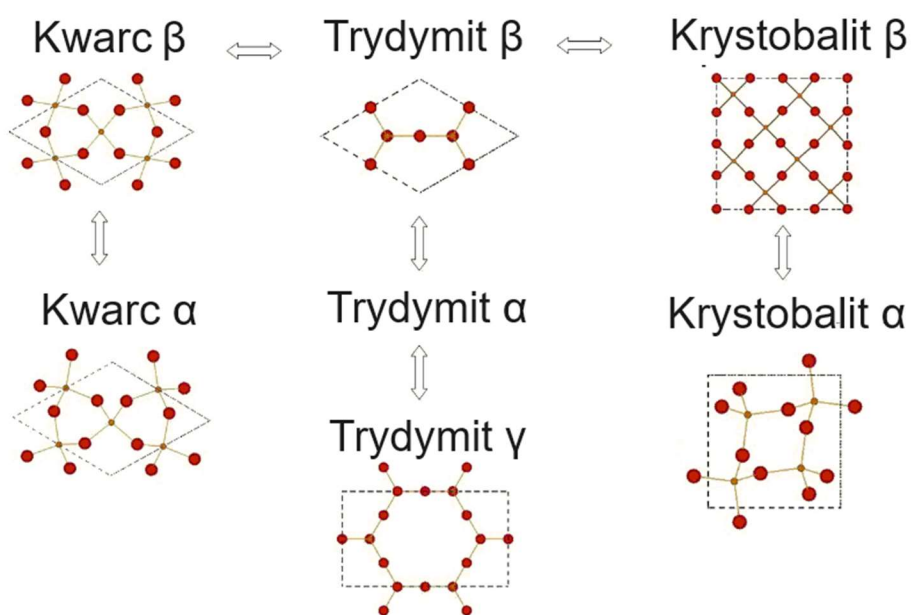
Najczęściej stosowanym surowcem krzemonośnym jest kwarcyt charakteryzujący się stosunkowo niską ceną i dość powszechnym występowaniem. Pod względem chemicznym kwarcyt składa się z krzemionki SiO_2 (ponad 95 % mas.), tlenku glinu Al_2O_3 , tlenku żelaza Fe_2O_3 , tlenku wapnia CaO i innych. Głównym składnikiem mineralnym kwarcytu jest kwarc, dodatkowo w zależności od rodzaju zanieczyszczeń mogą występować inne minerały, jak na przykład muskowit ($\text{KAl}_2(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH},\text{F})_2$), kaolinit ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$), hematyt (Fe_2O_3), pirofyllit ($\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$), cyrkon i krzemionka krystaliczna [45], najczęściej jako spoiwo. Wtrącenia w kwarcycie mogą być rozmieszczone izomorficznie w strukturze krystalicznej oraz w przestrzeni międzyziarnowej. Ostatnie są łatwo usuwane wraz z zanieczyszczeniami gliniastymi i ilastymi w procesach kruszenia i przemywania w zakładach przerobu surowca. Ze względu na postać i wielkość ziaren struktura kwarcytu może być gruboziarnista, drobnoziarnista, amorficzna [47].

Krzemionka – podstawowy składnik surowców krzemonośnych – charakteryzuje się polimorfizmem, czyli może występować w odmianach różniących się siecią krystaliczną przy tym samym składzie chemicznym i stanie skupienia. Przemiany polimorficzne wszystkich odmian krzemionki cechują się odwracalnością przemian. Rys. 26 przedstawia główne i poboczne przemiany polimorficzne krzemionki.



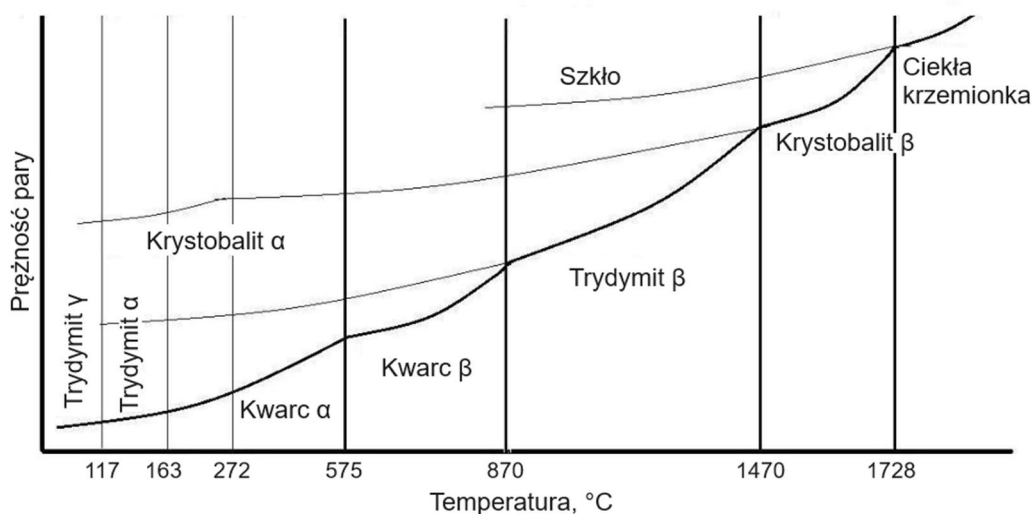
Rys. 26. Przemiany polimorficzne krzemionki [46]

Wskazane na rys. 26 przemiany polimorficzne krzemionki związane są z przebudową struktury krystalicznej. Przemiany, które zachodzą w jednej grupie (przemiany poboczne kwarc $\alpha \leftrightarrow \beta$; trydymit $\alpha \leftrightarrow \beta \leftrightarrow \gamma$; krystobalit $\alpha \leftrightarrow \beta$) przebiegają stosunkowo łatwo i szybko z powodu podobieństwa struktury krystalicznej. Przemiany pomiędzy głównymi modyfikacjami (kwarc $\beta \leftrightarrow$ trydymit $\beta \leftrightarrow$ krystobalit β) zachodzą powoli z powodu znacznej przebudowy struktury krystalicznej [48]. Zmiany struktury poszczególnych odmian krzemionki przedstawiono na rys. 27.



Rys. 27. Struktura odmian krzemionki [49]

Na rys. 28 przedstawiono układ równowagi fazowej krzemionki przy stałej wartości ciśnieniu 0,1 MPa.



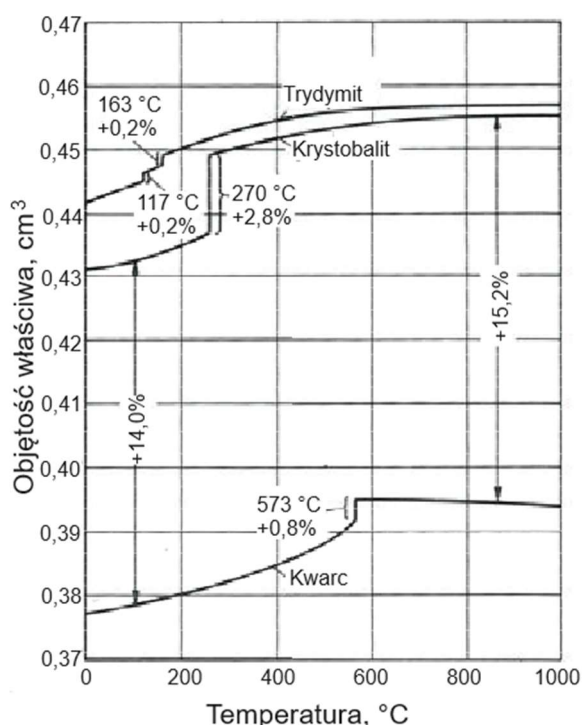
Rys. 28. Układ równowagi fazowej krzemionki przy ciśnieniu 0,1 MPa [50]

Jak wynika z rys. 28 w warunkach równowagi przy stałym przy stałym ciśnieniu $P=0,1$ MPa krzemionka może występować w postaci następujących odmian polimorficznych [45]:

- kwarc α (niskotemperaturowy) – stabilny, krystalizujący w układzie trygonalnym, grupa przestrzenna $P3_221$, symbol Pearsona hP9;
- kwarc β (wysokotemperaturowy) – stabilny, krystalizujący w układzie heksagonalnym, grupa przestrzenna $P6_422$, symbol Pearsona hP20;
- trydymit α (niskotemperaturowy) – metastabilny, krystalizujący w układzie rombowym, grupa przestrzenna $C222_1$, symbol Pearsona oS24;
- trydymit β (wysokotemperaturowy) – stabilny, krystalizujący w układzie heksagonalnym, grupa przestrzenna $P6_3/mmc$, symbol Pearsona hP12;
- trydymit γ – metastabilny, krystalizujący w układzie jednoskośnym, grupa przestrzenna Cc, symbol Pearsona mC144;
- krystobalit α (niskotemperaturowy) – metastabilny, krystalizujący w układzie tetragonalnym, grupa przestrzenna $P4_12_12$, symbol Pearsona tP12;
- krystobalit β (wysokotemperaturowy) – stabilny, krystalizujący w układzie regularnym, grupa przestrzenna Fd3m, symbol Pearsona cF104;
- szkło kwarcowe – metastabilne, amorficzne.

W warunkach rzeczywistych, podobnie, jak w wielu innych układach krzemianowych, sekwencja przemian fazowych charakteryzuje się znacznymi odchyleniami od warunków równowagowych. Determinuje to możliwość pozostawania odmian metastabilnych, jak na przykład szkło, trwałymi przez bardzo długi okres czasu w warunkach normalnych może występować. Oprócz wymienionych odmian polimorficznych krzemionki istnieją jeszcze modyfikacje, które powstają w warunkach bardzo wysokich wartości ciśnienia i temperatury – koezyt i stiszowit, charakteryzujące się większą gęstością – 3,0 i 4,35 g/cm³ [51, 52].

Przemianom polimorficznym krzemionki towarzyszą zmiany objętości właściwej. Na rys. 29 przedstawiono zależność objętości właściwej krzemionki od temperatury.



Rys. 29. Zmiana objętości krzemionki podczas przemian polimorficznych [53]

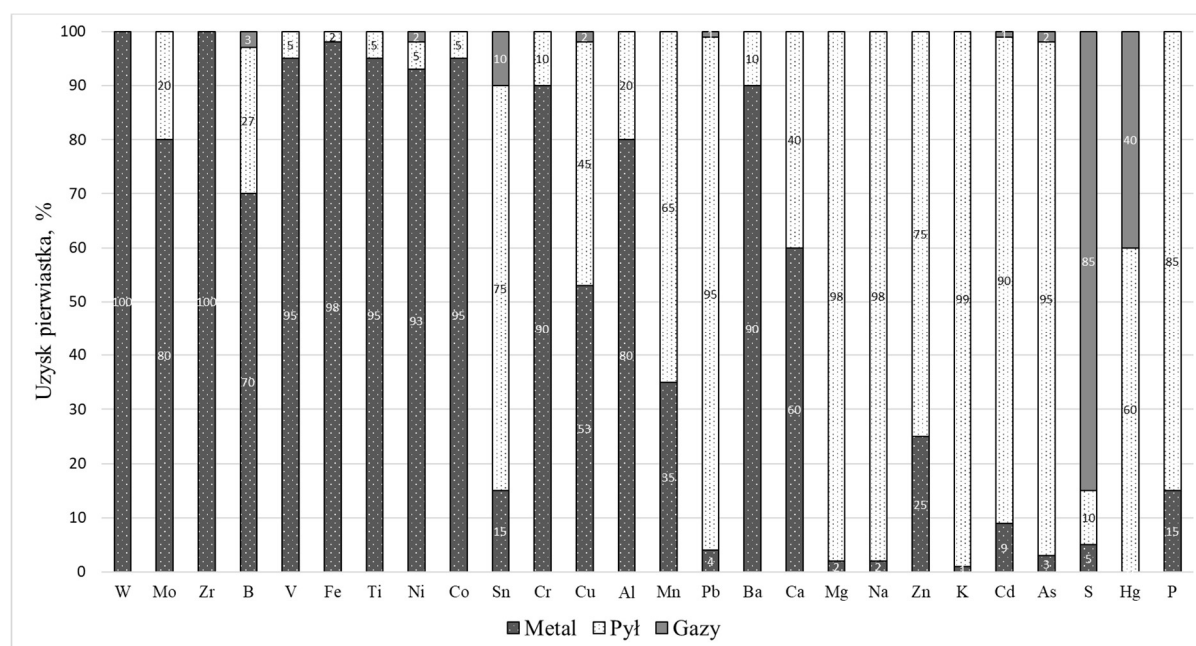
Jak wynika z rys. 29 podczas nagrzewania krzemionki w temperaturze 575 °C ma miejsce skokowa przemiana enancjotropowa kwarc $\alpha \leftrightarrow$ kwarc β ze zwiększeniem objętości o 0,8 %, przy temperaturze 870 °C zachodzi przemiana kwarc $\beta \leftrightarrow$ trydymit β skutkująca zwiększeniem objętości o 15,2 %. Teoretyczne zwiększenie objętości kwarcu podczas jego nagrzewania do temperatury topnienia wynosi 22 %, jednak badania naukowców norweskich [54] wykazały, że w zależności od źródła pochodzenia kwarcu zmiana objętości może wynosić od 10 do 44 %.

Podstawowym parametrem technologicznym charakteryzującym jakość kwarcytów i pozwalającym na ich wstępną akceptację i wprowadzenie do procesu wytopu stopów krzemu w piecach rezystancyjno-lukowych jest skład chemiczny oraz kawałkowość (skład granulometryczny). Oprócz tego w badaniach laboratoryjnych można określić również skład mineralogiczny, wytrzymałość termiczną, wytrzymałość mechaniczną i reakcyjność.

Skład chemiczny jest bardzo istotny i pozwala na określenie już na wstępnym etapie przydatności danego rodzaju kwarcytu w procesie technologicznym wytopu stopów krzemu. Przy produkcji standardowego żelazokrzemu o zaw. Si min. 75 % mas. wymagana jest zawartość w kwarcycie SiO₂ powyżej 97 % mas., Al₂O₃ poniżej 1,5 %, TiO₂ poniżej 0,1 % mas. i zawartość P₂O₅ i Cr₂O₃ max. 0,04 % mas. [55]. Zawartość Fe₂O₃ nie jest ściśle reglamentowana z powodu możliwości korekty zawartości żelaza we wsadzie za pomocą zmiany namiaru surowców żelazonośnych. Głównym ograniczeniem jest zawartość pierwiastków niepożądanych, które przechodzą do gotowego stopu (Al, Ti, P, S). Stopień przejścia wybranego pierwiastka do stopu (uzysk) obliczany jest według wzoru:

$$Uzysk\ pierwiastka = \frac{zawartość\ pierwiastka\ w\ produkcji}{zawartość\ pierwiastka\ w\ surowcach} \quad (35)$$

Na rys. 30 przedstawiono dane bilansowe dotyczące występujących w procesie elektrotermicznym wytopu żelazokrzemu z podziałem na stop, pył i gazy procesowe.



Rys. 30. Uzysk poszczególnych pierwiastków do stopu w procesie wytwarzania żelazokrzemu [56]

Zawartość Al_2O_3 w surowcach jest ograniczana z powodu wysokiego (80 %) uzysku pierwiastka do gotowego stopu. Wysoka (pow. 1,5 % mas.) zawartość glinu w FeSi jest niepożądana przez stalowników z powodu zarastania wylewów z kadzi pośredniej tlenkami glinu, co powoduje zmniejszenie prędkości odlewania stali sposobem ciągłym [57]. Podwyższona zawartość glinu jest również przyczyną występowania zwiększonej ilości wtrąceń niemetalicznych w stalach, których znaczne rozmiary nie tylko pogarszają właściwości mechaniczne stali poprzez koncentrację naprężeń i obniżenie udarności, lecz również pogarszają jakość powierzchni wyrobów po przeróbce plastycznej [58]. Dodatkowo wysoka zawartość Al w FeSi uniemożliwia zastosowanie żelazostopu w procesie wytwarzania stali transformatorowych, gdzie przyczynia się do pogorszenia własności rdzeni magnetycznych [59].

Podobnie niepożądana jest wysoka zawartość tytanu w żelazokrzemie, który również w trakcie obróbki pozapiecowej stali tworzy węglík TiC, tlenki i azotki powodujące zarastanie wypływów z kadzi stalowniczej, powstawanie defektów powierzchniowych podczas walcowania, pogarsza właściwości mechaniczne stali i może być przyczyną korozji międzykrystalicznej [60].

Wysoka zawartość arsenu i fosforu w żelazokrzemie jest główną przyczyną samorozpadu wlewków, któremu towarzyszy wydzielanie trujących gazów jak PH_3 i AsH_3 . Niekiedy powstaje także P_2H_4 , który jest nie tylko trujący, lecz również wybuchowy. Dodatkowo fosfor w stali jest jednym z głównych zanieczyszczeń, które segreguje ku granicom ziarn, tworzy z żelazem eutektyki o temperaturze topnienia 1050-1100 °C, co powoduje kruchość na zimno i znaczny spadek plastyczności [61].

Jednakże wyniki badań wykonanych na modelu fizykochemicznym wskazują, że niewielkie ilości zanieczyszczeń Al_2O_3 , CaO, MgO i TiO_2 w kwarcycie sprzyjają lepszym warunkom technologicznym topienia żelazokrzemu. Jest to związane z niższą temperaturą topnienia kwarcytu i lepszymi warunkami temperaturowymi procesu [62]. Z drugiej strony jednak zwiększona zawartość SiO_2 oraz niedobór tlenków Al_2O_3 , CaO, MgO w składzie chemicznym żużla powoduje jego zagęszczenie i zaburzenia procesu ze względu na problemy ze spustem stopu [63].

Reasumując, głównym wyznacznikiem wstępnej przydatności jest zawartość masowa pierwiastka wiodącego – Si oraz zawartość masowa zanieczyszczeń, które w głównej mierze przechodzą do gotowego stopu, i których zawartości nie można obniżyć drogą korekty namiaru wsadowego. Metalurgiczną przydatność kwarcytu jako surowca dla

procesu wytopu żelazokrzemu określa nie tylko jego skład chemiczny, ale również jego własności fizykochemiczne, wpływające na proces wytwarzania stopów krzemu.

Ważnym parametrem technologicznym jest **wytrzymałość termiczna** kwarcytów. Wytrzymałość termiczna kwarcytu jest parametrem termofizycznym określającym stabilność kwarcytu podczas przemian polimorficznych w trakcie nagrzewania. W górnych (niskotemperaturowych) strefach pieca rezystancyjno-lukowego kwarcyt znajduje się w stanie stałym kawałkowym, jednak wraz z jego przemieszczaniem w dół i wzrostem temperatury zachodzą przemiany fazowe, których rezultatem jest wzrost objętości sprzyjający dezintegracji kwarcytów, a po zejściu do niżej położonych stref zachodzą procesy mięknięcia i roztopiania. W idealnym przypadku kawałki kwarcytu powinny zachować swoją postać aż do strefy wysokotemperaturowej, lecz w praktyce kwarcyt w mniejszym lub większym stopniu ulega rozpadowi. Właściwości termomechaniczne kwarcytów były badane przez wielu naukowców [64-68]. Jednak z powodu złożoności przemian polimorficznych SiO₂, jednoznaczna interpretacja zachowania kwarcytów podczas procesu ich ogrzewania jest utrudniona. Z jednej strony występuje znaczne spowolnienie przemian polimorficznych kwarcu w obecności nawet niewielkich ilości (poniżej 1 % mas.) Al₂O₃ [69], z drugiej strony naukowcy wskazują, że zanieczyszczenia przyspieszają przemianę trydymitu w krystobalit [70]. Pękanie kwarcytów podczas procesu nagrzewania powoduje szereg negatywnych konsekwencji związanych z pogorszeniem gazoprzepuszczalności łoża wsadu i jego spiekaniem [41]. Dodatkowo, kwarcyt o niskiej stabilności termicznej może również powodować powstawanie żużla w piecu [71]. W przypadku konieczności stosowania kwarcytów o niskiej wytrzymałości termicznej autorzy [72] sugerują zwiększenie granulacji kawałków kwarcytu.

Wytrzymałość mechaniczna kwarcytów wpływa na stopień ich rozdrobnienia podczas wydobywania, kruszenia, wzbogacania, transportu [73]. Im niższa wytrzymałość mechaniczna kwarcytów tym więcej powstaje podczas wyszczególnionych operacji podziarna o granulacji poniżej 10 mm. Obecność drobnej frakcji kwarcytu we wsadzie powoduje naruszenie równomiernego rozkładu strumieni gazów poreakcyjnych unoszących się z niżej położonych stref wanny pieca. Wpływa to na pogorszenie warunków temperaturowych i kinetycznych wychwytywania pylistych produktów procesu redukcji krzemionki węglem, a w szczególności utrudnia proces kondensacji tlenku SiO w wyniku reakcji z węglem, zgodnie z reakcją



co pociąga za sobą wzrost zużycia energii i zmniejszenie uzysku krzemu. Dodatkowo może powstawać z części gazowego SiO lepka mieszanina SiO₂ i Si powodująca zaburzenia technologiczne w górnych strefach pieca. Skład granulometryczny wsadu jest jednym z głównych czynników determinujących efektywność wytopienia stopów krzemu w piecach rezystancyjno-łukowych, które charakteryzują się intensywnym ruchem strumieni gazowych i wymagają zwiększonej gazoprzepuszczalności łoża wsadu. Oprócz tego niska wytrzymałość mechaniczna kwarcytów jest niekorzystna przy długotrwałym składowaniu surowców oraz częstych pracach przeładunkowych związanych z transportem wewnętrznym. Z badań [34] wynika, że optymalny skład granulometryczny składników wsadu posiada istotny wpływ na efektywność procesów elektrotermicznej produkcji stopów krzemu. Dla poszczególnych producentów żelazokrzemu zalecany, optymalny skład granulometryczny kwarcytów jest zróżnicowany. W Re Alloys optymalna wielkość kawałków kwarcytu wynosi 40-100 mm, dla huty w Stachanowie (Ukraina) – 20-80 mm, dla huty w Czelabińsku (Rosja) – 50-120 mm, dla huty w Calvert City (USA) – 25-75 mm. Wynika to z wieloletniej praktyki i doświadczeń a także od możliwości zakładów przerobczych i czynników cenotwórczych.

W krajowym przemyśle żelazostopowym pierwsze udokumentowane badania kwarcytów zostały przeprowadzone w 1975 roku przez Instytut Materiałów Ogniotrwałych. Było to związane z koniecznością poprawy wskaźników techniczno-ekonomicznych procesu wytopu żelazokrzemu i krzemu metalicznego [74]. Podstawowym problemem technologicznym była nieodpowiednia jakość kwarcytów pod kątem składu chemicznego. Oprócz zawartości zanieczyszczeń (Al₂O₃, TiO₂) problemem była również niewielka wytrzymałość termiczna kwarcytów. Powodem tego były zaburzenia procesu technologicznego z powodu rozpadu termicznego kwarcytu. Efektem tego był utrudniony przepływ gazów poreakcyjnych w piecu, intensywne wydmuchy wokół elektrod oraz niski uzysk krzemu. W skrajnym przypadku pękanie kawałków kwarcytu pod wpływem temperatury miało gwałtowny charakter i było połączone z ich wyrzucaniem poza obręb wanny pieca. Przeprowadzono badania laboratoryjne kwarcytów z krajowych złóż Bukowa Góra, Wiśniówka, Taczalin, Stanisław oraz Bolesławiec. Przedmiotem badań były właściwości kwarcytów w stanie surowym:

- 1) skład chemiczny;
- 2) straty prażenia;
- 3) wytrzymałość na ściskanie;

oraz w stanie surowych i po wyprażeniu w temperaturze 1460 °C:

- 1) porowatość otwarta;
- 2) gęstość pozorna;
- 3) gęstość właściwa;
- 4) rozszerzalność termiczna;
- 5) rozszerzalność;
- 6) opis próbki po wypalaniu;
- 7) badania mineralogiczne.

W tabelicy 4 przedstawiono porównanie składu chemicznego badanych kwarcytów oraz strat prażenia.

Tablica 4. Skład chemiczny oraz straty prażenia badanych kwarcytów [74]

Złoże	Straty prażenia, %	Skład chemiczny, % mas.							
		SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	TiO ₂	K ₂ O	Na ₂ O
Bukowa Góra	0,21	99,26	0,29	0,12	śl.	0,03	0,02	0,07	śl.
Wiśniówka	0,58	97,22	1,26	0,35	śl.	0,06	0,17	0,35	0,01
Taczalin	0,29	98,75	0,63	0,20	śl.	0,05	0,03	0,05	0,01
Stanisław	0,26	98,95	0,54	0,15	śl.	0,03	śl.	0,05	śl.
Bolesławiec	0,12	99,63	0,07	0,18	śl.	śl.	śl.	-	-

Stwierdzono, że skład chemiczny wszystkich badanych kwarcytów spełnia wymagania techniczne dla surowców do procesu elektrotermicznego wytopu stopów krzemu. Z uwagi na wysoką zawartość Al₂O₃ zalecano, aby w namiarze wsadowym udział kwarcytu ze złoża Wiśniówka był ograniczony.

W tablicach 5 oraz 6 przedstawiono parametry fizyczne badanych kwarcytów w stanie surowym i po wyprażeniu w temperaturze 1460 °C.

Tablica 5. Parametry fizyczne badanych próbek kwarcytu [75]

Złoże	Porowatość otwarta			Gęstość objętościowa			Gęstość właściwa		
	KwS	KwW	Δ	KwS	KwW	Δ	KwS	KwW	Δ
	%	%	%	g/cm ³	g/cm ³	%	g/cm ³	g/cm ³	%
Bukowa Góra	3,0	9,0	+200,0	2,56	2,36	-7,8	2,66	2,59	-2,6
Wiśniówka	1,1	6,0	+445,5	2,63	2,36	-10,3	2,66	2,54	-4,5
Taczalin	2,7	12,1	+348,1	2,55	2,20	-13,7	2,65	2,52	-4,9
Stanisław	1,3	4,9	+276,9	2,61	2,48	-5,0	2,66	2,61	-1,9
Bolesławiec	3,8	8,1	+113,2	2,52	2,37	-6,0	2,66	2,60	-2,3

Tablica 6. Wytrzymałość na ściskanie badanych próbek kwarcytu [75]

Parametr	Złoże				
	Bukowa Góra	Wiśniówka	Taczalin	Stanisław	Bolesławiec
Wytrzymałość na ściskanie, MPa	144	176	137	90	93

W tablicy 7 przedstawiono wyniki badań rozszerzalności termicznej podczas nagrzewania próbek kwarcytów w piecu sylitowym elektrycznym do temperatury 1460 °C.

Tablica 7. Rozszerzalność termiczna badanych próbek kwarcytów [75]

Temperatura, °C	Rozszerzalność termiczna kwarcytów ze złoża, %				
	Bukowa Góra	Wiśniówka	Taczalin	Stanisław	Bolesławiec
100	0,21	0,15	0,07	0,14	0,14
200	0,29	0,22	0,14	0,29	0,36
300	0,43	0,44	0,35	0,50	0,50
400	0,57	0,66	0,64	0,71	0,64
500	0,92	0,88	1,06	1,21	0,93
600	1,77	1,61	1,75	1,90	1,72
700	1,90	1,68	1,75	1,90	1,79
800	1,98	1,76	1,83	1,90	1,79
900	1,98	1,76	1,83	1,90	1,79
1000	2,05	1,76	1,83	1,97	1,79
1100	2,06	1,83	1,83	1,97	1,86
1200	2,12	1,90	1,83	1,97	1,86
1300	2,12	1,98	1,83	1,97	1,86
1400	2,82	2,06	1,90	2,12	1,86
1460	3,74	2,86	2,18	2,33	2,00
1460/1h	6,56	6,73	8,09	2,90	4,72
1460/2h	10,09	8,93	-	3,38	6,80
Rozszerzalność stała po ochłodzeniu do 20 °C	10,04	8,48	-	2,96	5,30

W związku z przemianami polimorficznymi kwarcu podczas nagrzewania można zauważyć zmniejszenie gęstości pozornej kwarcytów po wyprażeniu w temperaturze 1460 °C. Szczególnie dużą zmianę porowatości i gęstości po wyprażeniu uzyskano w badaniach kwarcytu ze złoża Taczalin. Wytrzymałość na ściskanie badanych kwarcytów była bliska średnich wartości dla tego rodzaju surowca (100÷140 MPa), przy czym dla kwarcytu Wiśniówka będącego piaskowcem kwarcytowym wytrzymałość na ściskanie była blisko dwukrotnie wyższa niż dla grubokrystalicznego kwarcu żyłowego ze złoża Stanisław i różnoziarnistych konglomeratów kwarcytowych ze złoża Bolesławiec. Badania odporności termicznej pokazały, że kwarcyty ulegają spękanom szczególnie wokół dużych ziarn kwarcu i wzdłuż rys pierwotnych. Stwierdzono bardzo niską wytrzymałość termiczną kwarcytów ze złoża Taczalin i Stanisław. Działanie temperatury 1300 °C powoduje intensywne pękanie kwarcu, utratę zwięzłości i kruchość. Po schłodzeniu kwarc jest bardziej kruchy i wykazuje większą skłonność do rozpadu. Stwierdzono, że kwarcyty ze złóż Stanisław i Taczalin, które po wyprażeniu niemal całkowicie traciły wytrzymałość mechaniczną, mogą powodować zaburzenia technologiczne procesu wytopu żelazokrzemu. W kwarcycie ze złoża Wiśniówka stwierdzono obecność po wyprażeniu na granicach ziarn

pewnej ilości szkliva pełniącego rolę słabego spoiwa. W odróżnieniu od pozostałych badanych kwarcytów wynikało to z obecności substancji ilastej spajającej ziarna kwarcu. Dzięki temu kwarcyt ze złoża Wiśniówka zachowywał w wysokich temperaturach stosunkowo dużą spoistość i wytrzymałość mechaniczną. Kwarcyty ze złóż Taczalin i Stanisław nie posiadały glinokrzemianowego spoiwa, dlatego ulegały rozpadowi w wyniku rozszerzalności termicznej podczas przemiany kwarcu z wydzieleniem krystobalitu. Przeprowadzone badania zwróciły uwagę na trwałość termiczną jako ważną właściwość technologiczną kwarcytów, oraz wytypowano kwarcyty Bukowa Góra i Wiśniówka, jako najlepsze wówczas dla procesu wytopu stopów krzemu. Ze względu na niską trwałość termiczną zalecono, aby ograniczyć stosowanie kwarcytów ze złóż Stanisław i Taczalin, i wprowadzać je do namiaru wsadowego jedynie, gdy jest to niezbędne w celu obniżenia zawartości Al i Ti w stopie. W tamtym okresie kwarcyt ze złoża Bolesławiec o niskiej zawartości zanieczyszczeń i najwyższej wytrzymałości termicznej był uważany za najlepszy. Potwierdzeniem tego były dobre wskaźniki techniczno-ekonomiczne w procesie wytopu żelazokrzemu. Kwarcyt ten był wykorzystywany aż do wyczerpania złoża w latach 80. ubiegłego wieku.

Na uwagę zasługują wyniki badań przeprowadzonych przez T. Torza z 1980 roku [75]. Autor przeprowadził badania porównawcze 4 kwarcytów w warunkach laboratoryjnych i przemysłowych. Badania laboratoryjne obejmowały m.in.: rozszerzalność termiczną liniową, stabilność termiczną, wytrzymałość termiczną określoną metodą bębnową i badania redukcyjności. W tabelicy 8 przedstawiono ocenę poszczególnych kwarcytów na podstawie wyników przeprowadzonych badań laboratoryjnych.

Tablica 8. Kolejność kwarcytów wg badanych parametrów [75]

Ocena	Właściwości technologiczne	Rozszerzalność termiczna (w 1300 °C)	Stabilność termiczna	Wytrzymałość mechaniczna	Stopień redukcji
1	Taczalin	Taczalin	Bukowa Góra	Wiśniówka	Bukowa Góra
2	Bukowa Góra	Wiśniówka	Wiśniówka	Bukowa Góra	Wiśniówka
3	Wiśniówka	Stanisław	Taczalin	Taczalin	Taczalin
4	Stanisław	Bukowa Góra	Stanisław	Stanisław	Stanisław

Skala ocen: 1 – najlepsza, 4 – najgorsza

Próby przemysłowe obejmowały siedmiodniowe okresy badań w piecach rezystancyjno-łukowych do wytopu żelazokrzemu w ówczesnej Hucie „Łaziska”. Uzyskane z poszczególnych okresów średnie wskaźniki techniczno-ekonomiczne przedstawiono w tabelicy 9.

Tablica 9. Wskaźniki techniczno-ekonomiczne z badań przemysłowych [75]

WD	WSK	Uzysk Si	Kolejność kwarcytów wg wskaźników
kg _{FeSi} /h	kWh/Mg _{FeSi}	%	
1337,0	7995	90,6	1 Taczalin
1312,5	8070	88,4	2 Bukowa Góra
1312,0	8171	85,3	3 Wiśniówka
1225,0	8271	83,8	4 Stanisław

Skala ocen: 1 – najlepsza, 4 - najgorsza

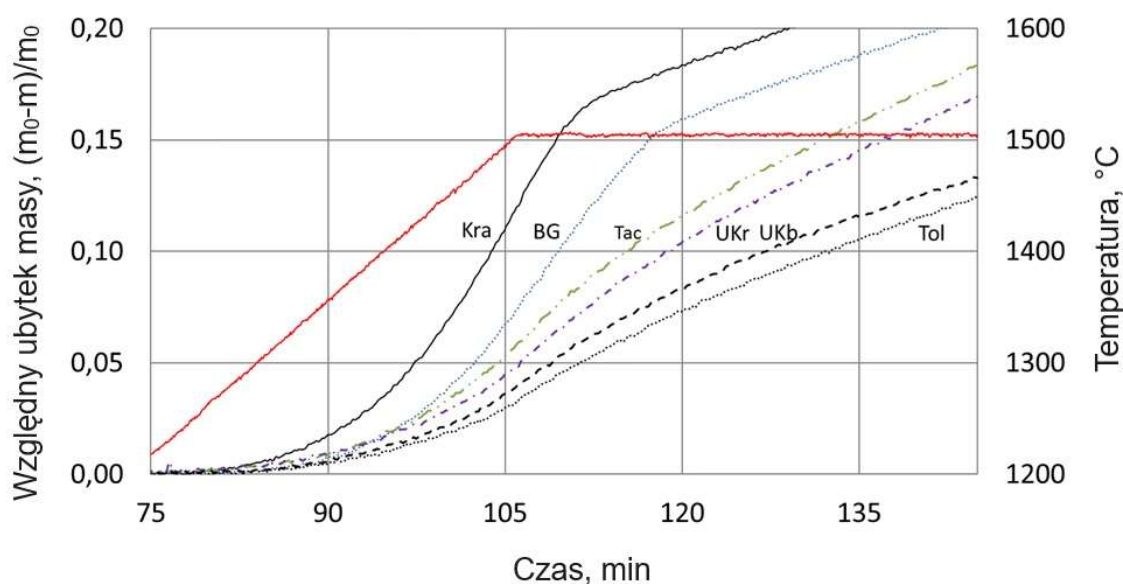
Przedstawione w pracy doktorskiej wyniki badań kwarcytów Bukowa Góra, Stanisław, Taczalin i Wiśniówka wykazują pewną zgodność z opisanymi wcześniej wynikami badań z 1975 roku. Pomimo niskiej zawartości zanieczyszczeń w składzie chemicznym kwarcyt ze złoża Stanisław nie znalazł zastosowania jako surowiec do procesu wytopu żelazokrzemu z powodu niskiej trwałości termicznej i związanych z nią zaburzeń procesu technologicznego. Zaskoczeniem może być dobry wynik produkcyjny z zastosowaniem kwarcytu Taczalin, ale zastrzeżenia budzą bardzo krótkie, jednotygodniowe okresy badań przemysłowych. Z powodu dużej zmienności i niestabilności procesu elektrotermicznego wytopu żelazokrzemu krótkie okresy badań nie pozwalają na wyciąganie jednoznacznych wniosków. Potwierdzeniem tego może być fakt późniejszej rezygnacji ze stosowania kwarcytu Taczalin jako surowca. Wskazuje to na złożoność i skalę trudności w ocenie właściwości technologicznych kwarcytów również na podstawie prób przemysłowych. Uzyskane wyniki badań potwierdziły, że trwałość termiczna kwarcytów jest jednym z najważniejszych parametrów określających właściwości technologiczne kwarcytów dla procesu wytopu stopów krzemu w piecach rezystancyjno-łukowych.

W poszukiwaniu nowej metodyki pozwalającej w warunkach laboratoryjnych na określenie przydatności kwarcytów dla procesu wytopu żelazokrzemu przeprowadzono w Politechnice Śląskiej serię badań termo-grawimetrycznych pochodzących z różnych złóż kwarcytów [76, 77]. Składy chemiczne badanych kwarcytów zamieszczono w tablicy 10.

Tablica 10. Parametry kwarcytów badanych w Politechnice Śląskiej [76, 77]

Nazwa kwarcytu	Skrót nazwy	Zawartość składnika, % mas.						Straty prażenia, %
		SiO ₂	P	FeO	Al ₂ O ₃	CaO	TiO ₂	
Krasków	Kra	98,00	0,010	0,34	0,60	0,03	0,03	0,24
Bukowa Góra	BG	98,00	0,010	0,45	0,55	0,11	0,07	0,25
Taczalin	Tac	98,00	0,004	0,52	0,70	0,02	0,02	0,29
Owruć czerwony	UKr	97,40	0,016	0,49	1,55	0,04	0,07	0,29
Owruć czarny	UKb	97,20	0,015	0,55	1,70	0,04	0,08	0,29
Tolkaczewski	Tol	97,44	0,013	0,41	1,38	0,03	0,05	0,30

Badania termo-grawimetryczne prowadzono na próbkach o masie 500 mg w postaci mieszaniny proszków badanego kwarcytu o granulacji $0\div 63\ \mu\text{m}$ i grafitu o granulacji $0\div 45\ \mu\text{m}$ w proporcjach molowych $\text{SiO}_2 + 3\text{C}$. Próbkę do badań przygotowano w postaci walcowych pastylek o średnicy 12 mm i wysokości 2,5 mm. Pastylki prasowano w matrycach stosując naciski około 160 MPa, z których były wypychane bezpośrednio do tygli ze spiekane Al_2O_3 o średnicy zewnętrznej/wewnętrznej 15,2/12,5 mm i wysokości odpowiednio 18,5/16,94 mm, w których później były nagrzewane. Badania prowadzono w termowadze Thermogravimat serii 4304 firmy Sartorius. Po odgazowaniu i wysuszeniu w temperaturze 105 °C tygiel z próbką nagrzewano wewnątrz pionowego reaktora rurowego z Al_2O_3 o średnicy wewnętrznej 27 mm. Nagrzewanie prowadzono w atmosferze argonu o wysokiej czystości 5,0 (99,999 % Ar) z szybkością 50 °C/min do temperatury 450 °C, a następnie do temperatury 1500 °C z prędkością 10 °C/min. Gaz obojętny wdmuchiwno do reaktora od góry poprzez rurkę kwarcową o średnicy wewnętrznej 2,7 mm. Koniec rurki umieszczony był w odległości 32,5 cm od krawędzi tygla z próbką. Zauważono, że większa intensywność przedmuchiwania reaktora gazem obojętnym wpływa na większy ubytek masy próbek w trakcie nagrzewania, ale ustalono doświadczalnie, że natężenie przepływu argonu powyżej 2 dm³/min nie wpływa już na wzrost ubytku masy. Dlatego w badaniach zastosowano przepływ argonu na poziomie 2 dm³/min. Wyniki badań termo-grawimetrycznych kwarcytów przedstawiono w sposób graficzny na rys. 31 w postaci krzywych ubytku masy TG.



Rys. 31. Krzywe względnego ubytku masy w badaniach termo-grawimetrycznych kwarcytów [76]

Przedstawione na rys. 31 krzywe ubytku masy wykazują pewną zależność pomiędzy ocenami w warunkach przemysłowych właściwości technologicznych kwarcytów. Z badań wynika, że za wyjątkiem kwarcytu Taczalin, kwarcyty charakteryzujące się lepszymi właściwościami technologicznymi charakteryzują się mniejszymi względnymi ubytkami masy w próbach termo-grawimetrycznych. Ta pozornie sprzeczna zależność pomiędzy właściwościami technologicznymi kwarcytów a stopniem redukcji można wyjaśnić wpływem ich trwałości termicznej na kinetykę reakcji chemicznej w stanie stałym. Ze wzrostem temperatury stopień rozpadu kwarcytów o mniejszej trwałości termicznej jest większy. Efektem tego jest większa powierzchnia reakcji i poprawa warunków kinetycznych redukcji w stanie stałym krzemionki do SiC, zgodnie z równaniem (37)



Z przedstawionych na rys. 31 wyników badań wynika, że kwarcyt Krasków charakteryzuje się najmniejszą trwałością termiczną, a kwarcyt Tolkaczewski największą, co zostało potwierdzone w praktyce przemysłowej. Dane porównawcze kwarcytów Bukowa Góra i Taczalin dotyczące ubytku masy w badaniach termo-grawimetrycznych wykazują zgodność z wynikami badań stopnia redukcji przedstawionych w tablicy 8, ale uzyskany wynik ubytku masy (stopnia redukcji) dla kwarcytu Taczalin jest niższy, pomimo, że trwałość termiczna i oceny technologiczne w warunkach przemysłowych kwarcytu Bukowa Góra są wyższe. Wyjaśnieniem tego mogą być odmienne właściwości mineralogiczne kwarcytu Taczalin, co sprawia, że w warunkach laboratoryjnych przy niewielkim nacisku jego ziarna kwarcu nie ulegają rozpadowi. W warunkach przemysłowych trwałość ta jest niewystarczająca i pod wpływem ciężaru wsadu w przestrzeni roboczej pieca ulegają rozpadowi w znacznym stopniu. Wyniki badań laboratoryjnych i przemysłowych wskazują, że odporność termiczna kwarcytów posiada najbardziej istotny wpływ na ich właściwości technologiczne jako surowca dla procesu elektrotermicznego wytopu żelazokrzemu.

Jak wykazano w poprzednim podrozdziale, trwałość termiczna kwarcytów związana jest z przemianami polimorficznymi kwarcu oraz towarzyszącymi im zmianami objętości. Dlatego na uwagę zasługują przeprowadzone w Politechnice Śląskiej wyniki badań porównawczych kwarcytów dotyczące szybkości przemiany fazowej kwarcu $\alpha \rightarrow \beta$ z wykorzystaniem kalorymetru wysokotemperaturowego firmy Setaram [78]. Pomiary metodą termicznej kalorymetrii różnicowej (DSC) prowadzono w atmosferze argonu w zakresie temperatury 20÷1200 °C. Proszek Al₂O₃ o wysokiej czystości zastosowano jako substancję odniesienia do kalibracji kalorymetru. Kalibrację temperatury przeprowadzono

w oparciu o endotermiczny efekt cieplny, towarzyszący przemianie fazowej kwarcu w temperaturze 573 °C z użyciem proszku SiO₂ o wysokiej czystości. Badania prowadzono w tygielkach alundowych na próbkach o granulacji 1÷5 mm i masie 430 mg. Dla wszystkich badanych próbek stosowano jednakowe szybkości nagrzewania 10 °C/min, oraz chłodzenia 15 °C/min. Kwarc jako minerał oznaczono metodą DSC dzięki ostremu pikowi endotermicznemu, towarzyszącemu przemianie fazowej w temperaturze 573°C. Dane pomiarowe z krzywych nagrzewania pozwalają na ilościowe oznaczenie tego minerału. Badaniom porównawczym poddano kwarcyty pochodzące z 3 różnych złóż. Oprócz znanych i sprawdzonych w warunkach przemysłowych kwarcytów ze złóż Bukowa Góra i Owruć, badaniom poddano zupełnie nowy surowiec krzemonośny – łupek kwarcytowy ze złoża Jegłowa położonego w powiecie strzelińskim województwa dolnośląskiego. W tabelicy 11 przedstawiono porównanie składu chemicznego badanych kwarcytów.

Tablica 11. Skład chemiczny badanych kwarcytów

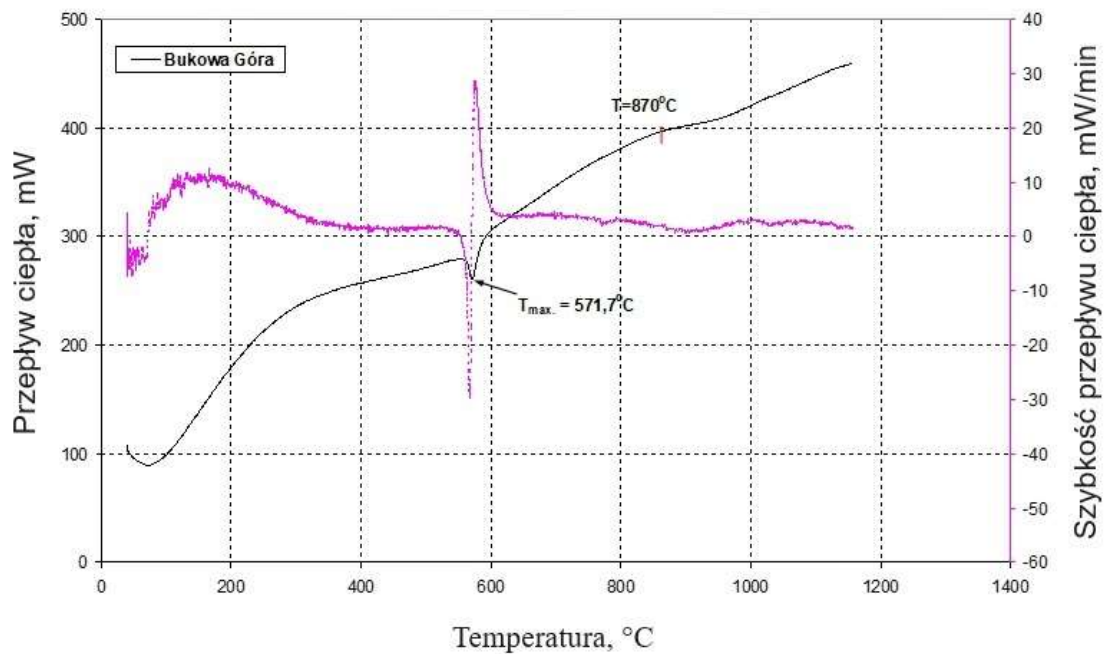
Złoże	Skład chemiczny, % mas.							
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	TiO ₂	K ₂ O	Na ₂ O
Bukowa Góra	99,0	0,446	0,207	0,048	0,02	0,062	0,01	śl.
Owruć	98,8	0,751	0,224	0,029	0,01	0,06	0,01	0,01
Jegłowa	98,6	0,97	0,03	0,01	0,03	0,04	0,28	0,01

W porównaniu do kwarcytów Bukowa Góra i Owruć, łupek kwarcytowy Jegłowa charakteryzował się znacznie niższą zawartością Fe₂O₃ oraz jednocześnie wyższą zawartością K₂O i Al₂O₃.

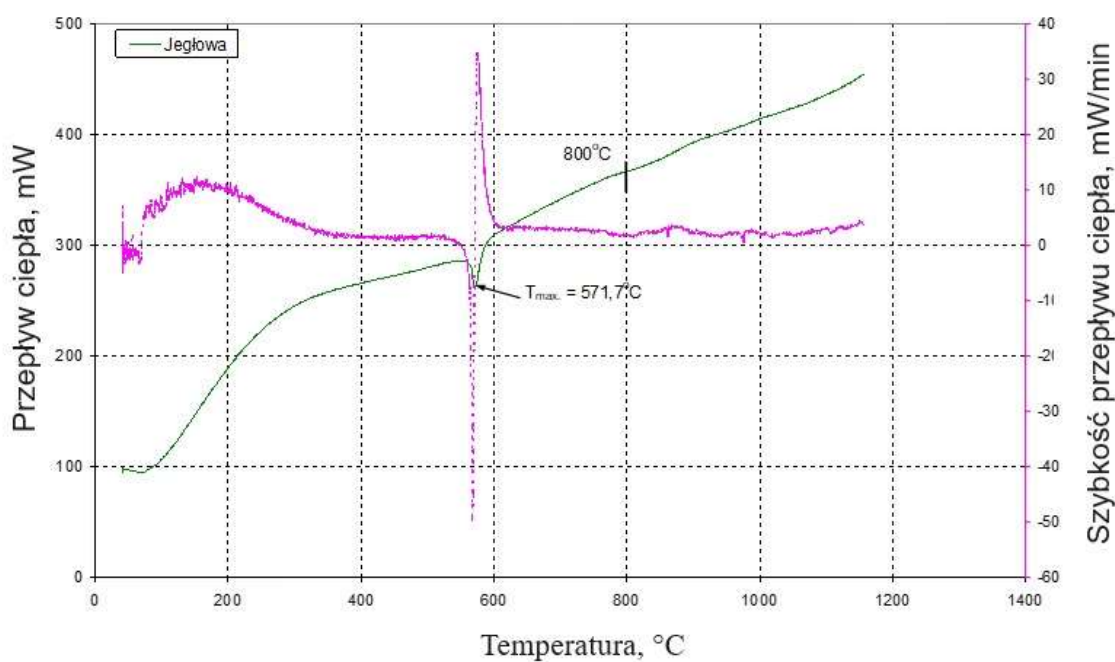
Wyniki badań szybkości przemian fazowych kwarcytów przedstawiono w tabelicy 12 oraz w sposób graficzny na rys. 32-34.

Tablica 12. Parametry przemiany fazowej β↔α badanych próbek kwarcytów

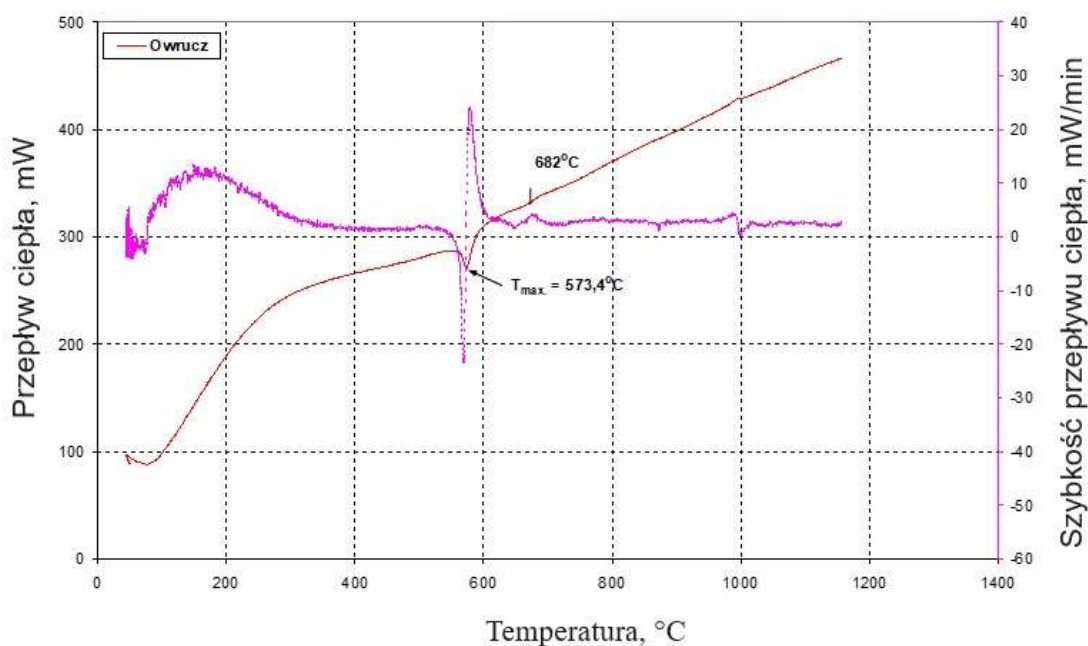
Złoże	Temperatura przemiany β↔α	Szybkość przemiany β↔α	Entalpia przemiany	Zawartość kwarcu
	°C	mW/min	J/g	% mas.
Bukowa Góra	574	29	6,8	83
Owruć	575	22	6,9	85
Jegłowa	574	49	7	86



Rys. 32. Krzywa DSC dla kwarcytu Bukowa Góra [78]



Rys. 33. Krzywa DSC dla kwarcytu Owruż [78]



Rys. 34. Krzywa DSC dla kwarcytu Jęglowa [78]

Analiza przemian fazowych wskazuje, że wszystkie badane kwarcyty posiadają zbliżone właściwości mineralogiczne, a różnice w zawartości kwarcu, głównego składnika strukturalnego kwarcytów, są niewielkie. Z analizy przemian fazowych wynika, że kwarcyt Jęglowa charakteryzuje się większą jednorodnością struktury mineralogicznej w porównaniu z kwarcytami Bukowa Góra i Owruć oraz stosunkowo wysoką szybkością przemiany fazowej $\alpha \rightarrow \beta$, znacznie większą, aniżeli dla pozostałych kwarcytów. Duża szybkość przemiany i towarzysząca temu zmiana objętości wskazywały na niską trwałość termiczną kwarcytu Jęglowa. Potwierdzeniem tego były późniejsze wyniki prób przemysłowych w Re Alloys. Interesujące jest również porównanie prędkości przemiany fazowej najważniejszych w krajowym przemyśle żelazostopowym kwarcytów Bukowa Góra i kwarcytu Owruć. Większa prędkość przemiany fazowej $\alpha \rightarrow \beta$ wskazuje na mniejszą trwałość termiczną kwarcytu Bukowa Góra w porównaniu z kwarcytem Owruć, co przekłada się na lepsze właściwości technologiczne kwarcytu Owruć jako surowca do procesu wytopu żelazokrzemu.

Potwierdzeniem powyższych rozważań dotyczących analizy porównawczej trwałości termicznej kwarcytów Bukowa Góra, Owruć i Taczalin są wyniki badań Instytutu Metalurgii Uniwersytetu Technicznego w Koszycach [30]. W tablicy 13 przedstawiono wyniki analizy składu chemicznego próbek powyższych kwarcytów oraz, mając na uwadze badania własne właściwości kwarcytów w warunkach przemysłowych, które zostaną

przedstawione w dalszej części pracy, uwzględniono również wyniki badań laboratoryjnych kwarcytu Żirany, który był stosowany w Re Alloys.

Tablica 13. Skład chemiczny badanych kwarcytów [79]

Złoże	Skład chemiczny, % mas.							
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	P	TiO ₂	K ₂ O	Cl
Bukowa Góra	98,121	0,427	0,493	0,055	0,012	0,051	0,035	0,018
Owruć	97,041	1,410	0,736	0,068	0,015	0,049	0,018	0,015
Taczalin	98,396	0,791	0,472	0,055	0,005	0,035	0,045	0,017
Żirany	97,213	1,224	0,807	0,083	0,019	0,045	0,341	0,011

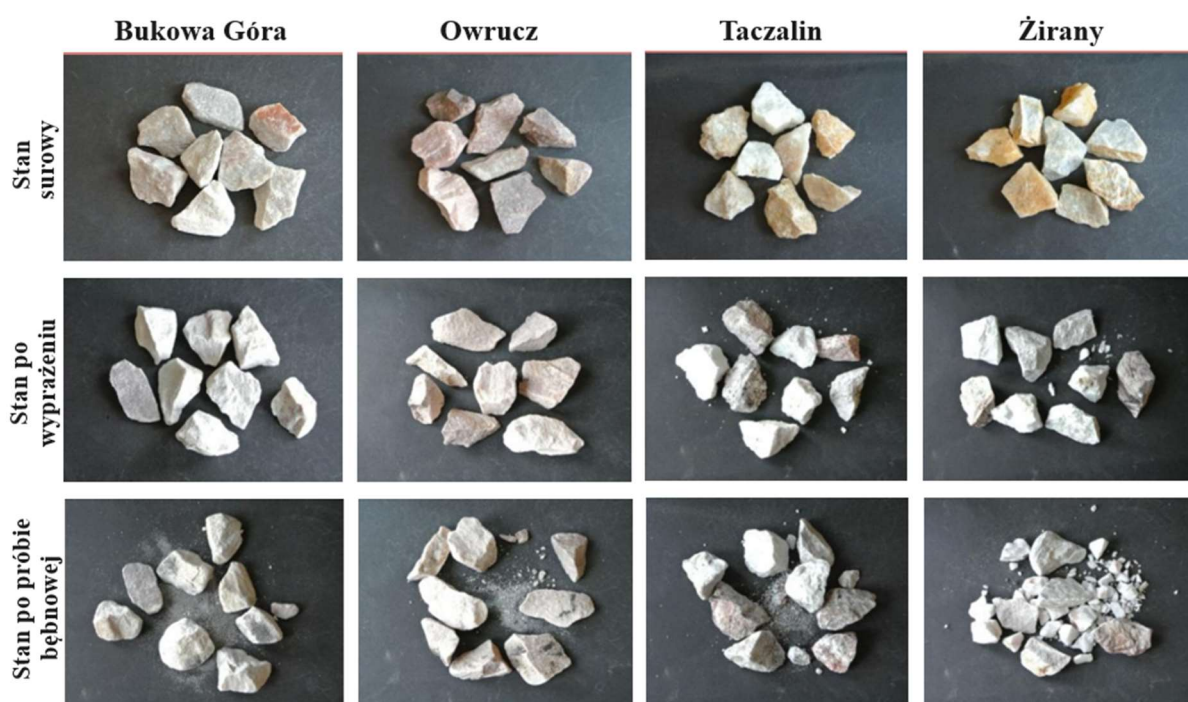
Wyniki badań składu chemicznego kwarcytów Bukowa Góra, Owruć, Taczalin i Żirany wskazują na znaczne rozbieżności pomiędzy zawartością poszczególnych zanieczyszczeń w surowcach krzemonośnych. Kwarcyt Żirany podobnie jak kwarcyt Jegłowa charakteryzuje się wysoką zawartością K₂O. Również, podobnie jak w kwarcycie Owruć, dość wysoka jest zawartość Al₂O₃, około trzykrotnie wyższa niż w kwarcycie Bukowa Góra, co ogranicza ich zastosowanie jako jedyne surowca krzemonośnego w procesie technologicznym.

Badania laboratoryjne trwałości termicznej kwarcytów prowadzono w temperaturach 1300 °C, 1450 °C i 1600 °C. Próbkę o granulacji 30÷40 mm nagrzewano w piecu rezystancyjnym do zadanej temperatury ze stałą szybkością w atmosferze utleniającej (powietrze) i wytrzymywano przez 1 godzinę. Po ostygnięciu na wolnym powietrzu próbki poddawano analizie wizualnej, określono skład granulometryczny i przeprowadzono test odporności na kruszenie metodą bębnową. Próbkę prowadzono przy stałej szybkości obrotowej 40 obr/min przez 5 minut w bębnie o średnicy 200 mm i szerokości 100 mm z czterema przegrodami wewnątrz o wysokości 17 mm. Po zakończeniu przeprowadzono ponownie analizę wizualną i analizę granulometryczną próbek. W tablicy 14 przedstawiono średni wymiar ziarna badanych kwarcytów po przeprowadzeniu wyprażania w temperaturach 1300 °C, 1450 °C i 1600 °C oraz po przeprowadzeniu bębnowej próby wytrzymałości mechanicznej. Każda próba była wykonywana na nowej partii kwarcytów.

Tablica 14. Średni wymiar ziarna po wyprażaniu i próbie wytrzymałości mechanicznej [79]

Złoże	Średni wymiar ziarna po próbie termicznej, mm			Średni wymiar ziarna po próbie bębnowej, mm
	Temperatura wyprażania, °C			
	1300	1450	1600	1600
Bukowa Góra	19,92	18,83	8,39	17,93
Owruć	22,05	25,15	23,83	23,83
Taczalin	22,87	9,24	8,98	17,60
Żirany	19,21	23,36	22,12	24,30

Na rys. 35-37 przedstawiono wizualne wyniki badania stabilności termicznej próbek kwarcytów Bukowa Góra, Owruć, Taczalin i Żirany.



Rys. 35. Próbkki kwarcytów po badaniach stabilności termicznej w temperaturze 1300 °C [79]



Rys. 36. Próbkki kwarcytów po badaniach stabilności termicznej w temperaturze 1450 °C [79]



Rys. 37. Próbkki kwarcytów po badaniach stabilności termicznej w temperaturze 1600 °C [79]

Obserwacje optyczne wykazały dobrą stabilność kwarcytów w temperaturach do 1300 °C. Występujące podczas ochładzania próbek na wolnym powietrzu naprężenia termiczne ani obciążenia mechaniczne podczas próby bębnowej nie spowodowały degradacji kawałków próbek (rys. 35). W temperaturze 1450 °C widoczna jest bardziej znacząca degradacja próbek kwarców Bukowa Góra i Taczalin, jednak stopień degradacji kwarcytu Taczalin jest znacznie większy (rys. 36). W temperaturze 1600 °C kwarcyty te ulegają niemal całkowitej degradacji po próbie bębnowej, podczas gdy próbki kwarcytu Owruż i Żirany pozostawały stabilne (rys. 37). Oprócz badań odporności termicznej w raporcie [79] zamieszczono wyniki badań redukcyjności kwarcytów. Badania prowadzono w temperaturach 1750 °C i 1800 °C, w tyglach grafitowych umieszczonych w piecu indukcyjnym o wysokiej częstotliwości. Próbkki nagrzewano do zadanej temperatury ze stałą szybkością około 100 °C/min. i wytrzymywano przez 15 minut, po czym stygły razem z piecem. W trakcie eksperymentu piec indukcyjny był zamknięty płytą grafitową z umieszczonym centralnie otworem o średnicy 1 cm, przez który monitorowano analizatorem spalin zawartość CO w gazie oraz mierzono pirometrem optycznym temperaturę. Zastosowano próbki w postaci mieszaniny kwarcytu o granulacji 1÷5 mm i sproszkowanego węgla drzewnego o granulacji <0,5 mm o składzie molowym SiO₂+3C. Badania redukcyjności przeprowadzono w dwóch trybach:

- 1) kwarcyt i reduktor węglowy umieszczono w tyglu grafitowym w dwóch warstwach. Na dnie tygla warstwa kwarcytu, a na niej warstwa węgla drzewnego;
- 2) kwarcyt i reduktor węglowy stanowią w tyglu grafitowym w postaci jednorodnej mieszaniny.

W tablicy 15 zamieszczono wyniki badań laboratoryjnych redukcyjności kwarcytów w postaci względnego ubytku masy Δm , oraz procentowej zawartości Si w próbce po procesie redukcji w temperaturze 1750 °C i 1800 °C.

Tablica 15. Wyniki badań laboratoryjnych redukcyjności kwarcytów [79]

Złoże	Redukcja w 1750 °C		Redukcja w 1800 °C	
	Δ masy, %	Zaw. Si, % mas.	Δ masy, %	Zaw. Si, % mas.
Bukowa Góra	58,07	67,17	55,85	67,83
Owruć	65,12	71,55	67,29	75,23
Taczalin	56,91	64,77	58,99	68,05
Żirany	53,75	59,42	52,08	63,38

Z badań wynika, że stopień redukcji węglem kwarcytu Owruć jest znacznie wyższy w porównaniu z pozostałymi badanymi kwarcytami. To może potwierdzać lepsze właściwości technologiczne kwarcytu Owruć, jednak w warunkach przemysłowych pieca rezystancyjno-łukowego proces redukcji krzemionki jest znacznie bardziej złożony. Na różnice w redukcyjności kwarcytów w warunkach laboratoryjnych posiadają wpływ takie właściwości jak trwałość termiczna, zanieczyszczenia w postaci tlenków Al_2O_3 , CaO, MgO, TiO_2 , budowa mineralogiczna i właściwości strukturalne. Właściwości te nie mają istotnego wpływu na procesy zachodzące w wysokich temperaturach dolnych stref pieca rezystancyjno-łukowego. Zachodzą tam procesy redukcji krzemionki w stanie ciekłym za pomocą węgla SiC. Efektem tego jest generowanie gazowego tlenku SiO i tworzenie się krzemu metalicznego zgodnie z reakcjami -5-6).

Podsumowując, badania laboratoryjne mogą dać pewien obraz właściwości technologicznych kwarcytów, jednak dopiero próby technologiczne w skali przemysłowej mogą dać systematyczne określenie przydatności danego surowca na podstawie przeprowadzonych doświadczeń i zgodnie z przyjętymi w zakładzie kryteriami procesu technologicznego. Tworzony obecnie moduł prób i testów w programie PSOTnik umożliwi w przyszłości budowę bazy badań laboratoryjnych i sprzężonych z nimi badań przemysłowych, co w założeniu umożliwi szersze wykorzystanie wyników badań laboratoryjnych przy określaniu przydatności technologicznej kwarcytów.

3.2. Badania własne właściwości technologicznych kwarcytów w warunkach laboratoryjnych

W ramach realizacji niniejszej rozprawy doktorskiej wykonano w 2023 roku w laboratorium Badań Geotechnicznych i Geomechanicznych Akademii Górniczo-Hutniczej im. St. Staszica w Krakowie badania parametrów kwarcytów ze złóż Bukowa Góra, Tołkaczewski i Żirany [80]. Wydobyciem kwarcytu ze złoża Bukowa Góra zajmuje się spółka PCC Silicium (wcześniej Kopalnia i Zakład Wzbogacania Kwarcytu Bukowa Góra) znajdująca się w Łącznej w powiecie skarżyskim. Zakład wydobywczy powstał w 1972 w związku z koniecznością zapewnienia dostaw wysokojakościowego surowca niezbędnego do wytwarzania żelazokrzemu do Huty „Łaziska”. Od tamtej pory kwarcyt ze złoża Bukowa Góra jest podstawowym surowcem krzemonośnym w spółce Re Alloys. Złoże Tołkaczewski znajduje się na Ukrainie w obwodzie żytomierskim niedaleko miasta Owruż. Eksploatacja złoża jest prowadzona od 1941 roku przez Tołkaczewski Zakład Górniczo-Wzbogacający. Kwarcyt jest stosowany w Re Alloys od 2013 roku jako drugi kwarcyt podstawowy obok kwarcytu ze złoża Bukowa Góra. Złoże Żirany znajduje się na Słowacji w kraju nitrzańskim. Kwarcyt z tego złoża jest stosowany w Re Alloys od 2022 roku i jest zamiennikiem kwarcytu z nieczynnego złoża „Taczalin”.

Zakres zrealizowanych badań obejmował:

- 1) określenie składu chemicznego kwarcytu surowego oraz wypalonego w temperaturze 1460 °C;
- 2) wyznaczenie gęstości pozornej, gęstości właściwej oraz porowatości otwartej kwarcytu surowego oraz wypalonego w temperaturze 1460 °C;
- 3) oznaczenie strat prażenia w kwarcytach surowych;
- 4) oznaczenie wytrzymałości na ściskanie kwarcytu surowego oraz wypalonego w temperaturze 1460 °C;
- 5) wyznaczenie wytrzymałości termicznej i mechanicznej metodą bębnową;
- 6) wykonanie opisu mikroskopowego kwarcytu surowego oraz wypalonego w temperaturze 1460 °C.

Określenie składu chemicznego polegało na mineralizacji mikrofalowej w mieszaninie kwasów fluorowodorowego HF oraz azotowego HNO₃ próbek kwarcytów w temperaturze 240 °C oraz pod ciśnieniem maksymalnym ok. 80 bar. Mineralizat rozcieńczono do końcowej objętości 25 ml, który następnie podlegał analizie instrumentalnej. Badania wykonano techniką optycznej spektrometrii emisyjnej ze

wzbudzeniem w plazmie indukcyjnie sprzężonej (ICP-OES), zgodnie z normą PN-EN ISO 11885:2009 [81]. Wyniki analiz poszczególnych wskaźników zostały przeliczone do ich postaci tlenkowej. W tabelicy 16 przedstawiono skład chemiczny kwarcytów surowych (KwS) i wypalonych w temperaturze 1460 °C (KwW).

Tablica 16. Skład chemiczny badanych próbek kwarcytu w stanie surowym i wyprażonym [80]

Złoże	Bukowa Góra			Tołkaczewski			Żirany		
	KwS	KwW	Δ	KwS	KwW	Δ	KwS	KwW	Δ
Składnik	% mas.	% mas.	%	% mas.	% mas.	%	% mas.	% mas.	%
Al ₂ O ₃	0,827	0,506	-38,9	1,128	1,025	-9,1	2,229	1,096	-50,8
CaO	0,016	0,008	-49,7	0,011	0,004	-63,4	0,037	0,005	-87,8
CuO	0,006	0,001	-74,1	0,080	0,007	-91,0	0,082	0,002	-98,0
Fe ₂ O ₃	0,105	0,014	-86,1	0,072	0,054	-24,3	0,270	0,045	-83,3
K ₂ O	0,098	0,018	-81,3	0,010	0,007	-26,0	0,392	0,031	-92,0
MgO	0,023	0,004	-82,4	0,003	0,001	-56,2	0,026	0,003	-88,5
Na ₂ O	0,009	0,006	-28,3	0,008	0,005	-35,4	0,034	0,010	-71,5
P ₂ O ₅	0,034	0,034	-1,5	0,035	0,032	-8,8	0,035	0,037	+6,8
SO ₃	0,018	0,012	-33,1	0,052	0,010	-80,9	0,028	0,008	-71,6
SiO ₂	98,824	99,370	+0,6	98,517	98,820	+0,3	96,747	98,735	+2,1
TiO ₂	0,013	0,003	-77,8	0,008	0,003	-62,5	0,005	0,002	-54,6
ZnO	0,004	0,001	-23,2	0,053	0,005	-85,7	0,055	0,001	-95,6

Składy chemiczne kwarcytów w stanie surowym i po wyprażeniu są znacznie zróżnicowane. We wszystkich badanych przypadkach wzrósł udział masowy krzemionki SiO₂, przy jednoczesnym zmniejszeniu udziału masowego pozostałych tlenków, z wyjątkiem P₂O₅, którego zawartość pozostała na podobnym poziomie. Należy zwrócić uwagę na fakt, że z wyjątkiem Al₂O₃ i Fe₂O₃, zawartość tlenków pozostałych pierwiastków spada do dość zbliżonego poziomu, niezależnie od ich zawartości początkowej, co świadczy o częściowej homogenizacji składu chemicznego kwarcytów pochodzących z różnych źródeł. Największy spadek zawartości zaobserwowano dla pierwiastków tworzących związki lotne przy wysokich wartościach temperatury, jak K, Na i S. Interesujący z punktu widzenia technologii jest fakt braku zmiany zawartości fosforu mimo dość niskiej (ok. 580 °C) temperatury wrzenia P₂O₅, co może świadczyć o tym, że fosfor w kwarcycie jest obecny głównie jako składnik fosforanów o wyższej temperaturze parowania i niższej lotności.

Badanie gęstości objętościowej, gęstości właściwej oraz porowatości otwartej wykonano w oparciu o normę PN-EN 1936 [82]. Parametry te oznaczono dla kwarcytów

z złóż Bukowa Góra, Tołkaczewski i Żirany na 2 próbkach surowych i wypalonych w temperaturze 1460 °C. Uzyskane wyniki przedstawiono w tabelicy 17.

Tablica 17. Porowatość otwarta, gęstość objętościowa i właściwa badanych próbek kwarcytu [80]

Złoże	Porowatość otwarta			Gęstość objętościowa			Gęstość właściwa		
	KwS	KwW	Δ	KwS	KwW	Δ	KwS	KwW	Δ
	%	%	%	g/cm ³	g/cm ³	%	g/cm ³	g/cm ³	%
Bukowa Góra	1,38	11,02	+698,6	2,61	2,06	-21,1	2,65	2,41	-9,1
Tołkaczewski	0,80	3,75	+368,8	2,62	2,27	-13,4	2,65	2,44	-7,9
Żirany	1,22	7,16	+486,9	2,56	2,08	-18,8	2,66	2,43	-8,6

Po wyprażeniu porowatość otwarta kwarcytów wzrasta, a równocześnie maleje gęstość. Wynika to z przedstawionych wcześniej przemian polimorficznych krzemionki i wzrostu objętości podczas wygrzewania i może być odzwierciedleniem trwałości termicznej kwarcytów. Zamieszczone w tabelicy 17 wyniki badań wskazują, że trwałość termiczna kwarcytu Tołkaczewskiego jest największa, a najmniejsza kwarcytu Bukowa Góra.

Oznaczenie wytrzymałości na ściskanie wykonano zgodnie z normą PN-EN 1926:2007 [83]. Badanie zostało przeprowadzone na 3 próbkach walcowych o średnicy 27 mm i wysokości 27 mm. W tabelicy 18 przedstawiono uśrednione wartości wytrzymałości na ściskanie dla kwarcytów surowych i wypalonych w temperaturze 1460 °C.

Tablica 18. Wytrzymałość na ściskanie badanych próbek kwarcytu [80]

Złoże	Wytrzymałość na ściskanie		
	KwS	KwW	Δ
	MPa	MPa	%
Bukowa Góra	201,34	50,53	-74,9
Tołkaczewski	170,68	130,40	-23,6
Żirany	87,98	20,78	-76,4

Przeprowadzone badania wykazują znaczne różnice w wartościach wytrzymałości na ściskanie kwarcytów. Badania te potwierdzają najwyższą wytrzymałość i trwałość termiczną kwarcytu ze złoża Tołkaczewskiego. Po wyprażeniu jego wytrzymałość na ściskanie jest najwyższa oraz cechuje się najmniejszym spadkiem wytrzymałości po wyprażeniu (23,6 %). Spadek wytrzymałości kwarcytów Bukowa Góra i Żirany jest znacznie wyższy w porównaniu z kwarcytem Tołkaczewskim i dla obydwu kwarcytów wynosi około 75 %. Wartości bezwzględne wytrzymałości kwarcytów Bukowa Góra i Żirany znacznie się różnią. Można przypuszczać, że powodem tych różnic nie są przemiany

polimorficzne kwarcu zachodzące w trakcie nagrzewania, ale inne czynniki związane z właściwościami geologicznymi złóż oraz sposobem obróbki kwarcytów w zakładach przetwórczych u dostawcy.

Oznaczenie strat prażenia badanych kwarcytów wykonano zgodnie z normą PN-H-04155:2008 [84]. Uśrednione i zmielone próbki wysuszono w temperaturze $(105 \pm 5) ^\circ\text{C}$ do stałej masy. Z każdej z nich pobrano naważki o wadze ok. 1 g i wyprażono w piecu elektrycznym w temperaturze $(1100 \pm 25) ^\circ\text{C}$ przez 1 h, a następnie przez ok. 10 min. do uzyskania stałej masy. Próbki po ostudzeniu zważono z dokładnością do 0,1 mg. W tabelicy 19 przedstawiono uzyskane wyniki strat prażenia dla kwarcytów ze złóż Bukowa Góra, Tołkaczewski i Żirany.

Tablica 19. Straty prażenia badanych próbek kwarcytu

Złoże	Straty prażenia, %
Bukowa Góra	0,24
Tołkaczewski	0,24
Żirany	0,49

Wyniki badań przedstawione w tabelicy 19 należy analizować w korelacji z wynikami badań składu chemicznego przedstawionymi w tabelicy 16. Na wskazane wyniki badań składają się straty prażenia związane z efektami rozkładu wodorotlenków, w szczególności $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (endotermiczny efekt w zakresie $380 \div 460 ^\circ\text{C}$), rozkładu siarczanów i węglanów, zwłaszcza CaCO_3 (endotermiczny efekt w zakresie $600 \div 800 ^\circ\text{C}$), oraz parowania związków lotnych o temperaturze parowania niższej niż temperatura badania strat prażenia, tj. $(1100 \pm 25) ^\circ\text{C}$, np. parowanie KCl rozpoczyna się już od temperatury ok. $850 ^\circ\text{C}$, a kończy się ok. $1200 ^\circ\text{C}$ [85].

W celu określenia skłonności kwarcytów do rozpadu pod wpływem przemian polimorficznych w trakcie nagrzewania przeprowadzono badania trwałości termicznej metodą bębnową. W warunkach Re Alloys próba ta polega na wprowadzeniu do pieca laboratoryjnego próbki 20 kawałków kwarcytu o granulacji $20 \div 30$ mm i wytrzymywaniu w temperaturze $1300 ^\circ\text{C}$ przez 1 godzinę. Po ochłodzeniu na wolnym powietrzu do temperatury otoczenia próbka poddana jest analizie granulometrycznej na sitach o oczkach 20 mm, 10 mm, 4 mm i 2 mm. Następnie frakcja >20 mm poddana jest przez 2 minuty próbie wytrzymałościowej wewnątrz wirującego bębna. Bęben stalowy o średnicy 200 mm i szerokości 100 mm z czterema żebrami o wysokości 17 mm usytuowanymi symetrycznie wewnątrz obraca się z prędkością 40 obr/min. Po próbie wytrzymałościowej zawartość bębna poddana jest ponownie analizie granulometrycznej. Miara wytrzymałości termicznej

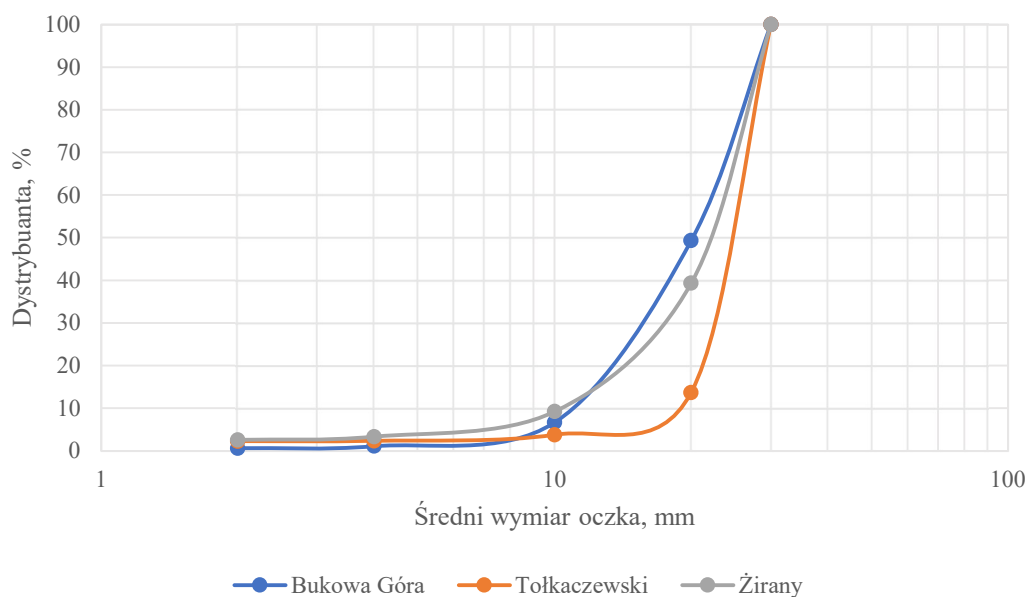
kwarcytów jest sumaryczny wynik badań składu granulometrycznego po próbie nagrzewania i chłodzenia, oraz próbie wytrzymałościowej w bębnie. Dla badanych kwarcytów wyniki z poszczególnych etapów badań wytrzymałości termicznej dotyczące składów granulometrycznych zamieszczono w tablicy 20 oraz przedstawiono w sposób graficzny na rys. 38 w postaci krzywych skumulowanego rozkładu (dystrybuanty). Oprócz średniej wielkości ziarna (tablica 20), wyniki badań wytrzymałości termicznej kwarcytów charakteryzuje się za pomocą wskaźników liczbowych [86]:

- 1) DI (Dust Index) – procentowy udział frakcji pylistej < 2 mm, %
- 2) FI (Fines Index) – procentowy udział drobnej frakcji < 10 mm, %
- 3) HI (Heat Index) – procentowy udział frakcji grubej > 20 mm, %
- 4) TSI (Thermal Strength Index) określony za pomocą zależności:

$$TSI = \frac{(\% > 20mm) + (\% > 10mm) + (\% > 4mm) + (\% > 2mm)}{4}, \% \quad (38)$$

Tablica 20. Wyniki badań składu granulometrycznego kwarcytów po badaniach trwałości termicznej w temperaturze T = 1300 °C i po próbie bębnowej badania wytrzymałości [80]

Bukowa Góra											
Parametry sit		Analiza po wyprażeniu			Próba bębnowa						
Frakcja	d oczka	m (1)	ud (1)	ud _s (1)	m (2)	ud (2)	ud _s (2)	m (1+2)	ud (1+2)	ud _s (1+2)	Średnie ziarno
mm	mm	g	%	%	g	%	%	G	%	%	mm
<2	2	0,9	0,13	0,13	3,7	0,52	0,52	4,6	0,65	0,65	1
2÷4	4	0,8	0,11	0,24	2,7	0,38	0,91	3,5	0,50	1,15	3
4÷10	10	16,9	2,39	2,63	22,3	3,16	4,07	39,2	5,55	6,70	7
10÷20	20	163,5	25,16	25,79	137,7	19,50	23,56	301,2	42,65	49,35	15
>20	30	524,1	74,21	100,00	357,7	50,65	100,00	357,7	50,65	100,00	25
		706,2	100,00		524,1	74,21		706,2	100,00		19,47
Tolkaczewski											
<2	2	0,1	0,01	0,01	17,4	2,3	2,30	17,5	2,31	2,31	1
2÷4	4	0	0,00	0,01	0,5	0,1	2,37	0,5	0,07	2,38	3
4÷10	10	0,2	0,03	0,04	10,6	1,4	3,77	10,8	1,43	3,81	7
10÷20	20	9,7	1,28	1,32	65	8,7	12,37	74,7	9,88	13,69	15
>20	30	746,3	98,68	100,00	652,8	87,5	100,00	652,8	86,31	100,00	25
		756,3	100,00		746,3	98,68		756,3	100,00		23,19
Żirany											
<2	2	0,2	0,03	0,03	18,8	2,56	2,55	19,0	2,58	2,58	1
2÷4	4	0,2	0,03	0,05	5,5	0,75	3,31	5,7	0,78	3,36	2
4÷10	10	2,1	0,29	0,34	41,2	5,60	8,91	43,3	5,89	9,25	7
10÷20	20	35,1	4,77	5,11	186,1	25,32	34,23	221,2	30,09	39,34	15
>20	30	697,5	94,89	100,00	445,9	60,66	100,00	445,9	60,66	100,00	25
		735,1	100,00		697,5	94,89		735,1	100,00		20,14

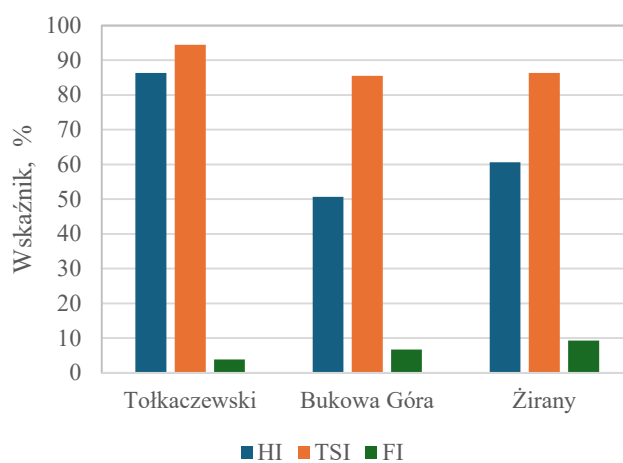


Rys. 38. Badania wytrzymałości termicznej kwarcytów metodą bębnową w temperaturze 1300 °C w postaci skumulowanych rozkładów wyznaczonych na podstawie analiz granulometrycznych

Wartości wskaźników charakteryzujących wytrzymałość termiczną badanych kwarcytów zamieszczono w tabelicy 21 oraz przedstawiono w sposób graficzny na rys. 39.

Tablica 21. Wskaźniki liczbowe charakteryzujące wytrzymałość termiczną kwarcytów

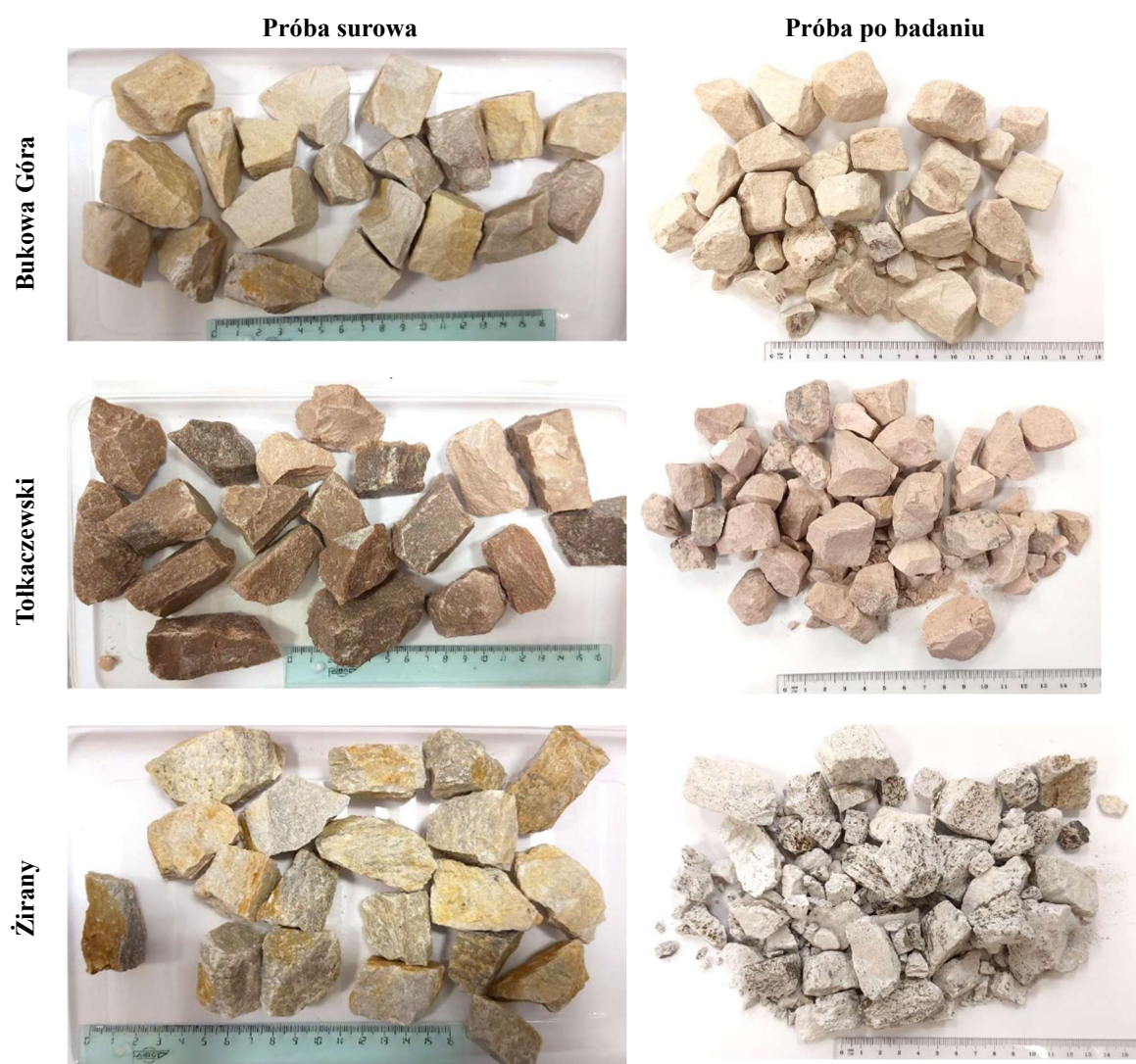
Wskaźnik	Tołkaczewski	Bukowa Góra	Żirany
HI, %	86,31	50,65	60,66
TSI, %	94,45	85,54	86,37
FI, %	3,81	6,70	9,25
DI, %	2,31	0,65	2,58



Rys. 39. Wskaźniki charakteryzujące trwałość termiczną badanych kwarcytów

Zgodnie z przedstawionymi wcześniej wynikami badań laboratoryjnych, uzyskane wyniki potwierdzają wysoką wytrzymałość termiczną kwarcytu Tołkaczewski. Wytrzymałości termiczne kwarcytów Bukowa Góra i Żirany w temperaturze 1300 °C są znacznie niższe w porównaniu z kwarcytem Tołkaczewski. Przedstawione wyniki badań laboratoryjnych na Uniwersytecie Technicznym w Koszycach [79] wskazują, że różnice te są jeszcze większe w temperaturach 1450 °C i 1600 °C.

Na rys. 40 przedstawiono wygląd prób kwarcytów ze złóż Bukowa Góra, Tołkaczewski i Żirany w stanie surowym i po przeprowadzeniu badania na wytrzymałość termiczną i mechaniczną w temperaturze 1300 °C.



Rys. 40. Ocena wizualna stopnia rozdrobnienia badanych próbek kwarcytów po przeprowadzeniu badań wytrzymałości termicznej i mechanicznej

Wyniki badań wytrzymałości termicznej i mechanicznej podczas próby bębnowej wykazały znaczne różnice pomiędzy kwarcytami ze złóż Bukowa Góra, Tołkaczewski

i Żirany. Dokumentacja fotograficzna również wskazuje na wyższy stopień rozdrobnienia kawałków kwarcytów Żirany niż Bukowa Góra i Tołkaczewski.

Opis mikroskopowy kwarcytów wypalonych w temperaturze 1460 °C wskazuje wyraźną zmianę stanu zachowania ich składników. Wszystkie ziarna kwarcu uległy znacznemu spękaniu spowodowanemu naprężeniami powstającymi podczas silnego rozgrzewania a następnie stygnięcia próbek skalnych. Oprócz spękań wewnątrzziarnowych powstały także spękania międzyziarnowe, które wpłynęły na zmniejszenie zwięzłości skały. Największemu przekształceniu struktury uległ kwarcyt ze złoża Żirany. W skale doszło do powstania bardzo licznych porów o nieregularnych kształtach i zróżnicowanych wielkościach dochodzących do kilku milimetrów. Również w miejscu wcześniejszego występowania muskowitu powstały wydłużone pory o zaokrąglonych brzegach, których kształt odwzorowuje pierwotne ułożenie blaszek muskowitu.

Przeprowadzone badania parametrów metalurgicznych kwarcytu nie dają jednoznacznej odpowiedzi na pytanie dotyczące ich właściwości metalurgicznych i przydatności technologicznej w procesach karbotermicznej redukcji krzemionki. Mogą jednak ułatwić podejmowania decyzji przy doborze kwarcytów do prób przemysłowych. Umożliwia to uniknięcie długotrwałych i kosztownych prób obarczonych dodatkowo ryzykiem ponoszenia strat produkcyjnych w związku z wprowadzeniem do procesu niesprawzonego surowca.

3.3. Badania własne właściwości technologicznych kwarcytów w warunkach przemysłowych

W poprzednich podrozdziałach przedstawiono wyniki badań laboratoryjnych kwarcytów oraz określono parametry, które mogą mieć istotny wpływ na ich właściwości technologiczne w procesie elektrotermicznym wytopu żelazokrzemu. Ustalono, że skład chemiczny kwarcytów nie jest jedynym kryterium określającym ich przydatność dla procesu wytopu żelazokrzemu. Minimalne wymagania dla kwarcytów to zawartość $\text{SiO}_2 > 98,5 \%$. Wymagania te spełniają wszystkie badane kwarcyty, a różnice w zawartości zanieczyszczeń (Al_2O_3 , TiO_2), nie dyskwalifikują żadnego z nich. Istotne różnice dotyczą wytrzymałości termicznej kwarcytów w temperaturze 1300 °C, a także w wyższych temperaturach (1450 °C i 1600 °C). Na uwagę zasługuje fakt, że badania laboratoryjne wytrzymałości termicznej kwarcytów charakteryzują się dużą powtarzalnością. Dobrą zgodność wyników uzyskano z badań przeprowadzonych w różnych laboratoriach, a nawet za pomocą różnych metod badawczych (badania termo-grawimetryczne, metoda kalorymetrii różnicowej). Celem

badania przemysłowych jest ustalenie przydatności i wiarygodności badań laboratoryjnych do oceny właściwości technologicznych kwarcytów. Może się wydawać, że badania przemysłowe są najbardziej obiektywną metodą oceny kwarcytów, ale w odróżnieniu od badań laboratoryjnych wyniki te są obciążone dużą niepewnością i nie zawsze są jednoznaczne. Jakość surowców nie jest jedynym czynnikiem, który wpływa na efektywność procesu technologicznego wytopu żelazokrzemu. Wskaźniki techniczno-ekonomiczne procesu są wypadkową wielu różnych czynników, które nie zawsze podlegają obiektywnej ocenie. Wynika to z dużej złożoności i niestabilności procesu elektrotermicznego wytopu żelazokrzemu w piecach rezystancyjno-łukowych oraz znacznym wpływie na jego przebieg czynnika ludzkiego. Dużo zależy od organizacji i zarządzania procesem technologicznym, a w szczególności sprawności urządzeń, sposobu składowania surowców i wpływu warunków atmosferycznych, a także kultury technicznej i kwalifikacji załogi. To utrudnia zapewnienie powtarzalności warunków prowadzenia procesu. Z tego względu w niniejszej pracy przyjęto założenie, że w badaniach przemysłowych właściwości technologicznych kwarcytów czas trwania prób powinien wynosić minimum 3 tygodnie. Do oceny właściwości technologicznych kwarcytów przyjęto średnie wartości wskaźników techniczno-ekonomiczne procesu wytopu żelazokrzemu FeSi75:

- 1) średni jednostkowy wskaźnik zużycia energii elektrycznej, kWh/Mg;
- 2) średni uzysk składnika podstawowego (Si), %;
- 3) średnią dobową wydajność pieca. Mg;

W badaniach porównawczych właściwości technologicznych kwarcytów uwzględniono jednakowe lub zbliżone warunki prowadzenia procesu:

- 1) identyczne jednostki piecowe, ciągła i bezawaryjna praca pieców, jednakowe parametry elektryczne i zbliżony sposób prowadzenia procesu (namiarowanie wsadu, liczba spustów itp.);
- 2) jednakowy asortyment produkcji (żelazokrzem FeSi75);
- 3) zbliżone parametry innych niż kwarcyty surowców (reduktory węglowe i surowce żelazonośne);
- 4) ujednolicony sposób obliczania wskaźników techniczno-ekonomiczne z pominięciem skrzepów żużlowych i odpadów kadziowych.

W badaniach wykorzystano opracowaną i wdrożoną w związku z realizacją niniejszej pracy doktorskiej bazę danych technologicznych – program PSOTnik – obejmującą dane technologiczne i produkcyjne w Re Alloys począwszy od 2008.

Korzystając z programu PSOTnik, przeprowadzono analizę danych statycznych i badania porównawcze kwarcytów w warunkach przemysłowych obejmujące różne okresy pracy pieców rezystancyjno-łukowych z uwzględnieniem następujących wariantów:

- Wariant 1 – porównanie wpływu kwarcytów ze złóż Jegłowa i Owruć na przebieg procesu technologicznego
- Wariant 2 – porównanie wpływu kwarcytów ze złóż Żirany, Bukowa Góra i Tołkaczewski na przebieg procesu technologicznego
- Wariant 3 – porównanie wpływu kwarcytów ze złóż Bukowa Góra i Tołkaczewski w różnym stosunku wsadowym na przebieg procesu technologicznego

W każdym z wariantów występuje kwarcyt Bukowa Góra lub kwarcyty ukraińskie (Owruć, Tołkaczewski), albo występują obydwa równocześnie. W krajowym przemyśle żelazostopowym właściwości technologiczne tych kwarcytów są dobrze znane. Kwarcyt Bukowa Góra jest stosowany w procesie wytopu żelazokrzemu od ponad 40 lat, a kwarcyty ukraińskie od ponad 20 lat. Równocześnie kwarcyty te były wielokrotnie badane w różnych laboratoriach ze względu na możliwość występowania niejednorodności złoża. Dlatego badania porównawcze z udziałem tych kwarcytów w warunkach przemysłowych ułatwiają ocenę właściwości technologicznych nowych kwarcytów. Pozwoli to na ocenę przydatności badań laboratoryjnych do oceny właściwości technologicznych kwarcytów w procesie wytopu żelazokrzemu.

Wariant 1. Badania porównawcze kwarcytów Jegłowa i Owruć były prowadzone zgodnie z planem przedstawionym w tablicy 22 w piecu XXII o mocy transformatorów 20 MVA. Udział pozostałych surowców w namiarze wsadowym (porcja mieszanki wsadowej wprowadzanej jednorazowo do pieca, składającej się z 500 kg sumy kwarcytów i, określonej przez technologa, masy reduktora i surowców żelazonośnych), a także parametry elektryczne pieca nie ulegały zmianie za wyjątkiem niewielkich korekt udziału reduktora węglowego oraz zgorzeliny walcowniczej. Korekty takie są normalne w codziennej praktyce technologicznej i są niezbędne. W tablicy 23 zamieszczono składy chemiczne kwarcytów i pozostałych surowców stosowanych w okresie porównawczym. Średnie wskaźniki technologiczne uzyskane podczas prób przedstawiono w tablicy 24. Jak wynika z danych

zamieszczonych w tablicach 23-26 kwarcyt Jegłowa charakteryzuje się gorszymi właściwościami technologicznymi w porównaniu z kwarcytem Owruć. Dotyczy to w szczególności jednostkowego wskaźnika zużycia energii elektrycznej i uzysku składnika podstawowego Si. Wprowadzenie kwarcytu Owruć w namiarze 350 kg na mieszankę (70 % całości kwarcytów) wpłynęło na nieznaczną poprawę wyników produkcyjnych pieca.

Tablica 22. Harmonogram wariantu 1 prób technologicznych optymalizacji procesu wytwarzania żelazokrzemu poprzez dobór surowców krzemonośnych w piecu XXII

Próba	Namiar kwarcytów, kg		Liczba piecodób
	Owruć	Jegłowa	
I	500	-	30
II	350	150	30
III	-	500	20

Tablica 23. Parametry techniczne i skład chemiczny surowców stosowanych w wariantcie 1 prób technologicznych optymalizacji procesu wytwarzania żelazokrzemu poprzez dobór surowców krzemonośnych

Nazwa surowca	Zawartość, % mas.												
	W ^r	V ^d	A ^d	C _{fix} ^r	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	P ₂ O ₅	S	Cl
Kwarcyt Jegłowa	0,52	-	-	-	98,30	1,19	0,28	0,10	0,12	0,01			
Kwarcyt Owruć	0,32	-	-	-	98,01	1,54	0,12	0,08	0,21	0,03			
Węgiel Wujek	6,2	33,4	6,0	56,84	2,87	1,77	0,59	0,05	0,37	0,19	0,036	0,623	0,32
Węgiel Chwałowice	7,1	39,3	5,1	51,65	1,74	1,46	0,89	0,01	0,28	0,14	0,135	0,322	0,06
Zgorzelina	3,8	-	-	-	1,80	0,30	73,51		0,22		0,034		
Zrębki drewna	49,5	81,2	0,77	9,11									

Dla zgorzeli walcowniczej zawartość żelaza przeliczona na zawartość pierwiastkową

Tablica 24. Wskaźniki technologiczne uzyskane w wariantcie 1 prób technologicznych optymalizacji procesu wytwarzania żelazokrzemu poprzez dobór surowców krzemonośnych w piecu XXII

Próba	E	Produkcja	Skrzepy	Udział skrzepów	WSK	t _p	t _{ref}	WD
	MWh	Mg	Mg	% mas.	MWh/Mg	min	doba	Mg/doba
I	11551,93	1382,46	35,56	2,50	8,356	1276	30	47,48
II	11739,49	1388,98	37,98	2,66	8,452	480	30	46,82
III	7489,90	875,22	38,14	4,17	8,558	784	20	44,99

Tablica 25. Osiągnięte wskaźniki zużycia surowców w wariantcie 1 prób technologicznych optymalizacji procesu wytwarzania żelazokrzemu poprzez dobór surowców krzemonośnych w piecu XXII

Próba	Owruć	Jegłowa	Wujek	Chwałowice	Zgorzelina	Zrębki	Masa elektrodowa
	kg/Mg	kg/Mg	kg/Mg	kg/Mg	kg/Mg	kg/Mg	kg/Mg
I	1837	-	796	341	272	440	45
II	1298	553	733	314	255	444	44
III	-	2042	816	350	282	451	49

Analizując dane zawarte w tabelicy 24 można stwierdzić, że stosowanie kwarcytu ze złoża Jegłowa prowadzi do pogorszenia wskaźników techniczno-ekonomicznych procesu wytwarzania żelazokrzemu w piecowni IV. W porównaniu z okresem stosowania wyłącznie kwarcytu Owruć obniżeniu uległ wskaźnik wydajności dobowej o 2,32 % w piecu XXII oraz stosownemu pogorszeniu wskaźnik zużycia energii elektrycznej. Również jak wynika z tabelicy 25, stosowanie kwarcytu ze złoża Jegłowa powoduje znaczny wzrost jednostkowego wskaźnika zużycia kwarcytów oraz reduktorów, przy czym wskaźniki zużycia pozostałych surowców pozostały na zbliżonym poziomie. Jednocześnie należy podkreślić, że w pracy [74] kwarcyt Jegłowa nie został zdyskwalifikowany jako surowiec do produkcji żelazokrzemu. Przeprowadzone badania wskazywały na zadowalającą wytrzymałość termiczną oraz odporność kwarcytu Jegłowa na szoki termiczne. Słusznie zauważył B. Machulec, bazując na doświadczeniu przy stosowaniu kwarcytu ze złoża „Stanisław”, że nawet niewielkie różnice składu mineralogicznego mogą mieć wpływ na proces technologiczny wytwarzania żelazokrzemu, przy czym wysoka jednorodność składu mineralogicznego nie wpływa korzystnie na proces wytopu [36].

W tabelicy 26 zestawiono uzyskane średnie ważone składów chemicznych wytwarzanego FeSi75 przy stosowaniu kwarcytu Jegłowa oraz kwarcytu Owruć oraz uzysk krzemu do stopu.

Tablica 26. Uzyskany skład chemiczny żelazokrzemu oraz uzysk Si do stopu osiągnięty w wariancie 1 prób technologicznych optymalizacji procesu wytwarzania żelazokrzemu poprzez dobór surowców krzemonośnych

Próba	Si	Al	Ti	Ca	Uzysk Si
	% mas.	% mas.	% mas.	% mas.	%
I	75,42	1,32	0,15	0,14	87,86
II	75,37	1,33	0,14	0,15	87,34
III	74,22	1,51	0,13	0,14	78,10

Przy wytwarzaniu FeSi75 kwarcyt Jegłowa wnosił więcej glinu do stopu niż kwarcyt Owruć, dodatkowo uzysk Si do stopu był znacznie niższy przy stosowaniu kwarcytu Jegłowa. Mając na uwadze pogorszenie wszystkich istotnych w procesie wytwarzania FeSi75 wskaźników stwierdzono brak podstaw do wprowadzenia kwarcytu Jegłowa jako surowca do stałego zastosowania przy produkcji żelazokrzemu.

Wariant 2. Badania porównawcze kwarcytów Żirany, Tołkaczewski i Bukowa Góra były prowadzone zgodnie z planem przedstawionym w tablicy 27 w piecach XVII i XVIII piecowni III o mocy transformatorów 12 MVA każdy oraz w piecach piecowni IV o mocy transformatorów 20 MVA każdy. Udział pozostałych surowców w namiarze wsadowym, a także parametry elektryczne pieca nie ulegały zmianie za wyjątkiem niewielkich korekt udziału reduktora węglowego oraz zgorzeli walcowniczej. W tablicy 28 zamieszczono składy chemiczne kwarcytów i pozostałych surowców stosowanych w okresie porównawczym. Średnie wskaźniki technologiczne uzyskane podczas prób przedstawiono w tablicy 29. Jak wynika z danych zamieszczonych w tablicach 29-31 kwarcyt Żirany charakteryzuje się gorszymi właściwościami technologicznymi w porównaniu z kwarcytami Tołkaczewski i Bukowa Góra. Dotyczy to w szczególności jednostkowego wskaźnika zużycia energii elektrycznej i uzysku składnika podstawowego Si. Jednakże zastosowanie kwarcytu Żirany w mieszance wsadowej umożliwiło wytworzenie FeSi75 o obniżonej zawartości tytanu.

Tablica 27. Harmonogram wariantu 2 prób technologicznych optymalizacji procesu wytwarzania żelazokrzemu poprzez dobór surowców krzemonośnych

Próba	Piecownia	Namiar kwarcytów, kg			Liczba piecodób
		Bukowa Góra	Tołkaczewski	Żirany	
I	III	150	-	350	24
II	III	500	-	-	24
III	IV	300	-	200	24
IV	IV	250	250	-	24

Tablica 28. Parametry techniczne i skład chemiczny surowców stosowanych w wariantcie 2 prób technologicznych optymalizacji procesu wytwarzania żelazokrzemu poprzez dobór surowców krzemonośnych

Nazwa surowca	Zawartość, % mas.												
	W ^r	V ^d	A ^d	C _{fix}	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	P ₂ O ₅	S	Cl
Kwarcyt Bukowa Góra	0,4	-	-	-	98,2	0,41	0,97	0,070	0,008	0,070	0,016		
Kwarcyt Tołkaczewski	0,5	-	-	-	97,6	1,41	0,64	0,056	0,011	0,035	0,036		
Kwarcyt Żirany	0,6	-	-	-	96,2	1,66	1,25	0,020	0,017	0,068	0,101		
Węgiel Marcel	4,4	30,3	2,8	64,0	1,02	0,55	0,46	0,016	0,358	0,123	0,002	0,278	0,11
Węgiel Kolumbia	14,1	40,3	5,3	46,8	2,40	0,67	1,08	0,029	0,220	0,096	0,004	0,656	
Węgiel drzewny	48,2	38,8	6,1	28,5	3,09	1,17	0,43	0,044	0,175	0,107	0,007	0,369	
Zgorzelina	3,2	-	-	-		0,14	75,1		0,052	0,28	0,032		
Zrębki drewna	53,2	74,1	0,71	11,8									

Dla zgorzeli walcowniczej zawartość żelaza przeliczona na zawartość pierwiastkową

Tablica 29. Wskaźniki technologiczne uzyskane w wariancie 2 prób technologicznych optymalizacji procesu wytwarzania żelazokrzemu poprzez dobór surowców krzemonośnych

Próba	Piec/ Piecownia	E	Produkcja	Skrzepy	Udział skrzepów	WSK	t _p	t _{ref}	WD
		MWh	Mg	Mg	% mas.	MWh/Mg	min	doła	Mg/doła
I	XVII	4044,957	442,53			9,141	935	24	18,95
	XVIII	3985,386	438,17			9,096	934	24	18,76
	W-III	8030,343	880,7	41,76	4,53	9,118	1869	48	37,72
II	XVII	4073,231	487,52			8,355		24	20,31
	XVIII	4082,362	486,71			8,388		24	20,28
	W-III	8155,593	974,23	38,68	3,82	8,371	0	48	40,59
III	XXII	9068,415	1054,28			8,602	789	24	44,95
	XXIII	9246,913	1075,9			8,595	332	24	45,26
	W-IV	18315,328	2130,18	63,38	2,89	8,598	1121	48	90,22
IV	XXII	9522,213	1144,54			8,320	77	24	47,80
	XXIII	9272,616	1109,85			8,355	838	24	47,39
	W-IV	18794,829	2254,39	55,84	2,42	8,337	915	48	95,19

Tablica 30. Osiągnięte wskaźniki zużycia surowców w wariancie 2 prób technologicznych optymalizacji procesu wytwarzania żelazokrzemu poprzez dobór surowców krzemonośnych

Próba	Kwarcyt			Węgiel			Zgorzelina	Zrębki	Masa elektrodowa
	Bukowa Góra	Tołkaczewski	Żirany	Marcel	Kolumbia	Drzewny			
	kg/Mg	kg/Mg	kg/Mg	kg/Mg	kg/Mg	kg/Mg			
I	474	-	1542	752	523	-	268	644	53
II	1845	-	-	801	394	-	258	591	50
III	1044	-	873	853	-	343	294	459	34
IV	930	929	-	990	-	186	310	446	35

Analizując dane zawarte w tablicy 29 można stwierdzić, że stosowanie kwarcytu ze złoża Żirany prowadzi do znacznego pogorszenia wskaźników techniczno-ekonomicznych procesu wytwarzania żelazokrzemu zarówno w piecowni III jak i w piecowni IV. W piecach piecowni III w porównaniu z okresem stosowania wyłącznie kwarcytu Bukowa Góra obniżeniu uległ wskaźnik wydajności dobowej o 7,09 %, a w piecach piecowni IV o 5,22 %. Również odpowiedniemu pogorszeniu uległ wskaźnik zużycia energii elektrycznej. W piecach piecowni III wzrósł on o 8,19 %, zaś w piecach piecowni IV o 3,13 %. Również wzrósł udział powstałych skrzepów i wilków zarówno w piecowni III, jak i IV. Dodatkowo, jak wynika z tablicy 30, stosowanie kwarcytu ze złoża Żirany powoduje znaczny wzrost jednostkowego wskaźnika zużycia kwarcytów oraz reduktorów, przy czym wskaźniki zużycia pozostałych surowców są na zbliżonym poziomie. Podobnie, jak w przypadku

kwarcytu ze złoża Jegłowa badania wytrzymałości termicznej i mechanicznej wskazywały na gorszą trwałość niż w przypadku kwarcytów Tołkaczewski i Bukowa Góra.

W tabelicy 31 zestawiono uzyskane średnie ważone składów chemicznych wytwarzanego FeSi75 przy stosowaniu kwarcytu Żirany i pozostałych kwarcytów oraz uzysk krzemu do stopu.

Tablica 31. Uzyskany skład chemiczny żelazokrzemu oraz uzysk Si do stopu osiągnięty w wariacie 2 prób technologicznych optymalizacji procesu wytwarzania żelazokrzemu poprzez dobór surowców krzemonośnych

Próba	Piecownia	Si	Al	Ti	Ca	P	S	Cr	Mn	Uzysk Si
		% mas.	% mas.	% mas.	% mas.	% mas.	% mas.	% mas.	% mas.	%
I	III	74,80	0,89	0,09	0,08	0,037	0,06	0,002	0,29	81,2
II	III	74,93	0,57	0,10	0,14	0,019	0,05	0,001	0,13	87,5
III	IV	74,78	1,01	0,09	0,17	0,027	0,07	0,002	0,07	85,0
IV	IV	75,38	0,91	0,11	0,15	0,022	0,06	0,002	0,06	88,0

Wyniki przedstawione w tabelicy 31 wyraźnie wskazują na znacznie gorszy uzysk krzemu do stopu przy stosowaniu kwarcytu ze złoża Żirany zarówno w piecach piecowni III, jak piecowni IV niż przy stosowaniu kwarcytów ze złóż Bukowa Góra i Tołkaczewski. Oprócz tego znacząco wzrosła w stopie zawartość fosforu – blisko dwukrotnie – oraz glinu. Jednocześnie należy zauważyć, że stosowanie kwarcytu ze złoża Żirany rzeczywiście obniżyło zawartość tytanu do pożądanej wartości poniżej 0,1 %, jednakże istotnie gorsze wskaźniki techniczno-ekonomiczne stosowania kwarcytu Żirany znacznie przewyższają zalety jego stosowania.

Wariant 3. Na szczególną uwagę zasługuje porównanie wyników badań przemysłowych kwarcytów Bukowa Góra i kwarcytów ukraińskich, które są od dłuższego czasu stosowane jako podstawowy surowiec do produkcji stopów w Re Alloys sp. z o.o. Badania porównawcze kwarcytów Tołkaczewski i Bukowa Góra były prowadzone zgodnie z planem przedstawionym w tabelicy 32 w piecach piecowni IV o mocy transformatorów 20 MVA. Udział pozostałych surowców w namiarze wsadowym, a także parametry elektryczne pieca nie ulegały zmianie za wyjątkiem niewielkich korekt udziału reduktora węglowego oraz zgorzeliny walcowniczej. W tabelicy 33 zamieszczono składy chemiczne kwarcytów i pozostałych surowców stosowanych w okresie porównawczym. Średnie wskaźniki technologiczne uzyskane podczas prób przedstawiono w tabelicy 34.

Tablica 32. Harmonogram wariantu 3 prób technologicznych optymalizacji procesu wytwarzania żelazokrzemu poprzez dobór surowców krzemonośnych

Próba	Namiar kwarcytów, kg		Próba	Namiar kwarcytów, kg	
	Bukowa Góra	Tołkaczewski		Bukowa Góra	Tołkaczewski
I	500	-	IV	200	300
II	300	200	V	150	350
III	250	250	VI	-	500

Tablica 33. Parametry techniczne i skład chemiczny surowców stosowanych w wariantcie 3 prób technologicznych optymalizacji procesu wytwarzania żelazokrzemu poprzez dobór surowców krzemonośnych

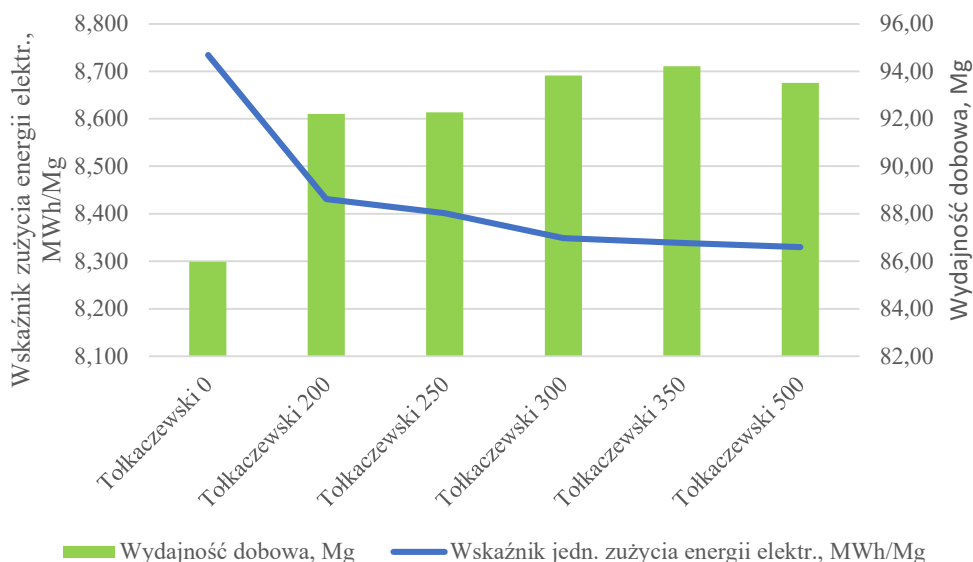
Nazwa surowca	Zawartość, % mas.												
	W ^r	V ^d	A ^d	C _{fix}	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	P ₂ O ₅	S	Cl
Kwarcyt Bukowa Góra	0,4	-	-	-	98,50	0,30	0,84	0,05			0,004		
Kwarcyt Tołkaczewski	0,4	-	-	-	97,60	1,30	0,78	0,07	0,01	0,01	0,007		
Węgiel Marcel	3,9	30,4	3,2	63,8	0,88	0,32	0,69		0,51	0,19	0,030	0,25	0,11
Węgiel Chwałowice	7,1	39,3	5,1	51,7	1,74	1,46	0,89		0,28	0,14	0,132	0,32	0,26
Zgorzelina	4,5	-	-	-	0,11	0,41	71,50		1,80		0,039		
Zrębki drewna	52,5	73,2	0,8	10,3									

Dla zgorzeli walcowniczej zawartość żelaza przeliczona na zawartość pierwiastkową

Tablica 34. Wskaźniki technologiczne uzyskane w wariantcie 3 prób technologicznych optymalizacji procesu wytwarzania żelazokrzemu poprzez dobór surowców krzemonośnych

Próba	Piec/ Piecownia	E	Produkcja	Skrzepy	Udział skrzepów	WSK	t _p	t _{ref}	WD
		MWh	Mg	Mg	% mas.	MWh/Mg	min	doła	Mg/doła
I	XXII	5021	574,11			8,746	105	14	41,22
	XXIII	7397	847,67			8,727	88	19	44,76
	W-IV	12418	1421,78	100,9	6,63	8,734	193	33	85,98
II	XXII	11680	1390,93			8,397	450	30	46,85
	XXIII	11339	1339,37			8,466	666	30	45,34
	W-IV	23019	2730,3	141,86	4,94	8,431	1116	60	92,20
III	XXII	11646	1389,61			8,381	102	30	46,43
	XXIII	11480	1363,05			8,422	376	30	45,83
	W-IV	23126	2752,66	137,34	4,75	8,401	478	60	92,26
IV	XXII	13423	1603,53			8,371	921	35	46,67
	XXIII	13664	1641,04			8,326	278	35	47,15
	W-IV	27087	3244,57	138,14	4,08	8,348	1199	70	93,81
V	XXII	11735	1413,08			8,305	104	30	47,22
	XXIII	11771	1406,00			8,372	110	30	46,99
	W-IV	23507	2819,08	144,04	4,86	8,338	214	60	94,20
VI	XXII	8080	968,35			8,344	609	21	47,06
	XXIII	8083	971,96			8,316	107	21	46,45
	W-IV	16163	1940,31	95	4,67	8,330	716	42	93,51

Na podstawie danych zawartych w tabelicy 34 przedstawiono na rys. 41 wykres zależności wskaźnika zużycia energii elektrycznej oraz wskaźnika wydajności dobowej produkcji w piecach piecowni IV od namiaru kwarcytu Tołkaczewski w mieszance wsadowej.



Rys. 41. Wskaźniki technologiczne produkcji FeSi75 w piecu 20 MVA w wariantach III prób technologicznych optymalizacji procesu wytwarzania żelazokrzemu poprzez dobór surowców krzemonośnych

Analizując dane zawarte na wykresie przedstawionym na rys. 41 można zauważyć istotne różnice pomiędzy osiągniętymi wskaźnikami zużycia energii elektrycznej na Mg FeSi75 w zależności od udziału poszczególnych kwarcytów w mieszance wsadowej. Najgorszy wskaźnik zużycia energii elektrycznej i wydajności dobowej osiągnięto przy stosowaniu wyłącznie kwarcytu Bukowa Góra. Wraz ze wzrostem udziału kwarcytu Tołkaczewski w mieszance wsadowej obniża się wskaźnik zużycia energii elektrycznej z 8,734 MWh/Mg do 8,330 MWh/Mg. Również wskaźnik wydajności dobowej ulega poprawie wraz ze wzrostem udziału kwarcytu Tołkaczewski, przy czym najlepszy wynik osiągnięto przy prowadzeniu procesu ze stosunkiem kwarcytów 70:30 na korzyść kwarcytu Tołkaczewski. W porównaniu do okresu stosowania wyłącznie kwarcytu Bukowa Góra wydajność dobową wzrosła z 85,98 do 94,20 Mg.

W tabelicy 35 przedstawiono uzyskane wskaźniki zużycia surowców podczas prób technologicznych.

Tablica 35. Osiągnięte wskaźniki zużycia surowców w wariancie 3 prób technologicznych optymalizacji procesu wytwarzania żelazokrzemu poprzez dobór surowców krzemośnych

Próba	Bukowa Góra	Tołkaczewski	Marcel	Chwałowice	Zgorzelina	Zrębki	Masa elektrodowa
	kg/Mg	kg/Mg	kg/Mg	kg/Mg	kg/Mg	kg/Mg	kg/Mg
I	1918	-	746	391	274	470	43
II	1138	758	770	380	286	454	36
III	932	932	749	382	279	477	30
IV	743	1117	783	361	269	395	35
V	555	1301	830	298	278	483	33
VI	-	1845	814	355	281	450	36

Dane przedstawione w tablicy 35 potwierdzają wcześniejsze obserwacje odnośnie wpływu składu kwarcytów na wskaźniki techniczno-ekonomiczne procesu wytwarzania FeSi75. Stosowanie wyłącznie kwarcytu Bukowa Góra powoduje znaczny wzrost jednostkowego wskaźnika zużycia kwarcytów oraz reduktorów, przy czym wskaźniki zużycia pozostałych surowców są na zbliżonym poziomie.

W tablicy 36 zestawiono uzyskane średnie ważone składów chemicznych wytwarzanego FeSi75 przy stosowaniu kwarcytu Bukowa Góra oraz kwarcytu Tołkaczewski oraz uzysk krzemu do stopu.

Tablica 36. Uzyskany skład chemiczny żelazokrzemu oraz uzysk Si do stopu osiągnięty w wariancie 3 prób technologicznych optymalizacji procesu wytwarzania żelazokrzemu poprzez dobór surowców krzemośnych

Próba	Si	Al	Ti	Ca	P	Uzysk Si
	% mas.	% mas.	% mas.	% mas.	% mas.	%
I	74,45	1,24	0,12	0,36	0,022	83,85
II	75,67	1,06	0,12	0,11	0,023	86,51
III	75,40	0,96	0,10	0,13	0,024	87,77
IV	75,29	1,24	0,12	0,22	0,024	87,95
V	75,56	0,94	0,11	0,12	0,025	88,51
VI	75,46	1,22	0,11	0,18	0,027	89,13

Wyniki przedstawione w tablicy 36 potwierdzają wcześniejsze wnioski. Gorsze wskaźniki techniczno-ekonomiczne wytwarzania FeSi75 są pochodną niższego uzysku krzemu do gotowego stopu. Najniższy uzysk krzemu do stopu miał miejsce przy stosowaniu wyłącznie kwarcytu Bukowa Góra – 83,85 %, najwyższy przy stosowaniu wyłącznie kwarcytu Tołkaczewski – 89,13 %.

4. OPTIMALIZACJA PROCESU WYTWARZANIA STOPÓW KRZEMU POPRZEZ DOBÓR REDUKTORÓW WĘGLOWYCH

W metalurgii żelazostopów znajduje zastosowanie cały szereg reduktorów węglowych, które w procesie wytwarzania wysokoprocentowych stopów krzemu spełniają dwie funkcje. Są źródłem węgla pierwiastkowego biorącego udział w przebiegu procesów redukcyjnych oraz są regulatorem właściwości fizycznych warstwy materiałów wsadowych w piecu rezystancyjno-lukowym. W związku z tym, reduktory węglowe muszą z jednej strony posiadać odpowiednią reakcyjność, porowatość i zawartość węgla twardego, a z drugiej strony muszą zapewnić właściwą rezystancję materiałów wsadowych, umożliwiającą pełne wykorzystanie mocy transformatora i otrzymanie optymalnego rozkładu stref temperaturowych w przestrzeni roboczej wanny pieca przy uwzględnieniu wystarczającej gazoprzepuszczalności łoża wsadu.

W podrozdziale 4.1 przedstawiona została charakterystyka reduktorów węglowych, wyszczególnione i opisane zostały wymagania techniczne wobec nich, przedstawione zostały właściwości określające przydatność poszczególnych rodzajów reduktorów węglowych w procesie technologicznym wytopu stopów krzemu wraz z opisem przebiegu dotychczasowych badań laboratoryjnych i ich wyników w zakresie właściwości techniczno-technologicznych. W podrozdziale 4.2 opisane zostały własne badania laboratoryjne w zakresie właściwości reduktorów węglowych. W podrozdziale 4.3 zaprezentowano cykl prób technologicznych ze stosowania w namiarze wsadowym różnych reduktorów węglowych wraz z uzyskanymi wynikami produkcyjnymi w zakresie jakości gotowego stopu, wydajności agregatów piecowych, wskaźników zużycia surowców i energii elektrycznej. Próby technologiczne realizowane były z wykorzystaniem opracowanego w ramach niniejszej pracy doktorskiej programu PSOTnik.

4.1. Charakterystyka i właściwości określające przydatność reduktorów w procesie technologicznym wytopu stopów krzemu

Proces wytapiania żelazokrzemu w piecach rezystancyjno-lukowych jest procesem redukcji karbotermicznej krzemionki w obecności żelaza lub jego związków, zatem do przestrzeni roboczej wanny agregatu piecowego należy wprowadzić nośnik węgla pierwiastkowego. Najczęściej stosowanymi reduktorami węglowymi są węgiel kamienny, koks i półkoks węgla kamiennego. Rzadziej stosowane są węgiel brunatny, węgiel drzewny,

koks naftowy, koks pakowy, biomasa, brykiety torfowy, stałe produkty pirolizy surowców węglonośnych i inne.

Wskaźniki techniczno-ekonomicznego procesu wytwarzania żelazokrzemu są wprost zależne od jakości stosowanych reduktorów węglowych. Jak słusznie zauważa R. Sosnowski: „Właściwy dobór reduktora i sposób jego przygotowania w znacznym stopniu decydują o wskaźnikach procesu technologicznego” [33]. Do najważniejszych parametrów jakościowych reduktorów należą:

- 1) zawartość wilgoci;
- 2) zawartość części lotnych;
- 3) zawartość części mineralnej (popiołu) i jego skład chemiczny;
- 4) rezystywność;
- 5) porowatość;
- 6) reakcyjność;
- 7) wytrzymałość mechaniczna;
- 8) skład granulometryczny;

Wilgotność. Zawartość wilgoci w reduktorach węglowych zależy od ich higroskopijności, a w przypadku koksu i półkoksu również od sposobu ich gaszenia. Oprócz tego zawartość wilgoci zależy też od granulacji. Im drobniejszy materiał tym wilgotność wzrasta wskutek otwarcia zamkniętych por oraz zwiększenia powierzchni zwilżalnych. Wpływ zawartości wilgoci na przebieg procesu wytopu żelazokrzemu jest niejednoznaczny. Z jednej strony wzrost zawartości wilgoci pogarsza bilans cieplny wytopu z powodu strat ciepła na parowanie i dysocjację wody oraz może prowadzić do wzrostu zawartości wodoru w stopie. Z drugiej strony jednak większa zawartość wilgoci w surowcach wsadowych obniża temperaturę górnych warstw wsadu, sprzyjając tym samym warunkom kondensacji SiO oraz zwiększeniu reakcyjności materiałów węglowych poprzez aktywację parową. Oprócz tego doświadczenia własne wskazują, że transport i namiarowanie suchego reduktora pogarsza warunki sanitarne i higieniczne dla obsługi urządzeń dozująco-ważących poprzez wzrost zapylenia. Również stosowanie suchego reduktora powoduje wzrost temperatury górnych warstw wsadu, a przez to spadek ich rezystywności i spływanie głębokości posadowienia elektrod, co z kolei przyczynia się do zaburzenia temperatury w strefach reakcyjnych i zwiększonych strat krzemu na skutek parowania SiO. Praktyka przemysłowa pokazuje, że korzystniejsze jest stosowanie reduktora o zwiększonej wilgotności niż reduktora suchego. Największy problem technologiczny stanowi zmienna

wilgotność w poszczególnych partiach reduktora, szczególnie w przypadku składowania surowców wsadowych pod odkrytym niebem, która powoduje trudności w dotrzymaniu ustalonego stosunku C/SiO₂ w namiarze wsadowym i przyczynia się do zaburzenia procesu redukcji krzemionki. Z tego powodu konieczny jest w miarę ciągły pomiar wilgotności reduktorów w celu odpowiednio wczesnego skorygowania składu mieszanki wsadowej.

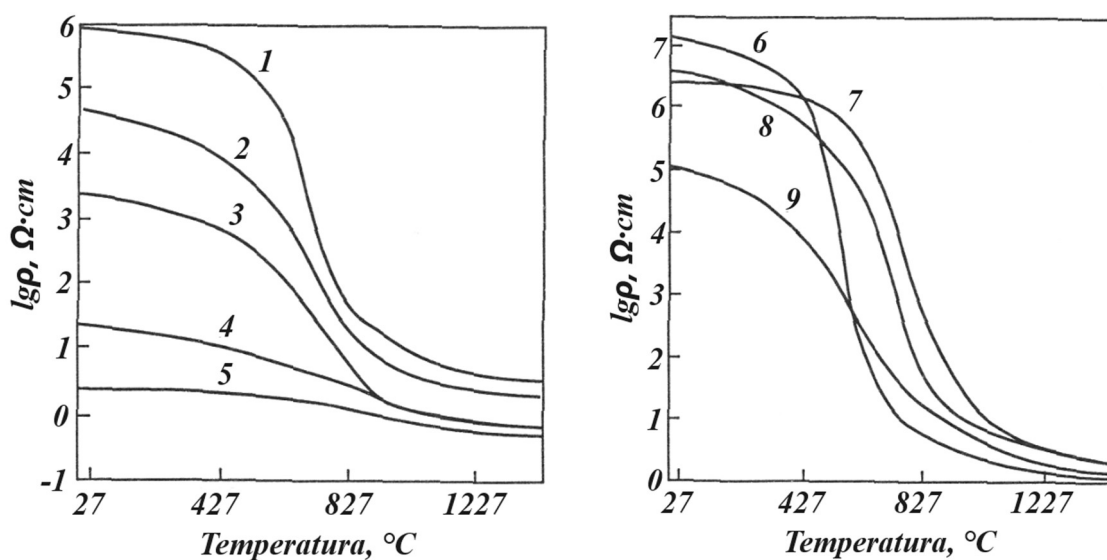
Części lotne. W praktyce przemysłowej wytwarzania żelazokrzemu stosowane są reduktory węglowe o bardzo szerokim zakresie zawartości części lotnych od kilku do ponad 40 % mas. na stan roboczy. Taki rozrzut spowodowany jest kilkoma czynnikami, przede wszystkim brakiem jednoznacznie sformułowanych wymagań odnośnie optymalnej zawartości części lotnych pod kątem ich wpływu na przebieg procesu, ale także dostępnością do określonych reduktorów i ich ceną, na przykład w hutach żelazostopów w krajach zatoki Perskiej powszechnie stosowany jest koks naftowy o zaw. części lotnych ok. 10 %, w hutach krajów byłego Związku Radzieckiego koks węgla kamiennego o zaw. części lotnych 3-8 %, w hutach brazylijskich stosowany jest węgiel drzewny charakteryzujący się udziałem części lotnych 6-12 %. Istotną rolę odgrywa również konstrukcja pieca. W piecach typu zamkniętego zawartość części lotnych w reduktorze jest ograniczona z powodu wzrostu temperatury gazów w kanałach odciągowych. Do lat 90. XX wieku w literaturze fachowej spotykało się stwierdzenia, że zwiększona zawartość części lotnych w reduktorze pogarsza pracę pieca, powodując spiekanie się wsadu z uwagi na osadzanie się węgla pirolitycznego [87], powstałego w wyniku koksowania na powierzchni por, utrudniając z kolei dostęp reagenta gazowego do powierzchni zamkniętych w ten sposób mikropor. Węgiel pirolityczny posiada budowę zwartą, wysoką twardość i przewodność elektryczną oraz niską reakcyjność. Oprócz tego, w wyniku pasywowania się części lotnych, następuje proces wydzielania się ciężkich frakcji węglowodorów, które mogą powodować spiekanie się składników wsadu w górnej warstwie, pogarszając tym samym jego gazoprzepuszczalność. Oprócz tego uważano, że dopalające się części lotne reduktorów pogarszają warunki pracy oprzyrządowania pieca. Z drugiej strony jednak, większa zawartość części lotnych może świadczyć o bardziej rozwiniętej strukturze porowatej materiału węglowego.

Popiół. Pochodzenie części mineralnej w węglu najczęściej jest związane z kilkoma źródłami. Przede wszystkim są to nieorganiczne części roślin poddanych karbonizacji. Również może to być materiał naniesiony przez wiatr lub wodę do strefy powstawania torfu, ewentualnie nowe minerały powstałe przy cyrkulacji roztworów wodnych na torfowiskach. Głównymi składnikami popiołu są tlenki krzemu, glinu, wapnia, żelaza, magnezu, fosforu i siarki, dodatkowo niektóre reduktory posiadają w części mineralnej zwiększoną zawartość

związków potasu, sodu i chloru. Zanieczyszczenia mineralne przeważają w sposób nierównomierny w poszczególnych klasach granulometrycznych reduktorów węglowych, najczęściej frakcje drobnoziarniste – miał i muł – zawierają zwiększony udział popiołu. Podobnie, jak w przypadku kwarcytów zanieczyszczenia zawarte w reduktorze wpływają na przebieg procesu redukcji krzemionki oraz na jakość otrzymywanego żelazokrzemu. Jednym z nieodłącznych zanieczyszczeń związanych z reduktorami węglowymi jest siarka, występująca w węglach i koksach w postaci organicznej lub siarczkowej. Z przyczyn procesowych zawartość siarki przy wytopie żelazokrzemu nie jest ograniczana, gdyż cała jej zawartość jest usuwana z pieca w postaci lotnych związków, jednak z przyczyn ochrony środowiska naturalnego zaleca się, by ilość siarki w reduktorach była jak najmniejsza. W zakresie wpływu składników popiołu na jakość żelazokrzemu reglamentowana jest zawartość takich pierwiastków jak fosfor, glin i tytan. Tlenki żelaza, wapnia, sodu i potasu w popiele reduktorów mają dodatni wpływ na reakcyjność węgla, a tlenki krzemu i glinu – negatywny, gdyż wpływają w sposób katalityczny na zdolność do grafityzacji reduktorów węglowych [42]. Dodatkowo, w związku ze znaczną powierzchnią styku składników części mineralnej z węglem pierwiastkowym ulegają one łatwo redukcji i są głównym zanieczyszczeniem gotowego stopu. Oprócz tego, domieszki mineralne wpływają na rezystywność, charakter zmian struktury, porowatość reduktorów węglowych oraz na skład i właściwości roztworów żużlowych w piecu, w tworzeniu których mają bezpośredni udział. Jeśli w górnej – niskotemperaturowej strefie pieca, rezystywność reduktora jest powodowana głównie zawartością części lotnych, to w dolnej – wysokotemperaturowej – jest ona pochodną zawartości części mineralnej.

Rezystywność. Jak wspomniano, reduktor węglowy w procesie wytwarzania żelazostopów metodą elektrotermiczną w piecach niskoszybowych spełnia nie tylko funkcję źródła węgla pierwiastkowego niezbędnego do redukcji krzemionki, lecz również reguluje rozkład prądów i mocy w wannie pieca rezystancyjno-łukowego, ponieważ w wielu przypadkach rezystancja wsadu w sposób decydujący uzależniona jest od rezystywności najlepszego przewodnika prądu – reduktora węglowego [88]. Rezystywność reduktorów węglowych ma istotny wpływ na przebieg procesu produkcji żelazostopów w piecach elektrycznych, w tym głównie na głębokość zanurzenia elektrod we wsadzie, a tym samym na rozkład temperatury w wannie. Jak wiadomo wielkość strefy reakcji w pracującym piecu rezystancyjno-łukowym zależy od ilości i gęstości doprowadzonej do niego mocy. Niska gęstość mocy powoduje, że piec pracuje w trybie rezystancyjnym, czyli przy niskim napięciu i głębokim zanurzeniu elektrod, wysoka gęstość powoduje, że piec pracuje przy płytkim

zanurzeniu elektrod i wysokim napięciu, czyli w reżimie łuku [90]. Rezystywność reduktora w stanie nasypowym jest sumą dwóch wielkości składowych: rzeczywistej rezystywności materiału węglowego i rezystancji kontaktów występujących pomiędzy jego kawałkami, co wyjaśniono w akapicie dotyczącym składu granulometrycznego reduktorów. Rezystywność materiałów węglowych jest w większości przypadków odwrotnie proporcjonalna do zawartości w nich popiołu i części lotnych, dodatkowo jest praktycznie niezależna od zawartości wilgoci [89], lecz zależy od ich temperatury. Przy nagrzewaniu reduktorów ich rezystancja maleje, gdyż w miarę wzrostu temperatury zachodzą w nich zjawiska wydzielenia części lotnych, grafityzacji i połączonego z tym zjawiska uporządkowania struktury krystalicznej. Na rys. 42 przedstawiono zmianę rezystywności dla określonych w tabelicy 37 materiałów wraz ze wzrostem temperatury.



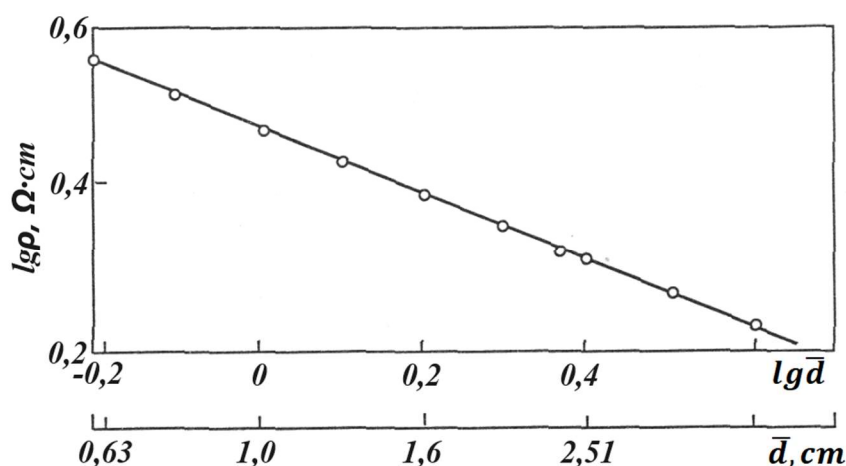
Rys. 42. Zależność rezystywności reduktorów o wielkości ziarna 8-12 mm od temperatury [16]

1 – węgiel kamienny „Krasnogorski”; 2 – węgiel kamienny „Krasnobrodski”; 3 – półkoks „Lenińsko-Kuźniecki”; 4 – półkoks „Angarski”; 5 – koks „Nowolipiecki”; 6 – brykiety celulozowo-ligninowe; 7 – brykiety torfowe; 8 – węgiel drzewny; 9 – brykiety z ligniny hydrolitycznej

Tablica 37. Podstawowe parametry techniczne materiałów poddanych badaniu wpływu temperatury na ich rezystywność [16]

Nazwa	W ^r	V ^d	A ^d	C _{fix}
Węgiel kamienny „Krasnogorski”	10,0	19,9	7,2	65,61
Węgiel kamienny „Krasnobrodski”	7,0	4,3	10,0	79,70
Półkoks „Lenińsko-Kuźniecki”	21,1	11,3	10,8	61,46
Półkoks „Angarski”	17,0	27,0	5,6	55,94
Koks „Nowolipiecki”	16,0	11,4	1,4	73,24
Brykiety celulozowo-ligninowe	14,5	1,1	75,9	19,67
Brykiety torfowe	22,0	2,1	64,1	26,36
Węgiel drzewny	6,0	1,5	14,5	78,96
Brykiety z ligniny hydrolitycznej	16,5	3,5	72,5	20,04

Zatem w wysokich temperaturach rezystywność reduktorów jest zależna wyłącznie od zawartej w nich części mineralnej. Badania przeprowadzone w Zakładzie Stalownictwa AGH [87] wykazały dodatkowo, że materiały o wysokiej reakcyjności posiadają również wysoką rezystywność, która maleje wraz ze wzrostem nacisku. Również rezystywność reduktorów węglowych zależy od ich uziarnienia [91], co przedstawiono na rys. 43



Rys. 43. Zależność rezystywności (ρ) od średniej wielkości ziarna reduktora (\bar{d}) [16]

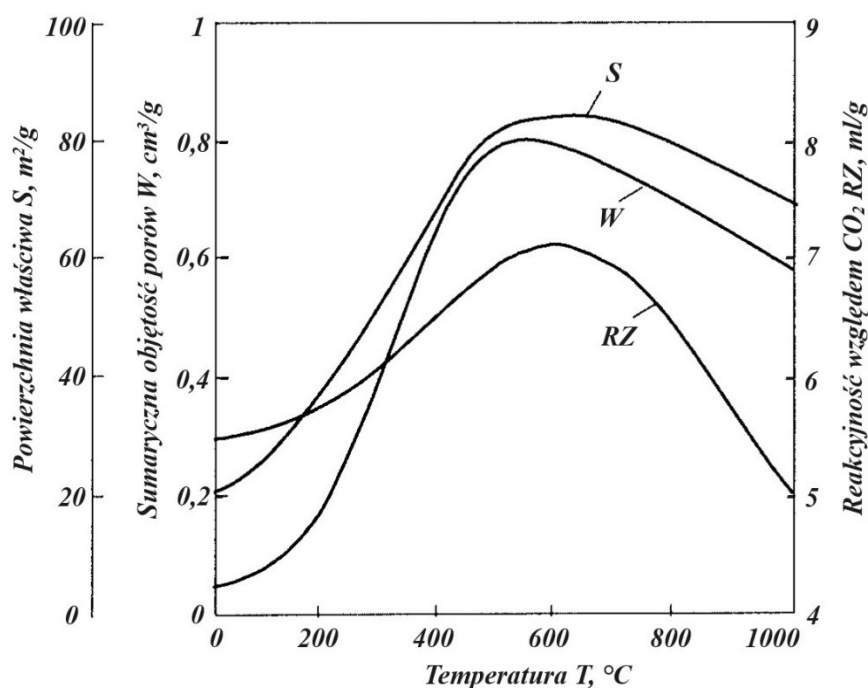
W niższych temperaturach reduktory o mniejszych rozmiarach ziarna posiadają rezystywność wyższą od reduktorów gruboziarnistych. W tablicy 38 przedstawiono wyniki badań AGH wpływu temperatury i granulacji na rezystywność koksika metalurgicznego.

Tablica 38. Zależność rezystywności od granulacji i temperatury [87]

Granulacja, mm	Rezystywność, $10^{-3} \Omega \cdot m$			
	25 °C	500 °C	800 °C	1000 °C
1	54	53	25	18
5	42	40	23	17
10	21	22	13	10
20	11	9	7	5

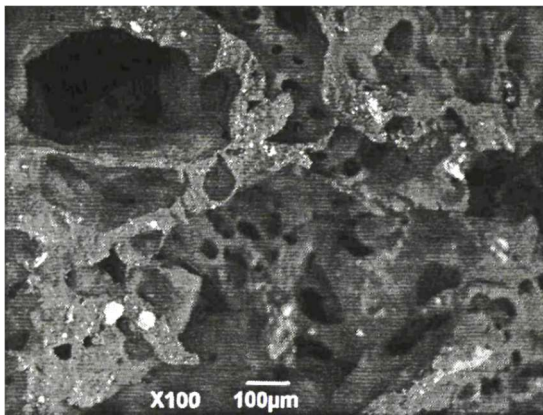
W miarę wzrostu temperatury ta różnica zmniejsza się, a po przekroczeniu temperatury około 800 °C zależność rezystywności reduktorów węglowych od uziarnienia ulega odwróceniu, stąd tak ważną rolę odgrywa dodatek do wsadu zrębków drewna, które wykazują bardzo wysoką wartość rezystywności, na co zwrócono uwagę w rozdziale 6.

Porowatość. Wartość porowatości całkowitej zależy od objętości porów na jednostkę objętości ciała. Wyróżnia się pory otwarte (dostępne) i zamknięte (niedostępne). Porowatość otwarta składa się z porów, kapilar, kanałów, pustek itp., połączonych między sobą oraz z zewnętrzną powierzchnią ciała i dostępnych dla cząsteczek reagenta. Porowatość zamknięta jest spowodowana obecnością defektów w strukturze krystalicznej, porów odizolowanych od siebie lub od zewnętrznej powierzchni ciała, a także porów otwartych, ale niedostępnych dla cząsteczek reagenta. Jednak wraz z nagrzewaniem reduktora oraz oddziaływaniem sił pory zamknięte mogą stać się dostępne dla reagenta gazowego. Reduktory węglowe charakteryzują się strukturą porowatą, która ma dwójaki wpływ na ich właściwości. Z jednej strony zmniejsza wytrzymałość mechaniczną [92], z drugiej zmniejsza opór dyfuzyjny, zwiększa rezystywność i poprawia reakcyjność, ponieważ proces redukcji może zachodzić nie tylko na zewnętrznej, ale także na wewnętrznej powierzchni reduktora. Na rys. 44 przedstawiono wpływ temperatury na wartość sumarycznej objętości porów, powierzchni właściwej i reakcyjności dla węgla kamiennego.

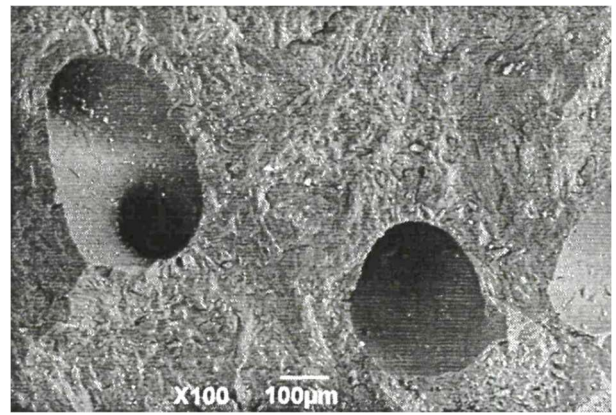


Rys. 44. Wpływ temperatury na wartość sumarycznej objętości porów, powierzchni właściwej i reakcyjności dla węgla kamiennego [27]

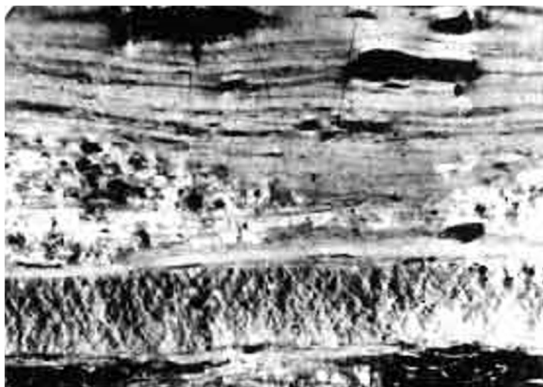
Należy zwrócić uwagę, że istotna jest nie wartość porowatości całkowitej i powierzchni właściwej, ale wielkość i charakter rozmieszczenia porów [93]. Na rys. 45 przedstawiono mikrostrukturę stosowanych w hutnictwie żelazostopów reduktorów.



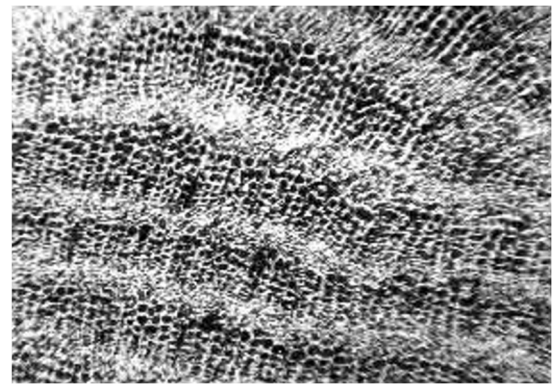
Koks wielkopiecowy, powiększenie x100



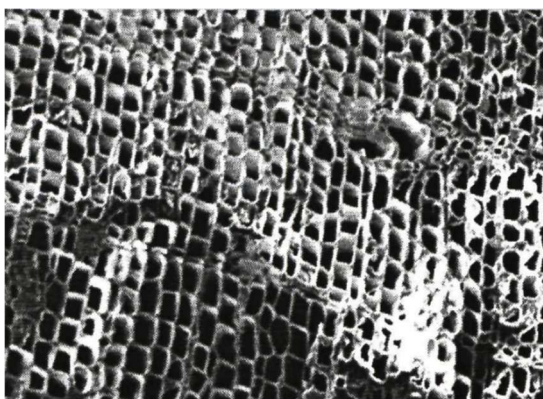
Koks naftowy, powiększenie x100



Antracyt, powiększenie x100



Węgiel kamienny, powiększenie x100



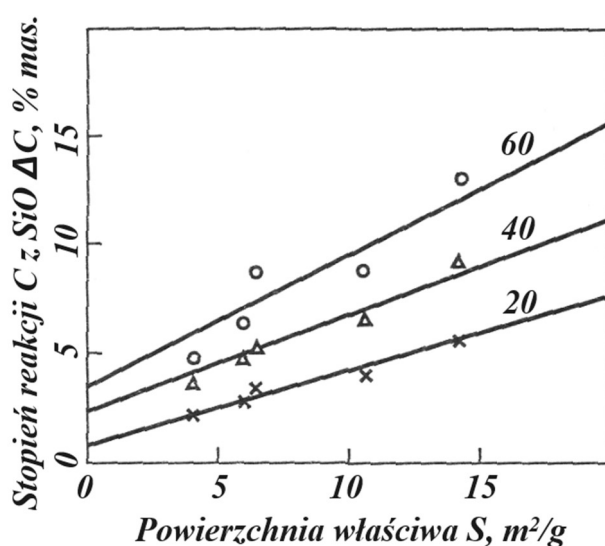
Węgiel drzewny, mikrostruktura w poprzek włókien, powiększenie x200



Węgiel drzewny, mikrostruktura wzdłuż włókien, powiększenie x200

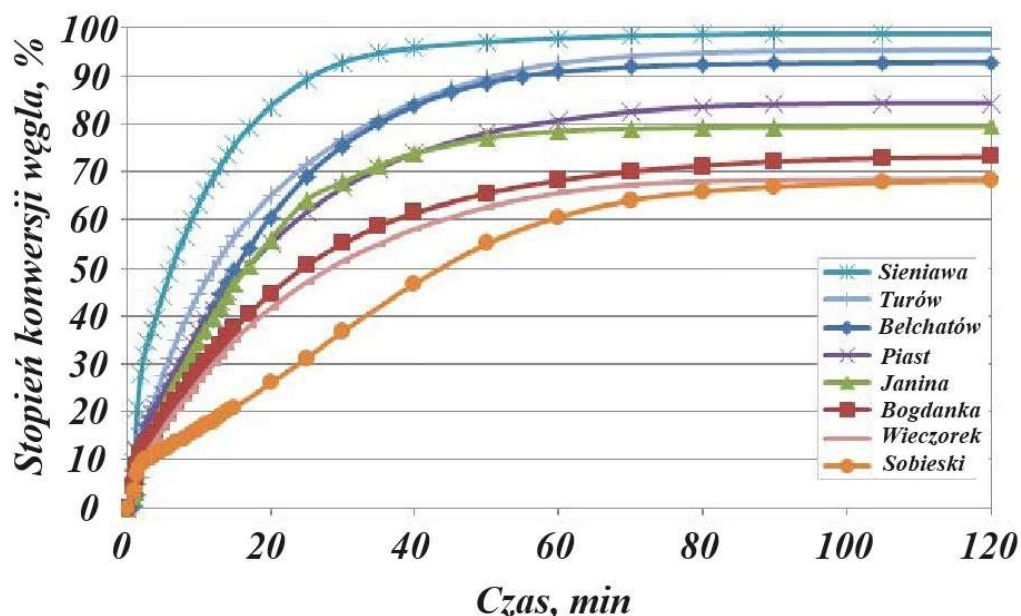
Rys. 45. Mikrostruktura wybranych reduktorów [94, 95]

Reakcyjność. Zdolność reduktorów węglowych do reagowania z tlenem, dwutlenkiem węgla, parą wodną lub tlenkami metali lub niemetalu w określonych warunkach fizykochemicznych nazywana jest reakcyjnością. Reakcyjność zależy od charakteru budowy wewnętrznej reduktora (rozmiarów, stopnia uporządkowania i struktury kryształów węgla), jego gęstości, porowatości, budowy powierzchni, od kawałkowości, zdolności absorpcyjnej w stosunku do reagującego gazu, zawartości domieszek i innych czynników [87]. Na rys. 46 przedstawiono zależność reakcyjności mierzonej stopniem konwersji węgla przy kontakcie z SiO od powierzchni właściwej reduktora i od czasu ekspozycji na SiO.



Rys. 46. Zależność stopnia reakcji węgla z SiO od powierzchni właściwej w temperaturze $T=1680\text{ }^{\circ}\text{C}$ (liczby nad krzywymi – czas ekspozycji na SiO, min) [16]

Dotychczas brak jest jednoznacznej metody wyznaczania zdolności reakcyjnej reduktorów węglowych, a żadna z licznie stosowanych metod nie daje potrzebnej i miarodajnej dokładności pomiaru wobec reakcji z SiO, umożliwiającej na bezpośrednie przełożenie wyników pomiarów na proces wytwarzania stopów krzemu w warunkach przemysłowych [96-98]. Jednak nie sposób nie zauważyć, że laboratoryjne badania reakcyjności dają pewny obraz, umożliwiający wstępne podjęcie decyzji odnośnie zastosowania danego reduktora w procesie. Na rys. 47 przedstawiono przykładowy wykres będący wynikiem badania reakcyjności węgla, których parametry techniczne przytoczono w tabelicy 39, jako szybkości reakcji z parą wodną.

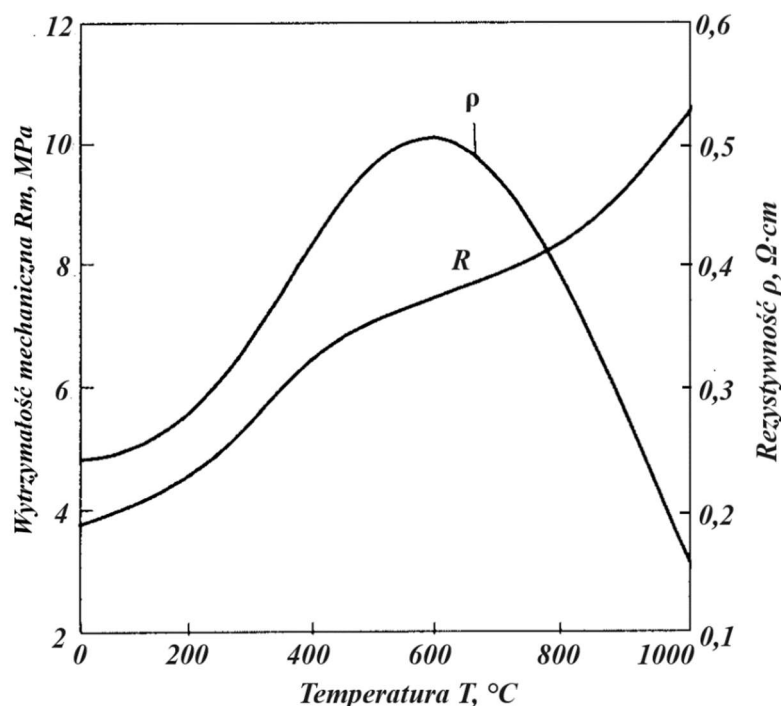


Rys. 47. Stopień konwersji węgla podczas zgazowania parą wodną w temperaturze $T=900\text{ }^{\circ}\text{C}$ i ciśnieniu $p=1,5\text{ MPa}$ (w legendzie węgle zostały uszeregowane w kolejności malejącej reakcyjności) [99]

Tablica 39. Podstawowe parametry techniczne węgla poddanych badaniom reakcyjności metodą zgazowania parą wodną [99]

Nazwa reduktora	W^r	V^d	A^d	C_{fix}
Węgiel kam. z KWK „Bogdanka”	3,4	35,0	5,7	57,3
Węgiel kam. z KWK „Janina”	10,6	29,9	6,0	57,3
Węgiel kam. z KWK „Piast”	4,1	35,9	5,8	55,9
Węgiel kam. z KWK „Sobieski”	11,1	31,7	7,3	54,3
Węgiel kam. z KWK „Wieczorek”	3,6	31,2	2,7	63,7
Węgiel brun. z KWB „Belchatów”	10,4	39,6	21,3	35,0
Węgiel brun. z KWB „Sieniawa”	19,9	39,1	9,6	41,1
Węgiel brun. z KWB „Turów”	8,5	46,9	9,9	39,5

Wytrzymałość mechaniczna. Technologia wytopu stopów krzemu z żelazem w piecach elektrycznych nie stawia specjalnie wysokich wymagań reduktorom węglowym pod względem ich wytrzymałości mechanicznej. Jednak od ich wytrzymałości w znacznym stopniu zależy ilość tworzącego się miazgu podczas rozładunku, przymowania i transportu do układów namiarowania piecowni. Pod pojęciem wytrzymałości mechanicznej w przypadku reduktorów węglowych rozumie się wytrzymałość na ścieranie, wytrzymałość na rozkruszanie i wytrzymałość na ściskanie. Reduktory są narażone na działanie wszystkich powyższych czynników w czasie operacji przeładunkowych, transportowych, tworzenia mieszanki wsadowej i załadunku do pieca. Na rys. 48 przedstawiono zależność wytrzymałości mechanicznej i rezystywności od temperatury dla węgla kamiennego.



Rys. 48. Wpływ temperatury na wartości wytrzymałości mechanicznej i rezystywności dla węgla kamiennego [27]

Granulacja. Jak wspomniano przy opisywaniu rezystywności reduktorów węglowych, specyfika technologii wytopiania stopów krzemu z żelazem w piecach niskoszybowych rezystancyjno-lukowych wymaga traktowania reduktora węglowego nie tylko jako źródła węgla pierwiastkowego, lecz również jako regulatora rezystancji wanny pieca. Przy tym dobór optymalnej kawałkowości reduktora w zależności od stosowanej technologii wytopu i fizykochemicznych właściwości samego reduktora jest istotnym czynnikiem poprawy wskaźników techniczno-ekonomicznych produkcji. Objętość i powierzchnia materiałów kawałkowych znajdują się we wzajemnej ścisłej zależności. Stwierdzono, że zmniejszenie granulometrii reduktora zwiększa rezystancję wsadu w piecu, a tym samym przyczynia się do wzrostu wydajności pieca, co również można tłumaczyć większą szybkością reagowania drobnego reduktora, i co zapobiega szkodliwemu gromadzeniu się kawałków reduktora w dolnej strefie pieca [100]. Z drugiej strony jednak, podobnie jak w przypadku kwarcytów, korzystny wpływ drobnych frakcji reduktora na przebieg procesu wytopu żelazokrzemu jest w znacznym stopniu pomniejszony niekorzystnym wpływem podziarna (<5 mm) na przewodność łoża wsadu. Dodatkowo, tak jak drobne frakcje kwarcytu zawierają znaczne ilości zanieczyszczeń, tak też miał węglowy zawiera większą ilość popiołu. Przy zbyt drobnej granulacji z powodu jego dużej powierzchni szybciej przebiega proces redukcji w górnych warstwach wsadu, w związku z czym dolne strefy pracują przy niedoborze reduktora, co prowadzi do zakwarcowania

pieca. W przypadku zbyt dużej granulometrii reduktora znaczna jego część dociera do dolnych stref, powodując przekoksowanie pieca i obniżenie rezystancji wsadu. Oba skrajne przypadki zarówno zbyt drobne, jak i zbyt wielkie kawałki reduktora prowadzą do znacznych wahań przewodności wsadu i zaburzeń normalnej pracy pieca.

Dobór optymalnych reduktorów stosowanych w procesach wytwarzania stopów krzemu w niskoszybowych piecach rezystancyjno-łukowych wymaga przeprowadzenia badań laboratoryjnych zarówno w zakresie ich parametrów technicznych, petrograficznych i chemicznych, jak i ich zależności od innych parametrów. W wysokich temperaturach pieca zmieniają się bowiem niektóre własności reduktorów warunkujące w zasadniczy sposób ich przydatność do procesów elektrotermicznych, jak reakcyjność czy rezystywność.

W Zakładzie Paliw Formowanych Instytutu Chemicznej Przeróbki Węgla w Zabrze wykonano analizę porównawczą reduktorów stosowanych w hutnictwie żelazostopów [89]. Wykonano badania rezystywności, reakcyjności oraz temperatury zapłonu reduktorów węglowych.

Oznaczenie elektrycznej oporności właściwej polegało na zmierzeniu spadku napięcia przy przepuszczaniu przez badaną próbkę o ustalonych wymiarach prądu stałego o określonym natężeniu. Z równania:

$$R = \frac{\Delta U}{I} = \rho \cdot \frac{l}{A}, \quad (39)$$

wyliczana jest rezystywność:

$$\rho = \frac{\Delta U}{I} \cdot \frac{A}{l}. \quad (40)$$

Do oznaczania rezystywności użyto ziarna o wymiarach $0,06 \div 0,20$ mm. Aparatura do jej pomiaru składała się z prasy hydraulicznej, aparatu pomiarowego, miliwoltomierza, amperomierza, prostownika i autotransformatora. Do tulejki pomiarowej umieszczonej na podstawie wprowadza się badaną próbkę, mocuje głowicę i cały aparat pomiarowy wstawia się do prasy. Ciśnienie ustalono się na 4,5 MPa. Następnie podłącza się miliwoltomierz i źródło prądu. Za pomocą autotransformatora ustala się przepływ prądu na 5 A i odczytuje spadek napięcia oraz wysokość słupa sprasowanego materiału. Pole przekroju słupa stanowi stałą dla danego aparatu. Pomiar powtarza się trzykrotnie. Wykonane badania pozwoliły stwierdzić, że zawartość wilgoci w badanych gatunkach koksu nie wywiera wyraźnego wpływu na mierzoną rezystancję. Stwierdzono na przykład, że suchy koks konwencjonalny z pieców doświadczalnych IChPW charakteryzuje się rezystancją 4,0 Ω , a po zwilżeniu 3,8 Ω . Podobne wyniki otrzymano przy pomiarach oporności suchych i mokrych

karbonizatów, przy czym zauważono, że rozdrobnienie karbonizatów powoduje kilkukrotny wzrost ich rezystywności.

Reakcyjność reduktora została wyznaczona w oparciu o zmodyfikowaną przez IChPW metodę genewską, bazująca na określeniu szybkości reakcji węgla z CO₂. Metoda ta została opisana w podrozdziale 4.2 niniejszej pracy.

Jako metodę uzupełniającą do metody badania reakcyjności zastosowano metodę W. Świątosławskiego oznaczania temperatury zapłonu. Jako punkt zapłonu przyjmuje się wartość temperatury, przy której podczas zetknięcia się badanego paliwa z tlenem zachodzi samorzutnie spalanie z jednoczesnym znacznym wzrostem temperatury. Według B. Rogi temperatura zapłonu reduktorów pośrednio wskazuje na zdolność redukcyjną i na rezystywność [101].

W tablicy 40 przedstawiono wyniki badań reduktorów węglowych przeprowadzonych w IChPW.

Tablica 40. Wyniki badań parametrów reduktorów [89]

Reduktor	W ^r	V ^d	A ^d	ρ	RZ wg metody IChPW	T zapłonu
	% mas.	% mas.	% mas.	10 ⁻³ Ω·m	cm ³ /(s·g)	°C
Półkoks z wylewni „Centrum”	5,10	2,43	8,29	3,456	2,44	410
Koks z ZK „Huta im. Lenina”	11,37	1,80	12,33	1,217	1,78	430
Koks z ZK „Gliwice”	11,34	2,29	11,51	1,575	1,72	436
Koks z ZK „Zdzieszowice”	10,92	1,77	10,88	0,935	1,63	423
Koks z ZK „Huta Kościuszko”	11,61	2,14	10,48	1,581	1,65	433

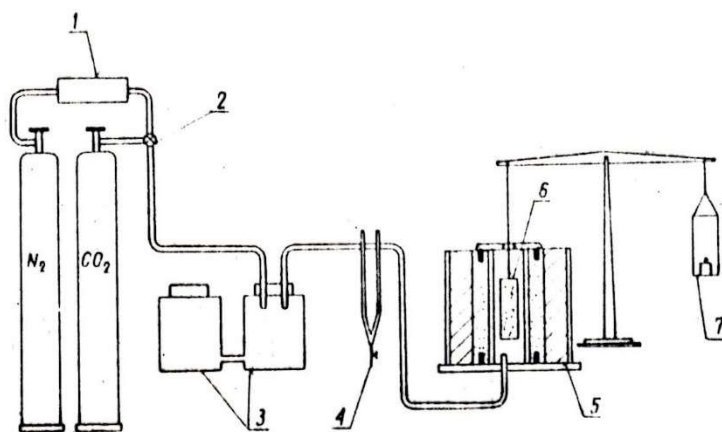
W Zakładzie Stalownictwa Akademii Górniczo-Hutniczej wykonano szereg badań laboratoryjnych w zakresie oceny przydatności stosowanych w Hucie „Łaziska” reduktorów do produkcji żelazokrzemu [87]. W ramach skali laboratoryjnej przeprowadzono badania parametrów technicznych reduktorów, reakcyjności, rezystywności.

W tablicy 41 przedstawiono wyniki badań parametrów technicznych wybranych reduktorów węglowych przeprowadzonych w AGH.

Tablica 41. Parametry techniczne wybranych reduktorów [87]

Nazwa	W ^r	V ^d	A ^d	Porowatość	C _{tz}	C _p
	% mas.	% mas.	% mas.	%	g/cm ³	g/cm ³
Koks z ZK „Gliwice”	12,8	3,8	11,3	49,7	1,857	0,949
Koks z ZK „Bolesław Chrobry”	16,5	3,2	8,1	51,6	1,854	0,899
Koks z ZK „Zdzieszowice”	12,0	2,6	12,1	44,0	1,920	1,120
Koks z ZK „Jadwiga”	15,0	1,9	11,0	48,8	1,942	0,995
Koks z ZK „Walenty Wawel”	13,4	1,0	11,3	48,5	1,892	0,896
Koks z ZK Huta im. Lenina”	10,8	3,2	11,1	46,2	1,893	1,017
Koks z ZK „Makoszowy”	16,0	2,6	12,9	43,0	1,960	1,050
Półkoks z wylewni „Centrum”	4,7	4,5	9,4	44,8	1,833	1,012
Półkoks z wylewni „Oświęcim”	4,2	3,4	7,3	47,0	1,824	0,967

Reakcyjność materiałów węglowych tj. ich aktywność w stosunku do czynników utleniających zależy od charakteru budowy wewnętrznej reduktora, jego gęstości, porowatości, budowy powierzchni, zdolności absorbcyjnej w stosunku do reagującego gazu, zawartości domieszek i innych czynników, oraz od granulacji. W badaniach własnych AGH do określenia zdolności reakcyjnej reduktorów węglowych przyjęto metodę gazyfikacji w strumieniu dwutlenku węgla. Materiały węglowe rozdrobniono do frakcji 2÷3 mm. Próbkę badanego reduktora o masie 40 g poddawano działaniu gazowego CO₂ w ciągu 30 min. w temperaturze 900 °C w rurze ze stali żaroodpornej umieszczonej wewnątrz pieca silitowego. Przepływ CO₂ w czasie pomiaru utrzymywano na poziomie 2 dm³/min. Przed rozpoczęciem pomiaru oraz w czasie chłodzenia po pomiarze przedmuchiwało próbkę reduktora azotem. Schemat aparatury do oznaczania reakcyjności reduktorów węglowych wobec CO₂ przedstawiono na rys. 49.



Rys. 49. Schemat aparatury do badań reakcyjności reduktorów węglowych [87]
 1 – piec Marsa; 2 – zawór trójdrogowy; 3 – naczynie wyrównawcze; 4 – kapilara; 5 – piec kryptolowy; 6 – próbka reduktora; 7 - waga

Po zakończeniu pomiaru próbkę reduktora wyjmowano z pieca i ważono. Reakcyjność materiałów węglowych określono z ubytku wagi próbki. W tablicy 42 podano wyniki pomiaru reakcyjności materiałów węglowych.

Tablica 42. Reakcyjność reduktorów węglowych [87]

Nazwa	Ciężar próbki	Ubytek	Reakcyjność
	g	g	%
Koks z ZK „Gliwice”	40	5,40	13,50
Koks z ZK „Bolesław Chrobry”	40	3,70	9,25
Koks z ZK „Zdzieszowice”	40	2,80	7,00
Koks z ZK „Jadwiga”	40	3,10	7,75
Koks z ZK „Makoszowy”	40	3,10	7,75
Półkoks z wylewni „Centrum”	40	5,60	14,13
Koks naftowy	40	5,50	13,75

Rezystywność materiałów węglowych mierzono przy użyciu induktora w temperaturze pokojowej poprzez umieszczenie reduktorów węglowych w prostopadłościennym pojemniku o wymiarach 10x10x100 cm ograniczonym z boków dwoma elektrodami miedzianymi. Próbkę reduktora podczas pomiaru obciążono dwoma odważnikami o masie 5 lub 10 kg, bądź bez obciążenia. Taki sposób pomiaru pozwolił na wyznaczenie wielkości rezystywności dużej ilości reduktora w takiej postaci uziarnienia w jakiej jest on stosowany w praktyce przemysłowej. Wyniki pomiarów rezystywności reduktorów węglowych w zależności od obciążenia podano w tabelicy 43. W tabelicy 44 przedstawiono zależność rezystywności od granulacji i temperatury na przykładzie koksiku z Zakładów Koksowniczych „Gliwice”.

Tabela 43. Zależność rezystywności reduktorów od obciążenia [87]

Nazwa	Rezystywność, $10^{-3} \Omega \cdot m$		
	Obciążenie 0 kg/dm ²	Obciążenie 10 kg/dm ²	Obciążenie 20 kg/dm ²
Koks z ZK „Gliwice”	40,60	29,15	26,35
Koks z ZK „Bolesław Chrobry”	39,00	28,85	23,65
Koks z ZK „Zdzieszowice”	17,00	15,10	13,70
Koks z ZK „Jadwiga”	12,45	9,50	8,37
Koks z ZK „Makoszowy”	15,35	11,95	10,35
Półkok z wylewni „Centrum”	161,60	120,10	99,00
Koks naftowy	$1,27 \cdot 10^8$	$1,04 \cdot 10^8$	$8,47 \cdot 10^7$
Węgiel kam z KW „Wujek”	$2,2 \cdot 10^{10}$	$2,1 \cdot 10^{10}$	$2 \cdot 10^{10}$
Węgiel drzewny generatorowy „Gryfino”	$1,12 \cdot 10^4$	$9,08 \cdot 10^3$	$7,64 \cdot 10^3$
Węgiel drzewny mieszkowy „Ustrzyki”	$1,21 \cdot 10^{10}$	$9 \cdot 10^9$	$9 \cdot 10^9$
Zrębki drewna	-	-	$1,45 \cdot 10^9$
Kora	-	-	$1,15 \cdot 10^9$

Tabela 44. Zależność rezystywności koksiku „Gliwice” od granulacji i temperatury [87]

Granulacja mm	Rezystywność, $10^{-3} \Omega \cdot m$ przy temperaturze, °C							
	20	100	200	300	400	500	600	700
0÷5	400,61	291,76	181,17	117,36	82,39	63,24	24,00	6,77
5÷10	81,66	59,91	42,81	35,10	23,16	19,24	10,96	4,15
10÷15	11,75	9,96	7,92	7,08	4,65	3,69	2,96	2,24
0÷10	41,20	35,66	31,65	23,04	12,69	7,93	4,19	1,91

Jak można wywnioskować z powyższych tablic wraz ze wzrostem nacisku maleje rezystywność reduktorów. Oprócz tego należy zauważyć, że wyraźnie rośnie rezystywność ze zmniejszeniem granulacji reduktora węglowego i wzrostem temperatury.

4.2. Badania własne parametrów metalurgicznych reduktorów węglowych w warunkach laboratoryjnych

W ramach realizacji niniejszej rozprawy doktorskiej wykonano w latach 2021-24 w laboratoriach Chemii Analitycznej, Technologii Koksowniczych oraz w zakładzie Gospodarki o Obiegu Zamkniętym Instytutu Technologii Paliw i Energii w Zabrze szereg badań mających na celu określenie parametrów technicznych reduktorów. Badaniom poddane były następujące rodzaje reduktorów:

- 1) węgiel kamienny z Górnosląskiego Zagłębia Węglowego (kopalnie „Bielszowice”, „Chwałowice”, „Halemba”, „Jankowice”, Marcel”, „Staszic”, „Eko-Plus” (d. „Powstańców Śląskich”), „Rydułtowy”, „Sośnica”, „Wesoła”);
- 2) węgiel kamienny z Kuźnickiego Zagłębia Węglowego (kopalnie „Inskoj”, „Bielowski”);
- 3) węgiel kamienny z Kazachstanu (2 gatunki);
- 4) węgiel kamienny z Kolumbii (2 gatunki);
- 5) koks z koksowni „Bytom”;
- 6) węgiel brunatny z kopalni „Sieniawa”;
- 7) węgiel drzewny z Ukrainy.

W tablicy 45 przedstawiono zawartość wilgoci na stan roboczy wyznaczoną zgodnie z normą PN-G-04611:2020-1 [102], zawartość popiołu na stan roboczy zgodnie z normą PN-80/G-04512+Az1:2002 [103], zawartość części lotnych na stan roboczy zgodnie z normą PN-G-04516:1998 [104], zawartość siarki całkowitej w stanie roboczym wg normy PN-G-04584:2001 [105], zawartość węgla całkowitego, wodoru całkowitego, azotu całkowitego oraz tlenu całkowitego wg normy PN-G-04571:1998 [106].

W tablicy 46 przedstawiono wartości następujących parametrów: wartość opałowa na stan roboczy badanych węgla wg normy PN-81/G-04513 [107], zdolność spiekania metodą Rogi PN-G-04508:2020-05 [108], wskaźnik podatności przemiałowej metodą Hardgrove’a wg normy PN-ISO 5074:2002 [109], oznaczenie refleksyjności wityrynytu wg normy PN ISO 7404-5:2002 [110]; gęstość całkowitą, porowatość oraz reakcyjność wobec CO₂ metodą IChPW.

Tablica 45. Parametry techniczne reduktorów cz.1

Gatunek węgla	Zawartość poszczególnych składowych, % mas.							
	W ^r	A ^r	V ^r	Sta	Cta	Hta	Nta	Oda
Bielszowice	3,6	4,9	30,13	0,39	78,3	4,45	1,47	7,15
Bielowski	10,9	2,9	36,55	0,26	69,1	4,70	2,16	10,06
Chwałowice	7,6	4,6	35,11	0,52	71,4	4,64	1,24	10,06
Drzewny	8,5	1,4	7,42	0,09	83,1	1,97	0,44	4,54
Halemba	2,5	5,1	32,20	0,44	80,4	4,68	1,42	5,72
Inskoj	9,0	5,0	37,30	0,23	69,4	4,85	2,24	9,41
Jankowice	3,4	7,4	31,64	0,44	75,5	4,48	1,28	7,62
Kazachstan 1	11,7	4,2	36,57	0,30	65,0	4,60	1,39	12,82
Kazachstan 2	12,4	6,0	34,96	0,37	63,6	4,21	1,73	12,82
Koks Bytom	4,3	12,7	0,70	0,53	80,4	0,06	1,05	0,98
Kolumbia 1	12,4	3,5	35,03	0,43	66,7	4,33	1,35	11,38
Kolumbia 2	13,0	3,9	34,32	0,41	66,6	4,37	1,34	10,42
Marcel	2,2	3,2	30,59	0,49	82,3	4,77	1,30	5,95
Staszic	4,7	3,3	30,48	0,34	79,5	4,42	1,40	6,51
Powstańców	3,3	4,6	32,88	0,42	77,0	4,53	1,39	9,06
Rydułtowy	2,6	3,7	34,08	0,38	80,7	4,80	1,63	6,30
Sieniawa	52,9	4,3	23,57	0,63	28,8	2,35	0,34	11,06
Sośnica	2,2	5,4	29,78	0,44	81,5	4,59	1,40	4,65
Wesoła	3,6	3,2	30,59	0,27	80,3	4,43	1,33	6,94

Tablica 46. Parametry techniczne reduktorów cz.2

Gatunek węgla	Parametr						
	Q _{ir}	RI	HGI	Ro	ρ _{rz}	Porowatość	RZ wg IChPW
	J/g			%	g/cm ³	%	1/s x10 ⁻⁴
Bielszowice	30677	60	50	0,89	1,3452	12,337	1,2
Bielowski	27234	13	46	0,53	1,3168	13,886	1,5
Chwałowice	28158	14	42	0,66	1,3423	13,058	2,1
Drzewny	30326	0	56	-	1,4255	74,550	7,9
Halemba	31451	60	47	0,88	1,3441	13,064	0,8
Inskaja	27391	15	44	0,57	1,3228	12,927	2,1
Jankowice	29859	39	44	0,80	1,3602	12,150	0,5
Kazachstan 1	25013	4	54	0,48	1,3491	16,533	1,9
Kazachstan 2	24788	6	49	0,52	1,3424	14,903	0,4
Koks Bytom	26678	-	-	-	1,8688	38,365	0,6
Kolumbia 1	25636	3	49	0,43	1,3441	16,748	4,1
Kolumbia 2	25552	1	45	0,44	1,3418	18,564	4,1
Marcel	32691	64	47	0,92	1,3347	11,105	0,5
Staszic	30718	33	46	0,82	1,3417	13,577	0,8
Powstańców	30227	19	43	0,78	1,3575	11,207	0,7
Rydułtowy	32167	76	42	0,91	1,3064	11,813	1,2
Sieniawa	9484	-	53	0,26	1,4386	37,975	11,0
Sośnica	31912	59	46	0,94	1,3492	12,840	0,7
Wesoła	31449	34	42	0,85	1,3425	13,958	0,9

W tablicy 47 przedstawiono wyniki wykonanej metodą ICP-OES analizy składu chemicznego popiołu reduktorów.

Tablica 47. Skład chemiczny części mineralnej reduktorów

Gatunek węgla	Zawartość poszczególnych składników w popiele, % mas.									
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	Mn ₃ O ₄	P ₂ O ₅
Bielszowice	20,80	17,89	11,76	18,01	10,61	2,16	0,76	0,71	0,12	1,51
Bielowski	32,02	23,50	11,84	8,25	3,62	1,24	1,15	0,85	0,04	1,74
Chwałowice	34,19	28,15	12,86	4,90	2,77	2,07	2,21	0,85	0,12	2,64
Drzewny	3,36	0,81	6,56	36,91	8,12	1,66	8,03	0,05	2,50	6,07
Halemba	23,75	18,08	12,43	13,36	7,89	1,68	1,63	0,56	0,16	1,57
Inskaja	48,58	16,56	6,61	6,45	3,19	2,68	2,42	0,78	0,05	0,62
Jankowice	40,62	29,94	5,39	4,54	2,05	1,23	2,04	1,15	0,06	3,19
Kazachstan 1	52,10	25,39	3,63	3,02	1,44	1,56	0,6	1,41	0,08	2,12
Kazachstan 2	55,71	25,34	5,11	3,24	1,48	1,21	1,53	0,93	0,01	0,60
Koks Bytom	49,42	28,00	7,51	2,96	1,77	1,36	2,77	1,30	0,10	1,10
Kolumbia 1	46,20	17,99	8,43	6,18	2,21	4,27	0,91	0,78	0,07	0,16
Kolumbia 2	52,94	15,77	6,83	6,01	2,09	3,38	0,92	0,60	0,06	0,28
Marcel	24,58	20,97	22,42	7,76	4,79	1,80	0,52	0,77	0,38	0,21
Staszic	14,48	12,68	31,04	11,32	7,96	2,44	0,61	0,31	0,53	0,62
Powstańców	30,17	20,45	10,89	11,03	6,30	1,54	1,42	0,73	0,20	1,12
Rydułtowy	31,29	24,57	13,09	8,68	4,08	2,89	1,27	0,70	0,14	1,64
Sieniawa	18,92	4,68	12,55	26,51	3,29	0,11	0,42	0,33	0,09	0,05
Sośnica	31,83	28,76	6,12	8,06	3,20	2,21	1,5	1,02	0,05	3,75
Wesoła	26,99	21,05	13,1	9,93	5,60	3,09	0,65	0,81	0,26	0,10

W tablicy 48 przedstawiono obliczone dla potrzeb technologicznych zawartości węgla twardego, czyli węgla biorącego udział w reakcjach redukcji oraz zawartość poszczególnych składników popiołu na stan roboczy reduktora.

Tablica 48. Zawartość składników części mineralnej na stan roboczy reduktora

Gatunek węgla	Zawartość poszczególnych składników na stan roboczy, % mas.										
	C _{fix}	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	Mn ₃ O ₄	P ₂ O ₅
Bielszowice	61,37	1,019	0,877	0,576	0,882	0,520	0,106	0,037	0,035	0,006	0,074
Bielowski	49,65	0,929	0,682	0,343	0,239	0,105	0,036	0,033	0,025	0,001	0,050
Chwałowice	52,69	1,573	1,295	0,592	0,225	0,127	0,095	0,102	0,039	0,006	0,121
Drzewny	82,68	0,047	0,011	0,092	0,517	0,114	0,023	0,112	0,001	0,035	0,085
Halemba	60,20	1,211	0,922	0,634	0,681	0,402	0,086	0,083	0,029	0,008	0,080
Inskaja	48,70	2,429	0,828	0,331	0,323	0,160	0,134	0,121	0,039	0,003	0,031
Jankowice	57,56	3,006	2,216	0,399	0,336	0,152	0,091	0,151	0,085	0,004	0,236
Kazachstan 1	47,53	2,188	1,066	0,152	0,127	0,060	0,066	0,025	0,059	0,003	0,089
Kazachstan 2	46,64	3,343	1,520	0,307	0,194	0,089	0,073	0,092	0,056	0,001	0,036
Koks Bytom	82,30	6,276	3,556	0,954	0,376	0,225	0,173	0,352	0,165	0,013	0,140
Kolumbia 1	49,07	1,617	0,630	0,295	0,216	0,077	0,149	0,032	0,027	0,002	0,006
Kolumbia 2	48,78	2,065	0,615	0,266	0,234	0,082	0,132	0,036	0,023	0,002	0,011
Marcel	64,01	0,787	0,671	0,717	0,248	0,153	0,058	0,017	0,025	0,012	0,007
Staszic	61,52	0,478	0,418	1,024	0,374	0,263	0,081	0,020	0,010	0,017	0,020
Powstańców	59,22	1,388	0,941	0,501	0,507	0,290	0,071	0,065	0,034	0,009	0,052
Rydułtowy	59,62	1,158	0,909	0,484	0,321	0,151	0,107	0,047	0,026	0,005	0,061
Sieniawa	19,23	0,814	0,201	0,540	1,140	0,141	0,005	0,018	0,014	0,004	0,002
Sośnica	62,62	1,719	1,553	0,330	0,435	0,173	0,119	0,081	0,055	0,003	0,203
Wesoła	62,61	0,864	0,674	0,419	0,318	0,179	0,099	0,021	0,026	0,008	0,003

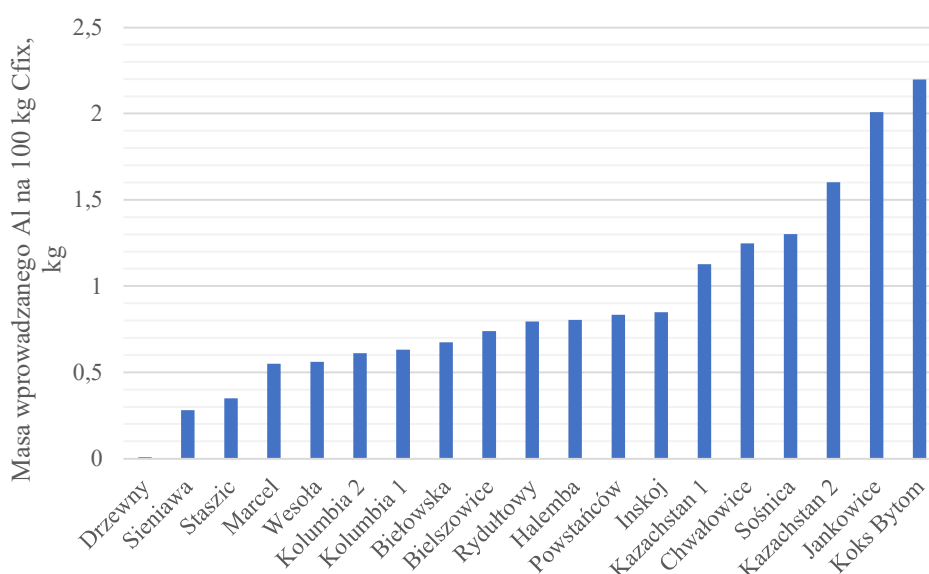
Jak wskazano w poprzednim podrozdziale składniki popiołu ulegają łatwej redukcji z powodu dużej powierzchni styku z węglem pierwiastkowym, przez co mogą zanieczyścić

stop lub pył krzemionkowy. Z tego powodu istotne jest przeliczenie, ile zanieczyszczeń może zostać wprowadzone do procesu wraz z 100 kg węgla pierwiastkowego, co przedstawiono w tabelicy 49.

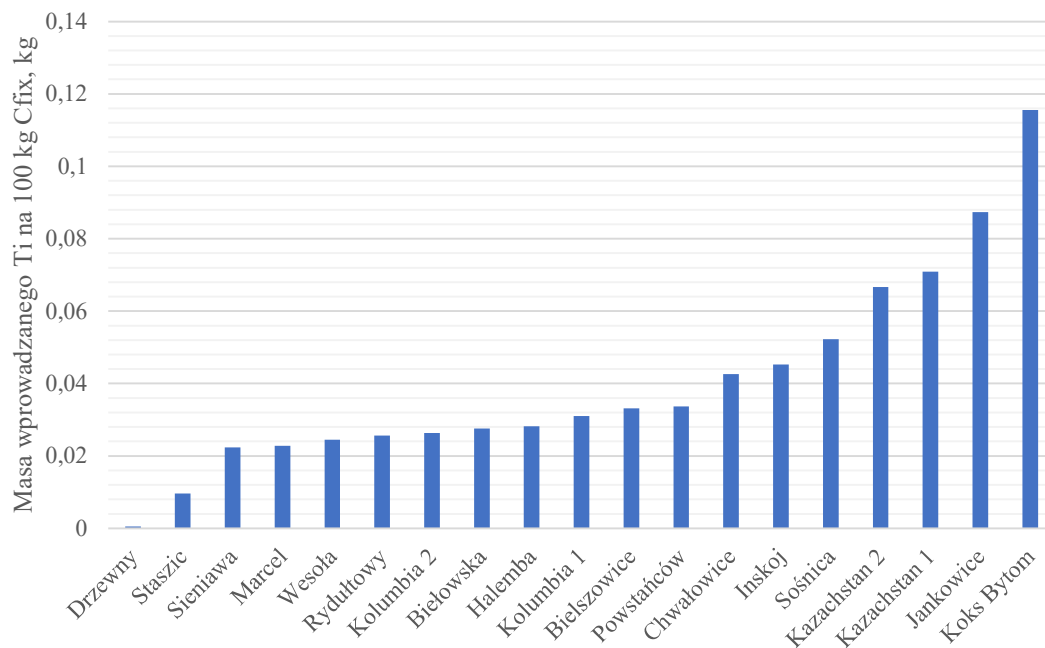
Tablica 49. Masa wprowadzanych do procesu pierwiastków z części mineralnej reduktorów wraz z 100 kg C_{fix}

Gatunek węgla	Masa wprowadzonych do procesu pierwiastków na 100 kg C_{fix} , kg									
	Si	Al	Fe	Ca	Mg	Na	K	Ti	Mn	P
Bielszowice	0,758	0,738	0,641	1,004	0,499	0,125	0,049	0,033	0,006	0,051
Bielowski	0,811	0,674	0,449	0,319	0,118	0,050	0,052	0,028	0,001	0,041
Chwałowice	1,337	1,247	0,753	0,293	0,140	0,129	0,154	0,043	0,006	0,096
Drzewny	0,025	0,007	0,074	0,425	0,079	0,020	0,107	0,000	0,025	0,043
Halemba	0,932	0,803	0,730	0,801	0,399	0,105	0,114	0,028	0,008	0,058
Inskaja	2,198	0,848	0,448	0,446	0,186	0,192	0,194	0,045	0,003	0,026
Jankowice	2,406	2,008	0,478	0,411	0,157	0,116	0,215	0,087	0,005	0,176
Kazachstan 1	2,042	1,127	0,213	0,181	0,073	0,097	0,042	0,071	0,004	0,078
Kazachstan 2	3,112	1,603	0,427	0,277	0,107	0,107	0,152	0,067	0,001	0,031
Koks Bytom	3,424	2,197	0,779	0,314	0,158	0,150	0,341	0,116	0,009	0,071
Kolumbia 1	1,433	0,632	0,391	0,293	0,088	0,210	0,050	0,031	0,003	0,005
Kolumbia 2	1,809	0,610	0,349	0,314	0,092	0,183	0,056	0,026	0,003	0,009
Marcel	0,568	0,549	0,776	0,274	0,143	0,066	0,021	0,023	0,012	0,005
Staszic	0,352	0,349	1,128	0,420	0,249	0,094	0,026	0,010	0,017	0,014
Powstańców	1,086	0,833	0,586	0,607	0,292	0,088	0,091	0,034	0,010	0,038
Rydułtowy	0,894	0,795	0,560	0,379	0,150	0,131	0,064	0,026	0,005	0,044
Sieniawa	0,999	0,280	0,992	2,141	0,224	0,009	0,039	0,022	0,006	0,002
Sośnica	1,272	1,301	0,366	0,492	0,165	0,140	0,106	0,052	0,003	0,140
Wesoła	0,635	0,561	0,462	0,357	0,170	0,115	0,027	0,024	0,008	0,002

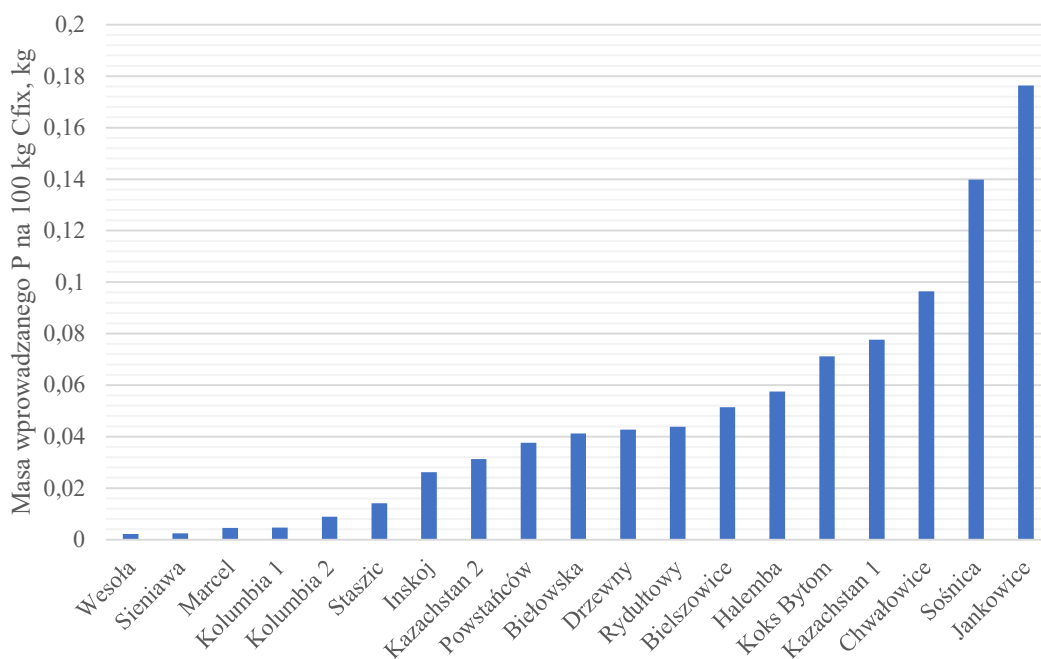
Na rys. 50-53 przedstawiono uszeregowanie poszczególnych rodzajów reduktorów pod kątem ilości wprowadzanych wraz z częścią mineralną do procesu zanieczyszczeń nieusuwalnych, jak fosfor i tytan, lub usuwalnych w procesie rafinacji tlenowej, jak glin.



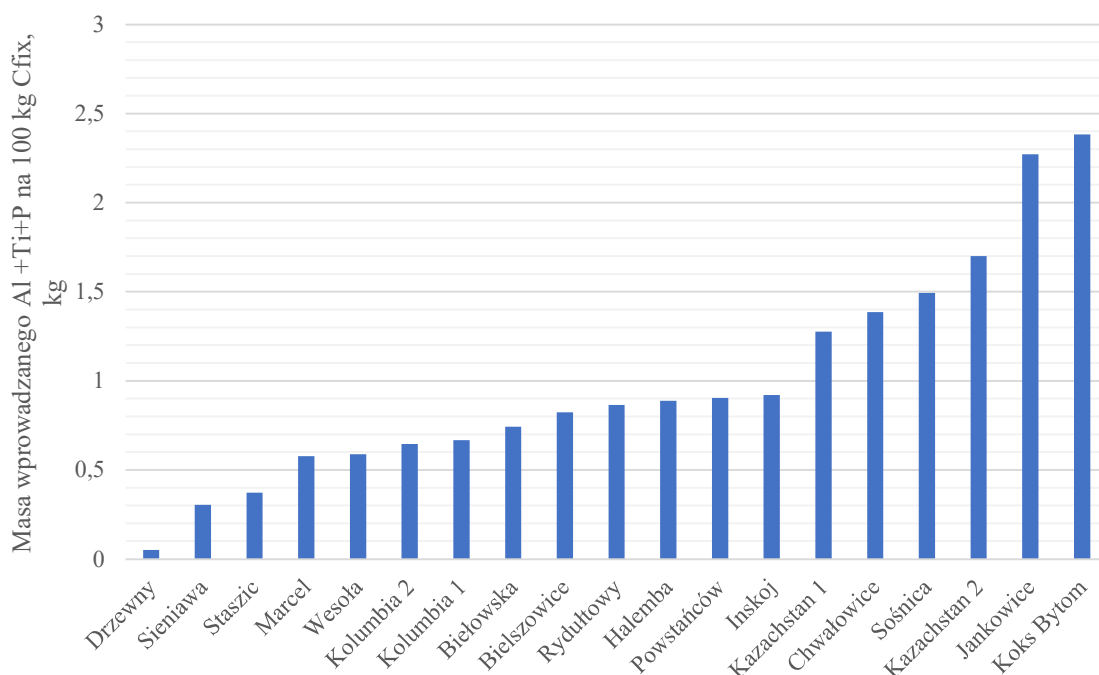
Rys. 50. Uszeregowanie reduktorów pod kątem wprowadzania glinu na 100 kg C_{fix}



Rys. 51. Uszeregowanie reduktorów pod kątem wprowadzania tytanu na 100 kg C_{fix}



Rys. 52. Uszeregowanie reduktorów pod kątem wprowadzania fosforu na 100 kg C_{fix}



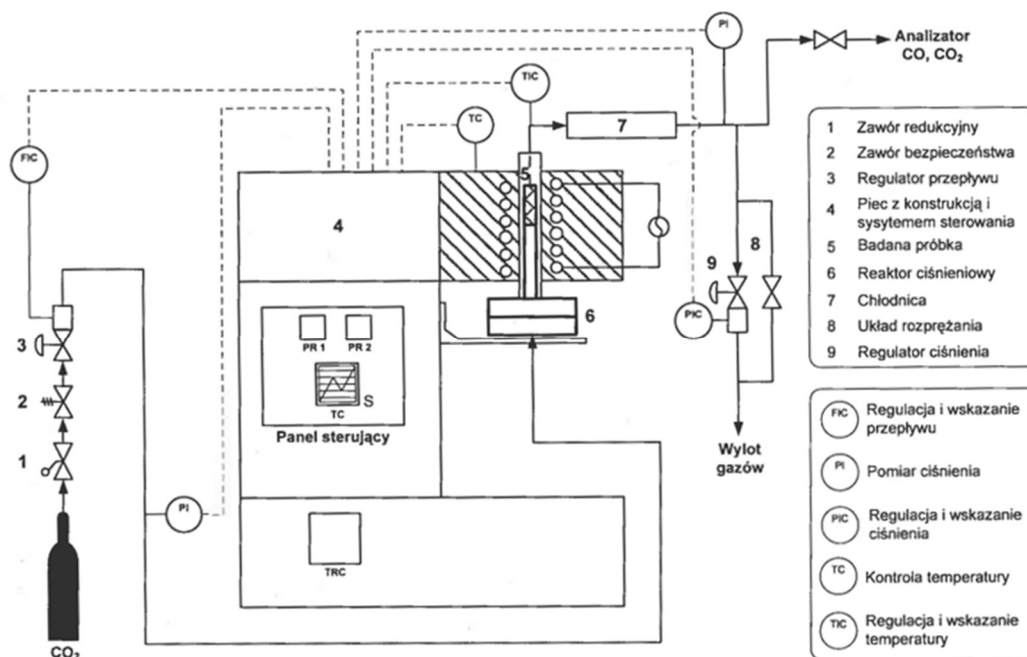
Rys. 53. Uszeregowanie reduktorów pod kątem wprowadzania glinu, tytanu i fosforu na 100 kg C_{fix}

W procesach wytwarzania żelazokrzemu metodą karbotermicznej redukcji krzemionki w piecach elektrycznych rezystancyjno-lukowych jedną z najważniejszych właściwości fizykochemicznych reduktora jest jego reakcyjność, która zależy głównie od struktury węgla – stopnia uporządkowania i powierzchni właściwej, związanej z porowatością [111], oraz od składu chemicznego popiołu [112] i składu petrograficznego reduktora [113, 114]. Metody określania reaktywności materiałów zawierających węgiel są bardzo zróżnicowane. Na podstawie definicji można je podzielić na cztery najbardziej reprezentatywne grupy [115, 116]:

- 1) ubytek masy w wyniku oddziaływania chemicznego z gazem;
- 2) skład gazowych produktów reakcji węgla z gazami;
- 3) moment rozpoczęcia reakcji;
- 4) metody pośrednie, które w taki czy inny sposób odzwierciedlają reaktywność materiału węglowego.

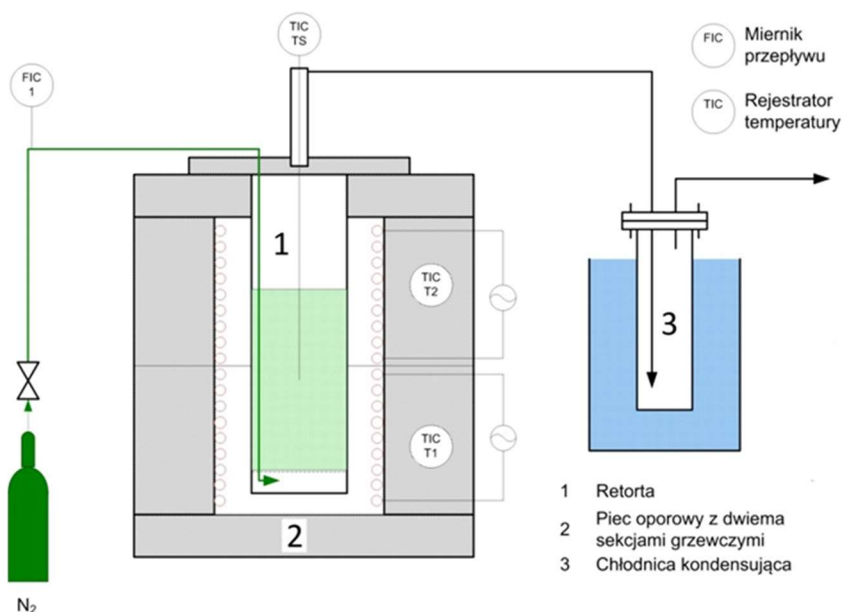
W ramach pracy doktorskiej wykonano badanie reakcyjności dwoma metodami: metodą IChPW oraz metodą Nippon Steel Corporation.

Oznaczanie wskaźnika reakcyjności względem CO₂ metodą IChPW (Instytutu Chemicznej Przeróbki Węgla) polega na zgazowaniu próbki karbonizatu otrzymanego badanego paliwa na stanowisku badawczym przedstawionym na rys. 54.



Rys. 54. Schemat stanowiska badawczego do oznaczania reaktywności karbonizatów względem CO₂ metodą IChPW [117]

W celu wyeliminowania produktów lotnych mogących wydzielać się podczas badania, próbki paliwa są najpierw pirolizowane w powtarzalnych warunkach. Schemat stanowiska do pirolizy próbek paliwa przedstawiono na 55.



Rys. 55. Schemat stanowiska do pirolizy paliw stałych [117]

Zgodnie z metodyką IChPW [117] próbkę badanego paliwa masie ok 100 g umieszcza się w retorcie i podgrzewa do temperatury 1000 °C (stosując szybkość przyrostu temperatury 5 °C /min), a po osiągnięciu temperatury 1000 °C próbkę przetrzymuje się w tej

temperaturze przez okres 30 minut. Po zakończeniu procesu pirolizy wyłączane jest ogrzewanie, a retortę z próbką pozostawia się do ostygnięcia do temperatury pokojowej. Zarówno proces pirolizy jak i chłodzenia prowadzony jest w atmosferze przepływającego strumienia azotu o natężeniu 50 cm³/min. Powstały karbonizat rozdrabnia się w celu uzyskania frakcji o uziarnieniu 1÷3,15 mm, stanowiącej próbkę do oznaczenia reakcyjności.

Otrzymany w efekcie pirolizy badanej próbki paliwa karbonizat w ilości 1 g odważony z dokładnością do 0,0001 g wsypuje się do stalowego reaktora i umieszcza w piecu urządzenia do oznaczania reakcyjności. Przestrzeń reakcyjna reaktora ograniczona jest ażurowym dnem i pokrywą, zapewniając równomierne przemywanie gazem łoża (próbki karbonizatu) przez cały czas trwania pomiaru. Po umieszczeniu reaktora w piecu rozgrzewa się go do temperatury 900 °C. Do czasu osiągnięcia zadanej temperatury, próbka cały czas jest przemywana azotem. Po ustaleniu się zadanej temperatury azot zostaje zastąpiony przez CO₂ i rozpoczyna się proces zgazowania. Przepływ CO₂ jest stały i wynosi 100 dm³/h. Gaz poreakcyjny kierowany jest do analizatora gazów. Wyniki analizy rejestrowane są czasie rzeczywistym. Proces prowadzi się do zaniku CO w gazie poreakcyjnym, co świadczy o całkowitym zgazowaniu badanej próbki. Na podstawie analizy gazu oblicza się wskaźnik reakcyjność względem CO₂.

Wskaźnik reakcyjności względem CO₂ oznaczony metodą IChPW jest to stała szybkości k_{RPM} w modelu kinetycznym RPM, wyznaczona metodą regresji liniowej w oparciu o dane pomiarowe reakcji zgazowania dwutlenkiem węgla karbonizatu otrzymanego z badanego paliwa. Model kinetyczny RPM (Random Pore Model) ma postać przedstawioną w równaniu:

$$\frac{dF}{dt} = k_{RPM}(1 - F)\sqrt{1 - \Psi \cdot \ln(1 - F)}. \quad (41)$$

Wynik oznaczenia podawany jest w zapisie $k_{RPM} \times 10^4$ [1/s] z dokładnością do jednego miejsca po przecinku. Im większa jest wartość obliczonego w równaniu (41) wskaźnika reakcyjności tym większa jest reakcyjność karbonizatu uzyskanego z badanego paliwa.

Drugą metodą, według której badana była reakcyjność reduktorów, była ogólnie uznawana metoda opracowana przez Nippon Steel Corporation i opisana m.in. w normach ISO 18894:2018 [118] oraz PN-C-04312:1996 [119]. W metodzie wyznaczone są wskaźniki: CRI (Coke Reactivity Index) określająca reakcyjności koksu względem CO₂ oraz CSR (Coke Strength after Reaction) określająca wytrzymałość poreakcyjną materiału.

Wskaźnik CRI wyznaczany jest poprzez poddanie próbki reduktora o masie 200 g i uziarnieniu 19÷21 mm dwugodzinnemu działaniu CO₂ w temperaturze 1100 °C. Zachodząca w tych warunkach reakcja utleniania węgla pierwiastkowego powoduje ubytek masy koksu. Wartość wskaźnika CRI określany jest według wzoru:

$$CRI = \frac{(m_0 - m_1)}{m_0} \cdot 100 \% . \quad (42)$$

Wskaźnik CSR wyznaczany jest poprzez poddanie próbki po określeniu CRI mechanicznej obróbce w bębnie obracającym się z szybkością 20 obr/min. Próba trwa 30 minut, następnie reduktor jest przesiewany na sicie o wymiarze oczka 10x10 mm. Wartość wskaźnika CSR określana jest wg wzoru:

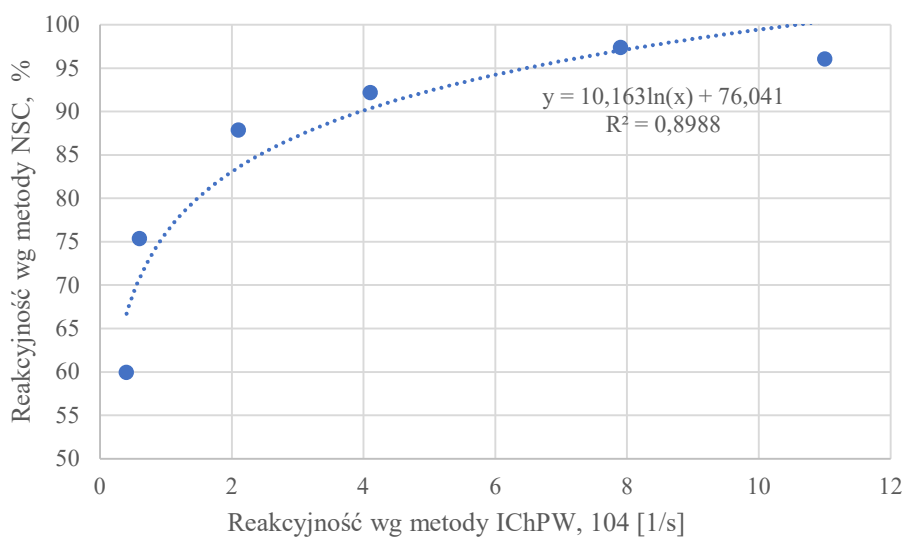
$$CSR = \frac{m_x}{m_y} \cdot 100 \% . \quad (43)$$

W tablicy 50 przedstawiono porównanie wartości reakcyjności reduktorów wg metody IChPW i wg metody NSC z wyłączeniem koksu.

Tablica 50. Wartości reakcyjności według metod IChPW i NSC

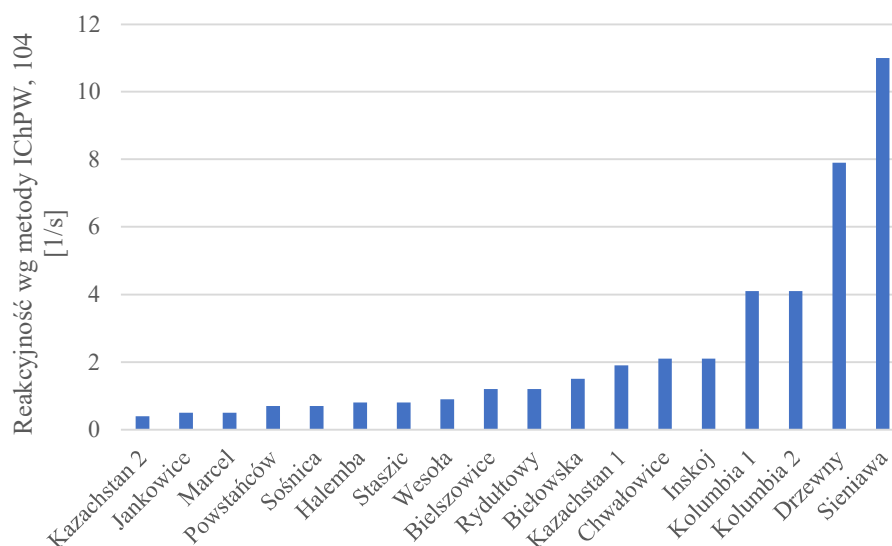
Metoda pomiaru reakcyjności	jm.	Reduktor				
		Węgiel kam. Chwałowice	Węgiel drzewny	Węgiel kam. Kolumbia	Węgiel kam. Marcel	Węgiel brun. Sieniawa
IChPW	10 ⁴ [1/s]	2,1	7,9	4,1	0,5	11,0
NSC	%	87,9	97,4	92,2	75,4	96,1

Na rys. 56 przedstawiono współzależność reakcyjności wg metody NSC i wg IChPW.



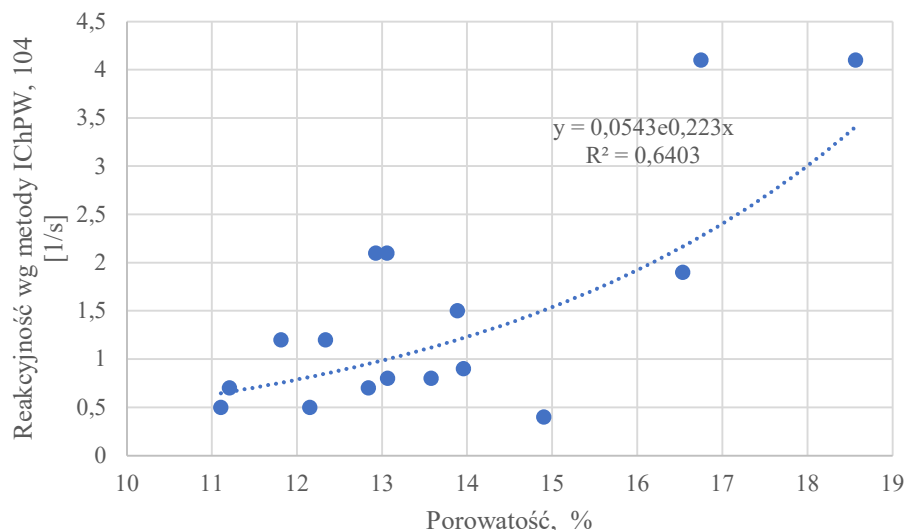
Rys. 56. Korelacja pomiędzy wartością reakcyjności reduktorów wg metody IChPW i NSC

Dane przedstawione w tabelicy 50 i na rys. 56 wskazują na wysoki współczynnik determinacji oznaczania reakcyjności wg metody IChPW i NSC, wynoszący $R^2 \approx 0,90$, co umożliwia dalsze porównywanie reduktorów stosowanych w procesach wytwarzania żelazokrzemu według wyników badania reakcyjności według metody IChPW, na podstawie której wyznaczono reakcyjność dla 19 próbek reduktorów. Na rys. 57 przedstawiono uszeregowanie reduktorów względem ich wartości reakcyjności.

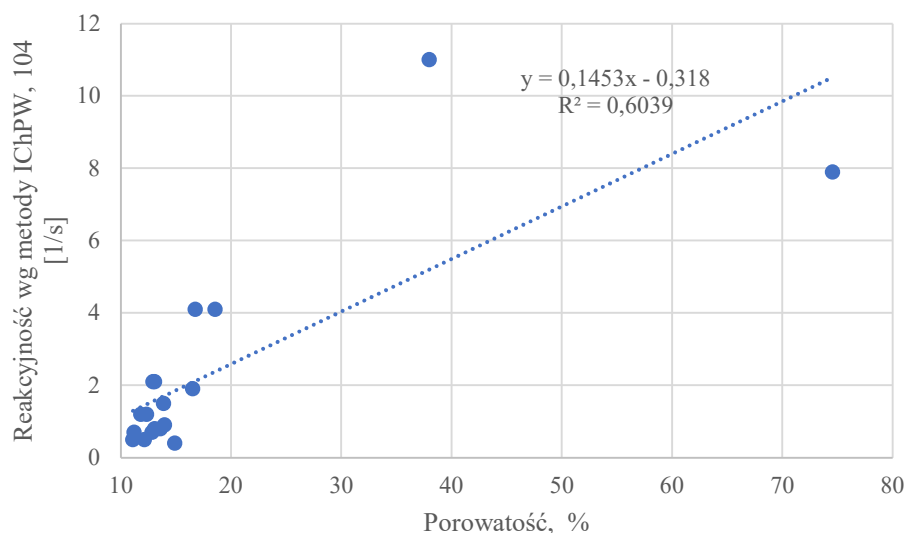


Rys. 57. Uszeregowanie reduktorów pod kątem reakcyjności wg metody IChPW

Największą reakcyjnością wśród przebadanych reduktorów cechują się węgle o niskim stopniu metamorfizacji, jak węgiel brunatny czy węgiel kolumbijski. Również węgiel drzewny charakteryzuje się wysoką reakcyjnością, co przyczyniło się do uzyskania zdecydowanie lepszych wskaźników technologicznych podczas wytopu żelazokrzemu w piecach piecowni IV, a co wykazano w podrozdziale 4.3 niniejszej pracy doktorskiej. Węgłe Górnośląskiego Zagłębia Węglowego posiadają kilkukrotnie mniejszą reakcyjność niż młodsze węgle z Kolumbii lub Rosji. Na uwagę zasługuje znaczna różnica pomiędzy wartością reakcyjności dla węgla Kazachstan 1 i Kazachstan 2, co świadczy o niestabilności dostaw węgla kamiennego pod kątem jakościowym przez pośredników i związanym z tym ryzykiem mieszania różnych gatunków węgla kamiennego. Na rys. 58 przedstawiono zależność reakcyjności wg metody IChPW od porowatości wyłącznie węgla kamiennego, na rys. 59 – od porowatości wszystkich badanych reduktorów.



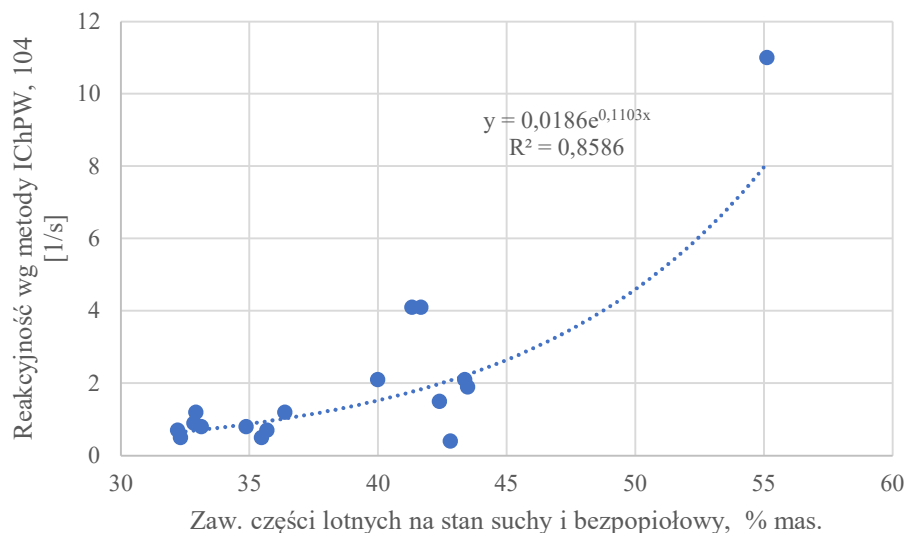
Rys. 58. Zależność reakcyjności od porowatości węgla kamiennego



Rys. 59. Zależność reakcyjności od porowatości wszystkich przebadanych reduktorów

Przedstawione na rys. 58-59 zależności wskazują na słabą korelację pomiędzy porowatością a reakcyjnością. Przyczyną może być większy wpływ rozmieszczenia, wymiarów i kształtu porów, a co za tym idzie większa powierzchnia reakcji, niż całkowita objętość porów na reakcyjność.

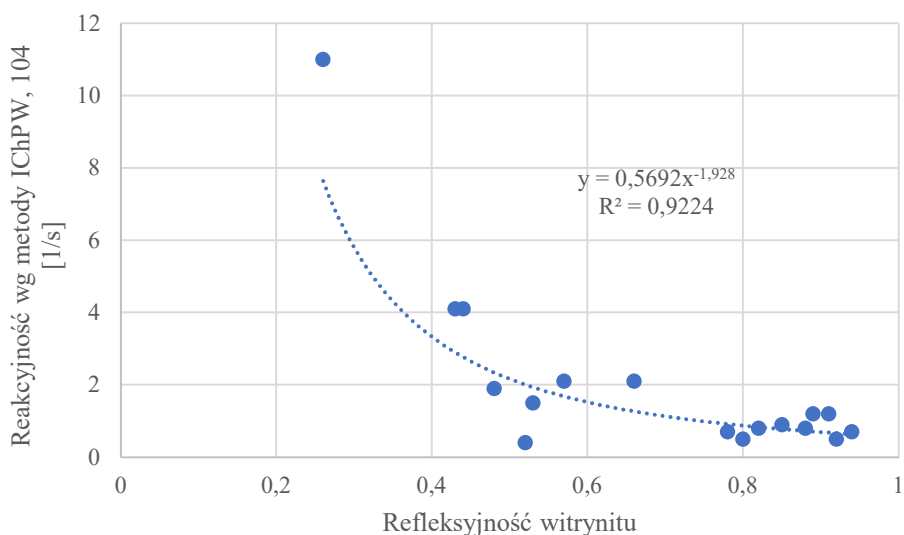
Na rys. 60 przedstawiono zależność reakcyjności od zawartości części lotnych na stan suchy bezpopiołowy reduktorów, przy czym pominięto reduktory otrzymywane drogą odgazowania w retortach i bateriach koksowniczych.



Rys. 60. Zależność reakcyjności od zawartości części lotnych na stan suchy i bezpopiołowy

Przedstawiona powyżej zależność wskazuje na zadowalającą korelację pomiędzy reakcyjnością i zawartością części lotnych na stan suchy i bezpopiołowy przy uwzględnieniu wyłączenia reduktorów otrzymywanych metodą odgazowania, zatem zależność nie jest przydatna w przypadku porównywania całego szeregu stosowanych w procesie wytwarzania żelazokrzemu reduktorów.

Na rys. 61 przedstawiono zależność reakcyjności od wskaźnika refleksyjności witrynu.



Rys. 61. Zależność reakcyjności reduktora od refleksyjności witrynu

Podobnie, jak w przypadku zależności przedstawionej na rys. 60, również zależność reakcyjności od wskaźnika refleksyjności wityrynytu, mimo wysokiego wskaźnika determinacji, może być stosowana tylko do reduktorów kopalnych.

Oprócz przedstawionych wcześniej zależności, reakcyjność jest również funkcją aktywności chemicznej określanej nie tylko przez budowę i charakter struktury porowatej, lecz przede wszystkim przez skład chemiczny popiołu. Równanie (44) pozwala na wyznaczenie reakcyjności reduktora na podstawie ilości tlenków metali alkalicznych i ziem alkalicznych w reduktorze [120]:

$$CRI_1 = 10,873 \cdot \frac{A^d(K_2O + Na_2O + MgO + CaO + Fe_2O_3)}{100} + 11,97. \quad (44)$$

Równanie (45) bazuje wyłącznie na zawartości tlenków żelaza w popiele [115]:

$$CRI_2 = 0,4132Fe_2O_3 + 0,5436. \quad (45)$$

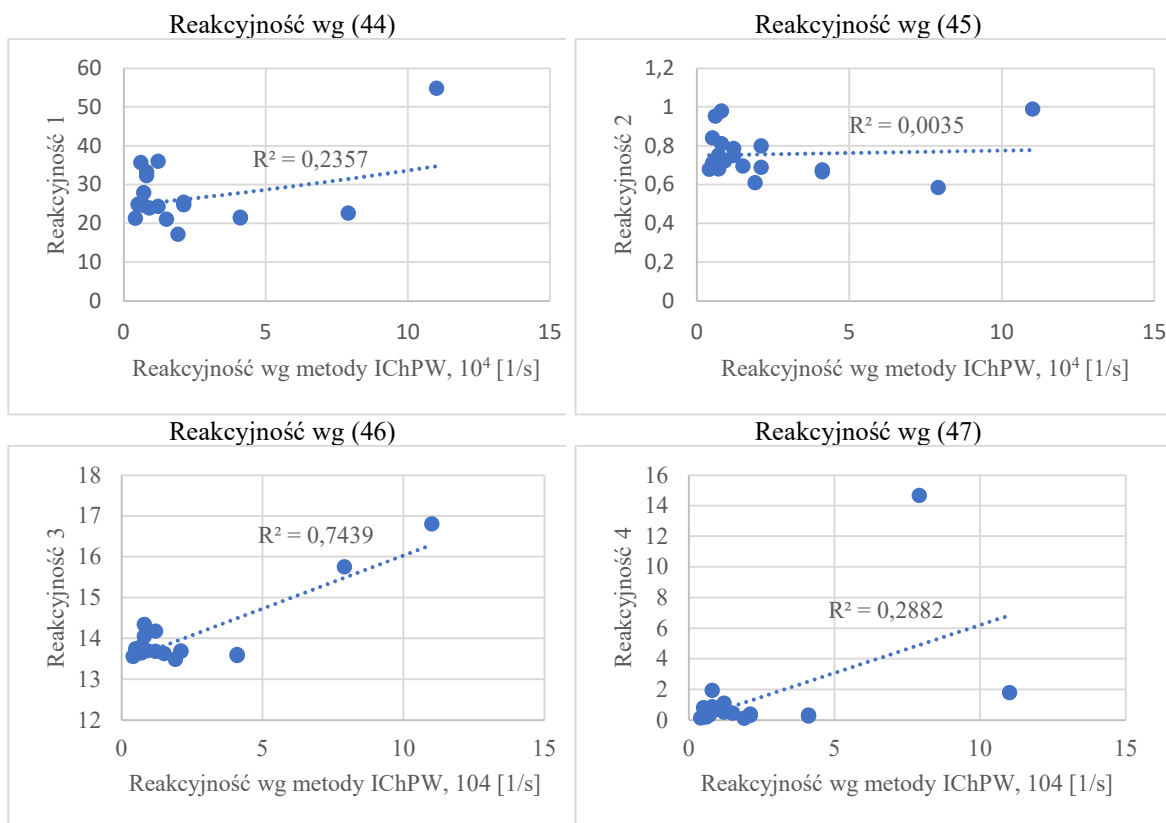
Równanie (46) opracowane przez naukowców Ukraińskiego Instytutu Węglachemicznego w Charkowie [121] ujmuje przy wyznaczaniu reakcyjności zarówno zawartość popiołu, części lotnych, jak i zasadowości części mineralnej:

$$CRI_3 = 13,39 + 9,35 \cdot \left(\frac{100 \cdot A^d(K_2O + Na_2O + MgO + CaO + Fe_2O_3)}{(100 - V^{daf}) \cdot (SiO_2 + Al_2O_3)} \right) - 0,45 \cdot \left(\frac{100 \cdot A^d(K_2O + Na_2O + MgO + CaO + Fe_2O_3)}{(100 - V^{daf}) \cdot (SiO_2 + Al_2O_3)} \right)^2. \quad (46)$$

Równanie (47) stosowane we Wschodnim Węglachemicznym Instytucie Naukowo-Badawczym w Jekaterynburgu [122], bazuje wyłącznie na zasadowości części mineralnej:

$$CRI_4 = \frac{(K_2O + Na_2O + MgO + CaO + Fe_2O_3)}{(SiO_2 + Al_2O_3)}. \quad (47)$$

Równania -44-47) wskazują na wyraźny brak jednoznaczności przy określaniu reakcyjności. Na rys. 62 przedstawiono porównanie obliczonych wyników według powyższych równań do reakcyjności wyznaczonej wg metody IChPW.



Rys. 62. Korelacja pomiędzy reakcyjnością wyznaczoną metodą IChPW a reakcyjnością obliczoną na podstawie wzorów -44-47)

Bazując na korelacjach przedstawionych na rys. 62 można stwierdzić, że jedynie wzór (46), w którym uwzględniono zarówno zawartość oraz skład chemiczny popiołu oraz zawartość części lotnych wykazuje na podstawie współczynnika determinacji R^2 zadowalające dopasowanie.

4.3. Badania własne parametrów metalurgicznych reduktorów węglowych w warunkach przemysłowych

W poprzednich podrozdziałach przedstawiono wyniki badań laboratoryjnych reduktorów węglowych oraz określono indywidualne właściwości różnych reduktorów, które decydują o możliwości ich wykorzystania w procesie elektrotermicznym wytopu żelazokrzemu. Właściwy wybór reduktora pod kątem właściwości fizykochemicznych, granulometrycznych i mechanicznych w dużej mierze determinuje poziom technologii oraz osiągnięte wskaźniki techniczno-ekonomiczne. Wykazano, że reduktor węglowy powinien charakteryzować się:

- 1) niską zawartością w części mineralnej zanieczyszczeń, jak fosfor, glin, tytan, siarka i in. które wpływają na jakość stopów krzemu;

- 2) wysoką reakcyjnością, zapewniającą niezbędny stopień i szybkość redukcji tlenków krzemu;
- 3) wystarczającą wytrzymałością mechaniczną, aby ograniczyć ilość powstającego podziarna;
- 4) wysoką opornością elektryczną właściwą, która determinuje niską przewodność wsadu;
- 5) wysoką porowatością i powierzchnią właściwą, które decydują o gazoprzepuszczalności wsadu i reakcyjności;
- 6) optymalnym rozkładem granulometrycznym, zapewniającym równomierny przepływ gazów przez łożę wsadu i ograniczający unoszenie drobnych cząstek do traktu odpylania;
- 7) optymalną zawartość części lotnych, sprzyjającą powstawaniu przy odgazowaniu dodatkowej porowatości i powierzchni reakcji.

Przydatność danego rodzaju reduktora w procesie wytwarzania żelazokrzemu ze względu na specyfikę różnych jednostek piecowych oraz charakteru prowadzenia procesu wytopu będzie określona poprzez kombinację powyższych właściwości. Niestety nie ma idealnego reduktora, który jednocześnie spełniałby te wymagania, zatem w praktyce przemysłowej stosuje się w mieszance wsadowej różne rodzaje reduktorów. W niniejszym podrozdziale przedstawiono wpływ stosowania określonych reduktorów na wskaźniki technologiczne wytwarzania żelazokrzemu.

Do oceny właściwości technologicznych reduktorów przyjęto średnie wartości wskaźników techniczno-ekonomiczne procesu wytopu żelazokrzemu FeSi75:

- 1) średni jednostkowy wskaźnik zużycia energii elektrycznej, kWh/Mg;
- 2) średni uzysk składnika podstawowego (Si), %;
- 3) średnią dobową wydajność pieca, Mg.

W badaniach porównawczych właściwości technologicznych reduktorów uwzględniono jednakowe lub zbliżone warunki prowadzenia procesu:

- 1) identyczne jednostki piecowe, ciągła i bezawaryjna praca pieców, jednakowe parametry elektryczne i zbliżony sposób prowadzenia procesu (namiarowanie wsadu, liczba spustów itp.);
- 2) jednakowy asortyment produkcji (żelazokrzem FeSi75);
- 3) zbliżone parametry innych niż kwarcyty surowców (reduktory węglowe i surowce żelazonośne);

- 4) ujednolicony sposób obliczania wskaźników techniczno-ekonomicznych z pominięciem skrzepów żuźlowych i odpadów kadziowych.

W badaniach wykorzystano utworzoną w ramach realizacji niniejszej pracy doktorskiej bazę danych technologicznych obejmującą lata 2008-2024 aktualizowaną za pomocą programu PSOTnik, szerzej opisanego w rozdziale 2, do którego wprowadzane są dane procesowe z rejestrowanych na bieżąco przez system komputerowy parametrów i pomiarów pracy pieców.

W ramach niniejszej pracy przeprowadzono analizę danych statycznych i badania porównawcze reduktorów w warunkach przemysłowych obejmujące różne okresy pracy pieców rezystancyjno-łukowych z uwzględnieniem następujących wariantów:

- Wariant 1 – porównanie wpływu różnych reduktorów podstawowych przy identycznym namiarze wsadowym reduktora dodatkowego na przebieg procesu technologicznego.
- Wariant 2 – porównanie wpływu różnych reduktorów dodatkowych przy identycznym namiarze wsadowym reduktora podstawowego na przebieg procesu technologicznego.
- Wariant 3 – porównanie wpływu zwiększania namiaru wsadowego węgla dodatkowego względem węgla podstawowego na przebieg procesu technologicznego.

Wariant 1. Badania porównawcze wpływu stosowania różnych reduktorów podstawowych – węgla kamiennego o granulacji $8\div 31,5$ mm z kopalń „Marcel”, „Wieczorek” i „Wujek” oraz węgla kamiennego z KWK „Wujek” o granulacji $4\div 14$ mm, na wskaźniki technologiczne procesu wytwarzania FeSi75 były prowadzone zgodnie z planem przedstawionym w tablicy 51 w dwóch piecach piecowni IV o mocy transformatorów 20 MVA. Udział pozostałych surowców w namiarze wsadowym, a także parametry elektryczne pieca nie ulegały zmianie za wyjątkiem niewielkich korekt udziału reduktora węglowego oraz zgorzeli walcowniczej. Namiar reduktora dodatkowego – węgla kamiennego pochodzącego z KWK „Chwałowice” o granulacji 5-25 mm pozostawał stały i wynosił 100 kg na mieszankę. Również stosunek kwarcytu Tołkaczewski do kwarcytu Bukowa Góra był stały i wynosił 70:30. W tablicy 52 zamieszczono składy chemiczne surowców stosowanych w okresie porównawczym. Średnie wskaźniki technologiczne uzyskane podczas prób przestawiono w tablicy 53. Jak wynika z danych zamieszczonych w tablicach 51-54 zmiana węgla podstawowego, zarówno pod kątem pochodzenia, jak i pod

kątem składu granulometrycznego, przy trwałym stosowaniu jednego namiaru i jednego gatunku węgla dodatkowego nie powoduje istotnych zmian uzyskiwanych wskaźników produkcyjnych i energetycznych w procesie wytwarzania żelazokrzemu.

Tablica 51. Harmonogram testów w wariacie 1 prób technologicznych optymalizacji procesu wytwarzania żelazokrzemu poprzez dobór reduktorów

Próba	Stosowany reduktor podstawowy	Liczba piecodób
I	Marcel 8-31,5 mm	35
II	Wieczorek 8-31,5 mm	35
III	Wujek 8-31,5 mm	35
IV	Wujek 4-14 mm	35

Tablica 52. Parametry techniczne i skład chemiczny surowców stosowanych w wariacie 1 prób technologicznych optymalizacji procesu wytwarzania żelazokrzemu poprzez dobór reduktorów

Nazwa surowca	Zawartość, % mas.												
	W ^r	V ^d	A ^d	C _{fix}	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	P ₂ O ₅	S	Cl
Kwarcyt Bukowa Góra	0,54	-	-	-	98,3	0,44	0,28	0,085	0,01	0,044	0,016	0,54	
Kwarcyt Tołkaczewski	0,6	-	-	-	97,4	0,83	1,12	0,065	0,01	0,05	0,026	0,6	
Węgiel Chwałowice	7,1	39,3	5,1	51,65	1,74	1,460	0,894	0,010	0,280	0,144	0,135	0,322	0,255
Węgiel Marcel	3,9	30,40	3,20	63,81	0,88	0,324	0,697		0,511	0,186	0,030	0,246	0,111
Węgiel Wieczorek	5,4	34,03	3,49	59,11	0,81	0,519	0,365	0,014	0,476	0,196	0,006	0,285	0,238
Węgiel Wujek	5,6	30,58	5,95	59,92	1,98	0,827	0,956	0,014	0,498	0,189	0,101	0,343	0,338
Węgiel Wujek 4-14 mm	6,2	31,40	5,80	58,91	1,90	1,480	0,470	0,035	0,550	0,230	0,108	0,410	0,320
Zgorzelina	6,8	-	-	-	0,96	1,09	71,5*		1,74	0,28	0,043	0,017	
Zrębki drewna	48,5	81,4	0,77	9,18									

* Dla zgorzeliny walcowniczej zawartość żelaza przeliczona na zawartość pierwiastkową

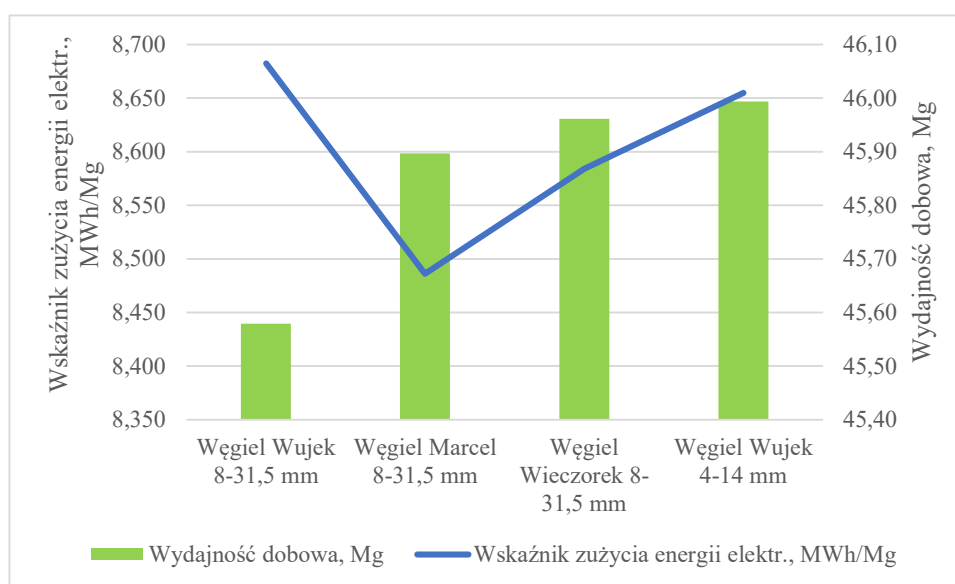
Tablica 53. Wskaźniki technologiczne uzyskane podczas testów w wariacie 1 prób technologicznych optymalizacji procesu wytwarzania żelazokrzemu poprzez dobór reduktorów

Próba	Piec/ Piecownia	E	Produkcja	Skrzepy	Udział skrzepów	WSK	t _p	t _{ref}	WD
		MWh	Mg	Mg	% mas.	MWh/Mg	min	doba	Mg/doba
I	XXII	13269,2	1567,05			8,468	1301	35	45,96
	XXIII	13328,1	1567,05			8,505	1168	35	45,84
	W-IV	26597,3	3134,1	108,66	3,35 %	8,486	2469	70	91,79
II	XXII	13704,8	1580,83			8,669	471	35	45,59
	XXIII	13451,2	1582,64			8,499	1209	35	46,33
	W-IV	27156,0	3163,47	130,2	3,95 %	8,584	1680	70	91,92
III	XXII	13602,2	1571,36			8,656	902	35	45,71
	XXIII	13550,5	1555,97			8,709	1095	35	45,44
	W-IV	27152,7	3127,33	126,52	3,89 %	8,682	1997	70	91,16
IV	XXII	13840,7	1590,23			8,704	453	35	45,85
	XXIII	13893,9	1614,25			8,607	21	35	46,14
	W-IV	27734,6	3204,48	114,22	3,44 %	8,655	474	70	91,99

Tablica 54. Osiągnięte wskaźniki zużycia surowców podczas testów w wariantcie 1 prób technologicznych optymalizacji procesu wytwarzania żelazokrzemu poprzez dobór reduktorów

Próba	Kwarcyt		Węgiel kamienny				Zgorzelina	Zrębki	Masa elektrod.	
	Bukowa Góra	Tołkaczewski	Marcel 8-31,5	Wieczorek 8-31,5	Wujek 8-31,5	Wujek 4-14				Chwałowice 5-25
	kg/Mg	kg/Mg	kg/Mg	kg/Mg	kg/Mg	kg/Mg				kg/Mg
I	572	1279	794	-	-	-	340	308	536	35
II	577	1331	-	823	-	-	353	294	463	33
III	551	1322	-	-	798	-	342	302	555	38
IV	575	1320	-	-	-	791	407	296	503	34

Na rys. 63 przedstawiono zależność wydajności dobowej oraz wskaźnika zużycia energii elektrycznej na Mg stopu przy wytwarzaniu FeSi75 w piecu 20 MVA piecowni IV od stosowanego węgla podstawowego.



Rys. 63. Wskaźniki technologiczne produkcji FeSi75 w piecu 20 MVA w wariantcie 1 prób technologicznych optymalizacji procesu wytwarzania żelazokrzemu poprzez dobór reduktorów

Analizując przedstawione dane można stwierdzić, że stosowanie jako węgla podstawowy węgla kamiennych pochodzących z różnych kopalń Górnośląskiego Zagłębia Węglowego nie wpływa w znaczący sposób na uzyskiwane wskaźniki wydajności dobowej, przy czym należy zauważyć, że zmniejszenie granulacji węgla z KWK „Wujek” poprawiło wydajność dobową o 0,42 Mg. Wskaźnik zużycia energii elektrycznej w przeciwieństwie do wskaźnika wydajności dobowej różnił się nawet o 200 kWh/Mg w zależności od stosowanego węgla podstawowego. Najniższy wskaźnik osiągnięto przy pracy z wykorzystaniem węgla z KWK „Marcel” – 8,486 kWh/Mg, a najwyższy przy pracy

z wykorzystaniem węgla z KWK „Wujek” – 8,682 kWh/Mg. Lepsze wskaźniki zużycia energii produkcyjnej przy podobnych wskaźnikach wydajności dobowej zdecydowały o stosowaniu węgla z KWK „Marcel” jako węgla podstawowego.

W tabelicy 55 zestawiono uzyskane średnie ważone składów chemicznych wytwarzanego FeSi75 przy stosowaniu różnych węgli podstawowych oraz węgla „Chwałowice” wraz z uzyskiem krzemu do stopu.

Tablica 55. Uzyskany skład chemiczny żelazokrzemu oraz uzysk Si do stopu osiągnięty podczas prób technologicznych optymalizacji procesu wytwarzania żelazokrzemu poprzez dobór reduktorów w wariantach 1

Próba	Si	Al	Ti	Ca	P	Uzysk Si
	% mas.	% mas.	% mas.	% mas.	% mas.	%
I	75,07	1,25	0,12	0,19	0,023	88,2
II	75,33	1,19	0,11	0,22	0,024	85,9
III	74,94	1,30	0,12	0,33	0,027	86,6
IV	75,10	1,06	0,15	0,11	0,031	85,8

Wyniki przedstawione w tabelicy 55 wskazują jednoznacznie na negatywny wpływ stosowania węgla z KWK „Wujek” (próby III i IV) na końcową zawartość fosforu w stopie FeSi75. Wprowadzając 100 kg węgla twardego z węgla „Wujek” wprowadzany jest jednocześnie fosfor w ilości 0,080 kg, dla węgla „Marcel” ilość ta wynosi 0,021 kg, a dla węgla „Wieczorek” zaledwie 0,004 kg. Zatem, zarówno wskaźniki technologiczne produkcji, jak i zanieczyszczenie stopu fosforem wykluczają możliwość stosowania węgla z KWK „Wujek”, który przez wiele lat był uważany za najlepszy węgiel podstawowy do procesu wytopu stopów krzemu.

Wariant 2. Badania porównawcze reduktorów dodatkowych – węgla kamiennego pochodzącego z Polski, Rosji, Kazachstanu i Kolumbii oraz węgla drzewnego były prowadzone zgodnie z planem przedstawionym w tabelicy 56 w dwóch piecach piecowni IV o mocy transformatorów 20 MVA. Jako węgiel podstawowy we wszystkich przypadkach stosowany był węgiel z KWK „Marcel”, a jako surowiec krzemonośny mieszanka kwarcytów Bukowa Góra i Tołkaczewski. Udział pozostałych surowców w namiarze wsadowym, a także parametry elektryczne pieca nie ulegały zmianie za wyjątkiem niewielkich korekt udziału reduktora węglowego oraz zgorzeliny walcowniczej. Stosunek kwarcytu Tołkaczewski do kwarcytu Bukowa Góra był stały i wynosił 50:50. W tabelicy 57 zamieszczono składy chemiczne surowców stosowanych w okresie porównawczym. Średnie wskaźniki technologiczne uzyskane podczas prób przedstawiono w tabelicy 58. Jak wynika z danych zamieszczonych w tablicach 57-60 stosowanie jako dodatkowy reduktor węgla

drzewnego i węgla kolumbijskiego, charakteryzujących się wysokimi wartościami reakcyjności wg badań przedstawionych w podrozdziale 4.2 wpłynęło pozytywnie na osiągnięte wskaźniki produkcji FeSi75.

Tablica 56. Harmonogram testów w wariancie 2 prób technologicznych optymalizacji procesu wytwarzania żelazokrzemu poprzez dobór reduktorów

Próba	Stosowany reduktor dodatkowy	Liczba piecodób
I	Węgiel „Chwałowice” 5-25 mm (Polska)	21
II	Węgiel „Ziemowit” 5-25 mm (Polska)	21
III	Węgiel „Inskoj” 8-25 mm (Rosja)	21
IV	Węgiel „Bielowska” 13-25 mm (Rosja)	21
V	Węgiel „Listwiazna” 5-25 mm (Rosja)	21
VI	Węgiel Szubarkol 6-25 mm (Kazachstan)	21
VII	Węgiel Kazachstan 5-25 mm	21
VIII	Węgiel Kolumbia 5-25 mm	21
IX	Węgiel drzewny (Ukraina)	21

Tablica 57. Parametry techniczne i skład chemiczny surowców stosowanych w wariancie 2 prób technologicznych optymalizacji procesu wytwarzania żelazokrzemu poprzez dobór reduktorów

Nazwa surowca	Zawartość, % mas.												
	W ^r	V ^d	A ^d	C _{fix}	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	P ₂ O ₅	S	Cl
Kwarcyt Bukowa Góra	0,5	-	-	-	98,28	0,58	0,37	0,092	0,11	0,051	0,016		
Kwarcyt Tołkaczewski	0,6	-	-	-	97,21	1,21	1,12	0,065	0,01	0,050	0,026		
Węgiel Marcel	3,2	31,7	3,9	62,3	1,43	0,99	0,41	0,031	0,36	0,129	0,055	0,257	0,129
Węgiel Chwałowice	6,5	38,4	6,6	51,4	2,11	1,77	1,21	0,040	0,30	0,154	0,139	0,350	0,206
Węgiel Ziemowit	14,0	36,5	7,8	47,9	3,23	2,43	0,55	0,055	0,46	0,265	0,027	0,637	0,578
Węgiel Inskoj	6,7	44,4	2,9	49,2	0,74	0,53	0,24	0,012	0,41	0,145	0,033	0,145	
Węgiel Bielowska	11,9	41,0	4,6	47,9	1,78	1,00	0,26		0,21	0,077	0,057	0,143	
Węgiel Listwiazna	9,8	42,9	1,6	50,1	0,85	0,51	0,13	0,014	0,12	0,056	0,019	0,160	
Węgiel Szubarkol	14,7	41,8	4,0	46,3	1,81	0,95	0,23	0,040	0,12	0,073	0,039	0,204	0,038
Węgiel Kazachstan	14,6	42,7	4,2	45,0	1,74	0,93	0,22	0,041	0,13	0,070	0,038	0,189	0,039
Węgiel Kolumbia	13,4	40,2	4,9	47,5	2,54	0,89	0,39	0,016	0,17	0,089	0,011	0,303	
Węgiel drzewny	13,1	9,2	1,7	77,4	0,06	0,01	0,11		0,63	0,138	0,103	0,251	
Zgorzelina	6,8	-	-	-	0,96	1,09	72,82		1,74	0,280	0,043	0,017	
Zrębki drewna	48,5	81,4	0,8	8,4									

* Dla zgorzeliny walcowniczej zawartość żelaza przeliczona na zawartość pierwiastkową

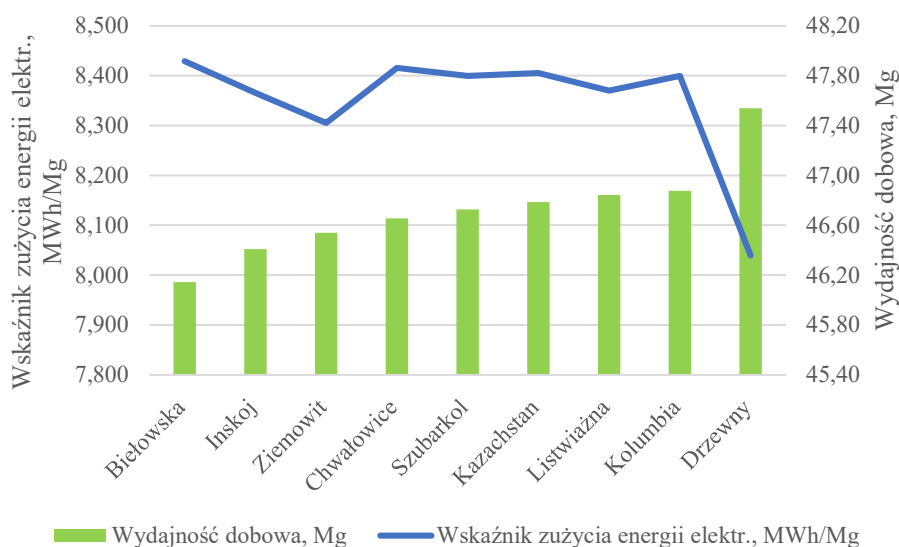
Tablica 58. Wskaźniki technologiczne uzyskane podczas testów w wariancie 2 prób technologicznych optymalizacji procesu wytwarzania żelazokrzemu poprzez dobór reduktorów

Próba	Piec/ Piecownia	E	Produkcja	Skrzepy	Udział skrzepów	WSK	t _p	t _{ref}	WD
		MWh	Mg	Mg	% mas.	MWh/Mg	min	doba	Mg/doba
I	XXII	8249,810	979,29			8,424		21	46,63
	XXIII	8233,426	979,33			8,407	29	21	46,68
	W-IV	16483,236	1958,62	114,22	5,51 %	8,416	29	42	93,31
II	XXII	8194,443	976,58			8,391	153	21	46,74
	XXIII	7989,213	972,02			8,219	35	21	46,34
	W-IV	16183,656	1948,6	111,8	5,43 %	8,305	188	42	93,08
III	XXII	7907,043	938,58			8,424	915	21	46,09
	XXIII	8117,819	977,08			8,308	131	21	46,73
	W-IV	16024,862	1915,66	94,8	4,72 %	8,365	1046	42	92,82
IV	XXII	8040,384	949,47			8,468	337	21	45,72
	XXIII	8158,787	972,29			8,391	174	21	46,57
	W-IV	16199,171	1921,76	121,08	5,93 %	8,429	511	42	92,29
V	XXII	8260,528	984,69			8,389	44	21	46,96
	XXIII	8188,990	980,59			8,351	20	21	46,73
	W-IV	16449,518	1965,28	136,64	6,50 %	8,370	64	42	93,68
VI	XXII	8122,39	961,12			8,451	418	21	46,41
	XXIII	8223,907	984,92			8,350	94	21	47,05
	W-IV	16346,297	1946,04	133,74	6,43 %	8,400	512	42	93,46
VII	XXII	8228,737	986,85			8,338	107	21	47,16
	XXIII	8234,483	971,84			8,473	89	21	46,41
	W-IV	16463,22	1958,69	121,76	5,85 %	8,405	196	42	93,57
VIII	XXII	8234,906	978,70			8,414	154	21	46,84
	XXIII	7988,586	952,84			8,384	991	21	46,91
	W-IV	16223,492	1931,54	87,68	4,34 %	8,399	1145	42	93,75
IX	XXII	7717,604	962,66			8,017	990	21	47,39
	XXIII	8055,600	999,24			8,062	66	21	47,69
	W-IV	15773,204	1961,9	108,16	5,22 %	8,040	1056	42	95,08

Tablica 59. Osiągnięte wskaźniki zużycia surowców podczas testów w wariancie 2 prób technologicznych optymalizacji procesu wytwarzania żelazokrzemu poprzez dobór reduktorów

Próba	Kwarcyt		Węgiel		Zgorzelina	Zrębki	Masa elektrodowa
	Bukowa Góra	Tołkaczewski	Marcel	Dodatkowy			
	kg/Mg	kg/Mg	kg/Mg	kg/Mg			
I	853	1017	728	417	273	448	32
II	589	1252	747	421	273	479	37
III	894	966	690	493	277	444	49
IV	948	948	757	503	283	448	37
V	915	947	700	482	282	447	33
VI	906	950	733	496	282	438	37
VII	935	935	807	510	276	448	37
VIII	924	944	677	511	284	447	33
IX	897	897	640	378	273	427	38

Na rys. 64 przedstawiono zależność wydajności dobowej oraz wskaźnika zużycia energii elektrycznej na tonę stopu przy wytwarzaniu FeSi75 w piecu 20 MVA piecowni IV od stosowanego węgla dodatkowego.



Rys. 64. Wskaźniki technologiczne produkcji FeSi75 w piecu 20 MVA w wariancie 2 prób technologicznych optymalizacji procesu wytwarzania żelazokrzemu poprzez dobór reduktorów

Analizując dane zawarte w tablicy 58 oraz na rys. 64 można stwierdzić, że stosowanie wysokoreakcyjnego węgla drzewnego jako dodatkowego reduktora znacznie poprawiło wskaźnik wydajności dobowej oraz zużycia energii elektrycznej, które wyniosły odpowiednio 47,54 Mg na dobę oraz 8040 kWh/Mg. Również zadawalające wyniki osiągnięto przy stosowaniu węgla kolumbijskiego, jednak różnica pomiędzy pozostałymi

reduktorami dodatkowymi nie jest znacząca. Zatem wybór reduktora może być podyktowany jego ceną, dostępnością oraz innymi czynnikami kosztowymi. W związku z nałożonym embargiem na węgiel pochodzący z Federacji Rosyjskiej nie jest możliwe wykorzystanie w procesie węgla z kopalń „Listwiazna”, „Bielowska” i „Inskoj”. Węgiel wydobywany w KWK „Ziemowit” charakteryzuje się bardzo wysoką zawartością chloru, wynoszącą 0,578 % mas., co pogarsza parametry jakościowe pyłu krzemionkowego w stopniu uniemożliwiającym jego sprzedaż na rynku. Najwyższa ze wszystkich testowanych w ramach prób technologicznych zawartość tlenu fosforu występowała w węglu z KWK „Chwałowice” i wyniosła 0,139 % mas., co ogranicza możliwość stosowania tego węgla w podwyższonym namiarze wsadowym. Węgiel z Kolumbii i Kazachstanu jest importowany przez podmioty pośredniczące, co stwarza ryzyko niestabilności parametrów jakościowych i technicznych, na co zwrócono uwagę przy badaniach laboratoryjnych. Węgiel drzewny cechuje się wysoką ceną oraz znaczną nasiąkliwością wynikającą z jego porowatości. W trakcie składowania węgla drzewnego pod odkrytym niebem w Re Alloys zauważono drastyczny wzrost wilgoci ze średnio 3,2 % mas. do ponad 50 % mas., co utrudnia jego dozowanie w oparciu o ilość węgla pierwiastkowego niezbędnego do redukcji krzemionki.

W tabelicy 60 zestawiono uzyskane średnie ważone składów chemicznych wytwarzanego FeSi75 przy stosowaniu różnych reduktorów dodatkowych.

Tablica 60. Uzyskany skład chemiczny żelazokrzemu oraz uzysk Si do stopu osiągnięty podczas prób technologicznych optymalizacji procesu wytwarzania żelazokrzemu poprzez dobór reduktorów w wariancie 2

Próba	Si	Al	Ti	Ca	P	Uzysk Si
	% mas.	% mas.	% mas.	% mas.	% mas.	%
I	74,88	0,80	0,10	0,10	0,027	86,80
II	74,99	1,23	0,11	0,33	0,021	88,18
III	74,78	0,77	0,12	0,14	0,021	87,38
IV	75,08	0,80	0,11	0,12	0,026	85,81
V	75,68	0,92	0,11	0,11	0,027	88,30
VI	75,27	0,94	0,12	0,11	0,025	87,85
VII	74,98	0,71	0,11	0,10	0,027	86,80
VIII	75,41	0,82	0,10	0,14	0,019	87,29
IX	75,09	0,82	0,11	0,12	0,025	91,14

Wyniki przedstawione w tabelicy 60 wskazują, że podobnie jak w wariancie 1 prób technologicznych, stosowanie węgla o wysokiej zawartości zanieczyszczeń w składzie swojej części mineralnej powoduje ich proporcjonalny wzrost w gotowym stopie, w szczególności dotyczy się to węgla z KWK „Chwałowice” oraz węgla kazaskich i węgla drzewnego. Stosowanie węgla kolumbijskiego oraz węgla „Inskoj” pozwoliły na trwałe

obniżenie zawartości fosforu w FeSi75. W związku z ponad trzykrotną różnicą w cenie pomiędzy dwoma ostatnimi węglami, postanowiono przeprowadzić próby technologiczne w wariancie 3 z wykorzystaniem węgla „Inskoj”.

Wariant 3. Badania porównawcze polegające na zwiększaniu namiaru wsadowego reduktora dodatkowego – węgla „Inskoj” 8-25 mm oraz proporcjonalnemu zmniejszaniu udziału reduktora podstawowego – węgla „Marcel” 8-31,5 mm przeprowadzono w dwóch piecach piecowni IV o mocy transformatorów 20 MVA przy wytwarzaniu FeSi75. Zgodnie z planem przedstawionym w tablicy 61 początkowy udział węgla „Inskoj” w mieszance wsadowej wynosił 0 kg, a końcowy 300 kg. Udział pozostałych surowców w namiarze wsadowym, a także parametry elektryczne pieca nie ulegały zmianie za wyjątkiem niewielkich korekt udziału reduktora węglowego oraz zgorzeliny walcowniczej. Stosunek kwarcytu Tołkaczewski do kwarcytu Bukowa Góra był stały i wynosił 50:50. W tablicy 62 zamieszczono składy chemiczne surowców stosowanych w okresie porównawczym. Średnie wskaźniki technologiczne uzyskane podczas prób przedstawiono w tablicy 63. Jak wynika z danych zamieszczonych w tablicach 62-65 wraz ze wzrostem udziału węgla dodatkowego „Inskoj” charakteryzującego się mniejszą granulacją oraz wyższym wskaźnikiem reakcyjności ulegały stopniowej poprawie osiągnięte wskaźniki techniczno-ekonomiczne wytwarzania FeSi75.

Tablica 61. Harmonogram testów w wariancie 3 prób technologicznych optymalizacji procesu wytwarzania żelazokrzemu poprzez dobór reduktorów

Próba	Namiar węgla „Inskoj”	Liczba piecodób	Próba	Namiar węgla „Inskoj”	Liczba piecodób
I	0	23	V	200	21
II	100	14	VI	250	21
III	130	21	VII	300	22
IV	160	22			

Tablica 62. Parametry techniczne i skład chemiczny surowców stosowanych w wariancie 3 prób technologicznych optymalizacji procesu wytwarzania żelazokrzemu poprzez dobór reduktorów

Nazwa surowca	Zawartość, % mas.												
	W ^r	V ^d	A ^d	C _{fix}	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	P ₂ O ₅	S	Cl
Kwarcyt Bukowa Góra	0,5	-	-	-	98,28	0,580	0,37	0,092	0,110	0,051	0,016		
Kwarcyt Tołkaczewski	0,6	-	-	-	97,21	1,210	1,12	0,065	0,010	0,050	0,026		
Węgiel Marcel	3,0	30,5	3,8	63,8	1,19	0,690	0,65	0,070	0,490	0,150	0,056	0,245	0,147
Węgiel Inskoj	8,5	42,2	4,5	48,8	2,06	0,880	0,36	0,025	0,368	0,167	0,023	0,172	0,056
Zgorzelina	6,8	-	-	-	0,96	1,090	72,80		1,740	0,280	0,043	0,017	
Zrębki drewna	48,5	81,4	0,8	8,2									

* Dla zgorzeliny walcowniczej zawartość żelaza przeliczona na zawartość pierwiastkową

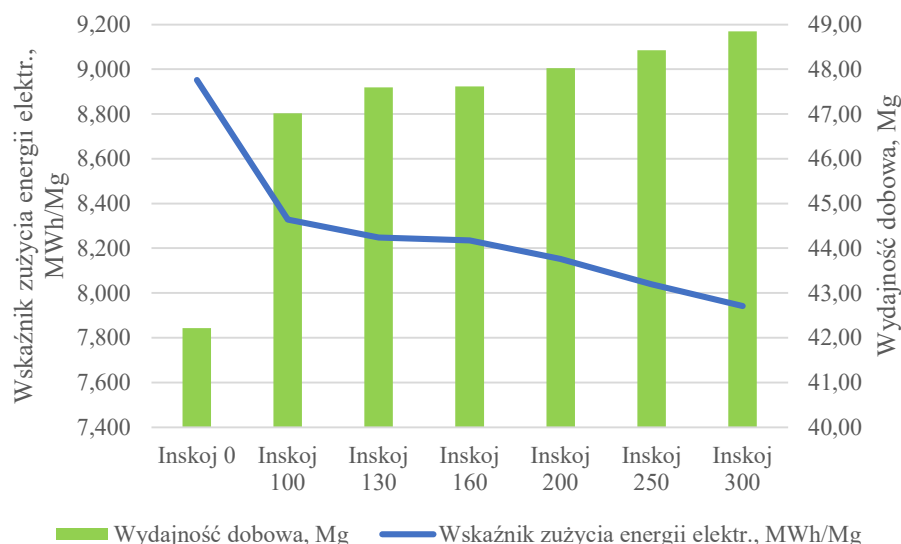
Tablica 63. Wskaźniki technologiczne uzyskane podczas testów w wariancie 3 prób technologicznych optymalizacji procesu wytwarzania żelazokrzemu poprzez dobór reduktorów

Próba	Piec/ Piecownia	E	Produkcja	Skrzepy	Udział skrzepów	WSK	t _p	t _{ref}	WD
		MWh	Mg	Mg	% mas.	MWh/Mg	min	doba	Mg/doba
I	XXII	8572,098	954,27			8,983		23	41,49
	XXIII	8814,663	987,71			8,924		23	42,94
	W-IV	17386,761	1941,98	84,72	4,18 %	8,953	0	46	84,43
II	XXII	5439,194	652,96			8,330	273	14	47,28
	XXIII	5297,543	636,34			8,325	560	14	46,75
	W-IV	10736,737	1289,3	43,28	3,25 %	8,328	833	28	94,03
III	XXII	8242,996	999,33			8,249	143	21	47,81
	XXIII	8202,973	994,49			8,248	12	21	47,38
	W-IV	16445,969	1993,82	113,38	5,38 %	8,248	155	42	95,19
IV	XXII	8645,793	1051,59			8,222	75	22	47,91
	XXIII	8504,749	1030,87			8,250	307	22	47,32
	W-IV	17150,542	2082,46	167,8	7,46 %	8,236	382	44	95,23
V	XXII	8235,318	1006,44			8,183	88	21	48,07
	XXIII	8146,347	1002,96			8,122	139	21	47,98
	W-IV	16381,665	2009,4	135,58	6,32 %	8,153	227	42	96,05
VI	XXII	8133,734	1015,06			8,013	206	21	48,67
	XXIII	8056,287	998,76			8,066	387	21	48,18
	W-IV	16190,021	2013,82	138,22	6,42 %	8,039	593	42	96,84
VII	XXII	8371,431	1046,14			8,002	639	22	48,53
	XXIII	8495,591	1077,52			7,884	120	22	49,16
	W-IV	16867,022	2123,66	161,6	7,07 %	7,942	759	44	97,70

Tablica 64. Osiągnięte wskaźniki zużycia surowców podczas testów w wariancie 3 prób technologicznych optymalizacji procesu wytwarzania żelazokrzemu poprzez dobór reduktorów

Próba	Kwarcyt		Węgiel		Zgorzelina	Zrębki	Masa elektrodowa
	Bukowa Góra	Tołkaczewski	Marcel	Inskoj			
	kg/Mg	kg/Mg	kg/Mg	kg/Mg			
I	983	983	1164	0	272	649	46
II	946	918	777	373	272	485	33
III	922	916	722	480	293	367	32
IV	923	920	640	580	267	453	31
V	937	900	476	732	265	472	33
VI	924	900	321	904	276	467	32
VII	892	892	241	1069	279	346	27

Na rys. 65 przedstawiono zależność wydajności dobowej oraz wskaźnika zużycia energii elektrycznej na tonę stopu przy wytwarzaniu FeSi75 w piecu 20 MVA piecowni IV od namiaru stosowanego węgla „Inskoj”.



Rys. 65. Wskaźniki technologiczne produkcji FeSi75 w piecu 20 MVA w wariancie 3 prób technologicznych optymalizacji procesu wytwarzania żelazokrzemu poprzez dobór reduktorów

Analizując dane zawarte w tablicy 63 oraz na rys. 65 można zauważyć znaczną poprawę wskaźników technologicznych po wprowadzeniu do namiaru wsadowego węgla „Inskoj” oraz stopniowego wzrostu jego udziału w mieszance wsadowej. Przy namiarze węgla „Inskoj” wynoszącym 300 kg wskaźnik jednostkowego zużycia energii elektrycznej w porównaniu do okresu bez stosowania węgla „Inskoj” zmniejszył się o 1,011 MWh/Mg, czyli o 11,29 %, a wydajność dobową wzrosła o 6,63 Mg na piec, czyli o 15,71 %, co stanowi znaczący postęp technologiczny. Uzysk krzemu do stopu wzrósł z 82,55 % do 91,95 %, co można zauważyć poprzez spadek jednostkowego wskaźnika zużycia kwarcytu z 1965 do 1783 kg/Mg, dzięki czemu zmniejszyły się koszty wsadu. Jednak z powodu stosowania węgla o wysokiej zawartości części lotnych wzrosła zdecydowanie zawartość sadzy w pyłe krzemionkowym z 0,86 do 3,81 % mas. Z powodu poprawy pracy pieca wzrósł uzysk krzemu do stopu, co jest równoznaczne z obniżeniem wskaźnika powstawania pyłu krzemionkowego, który w trakcie realizacji wariantu III spadł z 223 do 130 kg/Mg. Również obniżeniu uległa zawartość SiO₂ w pyłe z 94,50 do 91,90 % mas., co w połączeniu z wysoką zawartością węgla znacznie utrudniało sprzedaż pyłu krzemionkowego na rynku. Uwzględniając wymienione kwestie ustalono, że optymalny udział węgla „Inskoj” w namiarze wsadowym wynosi 200 kg na mieszankę.

W tablicy 65 zestawiono uzyskane średnie ważone składów chemicznych wytwarzanego FeSi75 przy stosowaniu węgla „Inskoj”.

Tablica 65. Uzyskany skład chemiczny żelazokrzemu oraz uzysk Si do stopu osiągnięty podczas prób technologicznych optymalizacji procesu wytwarzania żelazokrzemu poprzez dobór reduktorów w wariacie 3

Próba	Si	Al	Ti	Ca	P	Uzysk Si
	% mas.	% mas.	% mas.	% mas.	% mas.	%
I	74,63	0,90	0,13	0,18	0,022	82,55
II	75,34	0,98	0,12	0,23	0,021	87,65
III	75,07	0,93	0,11	0,11	0,023	88,50
IV	75,20	0,91	0,12	0,21	0,023	88,34
V	75,59	0,87	0,12	0,16	0,022	89,03
VI	75,85	0,90	0,12	0,20	0,024	89,92
VII	75,98	0,86	0,12	0,08	0,022	91,95

Wyniki przedstawiono w tablicy 65 wskazują na wzrost zawartości krzemu w stopie z powodu wykazanego wzrostu jego uzysku z surowców krzemonośnych, przy czym można zauważyć stabilną i akceptowalną zawartość zanieczyszczeń.

Skuteczne wdrożenie programu PSOTnik do działalności przemysłowej Re Alloys umożliwiło gromadzenie z różnych źródeł parametrów technologicznych i analizę znacznej liczby danych produkcyjnych, otrzymywanych w toku realizacji prób technologicznych. Dane te zostały odpowiednio sprawdzone pod kątem poprawności, skorygowane zostały możliwe błędy i niedokładności, usunięte zostały zdublowane dane oraz wprowadzone zostały brakujące dane z ksiąg pracy pieców w przypadku braku komunikacji z odpowiednimi systemami pomocniczymi. Następnie dane zostały sklasyfikowane na podstawie interesujących parametrów pod kątem analizy wpływu określonego reduktora na przebieg procesu, po czym wykonana została analiza statystyczna w celu obliczenia wartości średnich w wybranych okresach referencyjnych prób technologicznych. Obliczone wskaźniki zostały zaprezentowane w formie graficznej (tablice i rysunki) w celu lepszego zrozumienia wyników prób. Dzięki zastosowaniu programu PSOTnik i metod pierwotnej analizy statystycznej danych możliwe było wyznaczenie trendów przy zmianie reduktorów węglowych i uniknięcie podejmowania błędnych decyzji technologicznych. Analiza wykazała, że znacznej poprawie uległ proces wytopu żelazokrzemu po zmianie węgla podstawowego z KWK „Wujek” na KWK „Marcel” oraz po wzroście udziału węgla dodatkowego o większej zawartości części gazowych, co do momentu szczegółowej analizy było uważane za błędne podejście. Przyczyna takiego stanu rzeczy została omówiona wcześniej w rozdziale 2.

5. OPTIMALIZACJA PROCESU WYTWARZANIA STOPÓW KRZEMU POPRZEZ DOBÓR SUROWCÓW ŻELAZONOŚNYCH

5.1. Charakterystyka i właściwości określające przydatność surowców żelazonośnych w procesie technologicznym wytopu stopów krzemu

W celu wytopu żelazokrzemu niezbędny jest oprócz kwarcytu i reduktora również materiał żelazonośny. Żelazo można wprowadzać do wsadu w formie tlenkowej (ruda żelaza, mułki, zgorzelina) lub w formie metalicznej (wióry stalowe, wypływki staliwne i żeliwne, odpady po obróbce kuźniczej). Ponieważ produkcja stopów FeSi jest bezzużłowa, to wprowadzanie rudy żelaza jest niecelowe, bowiem zwiększa krotność żużła i wskaźnik zużycia energii elektrycznej na jego nagrzewanie [41]. Oprócz tego ruda żelaza może być źródłem dodatkowych zanieczyszczeń. W praktyce przemysłowej źródłem żelaza w procesie wytwarzania stopów żelaza z krzemem są zgorzelina oraz wióry lub inne drobne odpady stalowe, staliwne lub żeliwne.

Zgorzelina jest mieszaniną tlenków Fe_3O_4 , FeO , Fe_2O_3 (hematyt, wiustyt i magnetyt) oraz żelaza pierwiastkowego. Tworzy się na powierzchni kęsów, płyt, profili itd. podczas walcowania na gorąco. Warstwa zgorzeliiny posiada grubość do 1 mm i pierwotnie jest silnie powiązana z powierzchnią stalową, chroniąc ją przed dalszą korozją atmosferyczną. Jednak przy deformacji metalu podczas jego przerobu, transportu lub przechowywania pęka i osypuje się. Można ją usunąć mechanicznie (częściowo sama się osypuje podczas deformacji), za pomocą obróbki płomieniem gazowym, oczyszczaniem strumieniowym, trawieniem w roztworach kwasów solnych i siarkowych, w roztworach alkalicznych i za pomocą elektrolitów. Przy wtórnym usuwaniu zgorzeliiny jest ona zaolejona [123]. Z powodu zawartości oleju i części rozpuszczalnych w ksylonie, stosowanie zgorzeliiny jako składnika mieszanki spiekalniczej jest ograniczone, gdyż powoduje znaczne trudności związane z odpylaniem spalin. W wyniku wzrostu temperatury spiekanej mieszanki najbardziej lotne frakcje olejów parują, następnie kondensują na powierzchni pyłów unoszonych do układów odpylających, gdzie tworzą narosty na elektrofiltrach. W związku ze znaczną zawartością alkaliów, przy chwilowym wzroście temperatury spalin może dojść do zapłonu narostów lub pyłów w elektrofiltrach [124]. Zgorzelina po rozdrobnieniu i zagęszczeniu może być wdmuchiwana w przestrzeń wielkiego pieca, jednak nie zawsze jest to racjonalne z ekonomicznego punktu widzenia. Zgorzelina może być wykorzystywana w procesach Midrex, HYL-III, Corex, Circofer, w których powstaje żelazo gąbczaste poprzez redukcję wodorem, gazem ziemnym, gazem koksowniczym. Zgorzelina również

jest stosowana jako jedno z kruszyw wykorzystywanych przy wytwarzaniu betonu ciężkiego, którego gęstość dochodzi do 4 g/cm^3 . Beton ciężki znajduje zastosowanie przy produkcji obciążników i przeciwwag stosowanych w sprzęcie AGD, gdzie zastępuje żeliwo [125].

Zgorzelina powstaje także przy otrzymywaniu kęsów na maszynach ciągłego odlewania stali i ich dalszej obróbce cieplnej. Średnio powstaje $25\div 35$ kg zgorzeliny na 1 Mg walcówki. Skład granulometryczny zgorzeliny zależy od technologii obróbki: przy obróbce cieplnej powstaje frakcja $0,2\div 2,0$ mm, przy walcowaniu $0,5\div 0,7$ mm. Podczas hydraulicznego usuwania zgorzeliny z powierzchni metalu jest ona gromadzona w osadnikach, grubsze kawałki osiadają w pierwotnych osadnikach, a drobne we wtórnych. Zgorzelina zgromadzona w osadnikach po obróbce hydraulicznej może zawierać $1,78\div 3,8$ % olejów. Gęstość nasypowa zgorzeliny zależy od jej składu granulometrycznego i wynosi $1,3\div 2,6 \text{ g/cm}^3$, a właściwa $4,6\div 5,6 \text{ g/cm}^3$. Skład chemiczny zależy od gatunku stali i technologii obróbki. W tablicy 66 zamieszczono zakresy zawartości poszczególnych składników w zgorzelinie niestopowej.

Tablica 66. Zawartość składników w zgorzelinie niestopowej bez części metalicznej

Składnik	Fe	SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	MgO	MnO	C	P	S
Zawartość, % mas.	61-78	<2,70	< 2,00	<0,40	<4,00	<0,90	<4,10	<0,04	<0,10

W procesie wytopu stopów krzemu z żelazem stosowany jest również zamiast tlenkowego metaliczny surowiec żelazonośny. Do takich surowców najczęściej należą wióry stalowe, wióry żeliwne, wyływki i złom stalowy. Wióry stalowe i żeliwne powstają w procesie obróbki odpowiednio stali, staliwa i żeliwa na tokarkach, frezarkach, wiertarkach, maszynach CNC i innych obrabiarkach. Jakość wiórów jest tożsama ze składem chemicznym obrabianego materiału, zatem zawartość fosforu będzie wyższa w wiórach żeliwnych, a zawartość Mn, Cr, Ti, Ni wyższa w wiórach stalowych. Podobnie jest w przypadku wyływek powstałych przy kuciu. Złom stalowy przed jego zastosowaniem w procesie powinien zostać przekruszony, co znacznie podnosi koszty jego zastosowania, dlatego wykorzystuje się posortowane drobne elementy złomowe.

Wybór rodzaju materiału żelazonośnego jest warunkowany składem chemicznym, składem granulometrycznym i postacią. W zakresie składu chemicznego wymagana jest maksymalna możliwa zawartość żelaza oraz minimalna zawartość fosforu, tytanu i glinu. Z tego powodu zgorzelina i wióry mogą pochodzić tylko ze stali węglowej lub stopowej transformatorowej. Dodatkowo zgorzelina i wióry nie powinny być zabrudzone

nieszkodliwymi zanieczyszczeniami i organicznymi olejami lub emulsjami w ilości większej niż 3 % mas. Postać i skład granulometryczny nie mogą powodować problemów w układach dozująco-ważących. W szczególności dotyczy to wiórów, które z powodu skłębienia mogą blokować urządzenia oraz wbijać się w taśmy przenośników.

5.2. Badania własne parametrów metalurgicznych surowców żelazonośnych w warunkach laboratoryjnych

Badanie parametrów metalurgicznych zgorzeliney walcowniczej przeprowadzane są systematycznie w dziale kontroli jakości Re Alloys wraz z każdą dostawą materiału. Badania obejmują wyznaczenie wilgotności w piecu SLN 32 ECO o mocy 1,1 kW i maksymalnej temperaturze 250 °C, składu granulometrycznego na przesiewaczach PL 550 i AS 200 wraz z zestawem sit oraz składu chemicznego na spektrometrze rentgenowskim Thermo Fisher SCIENTIFIC ARL PERFORM X 4200. Ponieważ, jak wskazano w poprzednich akapitach, zgorzelina walcownicza jest mieszaniną żelaza oraz jego tlenków na różnych stopniach utlenienia, to zawartość Fe jest badana za pomocą klasycznej metody wagowo-ilościowej. W tablicy 67 przedstawiono skład chemiczny dostarczanych do Re Alloys gatunków zgorzeliney.

Tablica 67. Skład chemiczny dostarczanych do Re Alloys gatunków zgorzeliney

Składnik	Zawartość, % mas.						
	Zawiercie	Ostrowiec	Ruda Śl.	Kłodzko	Knurów	Czechy	Włochy
H ₂ O	3,8	3,1	6,2	9,0	2,3	2,7	5,1
Fe	71,5	73,7	74,6	78,7	73,2	74,0	77,1
SiO ₂	2,15	1,59	2,11	4,22	1,42	2,70	1,76
Al ₂ O ₃	0,565	0,060	0,133	3,140	0,283	0,787	0,508
CaO	1,020	0,108	0,099	0,135	0,587	0,468	0,705
MgO	0,142	0,131			0,129	0,164	0,247
Na ₂ O	0,683	0,301		0,155	0,523	0,097	0,504
K ₂ O	0,013		0,002	0,123	0,007	0,027	0,008
TiO ₂		0,004	0,005	0,049	0,018		
MnO	1,090	0,941	0,707	0,292	0,985	0,794	0,780
P ₂ O ₅	0,040	0,035	0,037	0,147	0,040	0,061	0,057
S	0,016	0,011	0,025	0,082	0,021	0,037	0,027
CuO	0,115	0,218	0,189	0,119	0,135	0,094	0,251
Cr ₂ O ₃	0,113	0,128	0,124	1,420	0,089	0,406	0,209

Jak wynika z danych zawartych w tablicy 67, skład chemiczny zgorzeliney zależy od stalowni, a co za tym idzie od gatunku stali poddawanej walcowaniu lub kuciu, stąd ważna jest bieżąca kontrola zawartości domieszek w zgorzelinie, gdyż są one jedną z przyczyn zanieczyszczeń w stopach krzemu z żelazem.

5.3. Badania własne parametrów metalurgicznych surowców żelazonośnych w warunkach przemysłowych

W niniejszym podrozdziale przedstawiono wyniki prób optymalizacji procesu technologicznego wytwarzania stopów krzemu z żelazem i innymi pierwiastkami z wykorzystaniem złomu stalowego.

Celem prowadzonych prób technologicznych jest optymalizacja procesu głównie pod kątem określenia wpływu złomu stalowego na:

- zmianę wskaźnika jednostkowego zużycia energii elektrycznej na Mg stopu;
- zmianę wskaźnika wydajności dobowej;
- zmianę wskaźnika uzysku krzemu;
- zmianę składu końcowego gotowego metalu;
- zmianę wskaźnika zużycia węgla kamiennego.

W celu bezpośredniego porównania efektywności procesu technologicznego przy stosowaniu złomu stalowego zapewniono jednakowe lub zbliżone warunki przeprowadzania prób. Próby technologiczne były prowadzone przez 17 dób w piecach XXII oraz XXIII. Zmianom podlegał wyłącznie namiar reduktora oraz złomu stalowego, pozostałe parametry surowcowe i elektryczne pozostawały jak w okresie porównawczym.

Badanie składu chemicznego dostarczonej partii złomu stalowego w postaci krążków, kęsów i wyływek przeprowadzono w laboratorium badań „Batory” metodą spektrometrii emisyjnej ze wzbudzeniem iskrowym na analizatorze 3460 zgodnie z normą PN-H-04045:1997. W tablicy 68 przedstawiono wyniki oznaczeń chemicznych.

Tablica 68. Skład chemiczny dostarczanych do Re Alloys sortymentów drobnego złomu

Pierwiastek	Zawartość, % mas.		
	Krażki	Kęsy	Wyływki
C	0,22	0,45	0,30
Mn	1,30	0,64	1,05
Si	0,42	0,23	0,20
P	0,019	0,019	0,015
S	0,017	0,032	0,006
Cr	0,28	0,06	0,23
Ni	0,12	0,02	0,07
Mo	0,03	0,01	0,02
V	0,07	0,00	0,01
Al	0,023	0,030	0,051
Cu	0,30	0,06	0,16
Fe	reszta	reszta	reszta

Wyniki analiz parametrów technicznych i analiz składu chemicznego pozostałych surowców zestawiono w tabelicy 69.

Tablica 69. Analiza parametrów technicznych i chemicznych surowców stosowanych w trakcie prób

Nazwa surowca	Zawartość, % mas.												
	W ^r	V ^d	A ^d	C _{fix}	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	P ₂ O ₅	S	Cl
Kwarcyt Bukowa Góra	0,5	-	-	-	98,30	0,44	0,28	0,085	0,01	0,044	0,016		
Kwarcyt Tołkaczewski	0,6	-	-	-	97,40	0,83	1,12	0,065	0,01	0,050	0,026		
Węgiel Marcel	3,6	32,6	2,4	62,4	1,25	0,22	0,42		0,10	0,031	0,009	0,159	0,04
Węgiel Kolumbia	14,1	39,8	5,9	44,9	3,09	1,17	0,43	0,044	0,18	0,107	0,007	0,369	
Zgorzelina walcownicza	6,8	-	-	-	0,96	1,09	71,50		1,74	0,28	0,043	0,017	
Zrębki drewna	48,1	81,0	0,7	9,2									

* Dla zgorzeliny walcowniczej zawartość żelaza przeliczona na zawartość pierwiastkową

Wskaźniki technologiczne uzyskane podczas prób przedstawiono w tabelicy 70.

Tablica 70. Wskaźniki technologiczne uzyskane podczas prób optymalizacji procesu wytwarzania żelazokrzemu poprzez dobór surowców żelazonośnych

Data początkowa	Data końcowa	Piec	E	Produkcja	Skrzep y	Udział skrzepów	WSK	t _p	t _{ref}	WD
			MWh	Mg	Mg	% mas.	MWh/Mg	min	doła	Mg/doła
29.03.2023	14.04.2023	XXII	6349,1	760,36			8,350	1005	17	46,64
		XXIII	6476,9	774,62			8,361	446	17	46,41
Próby z zgorzeliną		W-IV	12825,0	1534,98	45,58	2,88 %	8,356	1451	34	93,05
15.04.2023	01.05.2023	XXII	6673,0	795,86			8,385	135	17	47,07
		XXIII	6563,9	795,42			8,252	336	17	47,44
Próby ze złomem		W-IV	13236,9	1591,28	71,52	4,30 %	8,318	471	34	94,52

Analizując dane zawarte w tabelicy 70 można stwierdzić, że stosowanie złomu stalowego przyczynia się do poprawy wydajności pieców o 735 kg (0,79 %) oraz do obniżenia wskaźnika jednostkowego zużycia energii elektrycznej o 38 kWh/Mg (0,45 %). Jednocześnie należy zauważyć, że koszt złomu stalowego jest ponad trzykrotnie wyższy niż zgorzeliny walcowniczej, co powoduje, że z ekonomicznego punktu widzenia stosowanie jako nośnika żelaza złomu stalowego jest wątpliwe. Dodatkowo wymagania odnośnie postaci fizycznej złomu stalowego, które z racji złożonej konfiguracji ciągu urządzeń dozująco-ważących są znacznie wyższe niż dla stalowni, znacznie ograniczają dostępną ilość złomu do zastosowania w procesach wytwarzania stopów krzemu.

W tabelicy 71 przedstawiono uzyskane wskaźniki zużycia surowców.

Tablica 71. Osiągnięte wskaźniki zużycia surowców podczas prób optymalizacji procesu wytwarzania żelazokrzemu poprzez dobór surowców żelazonośnych

Stosowany materiał Fe-nośny	Piec	Bukowa Góra	Tołkaczewski	Marcel	Kolumbia	Zgorzelina	Złom	Zrębki	Masa elektrod.
		kg/Mg	kg/Mg	kg/Mg	kg/Mg	kg/Mg	kg/Mg	kg/Mg	kg/Mg
Zgorzelina	XXII	919	919	767	478	276		441	36
	XXIII	925	925	749	480	277		444	40
	W-IV	922	922	758	479	277		442	38
Złom	XXII	939	932	741	487		208	449	37
	XXIII	916	905	709	474		204	437	36
	W-IV	927	918	725	481		206	443	37

Jak wynika z tablicy 71, stosowanie złomu stalowego przyczynia się do obniżenia wskaźnika zużycia reduktorów węglowych, co jest spowodowane metalicznym charakterem złomu, w przeciwieństwie do zgorzeli, gdzie Fe jest głównie zawarte w tlenkach, które należy zredukować do postaci pierwiastkowej za pomocą węgla. Wskaźniki zużycia pozostałych surowców są na zbliżonym poziomie.

W tablicy 72 zestawiono uzyskane średnie ważone składów chemicznych wytwarzanego FeSi75 przy stosowaniu zgorzeli walcowniczej i złomu stalowego oraz uzysk krzemu do stopu.

Tablica 72. Uzyskany skład chemiczny żelazokrzemu oraz uzysk Si do stopu osiągnięty podczas prób technologicznych optymalizacji procesu wytwarzania żelazokrzemu poprzez dobór surowców żelazonośnych

Stosowany materiał	Si	Al	Ti	Ca	P	C	Cr	Mn	Uzysk Si
Fe-nośny	% mas.	% mas.	% mas.	% mas.	% mas.	% mas.	% mas.	% mas.	%
Zgorzelina	75,08	1,16	0,12	0,19	0,022	0,07	0,03	0,23	87,9
Złom	75,28	0,95	0,11	0,11	0,023	0,04	0,04	0,23	88,0

Uzysk krzemu do stopu oraz skład chemiczny gotowego stopu FeSi75 są praktycznie identyczne przy stosowaniu zgorzeli walcowniczej i złomu stalowego, co w połączeniu z niewiele lepszymi wskaźnikami produkcyjnymi powoduje, że zamiana zgorzeli na złom nie jest korzystna pod względem technologicznym oraz ekonomicznym. Do momentu wdrożenia programu PSOTnik i prowadzenia w nim statystycznej obróbki danych popularny był pogląd o znacznej poprawie wskaźników procesu technologicznego w przypadku zastosowania złomu stalowego.

6. OPTIMALIZACJA PROCESU WYTWARZANIA STOPÓW KRZEMU POPRZEZ DOBÓR SUROWCÓW ZWIĘKSZAJĄCYCH GAZOPRZEPUSZCZALNOŚĆ I REZYSTANCJĘ ŁOŻA WSADU

6.1. Charakterystyka i właściwości określające przydatność dodatkowych surowców w procesie technologicznym wytopu stopów krzemu

Specyfika pracy pieców elektrycznych niskoszybowych rezystancyjno-łukowych wymaga dużej gazoprzepuszczalności łoża wsadu, którą można regulować składem granulometrycznym surowców, na przykład poprzez zwiększenie rozmiarów kawałków surowców wsadowych. Niestety, powoduje to jednocześnie wzrost przewodności wsadu, skutkujący podniesieniem położenia końców roboczych elektrod i zaburzeniami technologicznymi. Aby tego uniknąć, wprowadza się z namiarem surowcowym do przestrzeni wanny pieca surowce zwiększające jednocześnie gazoprzepuszczalność oraz rezystancję łoża wsadu. W Hucie „Łaziska” prowadzony były w latach 80. ubiegłego wieku próby z zastosowaniem wyprasek ligninowych i brykietów z młota browarnianego, jednak zostały one zarzucone. Obecnie powszechnie w hutnictwie żelazostopów stosuje się zrębki drewna.

Zrębki drewna powstają podczas rozdrabniania w tartakach odpadów wytworzonych przy obróbce drewna. Wcześniej zrębki były stosowane głównie przy tworzeniu kwaśnego kompostu lub przy ściółkowaniu, a większość ich masy była traktowana jako odpad. Obecnie zrębki są na wielką skalę wykorzystywane przy współpalaniu w elektrowniach oraz przy produkcji żelazostopów, gdzie przeciwdziałają spiekaniu się surowców wsadowych na powierzchni i zapewniają ich równomierne przemieszczanie w wannie pieca. Jednocześnie zrębki drewna posiadają szereg innych pozytywnych cech. Po pierwsze: węgiel, który tworzy się podczas pirolizy materiału drzewnego charakteryzuje się wysoką zdolnością reakcyjną i bierze udział w procesach redukcji. Po drugie: części lotne, które wydzielają się w procesie pirolizy zrębków chronią węgiel twardy innych reduktorów od utlenienia na powierzchni wsadu. Po trzecie: zrębki drewna zwiększają rezystancję wsadu, co zapewnia głębokie i stabilne posadowienie elektrod.

Cały węgiel twardy zrębków drewna wchodzi w skład masy organicznej, dlatego masa węgla twardego, która bierze udział w procesach redukcyjnych będzie zależeć od warunków pirolizy. Wiadomo, że piroliza zrębków drewna w objętości wsadu w strefie gazów redukcyjnych CO i SiO będzie przebiegać efektywniej, a przy rozmieszczeniu

zrębków drewna na powierzchni wsadu i swobodnym kontakcie z powietrzem cała masa organiczna będzie się spalać. Woda w zrębkach jest obecna w trzech formach: woda zewnętrzna, wilgoć higroskopijna (woda znajdująca się porach) i wilgoć komórkowa (woda wchodząca w strukturę molekuł organicznych). Popiół zrębków drewna wynosi $1,0 \div 2,0$ % i składa się głównie z tlenków metali alkalicznych i tlenków metali ziem alkalicznych. Części lotne zrębków drewna składają się z CO_2 , C_2H_4 , CO , CH_4 , metanolu, acetonu, kwasu octowego, różnego rodzaju smoły i innych substancji oraz wody.

Stosowanie zrębków drewna we wsadzie zwiększa jego gazoprzepuszczalność, zapobiega spiekaniu powierzchni oraz zwiększa rezystancję wsadu. Wymagania techniczne względem zrębków drewna ograniczają się do określenia zawartości wilgoci oraz do określenia wymiarów kawałków drewna. Wysoka zawartość wody w zrębkach powoduje zwiększenie jednostkowego zużycia energii na jej odparowanie oraz proporcjonalnie zmniejsza udział części podlegającej gazyfikacji. Niska zawartość wody oraz granulacja poniżej 5 mm sprzyjają zwiększeniu strat materiału poprzez spalanie na powierzchni wsadu, co z kolei przekłada się na ograniczenie ich pozytywnej roli. Dodatkowo, drobne cząstki ulegają porwaniu w zasysanym strumieniu gazów odlotowych do kanału odciągowego. Stosowanie kawałków o większych wymiarach wspomaga proces w ograniczonym stopniu, dodatkowo powodując rozwarstwienie mieszanki wsadowej. Typowe parametry zrębków drewna zostały przytoczone w tablicy 73.

Tablica 73. Typowe parametry techniczne zrębków drewna

Parametr	Wilgotność	Granulacja	Grubość	Kora, zgnilizna	Gęstość
Jm.	%	mm	mm	%	kg/m ³
Wartość	55	20-120	> 5	15	200 ÷ 400

6.2. Badania własne parametrów metalurgicznych dodatkowych surowców w warunkach laboratoryjnych

Badania parametrów metalurgicznych zrębków drewna przeprowadzane są systematycznie w dziale kontroli jakości Re Alloys wraz z każdą dostawą materiału. Obejmują one wyznaczenie wilgotności w piecu SLN 32 ECO o mocy 1,1 kW i maksymalnej temperaturze 250 °C oraz składu granulometrycznego na przesiewaczach PL 550 i AS 200 wraz z zestawem sit. Skład chemiczny popiołu z powodu jego niewielkiej ilości w zrębkach i w miarę stałej zawartości poszczególnych składników jest badany na spektrometrze rentgenowskim Thermo Fisher SCIENTIFIC ARL PERFORM X 4200 wyłącznie w przypadku wystosowania polecenia służb technologicznych. W tablicach 74-

76 przedstawiono wyniki badań parametrów zrębków drewna zrealizowanych w Laboratorium Chemii Analitycznej i Laboratorium Technologii Koksowniczych Instytutu Technologii Paliw i Energii (dawny Instytut Chemicznej Przeróbki Węgla). Badania zrealizowane były na próbce pobranej bezpośrednio ze składowisk Re Alloys.

Tablica 74. Parametry techniczne zrębków drewna

Zawartość poszczególnych składników, % mas.								
W ^r	W ^a	A ^r	V ^r	Sta	Cta	Hta	Nta	Oda
40,5	7,5	0,5	49,32	0,02	47	5,61	0,13	39,04

Tablica 75. Parametry techniczne zrębków drewna (cd.)

Parametr						
Qir	Qsa	HGI	W	ρ_{rz}	Porowatość	RZ wg IChPW
J/g	J/g		cm ³ /g	g/cm ³	%	1/s x10 ⁻⁴
10101	18465	23	1,4209	1,513	68,252	1,3

Tablica 76. Skład chemiczny części mineralnej reduktorów

Zawartość poszczególnych składników w popiele, % mas.												
SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	Mn ₃ O ₄	P ₂ O ₅	SO ₃	BaO	SrO
44,13	4,21	3,35	16,88	3,64	1,12	6,31	0,37	2,64	1,99	1,66	0,3	0,08

W tablicy 77 przedstawiono wyniki porównawcze zawartości wilgoci oraz składu granulometrycznego zrębków drewna przeprowadzone przez dział kontroli jakości.

Tablica 77. Zależność wilgotności i stopnia rozdrobnienia zrębków drewna od miesiąca

Data	Wilgotność, %	0-5 mm, %	5-120 mm, %	>120 mm, %
10.01.2023	54,3	9,38	90,63	-
22.02.2023	55,6	7,69	92,31	-
23.03.2023	50,2	6,54	93,46	-
18.04.2023	55,2	5,13	94,87	-
22.05.2023	49,5	4,55	94,70	0,76
13.06.2023	46,7	7,21	92,79	-
21.07.2023	40,8	2,27	97,93	-
21.08.2023	36,6	4,51	93,98	1,5
20.09.2023	42,5	8,75	91,24	-
20.10.2023	48,3	7,14	92,86	-
21.11.2023	52,4	8,49	91,51	-
19.12.2023	54,0	9,40	90,60	-

Jak można zauważyć, analizując dane zawarte w tablicy 77, zawartość wilgoci w zrębkach drewna zmienia się wraz z porami roku. W okresach suchych o wysokiej temperaturze powietrza wilgotność zrębków drewna jest znacznie mniejsza niż w okresach wilgotnych lub o temperaturze bliskiej lub poniżej 0 °C.

Oprócz zrębków drewna Re Alloys, podobnie jak inni producenci żelazostopów [126-130], podejmuje również badania w zakresie możliwości stosowania innych

materiałów pochodzenia roślinnego zapewniających gazoprzepuszczalność wsadu, które jednocześnie mogły być częściowym zamiennikiem reduktorów kopalnych. Co wpisuje się w politykę środowiskową Unii Europejskiej, zakładającą redukcję śladu węglowego, czyli ograniczenie emisji gazów cieplarnianych. W laboratorium zakładowym Re Alloys zostały poddane badaniom łupiny olejowca w stanie surowym, zrębki akacjowe, toryfikat ze zrębków, toryfikat z łupin olejowca, toryfikat z łupin nerkowca oraz toryfikat z łupin orzeszków ziemnych. Na rys. 66 przedstawiono widok przebadanych próbek biomasy.



Zrębki akacjowe



Toryfikat ze zrębków drewna



Łupiny z olejowca



Toryfikat z łupin olejowca



Toryfikat z łupin nerkowca



Toryfikat z łupin orzeszków ziemnych

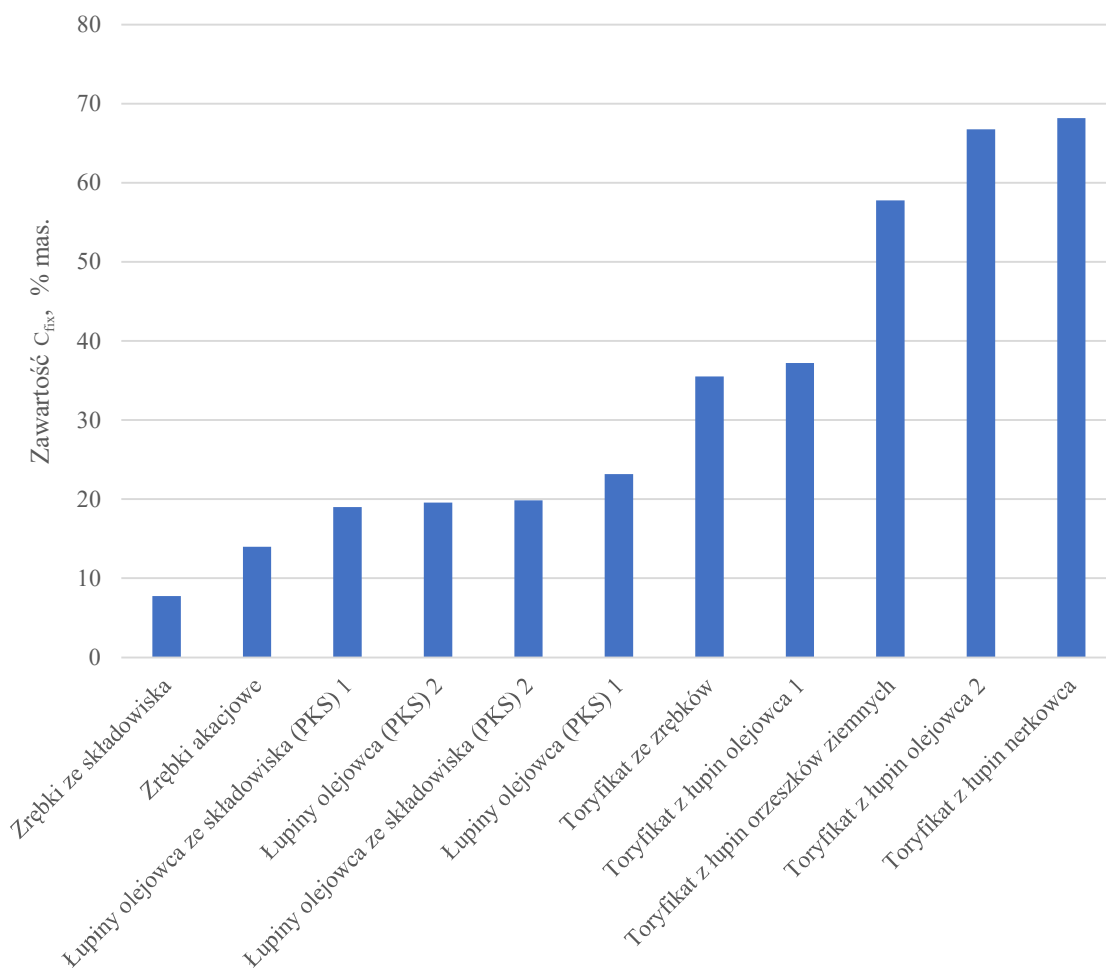
Rys. 66. Wygląd próbek potencjalnych dodatkowych materiałów wsadowych

W tabelicy 78 przedstawiono parametry potencjalnych materiałów poprawiających gazoprzepuszczalność łoża wsadu w porównaniu do obecnie stosowanych zrębków drewna pobranych bezpośrednio ze składowiska.

Tablica 78. Porównanie parametrów technicznych i składu części mineralnej przebadanych materiałów dodatkowych

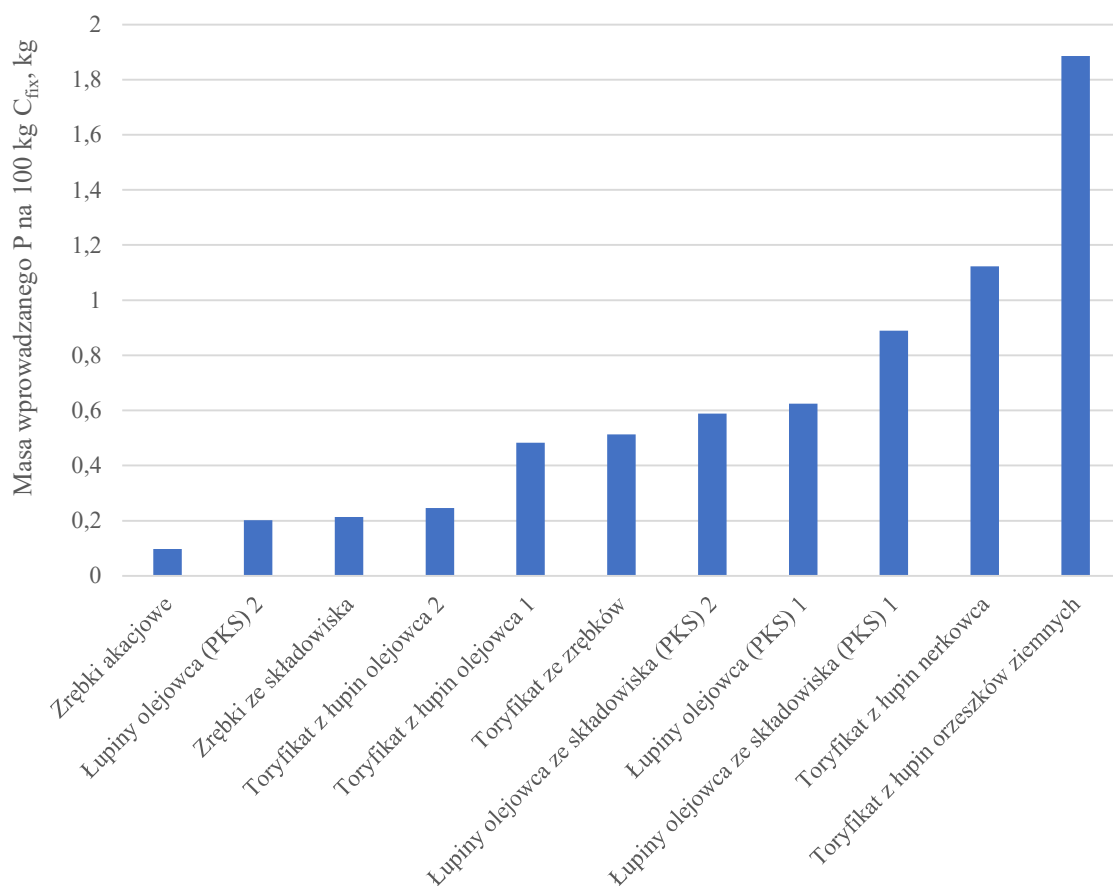
Materiał	Parametry tech., % mas.				Zawartość tlenków na stan analityczny materiału, % mas.									
	W ^r	V ^d	A ^d	C _{fix}	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	TiO ₂	P ₂ O ₅	Na ₂ O	K ₂ O	SO ₃
Zrębki ze składowiska	50,2	83,7	0,7	7,77	0,13	0,027	0,049	0,311	0,082	0,002	0,033	0,001	0,037	0,003
Zrębki akacjowe	7,2	84,7	0,23	13,98	0,01	0,010	0,001	0,164	0,020	0,000	0,015	-	0,008	0,002
Toryfikat ze zrębków	6,8	60,2	1,7	35,51	0,06	0,011	0,009	0,748	0,371	0,001	0,195	0,020	0,218	0,064
Toryfikat z łupin orzeszków ziemnych	7,1	23,6	14,2	57,78	4,18	1,566	0,683	2,505	1,296	0,080	1,173	0,234	1,792	0,612
Toryfikat z łupin nerkowca	2,6	23,9	6,1	68,18	0,93	0,084	0,099	0,584	1,557	0,007	0,786	0,067	1,790	0,158
Łupiny olejowca (PKS) 1	2,2	73,8	2,5	23,18	1,72	0,036	0,075	0,103	0,109	0,003	0,148	0,032	0,252	0,018
Łupiny olejowca (PKS) 2	8,9	75,8	2,7	19,59	1,93	0,288	0,113	0,072	0,085	0,023	0,043	0,012	0,104	0,017
Łupiny olejowca ze składowiska (PKS) 1	17,7	73,2	3,7	19,01	0,89	0,117	0,087	1,649	0,612	0,007	0,205	0,003	0,097	0,020
Łupiny olejowca ze składowiska (PKS) 2	17,9	73,4	2,4	19,87	0,64	0,094	0,094	0,902	0,398	0,007	0,142	0,003	0,090	0,021
Toryfikat z łupin olejowca 1	2,8	58,5	3,2	37,23	2,24	0,045	0,045	0,119	0,152	0,002	0,185	0,040	0,345	0,029
Toryfikat z łupin olejowca 2	7,8	22,7	4,9	66,75	2,48	0,256	0,107	1,322	0,217	0,010	0,178	0,008	0,196	0,103

Analizując dane z tabelicy 78 można zauważyć wzrost wilgotności w zależności od warunków przechowywania surowca. Dla zrębków drewna oraz łupin olejowca wilgotność przy długotrwałym składowaniu wzrasta o 738,5 %, co świadczy o znacznej nasiąkliwości materiału i może stanowić problem w przypadku jego stosowania w większym namiarze. Ponadto, różnice w zawartości wilgoci pomiędzy poszczególnymi surowcami biomasowymi, zależą od rodzaju rośliny, okresu wegetacji i warunków atmosferycznych, w jakich roślina została zebrana, transportowana i przechowywana [131]. Zauważalny jest również wzrost zawartości węgla twardego w materiałach poddanych procesowi odgazowania. Na rys. 67 przedstawiono uszeregowanie materiałów spulchniających wsad pod kątem zawartości węgla twardego.



Rys. 67. Uszeregowanie materiałów spalających wsad pod kątem zawartości C_{fix}

Jak można zauważyć na rys. 67, biomasa poddana zabiegowi toryfikacji, czyli przeróbki termicznej surowca w obojętnym środowisku w temperaturze 220÷320 °C, charakteryzuje się wysoką zawartością węgla twardego, bliską lub przekraczającą stosowane reduktory węglowe, zatem po odpowiedniej przeróbce mechanicznej – zbrzykietowaniu lub zbrzyleniu mogłaby być stosowana jako zamiennik węgla kopalnych w procesach wytwarzania żelazokrzemu. Jednak podobnie jak w przypadku reduktorów węglowych należy zwrócić uwagę na zawartość zanieczyszczeń. Na rys. 68 przedstawiono uszeregowanie materiałów poprawiających gazoprzepuszczalność wsadu pod kątem ilości wprowadzanego fosforu na 100 kg C_{fix} .



Rys. 68. Uszeregowanie reduktorów pod kątem wprowadzania fosforu na 100 kg C_{fix}

Porównując dane zawarte na rys. 68 z danymi dotyczącymi ilości wprowadzanego fosforu na 100 kg węgla twardego w reduktorach węglowych, zawartymi na rys. 52 można stwierdzić, że wszystkie surowce pochodzenia organicznego wprowadzają więcej fosforu do procesu niż węgiel kamienny. Toryfikat z łupin orzeszków ziemnych wprowadza do procesu 10-krotnie więcej fosforu niż najgorszy pod tym względem węgiel z KWK „Jankowice”. Oprócz składu granulometrycznego i zawartości fosforu również wysoka zawartość tlenków metali alkalicznych ogranicza możliwość zastosowania biomasy z powodu wzrostu stężenia potasu i sodu w gazach poprocesowych, co nie tylko pogarsza jakość pyłu krzemionkowego, lecz przede wszystkim znacznie zwiększa ryzyko zapłonu tkaninowych worków filtracyjnych.

6.3. Badania własne parametrów metalurgicznych surowców dodatkowych w warunkach przemysłowych

W poprzednich podrozdziałach zostały omówione wymagania wobec surowców poprawiających gazoprzepuszczalność łoża wsadu w wannie pieca rezystancyjno-łukowego, ich parametry metalurgiczne oraz wyniki badań laboratoryjnych. W celu określenia

przydatności dodatkowych surowców konieczne jest przeprowadzenie prób technologicznych w skali przemysłowej na wybranych jednostkach piecowych. W dziale technologicznym Re Alloys przyjmuje się, że minimalny okres trwania prób wynosi 3 tygodnie. W niniejszym podrozdziale przedstawiono wyniki prób optymalizacji procesu technologicznego wytwarzania stopów krzemu z żelazem i innymi pierwiastkami z wykorzystaniem zrębków drewna.

Celem prowadzonych prób technologicznych jest optymalizacja procesu głównie pod kątem określenia wpływu zrębków drewna na:

- 1) zmianę wskaźnika jednostkowego zużycia energii elektrycznej na tonę stopu, kWh/Mg;
- 2) zmianę wskaźnika wydajności dobowej, Mg;
- 3) zmianę wskaźnika uzysku składnika podstawowego (Si), %;
- 4) zmianę ilości emitowanego CO₂ z procesu, kg/Mg.

W celu umożliwienia bezpośredniego porównania efektywności procesu technologicznego w poszczególnych okresach przy stosowaniu zrębków drewna należy zapewnić jednakowe lub bardzo bliskie warunki przeprowadzania prób. Właściwe wnioski można wyciągnąć przy zagwarantowaniu prowadzenia prób porównawczych:

- 1) w jednej wyznaczonej jednostce piecowej przy maksymalnie zbliżonej wartości mocy czynnej;
- 2) w procesie wytwarzania jednego wyznaczonego asortymentu produkcji;
- 3) przy zachowaniu stałego lub bardzo zbliżonego układu pozostałych surowców;
- 4) przy jednoznacznym i jednakowym usystematyzowaniu rozliczenia produkcji, uwzględniającym odliczenia czasu postojów i inne czynniki zaburzające przebieg procesu.

W warunkach przemysłowych w hucie żelazostopów Re Alloys przeprowadzono próby technologiczne w następującym zakresie:

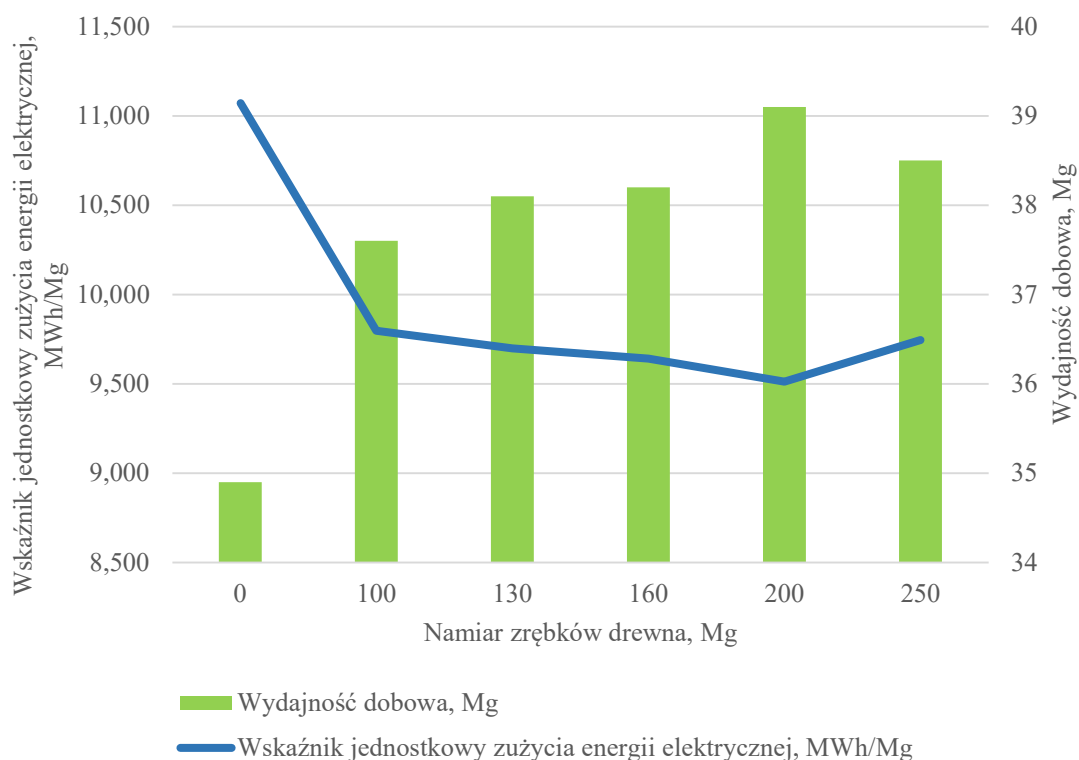
- Wariant 1 – porównanie wpływu stosowania zrębków drewna przy wytopie żelazokrzemu
- Wariant 2 – porównanie wpływu zwiększania namiaru zrębków drewna przy wytopie żelazokrzemu
- Wariant 3 – porównanie wpływu zwiększenia rozmiarów zrębków drewna stosowanych przy wytopie żelazokrzemu

Wariant 1. Ocena efektywności stosowania zrębków drewna przy wytopie żelazokrzemu – została przeprowadzona w procesie wytopu żelazokrzemu o zaw. Si 75 % mas. w piecu XXIII o sumarycznej mocy transformatorów 20 MVA. Próby prowadzone były przez 22 miesiące od stycznia 1998 do października 1999 roku. W tablicy 79 przedstawiono uzyskane wyniki produkcyjne dla pieca XXIII we wskazanym okresie.

Tablica 79. Uzyskane wyniki produkcyjne dla pieca XXIII w wariantcie 1 prób technologicznych optymalizacji procesu wytwarzania żelazokrzemu poprzez wprowadzenie zrębków drewna

Data	WD	Wskaźnik zużycia zrębków drewna	WSK	Zawartość Si	Wskaźnik powstawania pyłu krzemionkowego	Uzysk Si
	Mg/doba	kg/Mg	kWh/Mg	% mas.	kg/Mg	%
sty.98	35,6	0	10795	70,3	516	72,7
lut.98	36,9	0	10221	74,4	550	74,1
mar.98	37,1	0	10173	70,3	517	75,0
kwi.98	33,4	0	11976	73,1	576	67,9
maj.98	34,1	0	11451	73,4	576	71,5
cze.98	33,5	0	11701	72,7	624	70,6
lip.98	35,2	0	10818	73,1	544	73,8
sie.98	33,8	0	11451	72,8	559	68,9
wrz.98	34,7	0	11062	71,5	483	73,8
paź.98	38,6	350	9796	73,3	432	82,3
lis.98	35,1	454	11143	73,5	464	79,3
gru.98	38,2	797	10001	74,1	339	81,1
sty.99	35,9	573	10864	72,6	560	70,8
lut.99	38,9	670	9731	75,1	579	78,7
mar.99	38,0	716	10005	73,7	534	86,6
kwi.99	39,1	684	9799	74,9	356	78,8
maj.99	39,4	660	9716	75,1	301	75,9
cze.99	38,8	556	9947	73,8	466	77,9
lip.99	39,0	521	9785	75,2	287	82,4
sie.99	40,2	457	9366	75,1	341	80,6
wrz.99	39,4	687	9785	73,7	341	80,5
paź.99	39,9	558	9787	71,4	334	82,5

Analiza danych produkcyjnych od stycznia 1998 do października 1999 roku pozwoliły na wykreślenie zależności wskaźnika wydajności dobowej i wskaźnika jednostkowego zużycia energii elektrycznej od namiaru zrębków drewna przy produkcji FeSi75 (rys. 69).



Rys. 69. Zależność wydajności dobowej oraz wskaźnika jednostkowego zużycia energii elektrycznej dla pieca XXIII w wariancie 1 prób technologicznych optymalizacji procesu wytwarzania żelazokrzemu poprzez wprowadzenie zrębków drewna

Jak można wywnioskować z zależności wykazanych na rys. 69 zastosowanie zrębków drewna przyczyniło się do poprawy wskaźnika wydajności dla pieca XXIII o 9,38 % z 34,99 Mg na 38,23 Mg oraz obniżenia wskaźnika jednostkowego zużycia energii elektrycznej o 14,09 % z 11073 kWh/Mg na 9512 kWh/Mg. Zmniejszeniu uległ wskaźnik powstawania pyłu krzemionkowego o 25,5 % z 558 kg/Mg na 415 kg/Mg, a co za tym idzie, zwiększeniu uległ wskaźnik uzysku krzemu do gotowego stopu o 10,53 % z 71,82 % na 79,37 %. Wprowadzenie do namiaru wsadowego zrębków drewna dla pieca XXIII przyniosło zdecydowaną poprawę wyników techniczno-ekonomicznych, przy czym zauważono, że w warunkach IV piecowni samo wprowadzenie zrębków drewna przy ich ograniczonej dostępności, wysokiej cenie i problematycznym transporcie do ciągu urządzeń dozująco-ważących z powodu niskiej gęstości nasypowej jest wystarczające i po przeprowadzeniu prób technologicznych ustalono docelowy namiar na 120 kg.

Wariant 2. Ocena efektywności zwiększania namiaru zrębków drewna przy wytopie żelazokrzemu – została przeprowadzona w IX-XII 2020 roku w piecach XVII i XVIII o mocy transformatora 12 MVA każdy zlokalizowanych w piecowni III. Próba różniła się od poprzedniej wykorzystaniem pierwszych modułów programu PSOTnik, co pozwoliło na

komputerową analizę w pełnym zakresie istotnych dla procesu wskaźników i danych technologicznych pochodzących z wiarygodnych źródeł. Podstawowym celem próby 2 oprócz poprawy wydajności, uzysku krzemu i obniżenia wskaźnika zużycia energii elektrycznej było ograniczenie emisji CO₂ w procesie zgodnie z wytycznymi nowej kompleksowej strategii rozwoju gospodarczego Unii Europejskiej „Europejski Zielony Ład”.

Próba technologiczna została podzielona na 4 okresy, w każdym zwiększeniu podlegał namiar zrębków drewna w mieszance wsadowej. Harmonogram prób przedstawiono w tablicy 80.

Tablica 80. Harmonogram prób technologicznych zwiększania namiaru zrębków drewna w wariancie 2 prób technologicznych optymalizacji procesu wytwarzania żelazokrzemu

Próba	Nr karty techn.	Data początkowa	Namiar zrębków
			kg
I	1283	12.09.2020	130
II	1286	02.10.2020	160
III	1293	24.10.2020	200
IV	1300	14.11.2020	250

W celu umożliwienia bezpośredniego porównania efektywności procesu technologicznego w różnych okresach prób przyjęto stałą moc czynną agregatu piecowego (7,1 MW), stały asortyment (FeSi65) i stały namiar wsadowy przy uwzględnieniu, że parametrem regulowanym w namiarze wsadu jest naważka zgorzeliny walcowniczej w celu otrzymywania stopu o zaw. Si min. 65 % mas. oraz naważka węgla kamiennego „Marcel” w celu zapewnienia odpowiednich warunków redukcyjnych w wannie pieca.

Wyniki analiz parametrów technicznych i analiz składu chemicznego surowców zestawiono w tablicy 81.

Tablica 81. Parametry techniczne oraz skład chemiczny surowców w wariancie 2 prób technologicznych optymalizacji procesu wytwarzania żelazokrzemu poprzez zwiększanie namiaru zrębków drewna

Nazwa surowca	Zawartość, % mas.											
	W ^r	V ^d	A ^d	C _{fix}	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	P ₂ O ₅	S	Cl
Kwarcyt Bukowa Góra	1,2				99,02	0,37	0,52	0,03				
Węgiel Chwałowice	7,11	38,66	4,85	52,47	1,89	1,37	0,847	0,246	0,122	0,1635	0,338	0,236
Węgiel Marcel	3,00	30,70	3,77	63,56	1,17	0,73	0,727	0,410	0,140	0,0158	0,270	0,120
Zgorzelina walcownicza	5,03				0,07		77,5	0,11				
Zrębki drewna	53,4	83,84	0,81	7,15								

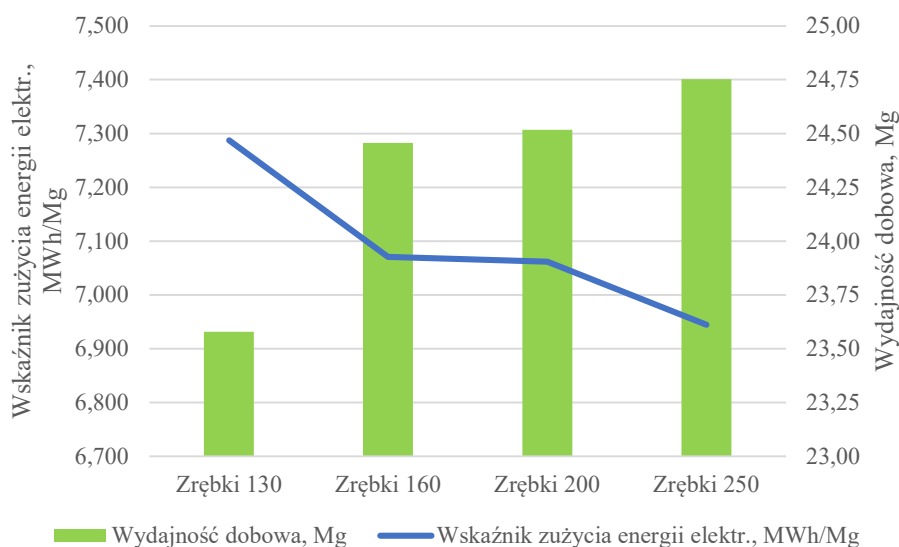
Dla zgorzeliny walcowniczej zawartość żelaza przeliczona na zawartość pierwiastkową

Wskaźniki technologiczne uzyskane podczas próby 2 przedstawiono w tablicy 82.

Tablica 82. Wskaźniki technologiczne uzyskane w wariacie 2 prób technologicznych optymalizacji procesu wytwarzania żelazokrzemu poprzez zwiększanie namiaru zrębków drewna

Próba	Piec/ Piecownia	E	Produkcja	Skrzepy	Udział skrzepów	WSK	t _p	t _{ref}	WD
		MWh	Mg	Mg	% mas.	MWh/Mg	min	doba	Mg/doba
I	XVII	3455,133	467,75			7,387	118	20	23,48
	XVIII	3377,410	469,81			7,189	223	20	23,67
	W-III	6832,543	937,56	28,56	3,03	7,288	341	40	47,16
II	XVII	3773,918	532,62			7,086	300	22	24,44
	XVIII	3770,296	534,34			7,056	236	22	24,47
	W-III	7544,214	1066,96	37,9	3,54	7,071	536	44	48,91
III	XVII	3653,309	517,43			7,060	255	21	24,85
	XVIII	3587,302	507,87			7,063	0	21	24,18
	W-III	7240,611	1025,30	34,46	3,36	7,062	255	42	49,03
IV	XVII	4452,788	638,85			6,970	138	26	24,66
	XVIII	4458,516	644,33			6,920	92	26	24,84
	W-III	8911,304	1283,18	48,88	3,67	6,945	230	52	49,51

Na rys. 70 przedstawiono zależność wskaźników technologicznych wytwarzania FeSi65 od namiaru zrębków drewna.



Rys. 70. Wskaźniki technologiczne produkcji FeSi65 w piecu 12 MVA w wariacie 2 prób technologicznych optymalizacji procesu wytwarzania żelazokrzemu poprzez zwiększanie namiaru zrębków drewna

Analizując dane zawarte w tablicy 82 oraz na rys. 70 można stwierdzić, że wraz ze wzrostem namiaru zrębków drewna w mieszance wsadowej poprawie ulegał zarówno

wskaźnik wydajności dobowej o 1,17 Mg na piec, czyli o 5 %, jak i wskaźnik jednostkowego zużycia energii elektrycznej o 343 kWh/Mg, czyli o 4,7 %.

W tablicy 83 przedstawiono uzyskane wskaźniki zużycia surowców.

Tablica 83. Osiągnięte wskaźniki zużycia surowców w wariancie 2 prób technologicznych optymalizacji procesu wytwarzania żelazokrzemu poprzez zwiększanie namiaru zrębków drewna

Próba	Piec	Bukowa Góra	Marcel	Chwałowice	Zgorzelina	Zrębki	Masa elektrodowa
		kg/Mg	kg/Mg	kg/Mg	kg/Mg	kg/Mg	kg/Mg
I	XVII	1660	671	432	429	398	36
	XVIII	1625	667	423	420	390	40
	W-III	1643	669	427	425	394	38
II	XVII	1602	675	416	409	515	28
	XVIII	1572	666	405	401	503	34
	W-III	1587	670	411	405	509	31
III	XVII	1588,6	642	413	411	635	29
	XVIII	1574	628	404	407	631	42
	W-III	1582	635	409	409	633	36
IV	XVII	1554	609	404	403	775	41
	XVIII	1526	586	394	397	763	43
	W-III	1540	597	399	400	769	42

Jak wynika z tablicy 83, zwiększenie ilości węgla twardego pochodzącego ze zrębków drewna przyczyniło się do zmniejszenia zapotrzebowania na węgiel twardy zawarty w węglu kamiennym. Wskaźnik zużycia węgla „Marcel” spadł o 71 kg/Mg, czyli o 10,7 %, wskaźnik zużycia węgla „Chwałowice” spadł o 29 kg/Mg, czyli o 6,7 %, a wskaźnik zużycia zrębków drewna wzrósł o 375 kg/Mg, czyli o 95 %.

W tablicy 84 zestawiono uzyskane średnie ważone składów chemicznych wytwarzanego FeSi65 w poszczególnych okresach próby technologicznej 2.

Tablica 84. Średni ważony skład chemiczny żelazokrzemu oraz wskaźnik uzysku Si uzyskany w wariancie 2 prób technologicznych optymalizacji procesu wytwarzania żelazokrzemu poprzez zwiększanie namiaru zrębków drewna

Próba	Si	Al	Ti	Ca	P	Uzysk Si
	% mas.	% mas.	% mas.	% mas.	% mas.	%
I	65,75	0,72	0,12	0,14	0,024	86,6
II	65,19	0,54	0,10	0,07	0,021	88,9
III	65,78	0,49	0,09	0,07	0,019	90,0
IV	65,17	0,64	0,10	0,10	0,025	90,8

Zauważalny jest wyraźny wzrost uzysku krzemu do stopu wraz ze zwiększaniem namiaru zrębków drewna w mieszance wsadowej. Jednak podobnie jak w próbach

technologicznych polegających na zwiększaniu namiaru reduktora dodatkowego – węgla „Inskoj”, zauważono, że wzrost uzysku krzemu do FeSi, spowodował mniejszą emisję SiO z łoża wsadowego i mniejszą ilość powstałego pyłu krzemionkowego. Spadek wyniósł 55 kg/Mg, czyli 32,7 %, co należy uznać za bardzo korzystne zjawisko.

Na podstawie danych wyszczególnionych w powyższych tablicach w tablicy 85 przedstawiono ilość powstałego CO₂ podczas prób wariantu 2 w przeliczeniu na 1 Mg FeSi65.

Tablica 85. Wskaźnik emisji CO₂ w wariacie 2 prób technologicznych optymalizacji procesu wytwarzania żelazokrzemu poprzez zwiększanie namiaru zrębków drewna

Próba	CO ₂ z węgla Marcel	CO ₂ z węgla Chwałowice	CO ₂ ze zrębków	Suma CO ₂	Suma CO ₂ z paliw kopalnych
	kg/Mg	kg/Mg	kg/Mg	kg/Mg	kg/Mg
I	2018	1119	437	3573	3137
II	2023	1075	564	3661	3098
III	1916	1070	701	3687	2986
IV	1802	1044	851	3697	2846

Analizując dane przedstawione w tablicy 85 można konstatować, że wraz ze wzrostem udziału zrębków drewna w namiarze wsadowym wzrasta sumaryczna ilość wytwarzanego podczas procesu CO₂, przy czym spada ilość CO₂ pochodzącego z paliw kopalnych.

Mimo pozytywnego wpływu zwiększenia namiaru zrębków drewna w mieszance wsadowej zarówno na wskaźniki technologiczne produkcji, jak i na wskaźniki ekologiczne, należy pamiętać o ograniczeniach technicznych związanych z istniejącymi ciągami dozująco-ważącymi w przypadku konieczności zwiększania poziomu stosowania zrębków drewna lub innych surowców pochodzenia roślinnego. Przy namiarze wsadowym 200 kg zrębki stanowią 1/3 objętości wszystkich transportowanych surowców, co pogarsza zdolności transportowe wyciągów skipowych (przeniesienie 1/10 masy surowca wymaga 1/3 czasu pracy tych urządzeń) oraz środków transportu wewnętrznego. Dodatkowym problemem wymagającym rozwiązania jest obserwowane zatykanie przez zrębki lejów, przesypów i otworów technologicznych ciągu namiarowania.

Wariant 3. Ocena efektywności zwiększenia rozmiarów zrębków drewna stosowanych przy wytopie żelazokrzemu – została przeprowadzona w piecach XXII i XXIII o mocy transformatorów 20 MVA każdy w okresie VIII-X 2023 roku. Zamiast dotychczas stosowanych zrębków 5÷120 mm wprowadzono tzw. zrębki grube o wymiarach 20÷150 mm

w celu poprawy gazoprzepuszczalności wsadu i wyeliminowana wspomnianych wcześniej problemów w układzie namiarowania.

W celu umożliwienia bezpośredniego porównania efektywności procesu technologicznego w różnych okresach prób przyjęto stałą moc czynną agregatu piecowego (16,5 MW), stały asortyment (FeSi75) i stały namiar wsadowy przy uwzględnieniu, że parametrem regulowanym w namiarze wsadu jest naważka zgorzeliny walcowniczej w celu otrzymywania stopu o zaw. Si min. 75 % mas. oraz naważka węgla kamiennego „Marcel” w celu zapewnienia odpowiednich warunków redukcyjnych w wannie pieca.

Wyniki analiz parametrów technicznych i analiz składu chemicznego surowców zestawiono w tablicy 86.

Tablica 86. Parametry techniczne oraz skład chemiczny surowców w wariancie 3 prób technologicznych optymalizacji procesu wytwarzania żelazokrzemu poprzez zmianę granulacji zrębków drewna

Nazwa surowca	Zawartość, % mas.											
	W ^r	V ^d	A ^d	C _{fix}	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	P ₂ O ₅	S	Cl
Kwarcyt Bukowa Góra	0,40				97,85	0,82	0,92	0,003	0,036	0,003		
Kwarcyt Tołkaczewski	0,50				97,28	1,54	0,76	0,004	0,034	0,044		
Węgiel Marcel	3,50	31,80	4,10	61,90	1,83	1,41	0,39	0,221	0,083	0,077	0,304	0,134
Węgiel Kolumbia	13,40	43,40	3,90	45,60	1,85	0,81	0,36	0,215	0,108	0,013	0,410	
Zgorzelina walcownicza	2,70			97,30	1,25	0,26	73,40	0,222		0,031		
Zrębki drewna	48,50	81,40	0,77	9,18								

Dla zgorzeliny walcowniczej zawartość żelaza przeliczona na zawartość pierwiastkową

Wskaźniki technologiczne uzyskane podczas próby 3 przedstawiono w tablicy 87.

Tablica 87. Wskaźniki technologiczne uzyskane w wariancie 3 prób technologicznych optymalizacji procesu wytwarzania żelazokrzemu poprzez zmianę granulacji zrębków drewna

Próba	Piec/ Piecownia	E	Produkcja	Skrzepy	Udział skrzepów	WSK	t _p	t _{ref}	WD
		MWh	Mg	Mg	% mas.	MWh/Mg	min	doba	Mg/doba
Zrębki zwykłe	XXII	6943,941	824,17			8,425	168	18	46,09
	XXIII	7007,648	824,17			8,503	305	18	46,33
	W-IV	13951,589	1648,34	65,22	3,81	8,464	473	36	92,42
Zrębki grube	XXII	7374,479	882,22			8,359		19	46,43
	XXIII	7304,082	866,86			8,426	188	19	45,94
	W-IV	14628,561	1749,08	59,52	3,29	8,392	188	38	92,37

Analizując dane zawarte w tablicy 87 można stwierdzić, że stosowanie zrębków drewna o większych wymiarach nie wpływa w istotny sposób na zmianę wskaźnika

wydajności dobowej, zauważalna jest natomiast poprawa wskaźnika jednostkowego zużycia energii elektrycznej.

W tabelicy 88 przedstawiono uzyskane wskaźniki zużycia surowców.

Tablica 88. Osiągnięte wskaźniki zużycia surowców w wariancie 3 prób technologicznych optymalizacji procesu wytwarzania żelazokrzemu poprzez zmianę granulacji zrębków drewna

Próba	Piec	Bukowa Góra	Tołkaczewski	Marcel	Kolumbia	Zgorzelina	Zrębki	Masa elektrodowa
		kg/Mg	kg/Mg	kg/Mg	kg/Mg	kg/Mg	kg/Mg	kg/Mg
Zrębki zwykłe	XXII	926	960	762	469	273	288	35
	XXIII	939	989	787	478	276	299	37
	W-IV	933	974	775	474	274	293	36
Zrębki grube	XXII	920	935	767	484	278	301	37
	XXIII	922	944	783	486	279	306	43
	W-IV	921	940	775	485	278	303	40

Jak wynika z tabelicy 88, stosowanie zrębków o wyższej granulacji nie powoduje znaczących zmian we wskaźnikach zużycia surowców.

W tabelicy 89 zestawiono uzyskane średnie ważone składów chemicznych wytwarzanego FeSi65 w poszczególnych okresach próby technologicznej 2 oraz uzysk krzemu do stopu.

Tablica 89. Średni ważony skład chemiczny w wariancie 3 prób technologicznych optymalizacji procesu wytwarzania żelazokrzemu poprzez zmianę granulacji zrębków drewna

Rodzaj zrębków	Si	Al	Ti	Ca	P	Uzysk Si
	% mas.	% mas.	% mas.	% mas.	% mas.	%
Zrębki zwykłe	75,18	1,20	0,13	0,21	0,024	85,4
Zrębki grube	74,47	1,17	0,12	0,23	0,022	86,6

Stosowanie grubszych zrębków drewna zwiększyło uzysk krzemu do stopu. Jednak w związku z niewielką różnicą w granulacji zrębków oraz krótkiego okresu trwania prób technologicznych formułowanie wniosków odnośnie wpływu grubszej frakcji zrębków na wskaźniki technologiczne i jakość stopu jest utrudnione. Konieczne jest przeprowadzenie długotrwałych prób technologicznych z wykorzystaniem zrębków drewna o bardziej zróżnicowanej granulacji celem wyznaczenia frakcji cechującej się najbardziej pozytywnym wpływem na osiągnięte wskaźniki techniczno-ekonomiczne procesu wytwarzania stopów krzemu.

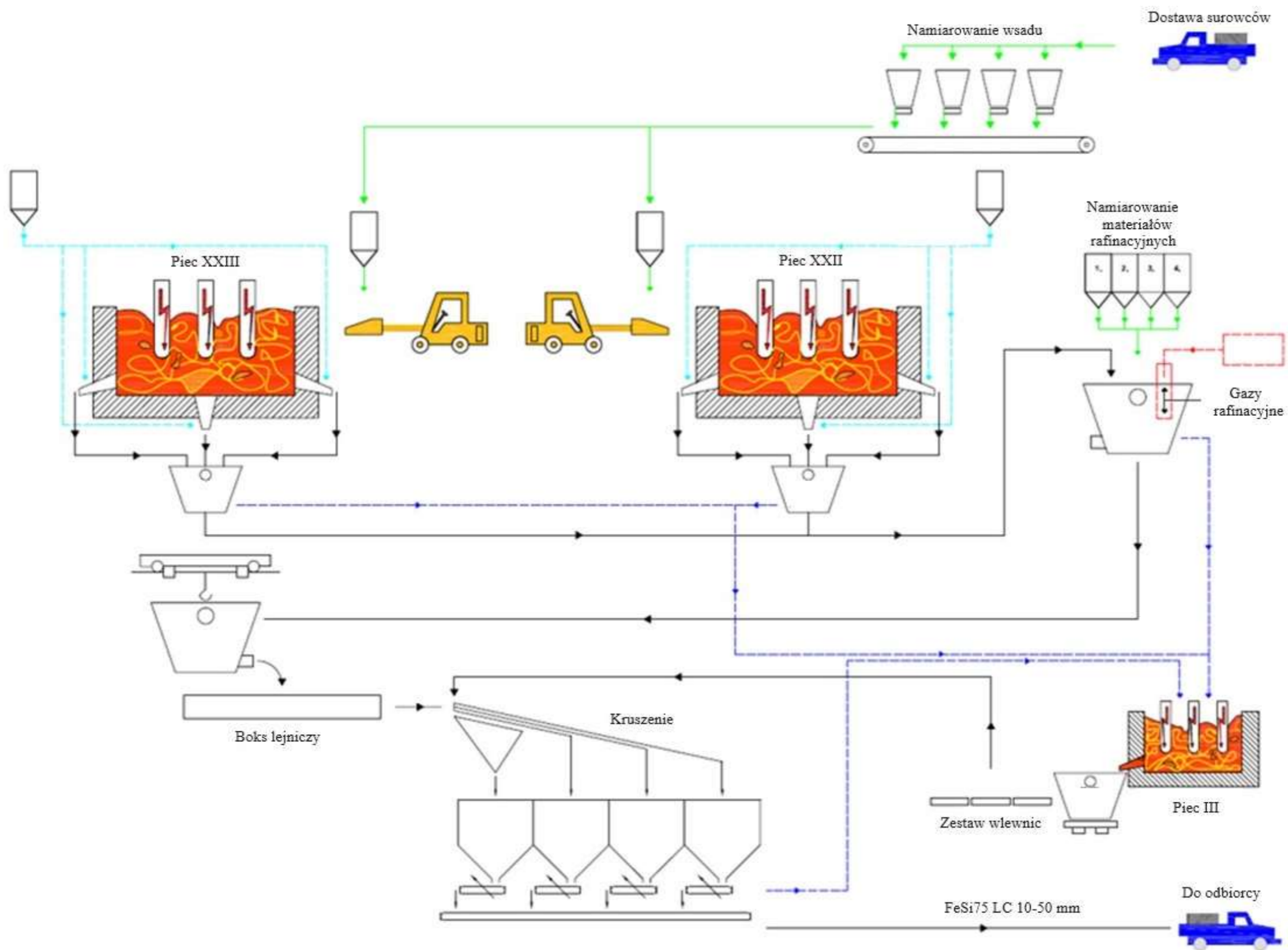
7. OPTIMALIZACJA PROCESU WYTWARZANIA STOPÓW KRZEMU POPRZEZ STOSOWANIE ZABIEGÓW RAFINACYJNYCH

Wzrost wymagań odbiorców żelazostopów oraz ostra konkurencja na światowym rynku przy niesprzyjających dla przedsiębiorstw energochłonnych warunkach gospodarczych i okołopolitycznych w Unii Europejskiej stawiają przed producentami żelazokrzemu wyzwania w zakresie wytwarzania szerokiego asortymentu stopów krzemu o podwyższonej jakości. Dotyczy to obniżenia zawartości niepożądanych domieszek, jak glin, tytan, fosfor, siarka czy węgiel. Ograniczenie zawartości zanieczyszczeń można osiągnąć, stosując surowce wsadowe o wysokich parametrach jakościowych, co przedstawiono we wcześniejszych rozdziałach, jednak nie zawsze jest to możliwe z przyczyn ich ograniczonej dostępności, wysokiej ceny lub negatywnego wpływu na przebieg procesu karbotermicznego wytwarzania stopów krzemu. W związku z powyższym, kluczowe staje się poddanie ciekłego żelazokrzemu pozapiecowej obróbce rafinacyjnej. Z tego względu w warunkach Re Alloys opracowano technologię rafinacji odwęglającej oraz rafinacji tlenowej stopów krzemu, które zostaną przedstawione w niniejszym rozdziale.

Proces rafinacji każdorazowo realizowany jest przez pracowników Działu Produkcji, a nadzorowany przez specjalistów Działu Technologicznego. Dane z każdej operacji rafinacji (czas rafinacji, masa i skład dodatków żużlotwórczych, temperatura kąpieli metalowej podczas rafinacji, skład, czas i natężenie przepływu mieszaniny gazów rafinacyjnych, sposób wprowadzania mieszaniny gazów rafinacyjnych do kąpieli metalowej) są wpisywane przez brygadzistów do kart rafinacyjnych, które codziennie są zbierane przez technologów, a następnie digitalizowane. Dane rafinacyjne, wraz z danymi zawartymi w programie PSOTnik w zakresie analizy składu chemicznego stopu i masy otrzymanego stopu, są poddawane analizie w programie Statistica w celu wyznaczenia zależności pomiędzy parametrami rafinacji oraz wpływu ich zmian na końcową zawartość pierwiastków wiodących oraz zanieczyszczeń w wysokoprocentowych stopach krzemu.

7.1. Opis stanowiska do rafinacji ciekłych stopów krzemu

Schemat technologiczny procesu wytwarzania żelazokrzemu rafinowanego w warunkach zakładu Re Alloys został przedstawiony na rys. 71.



Rys. 71. Schemat technologiczny procesu wytwarzania żelazokrzemu rafinowanego

Zgodnie z przedstawionym na rys. 71 schematem wytwarzania żelazokrzemu rafinowanego surowce ze składowisk centralnych są transportowane do układów namiarowania, gdzie sporządzane są zgodnie z kartą technologiczną mieszanki wsadowe, wprowadzane do przestrzeni roboczej wanny pieca przez maszyny załadownicze. Gotowe produkty wytopu są okresowo spuszczone z pieca do kadzi lejniczej (rys. 72).



Rys. 72. Załadunek mieszanki wsadowej i spust metalu

Po dokonaniu spustu kadź jest podnoszona za pomocą suwnicy, ważona na wadze pomostowej i transportowana na stanowisko do rafinacji, gdzie jest przechylana i metal spokojnym strumieniem przelewa się do kadzi rafinacyjnej (rys. 73).

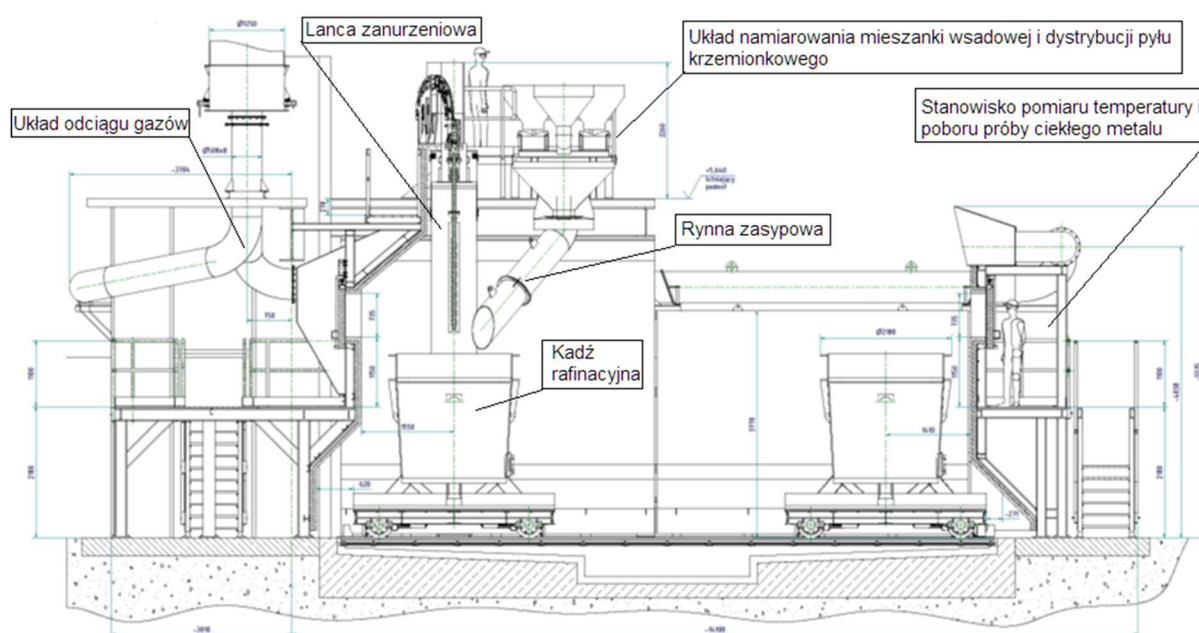


Rys. 73. Przelewanie metalu do kadzi rafinacyjnej

Podczas rafinacji kontrolowana jest temperatura za pomocą termoelementu zanurzeniowego oraz pobierane są próbki metalu. Po zakończeniu rafinacji KR jest podnoszona za pomocą suwnicy, transportowana do miejsca rozlewania metalu, gdzie przy użyciu lancy tlenowej otwierany jest boczny otwór spustowy kadzi i metal rozlewany jest do wydzielonej części boksu (Rys. 74). Schemat stanowiska został przedstawiony na rys. 75.



Rys. 74. Rozlewanie metalu po rafinacji do boksu żeliwnego

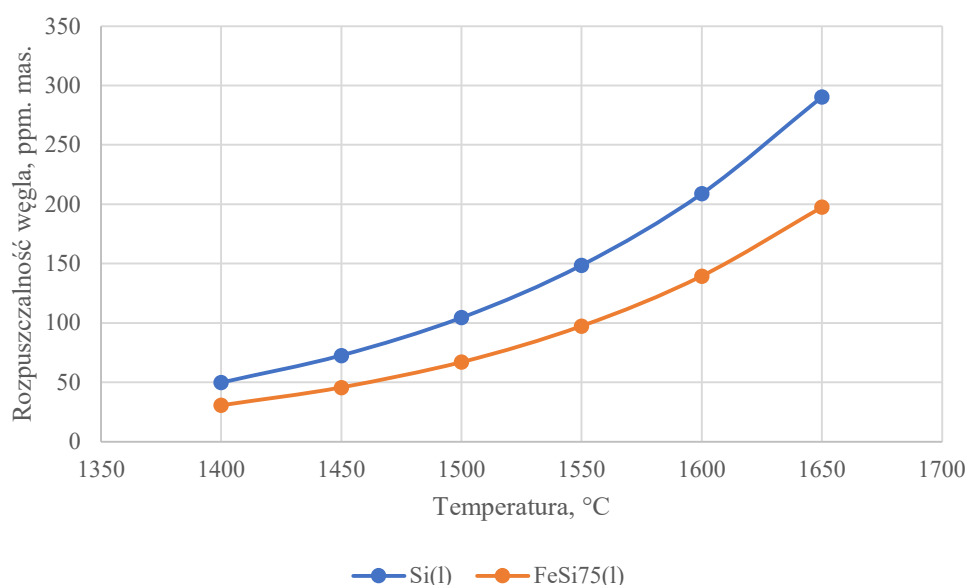


Rys. 75. Schemat stanowiska do rafinacji stopów krzemu w Re Alloys

Wydzielone stanowisko do przeprowadzania zarówno rafinacji odwęglającej, jak i rafinacji obniżającej zawartość glinu, składa się z kadzi rafinacyjnej, samojezdnego wozu podkadziowego, układu namiarowania składników żużlotwórczych i ich wprowadzania na lustro stopu, oraz układu do przedmuchiwania kąpieli metalowej mieszaniną gazów rafinacyjnych. Podczas procesu rafinacji żelazokrzemu powstaje żużel, który zawiera pewną część uwięzionego żelazokrzemu. W celu poprawy efektywności procesu prowadzony jest przetop żużla w piecu odzyskowym.

7.2. Badania własne procesu rafinacji odwęglającej

W procesie ochładzania ciekłego żelazokrzemu w zakresie temperatury od 1650 do 1350 °C rozpuszczalność węgla w ciekłym stopie nie przekracza 0,02 % w temperaturze 1650 °C i maleje ze spadkiem temperatury do około 0,004 % w 1400 °C. Na rys. 76 przedstawiono spadek rozpuszczalności węgla w ciekłym żelazokrzemie w równowadze z $SiC(s)$ w zależności od temperatury.



Rys. 76. Rozpuszczalność węgla w ciekłym krzemie i żelazokrzemie FeSi75 w warunkach równowagi z węglikiem $SiC(s)$ [132]

W trakcie stygnięcia stopu węgiel wydziela się z fazy ciekłej w postaci stałych wtrąceń węglkowych SiC . Udział fazy węglkowej SiC w temperaturze 1800 °C wynosi około 0,3 %, wraz ze spadkiem temperatury rośnie, osiągając graniczny poziom około 0,5 % w temperaturze poniżej 1200 °C. Zatem odwęglanie stopu FeSi75 sprowadza się do usunięcia węgla krzemu z kąpieli metalowej, co jest utrudnione z powodu niewielkiej różnicy gęstości pomiędzy SiC , która wynosi 3130 kg/m³ a FeSi75 – 3185 kg/m³

w temperaturze 1450 °C [133]. W związku z niewystarczającą wartością siły wyporu proces wypływania stałych cząstek węgla SiC ku granicom rozdziału faz metal-warstwa żużła i metal-wyłożenie ogniotrwałe musi być wspomagany poprzez wprowadzenie odpowiednich materiałów żuzłotwórczych oraz wprowadzenie ciekłego stopu w ruch. Przelewanie metalu z kadzi spustowych do kadzi rafinacyjnej z równoczesnym wprowadzaniem pyłu krzemionkowego o znacznych właściwościach adsorpcyjnych powoduje zwilżenie węgla SiC oraz jego flotację w ciekłym żelazokrzemie. Umożliwia to obniżenie zawartości węgla w stopie z ok. 0,15 % mas do max 0,02 % mas. Przedmuchiwanie kąpieli metalowej przez lancę od góry powoduje zaburzenie warstwy żużła na lustrze metalu oraz wtórne nawęglanie stopu do wartości powyżej 0,02 % mas. Przedmuchiwanie kąpieli metalowej od dołu przez kształtkę gazoprzepuszczalną zamontowaną w dnie kadzi wpływa korzystnie na obniżenie zawartości węgla. Uśrednione uzyskane podczas kampanii rafinacyjnych wyniki zawartości węgla w FeSi75 przy stosowaniu różnych metod flotacji przedstawiono w tablicy 90.

Tablica 90. Porównanie zawartości węgla w FeSi75 przy stosowaniu różnych metod rafinacji w Re Alloys [134]

Metoda	Średnia zawartość węgla w:			
	KS piec XXII	KS piec XXIII	KR początek rafinacji	KR koniec rafinacji
	% mas.	% mas.	% mas.	% mas.
Odstanie	0,13	0,14	0,042	0,015
Przedmuch z dołu	0,07	0,10	0,031	0,016
Przedmuch z góry	0,15	0,08	0,040	0,028

W związku z brakiem pozytywnego efektu na końcową zawartość węgla odstąpiono od przedmuchiwania kąpieli metalowej przy rafinacji odwęglającej. Dodatek pyłu krzemionkowego jest wystarczający i wpływa na zmniejszenie udziału fazy węglkowej w ciekłym żelazokrzemie, dodatkowo jego warstwa na powierzchni kąpieli metalowej ogranicza straty ciepła do otoczenia. Eksperymentalnie ustalono, że masa pyłu krzemionkowego podawanego do kadzi rafinacyjnej wynosi 1 % masy metalu.

7.3. Badania własne procesu rafinacji tlenowej

Wpływ żelazostopów na przebieg procesów odtleniania stali przejawia się głównie poprzez ich skład chemiczny. Szczególnie niekorzystna jest zawartość glinu w żelazokrzemie powyżej 1,5 % mas., gdyż powoduje wzrost zawartości glinu w kąpieli stalowej powyżej 0,007 % mas., zarastanie wylewów w kadzi pośredniej, spadek szybkości odlewania [135]. Podwyższona zawartość glinu w żelazostopach jest także przyczyną występowania zwiększonej ilości wtrąceń niemetalicznych oraz pogorszenia jakości stali,

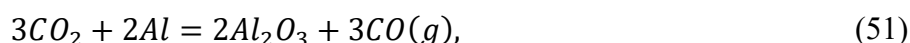
w szczególności stali nierdzewnych, łożyskowych i transformatorowych. Do ich wytapiania powinno się stosować żelazostopy o obniżonej zawartości glinu bez względu na sposób odlewania.

W celu obniżenia zawartości glinu stosowane są następujące metody rafinacji:

- 1) rafinacja za pomocą syntetycznych żużli o składzie 45÷52 % SiO₂; 3÷37 % CaO; 13÷24 % MgO; 4,8÷6,2 CaF, wprowadzanych do kadzi przed i w trakcie spustu. Roztapianie żużla i jego wypływanie na powierzchnię kąpielii metalowej wpływa na obniżenie zawartości glinu w wyniku reakcji



- 2) rafinacja za pomocą sydereytu wprowadzanego do kadzi podczas spustu FeSi. Proces odglinowania zachodzi zgodnie z reakcjami:



- 3) rafinacja za pomocą przedmuchiwania kąpielii metalowej mieszaniną tlenu i sprężonego powietrza wraz z naprowadzaniem dodatków żużlotwórczych, umożliwiających związanie wypływających tlenków glinu.

W Re Alloys stosowane są dwie metody przedmuchiwania ciekłego FeSi75 mieszaniną tlenu i sprężonego powietrza: przez lancę zanurzeniową w otulinie węglowej (rys. 77) lub przez kształtkę gazoprzepuszczalną zamontowaną w dnie kadzi (rys. 78). Zarówno lanca, jak i kształtka gazoprzepuszczalna są podłączone do urządzenia sporządzania i dozowania tlenu, powietrza, argonu lub mieszaniny tych gazów. Procesowi rafinacji poddawane jest jednorazowe około 4 Mg ciekłego stopu krzemu z żelazem w przypadku pracy jednego pieca o mocy 20 MVA lub około 8 Mg w przypadku rafinacji metalu z dwóch pieców. Jako dodatek żużlotwórczy stosowany jest pył krzemionkowy, grys kwarcytowy i kamień wapienny w sumarycznej ilości nie większej niż 200 kg na 1 Mg stopu.



Rys. 77. Lanca do przedmuchiwania kąpieli metalowej FeSi75 mieszaniną gazów rafinacyjnych podczas postoju (po lewej) i podczas działania (po prawej).



Rys. 78. Kształtka gazoprzepuszczalna wykorzystywana do przedmuchiwania kąpieli metalowej FeSi75 mieszaniną gazów rafinacyjnych przed montażem (po lewej) i zamontowana w dnie kadzi (po prawej).

Oprócz zróżnicowania metody wprowadzania do kąpeli metalowej strumienia gazów rafinacyjnych próby technologiczne miały na celu określenie wpływu następujących czynników na proces rafinacji:

- 1) sposób przedmuchiwania kąpeli rafinacyjnej. Część prób była realizowana z przedmuchiwaniem kąpeli od góry przez lancę zanurzeniową, część od dołu przez ceramiczną kształtkę gazoprzepuszczalną;
- 2) zróżnicowana masa metalu poddawanego rafinacji. Część prób rafinacyjnych prowadzono wyłącznie z metalem otrzymywanym ze spustu z jednego pieca, część prób – z metalem pochodzącym z dwóch pieców;
- 3) miejsce prowadzenia rafinacji. W jednym przypadku rafinacja prowadzona była bezpośrednio w kadzi spustowej w celu uniknięcia strat ciepła przy przelewaniu metalu do kadzi rafinacyjnej;
- 4) sposób opróżniania kadzi rafinacyjnej. Metal po rafinacji w większości przypadków był rozlewany górą w taki sposób, aby znajdujący się na powierzchni żużel zawierający Al_2O_3 nie zanieczyścił stopu. W przypadku stosowania kadzi z dolnym bocznym wypływem żużel pozostawał w kadzi.

W tablicy 91 przedstawiono różne warianty prowadzenia prób rafinacyjnych.

Tablica 91. Warianty przeprowadzonej rafinacji tlenowej

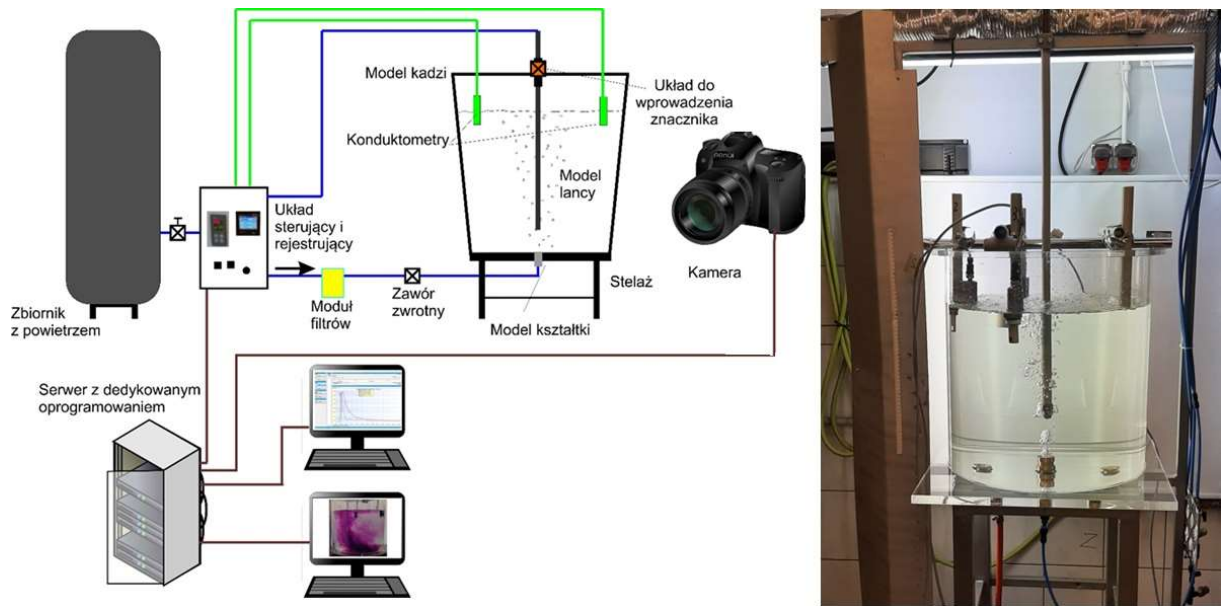
		Wariant						
		1	2	3	4	5	6	7
Jak realizowane jest przedmuchiwanie?	Od góry	x	x	x				
	Od dołu				x	x	x	x
Z ilu pieców jest rafinowany FeSi75?	1 piec	x			x			x
	2 piece		x	x		x	x	
W jakiej kadzi jest prowadzona rafinacji?	rafinacyjna	x	x	x	x	x	x	
	spustowa							x
Jak realizowane jest rozlewanie FeSi75 z kadzi?	Górą	x	x		x	x		x
	Dołem			x			x	

Bazując na opracowanym harmonogramie prób rafinacji tlenowej przeprowadzono w szereg testów technologicznych. W tablicy 92 przedstawiono uśrednione wyniki analizy chemicznej z 30 operacji rafinacyjnych z każdego wariantu (Tablica 91).

Tablica 92. Zmiana zawartości pierwiastków w FeSi75 przed i po rafinacji tlenowej

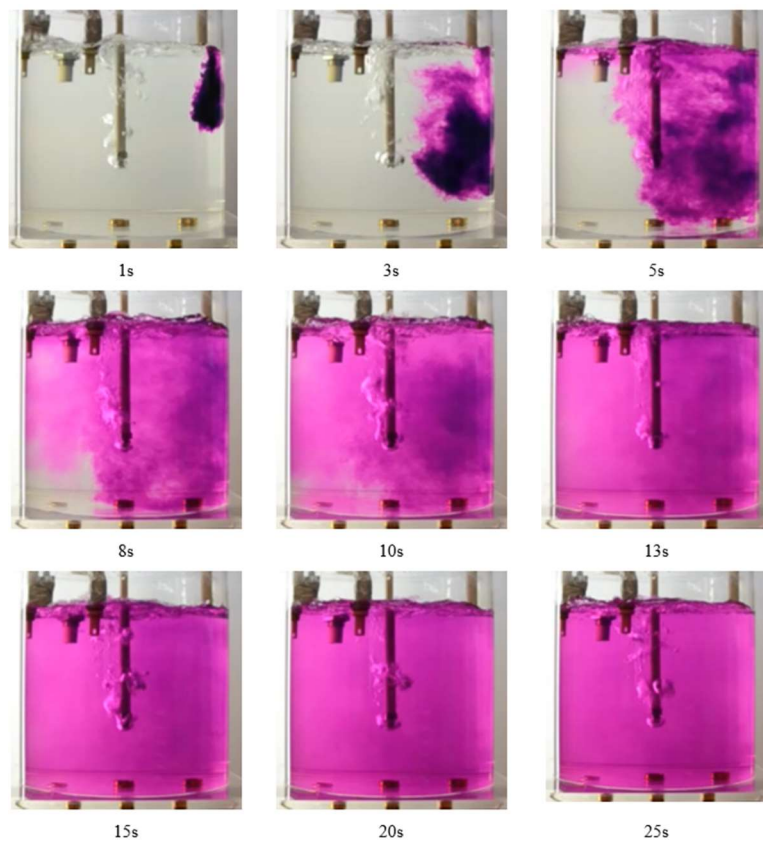
Wariant	Zawartość pierwiastków przed rafinacją, % mas.				Zawartość pierwiastków po rafinacji, % mas.			
	Si	Al	Ca	Ti	Si	Al	Ca	Ti
1	74,56	1,19	0,15	0,12	75,92	0,32	0,04	0,12
2	75,28	1,05	0,14	0,12	76,71	0,66	0,05	0,12
3	74,50	0,77	0,08	0,12	75,45	0,70	0,06	0,12
4	74,82	1,26	0,23	0,12	75,57	0,12	0,02	0,12
5	74,68	1,01	0,38	0,13	76,00	0,33	0,09	0,13
6	75,21	0,92	0,12	0,12	75,93	0,54	0,11	0,12
7	75,93	1,06	0,19	0,12	77,61	0,042	0,012	0,12

Jak wynika z tablicy 92 w zależności od przyjętej metody rafinacji osiągnane były różne zawartości końcowe zanieczyszczeń, z wyjątkiem tytanu, obniżenie zawartości którego w FeSi jest możliwe, jak wspomniano w rozdziale 3 i 4, tylko poprzez stosowanie niskotytanowych surowców wsadowych. Najniższą zawartość glinu w FeSi75 uzyskano przeprowadzając rafinację bezpośrednio w kadzi spustowej metodą przedmuchiwania kąpieli metalowej od dołu. Jednak wadą tej metody jest możliwość rafinacji wyłącznie metalu otrzymanego z jednego pieca. Najgorsze wyniki osiągnięto przy stosowaniu przedmuchiwania ciekłego stopu FeSi otrzymanego ze spustów z obydwu pieców od góry przez lancę zanurzeniową z wykorzystaniem kadzi z dolnym bocznym wypustem. Powodem było stopniowe zarastanie kadzi podczas rafinacji i późniejsze narastające trudności z jej opróżnieniem. Konieczne było skrócenie czasu rafinacji do 25÷30 minut w zależności od spadku temperatury, co uniemożliwiło zmniejszenie zawartości Al poniżej 0,5 % mas. Gorsze wyniki uzyskano przy przedmuchiwaniu kąpieli metalowej od góry. Wynika to z różnic struktury hydrodynamicznej w zależności od sposobu przedmuchiwania ciekłego stopu. We współpracy z Wydziałem Inżynierii Materiałowej Politechniki Śląskiej przeprowadzono badania z zakresu modelowania procesów hydrodynamicznych zachodzących w kadzi rafinacyjnej. W ramach realizacji pracy wykonana została analiza wymiarowa w budowie modeli fizycznych, równania różniczkowe dla modelowania fizycznego oraz charakterystyka wybranych kryteriów podobieństwa. Zbudowane zostało stanowisko badawcze do zrealizowania badań na modelu wodnym kadzi rafinacyjnej, którego koncepcja i wykonanie przedstawiono na rys. 79. Przeprowadzono próby obejmujące wizualizację zjawisk fizycznych mieszania w modelu wodnym kadzi oraz pomiar konduktywności roztworu wodnego podczas przedmuchiwania sprężonym gazem. Pozwala to na wykreślenie krzywych retencji i wyznaczenie całkowitego czasu wymieszania modelowego roztworu wodnego dla różnych wariantów przedmuchiwania.

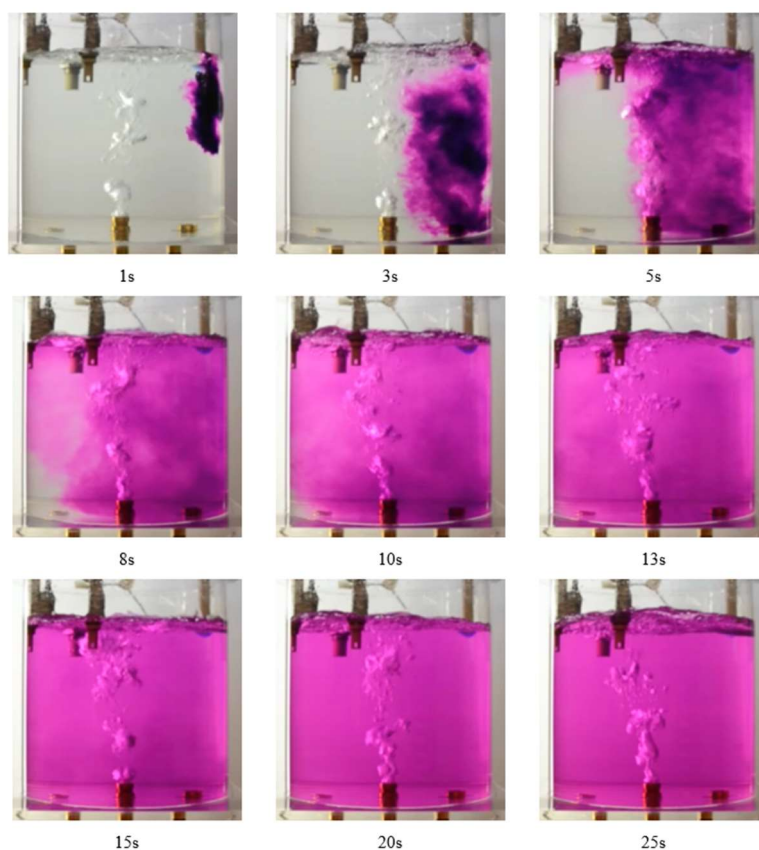


Rys. 79. Koncepcja oraz widok stanowiska badawczego do rafinacji FeSi75 [136]

Na rys. 80 przedstawiono wyniki dla wariantu z przedmuchem od góry przez lancę rafinacyjną. Natomiast na rys. 81 dla wariantu z przedmuchem od dołu przez kształtkę gazoprzepuszczalną zamontowaną osiowo w dnie kadzi.

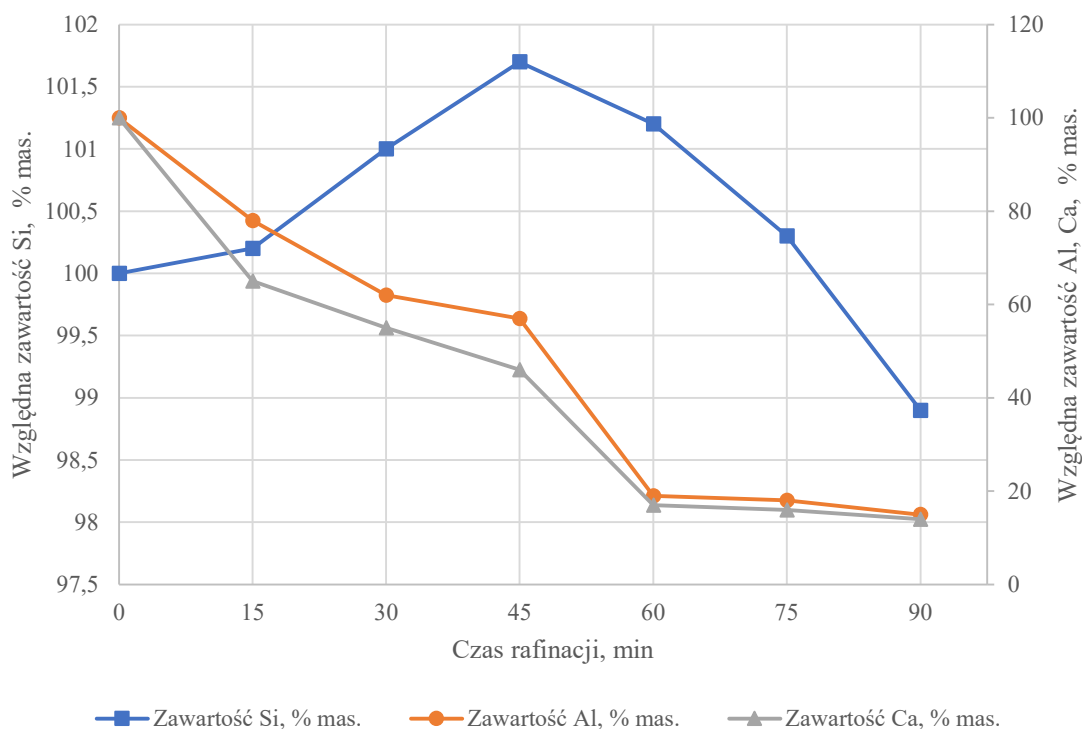


Rys. 80. Wizualizacja mieszania kąpieli w wariantcie z przedmuchem od góry przez lancę rafinacyjną [136]



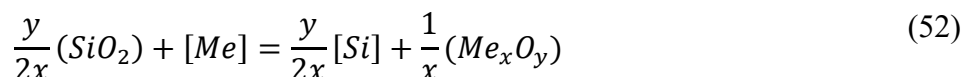
Rys. 81. Wizualizacja mieszania kąpieli w wariancie z przedmuchem od dołu przez kształtkę gazoprzepuszczalną w osi kadzi [136]

Zastosowanie w procesie przedmuchiwania cieczy modelowej gazem kształtek gazoprzepuszczalnych zainstalowanych w dnie kadzi poprawia tworzącą się strukturę hydrodynamiczną w porównaniu z przedmuchiwaniem przez lancę od góry, co skraca czas potrzebny do wymieszania całości kąpieli metalowej. Czas pełnego wymieszania dla wariantu z przedmuchem od góry wyniósł 61 sekund, dla wariantu z przedmuchem od dołu – 49 sekund [137]. Zrealizowane próby przemysłowe potwierdziły prawidłowość uzyskanych wyników w badaniach modelowych, mając na uwadze końcową zawartość szkodliwych domieszek. Wyniki prób przemysłowych wykazały, że poziom do jakiego można obniżyć zawartość Al i Ca w stopie zależy od czasu trwania rafinacji. W trakcie przebiegu procesu zmienia się również zawartość krzemu w rafinowanym stopie. Wpływ czasu rafinowania na zawartość Si, Al i Ca przedstawiono na rys. 82. Zmiany zawartości krzemu, glinu i wapnia w rafinowanym stopie określono w sposób względny, przyjmując jako 100 % ich zawartość przed rafinacją. Rafinacja utleniająca żelazokrzemu nie pozwala na obniżenie zawartości takich domieszek jak Ti, P, Cr, Mn. Obserwuje się nawet nieznaczny wzrost ich udziału powodowany usunięciem Al, Ca i nieznacznie Si ze stopu.



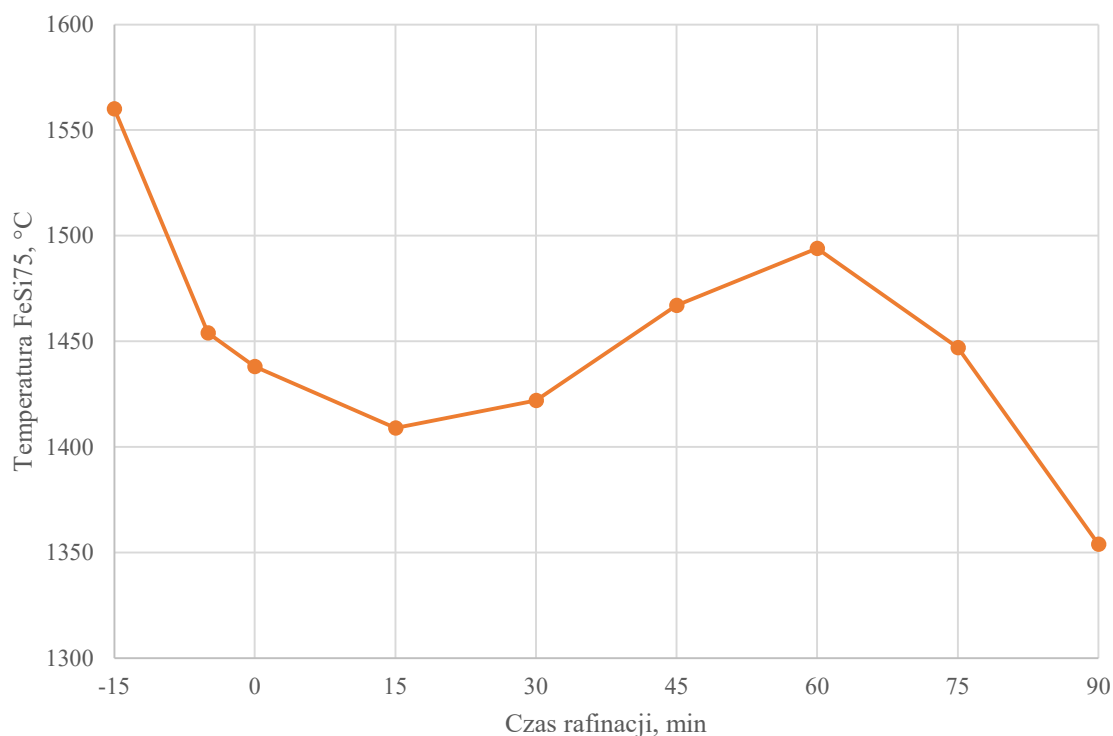
Rys. 82. Wpływ czasu rafinacji na względną zawartość Si, Al i Ca w FeSi75

Widoczny wzrost zawartości krzemu związany jest ze spadkiem zawartości Al i Ca oraz przebiegiem reakcji (52) redukcji krzemionki pochodzącej z dodawanych do procesu składników żużlotwórczych.



Czas trwania rafinacji uzależniony jest od początkowej temperatury kąpieli metalowej. Temperatura żelazokrzemu w kadzi rafinacyjnej po zakończeniu spustu mieści się w zakresie 1530÷1650 °C. Podczas przelewania metalu do kadzi rafinacyjnej obserwowany jest spadek temperatury metalu wynoszący 80÷170 °C w zależności od temperatury stopu; im temperatura jest wyższa, tym większy jest jej spadek podczas przelewania. Kolejne obniżenie temperatury jest spowodowane dodaniem materiałów żużlotwórczych, chłodzeniem stopu przez wyłożenie ogniotrwałe kadzi oraz stratami ciepła do otoczenia. Z drugiej strony na temperaturę stopu ma wpływ przebieg reakcji egzotermicznych utleniania glinu, wapnia i krzemu. Objawia się to niewielkim wzrostem temperatury kąpieli metalowej w trakcie procesu.

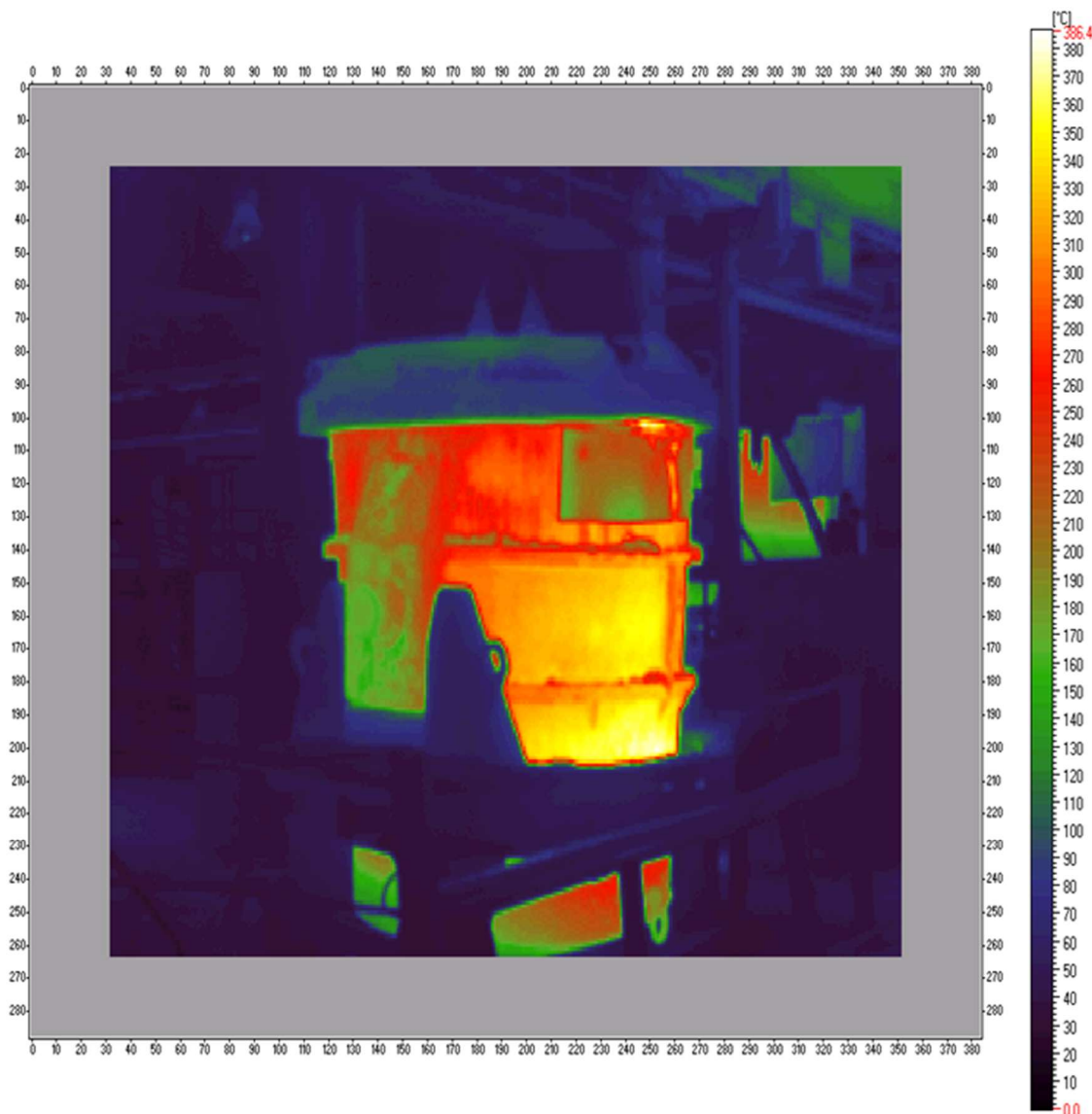
Na rys 83 przedstawiono zmianę temperatury stopu w funkcji czasu trwania rafinacji, gdzie czas -15 minut oznacza czas spustu, czas -5 minut – czas przelewania do kadzi rafinacyjnej, a 0 – czas naprowadzania mieszanki żużlotwórczej i początku rafinacji.



Rys. 83. Zmiana temperatury ciekłego FeSi75 podczas rafinacji tlenowej

Jak wynika z rys. 82 niecelowe jest prowadzenie rafinacji dłużej niż 60 minut. Po tym czasie spadek zawartości glinu i wapnia jest niewielki, a rośnie zgar krzemu. Niecelowość dłuższej rafinacji potwierdza również zależność zmiany temperatury przedstawiona na rys. 83. Gwałtowny spadek temperatury stopu wpływa na trudności technologiczne związane z powstawaniem w kadzi skrzepów i późniejszym odlewaniem.

Jedną z przyczyn obniżania się temperatury ciekłego FeSi75 podczas rafinacji są straty ciepła przez ściany boczne, dno kadzi oraz pokrywę w wyniku przewodzenia, przez konwekcję od powierzchni zewnętrznej pancierza do otoczenia, przez promieniowanie od powierzchni pancierza kadzi do otoczenia. Na rys. 84 zamieszczono zdjęcie termowizyjne kadzi w czasie procesu rafinacji. Na podstawie analizy zdjęcia termowizyjnego można stwierdzić, że w górnej i dolnej strefie kadzi temperatura zewnętrznej powierzchni pancierza stalowego wynosi ok. 563 K (290 °C), natomiast w środkowej strefie temperatura jest wyższa i wynosi ok. 623 K (350 °C). Zastosowanie wyłożenia ogniotrwałego o lepszych właściwościach izolacyjnych pozwala na znaczne ograniczenie strat ciepła do otoczenia oraz możliwość znacznego wydłużenia czasu przetrzymywania ciekłego metalu w kadzi [138].



Rys. 84. Zdjęcie termowizyjne kadzi podczas rafinacji [138]

W wyniku przeprowadzenia szeregu prób rafinacyjnych ciekłego FeSi75 uzyskano empiryczne zależności pomiędzy poszczególnymi parametrami procesowymi, które umożliwiły opracowanie efektywnej technologii wytwarzania wysokojakościowych gatunków stopów krzemu, o szczególnie niskiej zawartości węgla i niskiej zawartości glinu i wapnia, cechujące się wysoką ceną oraz wzrastającym zapotrzebowaniem rynkowym. Dane z procesów obróbki pozapiecowej zostały zgromadzone w formie elektronicznej i w niedalekiej przyszłości posłużą jako dane wsadowe przy budowie kolejnego modułu programu PSOTnik umożliwiającego korzystanie z wyników szerokiego gronu specjalistów Re Alloys.

8. OPTIMALIZACJA PROCESU WYTWARZANIA STOPÓW KRZEMU POPRZEZ DOBÓR TECHNOLOGII ROZLEWANIA CIEKŁYCH PRODUKTÓW WYTOPU

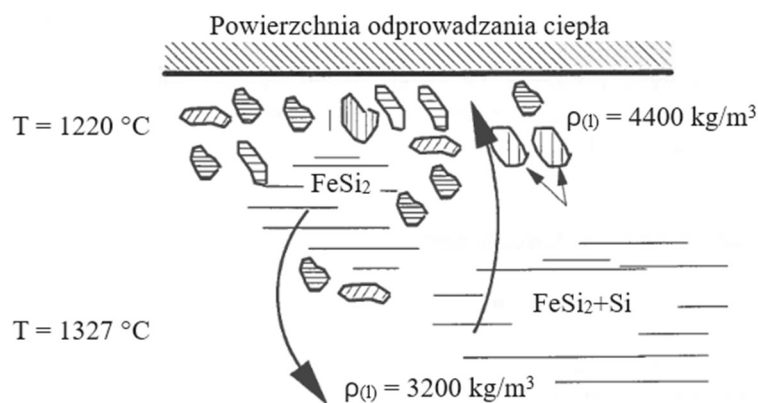
Sposób rozlewania ciekłego FeSi jest jednym z głównych czynników wpływających na ilość podziarna powstałego podczas mechanicznego kruszenia i przesiewania w celu uzyskania docelowej frakcji handlowej 10-50 mm. Wynika to z szeregu zjawisk zachodzących podczas krystalizacji stopu, takich jak:

- 1) segregacja pierwiastków w przekroju wlewka,
- 2) rozrost ziarn w strukturze wlewka,
- 3) zachodzenia przemian fazowych w stanie stałym.

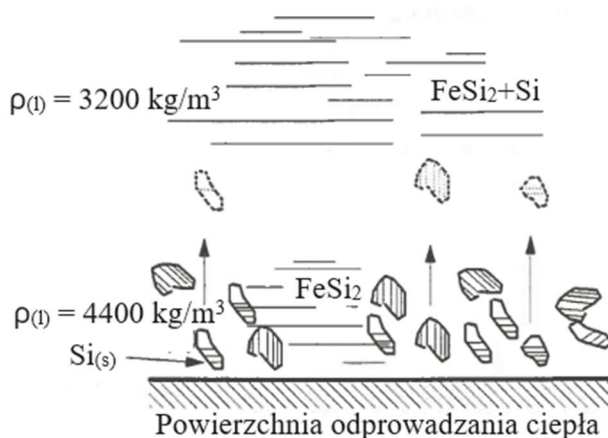
Zjawiska te wpływają na jakość stopów krzemu w zakresie niejednorodności składu chemicznego i właściwości mechanicznych stopu, co przekłada się na ilość podziarna powstałego w procesie mechanicznego kruszenia oraz samorozpadu w trakcie transportu i składowania.

8.1. Mechanizm krystalizacji stopów żelaza z krzemem

Stopy żelaza z krzemem charakteryzują się znaczną skłonnością do likwacji (segregacji pierwiastków w stanie ciekłym), która jest tym większa, im grubszy jest wlewek i dłuższy czas krystalizacji. Przyczyną powstawania likwacji jest różnica w gęstości pomiędzy poszczególnymi fazami w FeSi. Zgodnie z wykresem równowagi fazowej przedstawionym na rys. 8 w podrozdziale 1.4 wysokoprocentowe stopy FeSi składają się z fazy ξ_β (FeSi₂, leboit niskotemperaturowy) oraz z krzemu. Z analizy układu równowagi fazowej Fe-Si podczas stygnięcia wysokoprocentowego stopu FeSi na wolnym powietrzu pierwsze wydzielają się kryształy czystego Si w temperaturze likwidusu. W miarę obniżania temperatury następuje przesuwanie się frontu krystalizacji ku dołowi, rozrost dendrytów Si, zubożenie cieczy w Si, a w konsekwencji wzbogacenie w fazę ξ_α , aż do osiągnięcia temperatury solidus. Kryształy Si o gęstości 2,33 g/cm³ wypływają ku górze w stronę postępującego frontu krystalizacji, natomiast kryształy FeSi₂ (ξ_α) o gęstości 5,03 g/cm³ opadają na dno krystalizującego wlewka, co przedstawiono na rys. 85 oraz 86.



Rys. 85. Likwacja stopów krzemu przy górnym odprowadzaniu ciepła [139]



Rys. 86. Likwacja stopów krzemu przy dolnym odprowadzaniu ciepła [139]

Z warunków równowagi wynika, że przy małej prędkości chłodzenia faza stała staje się coraz bogatsza w żelazo, aż osiągnie skład i temperaturę eutektyczną w 1207 °C (58,2 % Si). Powyższe zjawisko znajduje swoje potwierdzenie w analizach składu chemicznego poszczególnych warstw wlewka FeSi (tablice 93, 94).

Tablica 93. Skład chemiczny wlewka FeSi65 o grubości 140 mm [31]

Warstwa	Zawartość pierwiastka, % mas.								
	Si	Mn	Cr	P	S	C	Ca	Al	Ti
Górna	65	0,14	0,050	0,021	0,004	0,021	0,21	1,00	0,080
Środkowa	63,8	0,15	0,043	0,025	0,003	0,008	0,21	1,00	0,086
Dolna	58,6	0,14	0,057	0,026	0,003	0,024	0,22	1,02	0,094

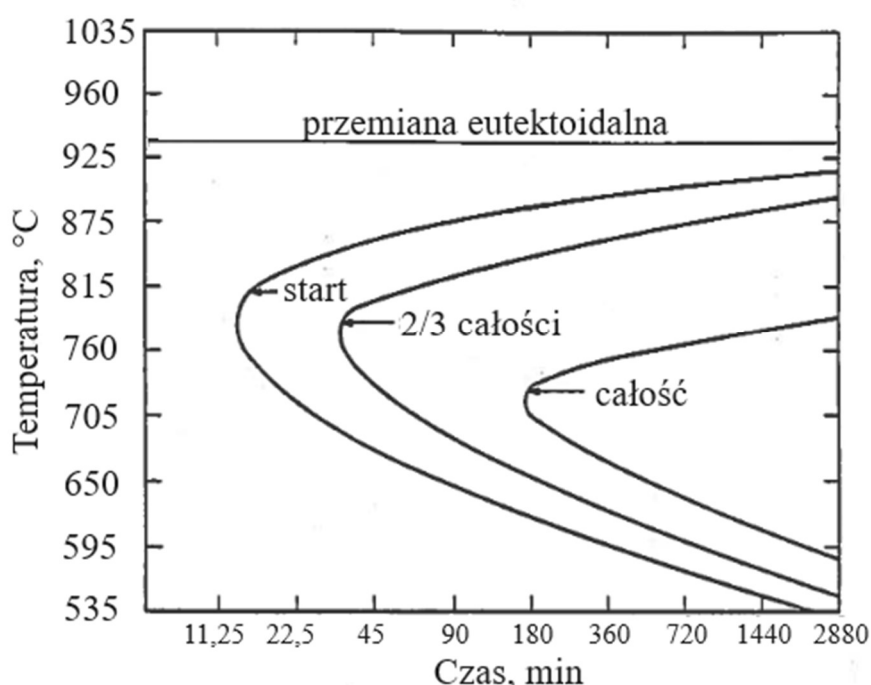
Tablica 94. Skład chemiczny wlewka FeSi75 o grubości 160 mm [31]

Warstwa	Zawartość pierwiastka, % mas.								
	Si	Mn	Cr	P	S	C	Ca	Al	Ti
Górna	80	0,13	0,043	0,018	0,002	0,124	1,19	1,12	0,10
Środkowa	74,4	0,13	0,086	0,028	0,004	0,024	1,29	1,22	0,11
Dolna	67,5	0,14	0,079	0,028	0,003	0,008	0,68	1,33	0,13

Należy również zwrócić szczególną uwagę na to, że w odróżnieniu od innych pierwiastków, gęstość Si podczas topnienia zwiększa się, a nie zmniejsza. Zatem podczas krystalizacji Si ma większą objętość w stanie stałym niż ciekłym. Efektem tego jest występowanie naprężeń cieplnych we wlewkach żelazokrzemu. Po osiągnięciu temperatury 937 °C następuje przemiana eutektoidalna, czyli rozpad niestechiometrycznej ξ_α fazy zgodnie z równaniem:

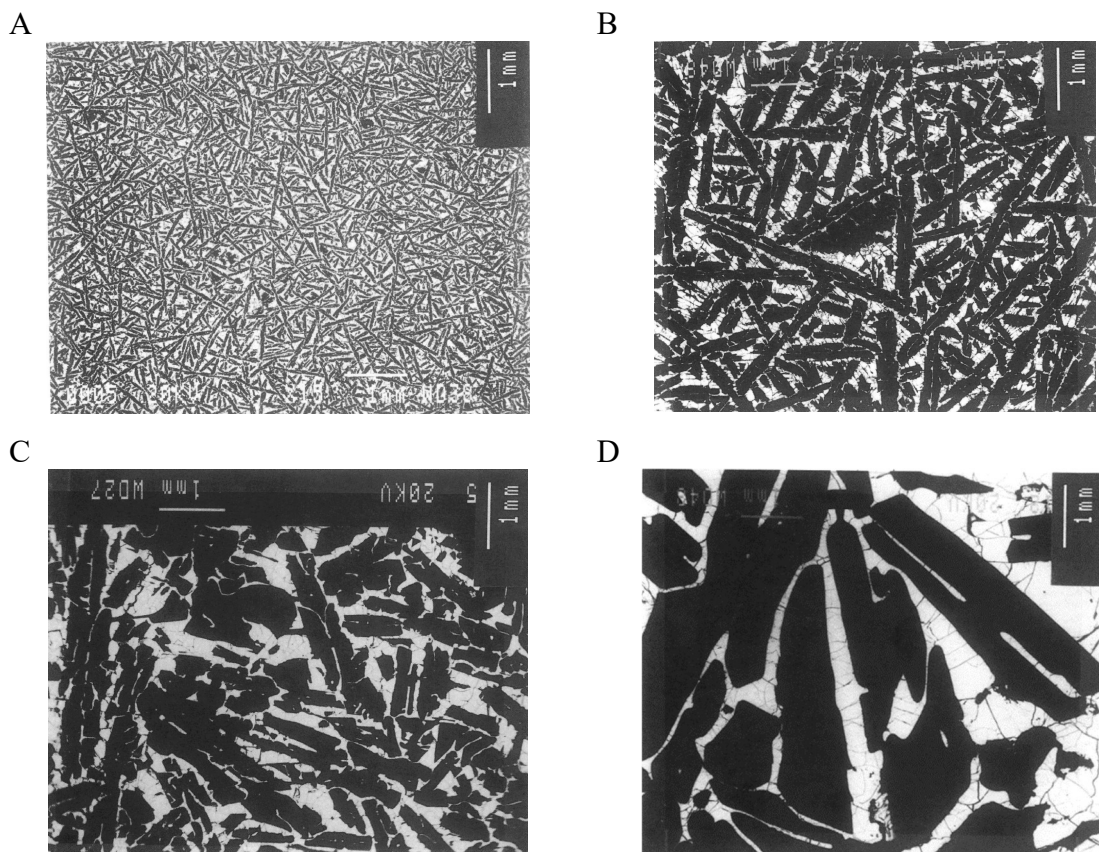


czemu towarzyszy wzrost objętości o 17 %, a rozpuszczony w leboicie glin dodatkowo przyspiesza ten proces [140]. Na rys. 87 przedstawiony wykres CTP (czas-temperatura-przemiana) dla reakcji (53).



Rys. 87. Wykres CTP dla przemiany eutektoidalnej FeSi75 [141]

Na rys. 87 można zauważyć, że zwiększenie szybkości chłodzenia wlewków FeSi bezpośrednio przekłada się na ich większą wytrzymałość mechaniczną, ponieważ w mniejszej ilości zarodkują podczas krystalizacji ziarna Si i ξ_α , które zwiększają swoją objętość. Na rys. 88 przedstawiono wpływ szybkości chłodzenia na wielkość ziaren w stopach FeSi.



Rys. 88. Wpływ szybkości FeSi chłodzenia na wzrost ziaren [141]
 A – 1170 °C/min; B – 20,3 °C/min; C – 7,2 °C/min; D – 0,21 °C/min

Przy powolnym chłodzeniu rozrost ziaren Si i ξ_a wypycha przed front krystalizacji niskotopliwe związki, jak na przykład SiP o temperaturze topnienia 1170 °C, czy Fe₃P o temperaturze topnienia 1166 °C [142]. Zatem na granicach ziarn powstają kruche fazy fosforowe, które znacznie zwiększają podatność FeSi na samorozpad, co w istotny sposób pogarsza wynik ekonomiczny produkcji z powodu powstawanie znacznych ilości frakcji poniżej 3 mm podczas kruszenia i przesiewania stopu.

8.2. Metody rozlewania stopów krzemu z żelazem

Do początku lat 60 ubiegłego wieku stopy żelaza z krzemem były odlewane bezpośrednio z pieca do wlewnic wyłożonych piaskiem kwarcowym. Grubość wlewka FeSi otrzymywanego takim sposobem wynosiła 150÷300 mm. Prowadziło to do powolnej krystalizacji wlewków i zachodzenia wymienionych wcześniej niekorzystnych procesów likwacyjnych. Konieczność przeciwdziałania samorozpadowi wlewków żelazokrzemu była przyczyną budowy przy piecowniach hal lejniczych wyposażonych w niezbędny sprzęt do rozlewania żelazokrzemu. Najczęściej spotykane obecnie metody to:

- 1) rozlewanie warstwowe w boksach o wyłożeniu z płyt żeliwnych;
- 2) rozlewanie do wlewnic żeliwnych różnej konfiguracji;
- 3) rozlewanie na maszynach rozlewniczych;
- 4) wodna granulacja.

Oprócz powyższych istnieją metody pilotażowe lub wdrożone wyłącznie w jednym zakładzie, jak na przykład:

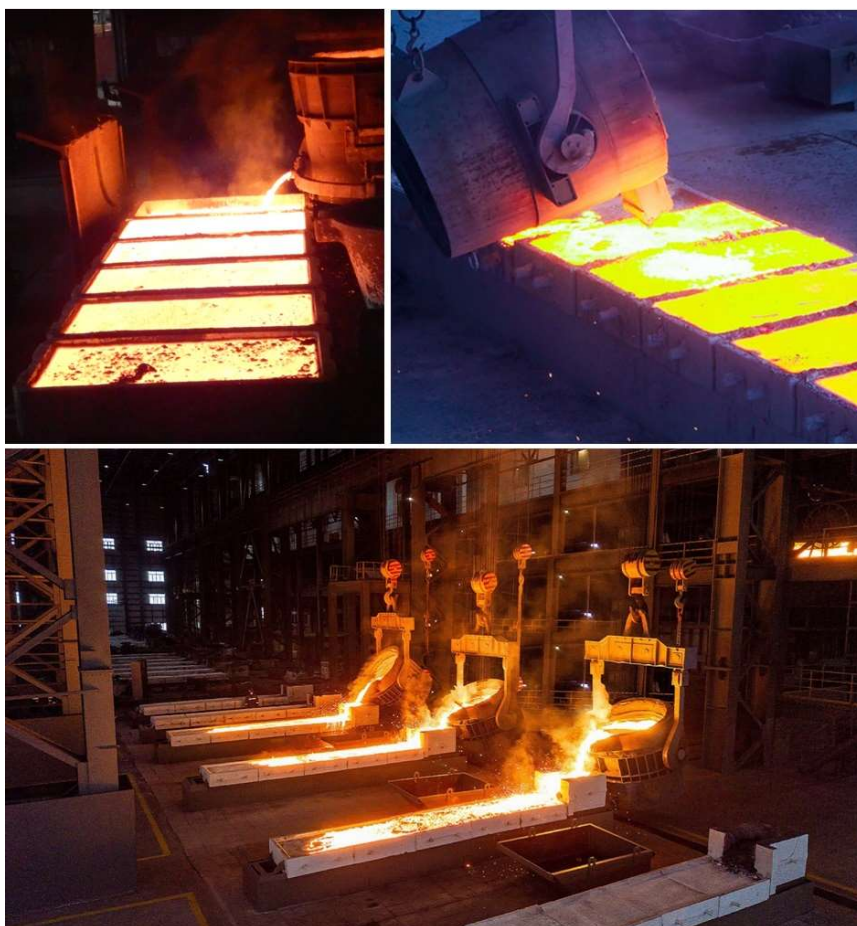
- 1) rozlewanie kaskadowe do wlewnic miedzianych chłodzonych wodą [143];
- 2) rozlewanie na wirujący chłodzony wodą miedziany dysk [144];
- 3) granulacja powietrzna i atomizacja w gazie obojętnym [145, 146],

Warstwowe rozlewanie żelazostopów polega na ich rozlewaniu do wielkopowierzchniowych boksów w celu otrzymania warstw o grubości nieprzekraczającej 50 mm. Kolejne porcje metalu są rozlewane na wcześniejsze wstępnie wystudzone warstwy stopu. Po osiągnięciu wysokości 500÷1000 mm boks z metalem jest odstawiany i po min. 12 godzinach jest rozbijany za pomocą młota hydraulicznego na kawałki o wymiarach max 300 mm i przewożony do ciągu urządzeń krusząco-przesiewających. Zdecydowaną zaletą rozlewania warstwowego do boksów jest prostota i łatwość wykonania powierzchni lejniczej, brak złożonych konstrukcyjnie mechanizmów, wysoki stopień mechanizacji pracy, niski koszt rozlewania. Wadą jest możliwość zanieczyszczenia stopu żużlem oraz ryzyko obniżenia jakości całości rozlewanych metalu w przypadku problemów z jakością stopu w kolejnych spustach z pieców. Rozlewanie takie jest stosowane w Re Alloys w piecowiach III i IV. Na rys. 89 przedstawiono proces rozlewania FeSi do boksów.



Rys. 89. Rozlewanie warstwowe żelazokrzemu do boksów

Rozlewanie do wlewnic żeliwnych pozostaje jedną z najszerzej stosowanych metod rozlewania stopów krzemu. Polega ona na przelewaniu metalu z kadzi do wlewnicy lub szeregu wlewnic żeliwnych, których powierzchnia jest pokryta lakierem żaroodpornym, mleczkiem wapiennym lub żelazokrzemem o granulacji 0-1 mm w celu ochrony przed przywieraniem i wymywaniem żeliwa. Wysokość wlewka nie powinna przekraczać 100 mm. Po ostygnięciu do temperatury 500÷800 °C wlewki są podnoszone z wlewnic za pomocą kleszczy albo wyciągane poprzez przechylenie wlewnicy, a następnie kierowane do dalszego przerobu na kruszarni. Możliwe są różne kombinacje rozlewania żelazokrzemu do wlewnic żeliwnych. Wlewnice mogą być ustawione na wozie, który przemieszcza się przed nieruchomą kadzią, taki układ jest stosowany w piecowni III przy rafinacji FeSiCr [147]. Wlewnice mogą być nieruchome, a metal rozlewany jest z kadzi, która przemieszcza się wzdłuż wlewnic, taki układ jest stosowany w piecowni I. Wlewnice mogą być nieruchome i połączone krótszymi bokami, a metal wypełnia je wzdłuż z nieruchomo usytuowanej kadzi. Na rys. 90 zostały przedstawione wybrane kombinacje.

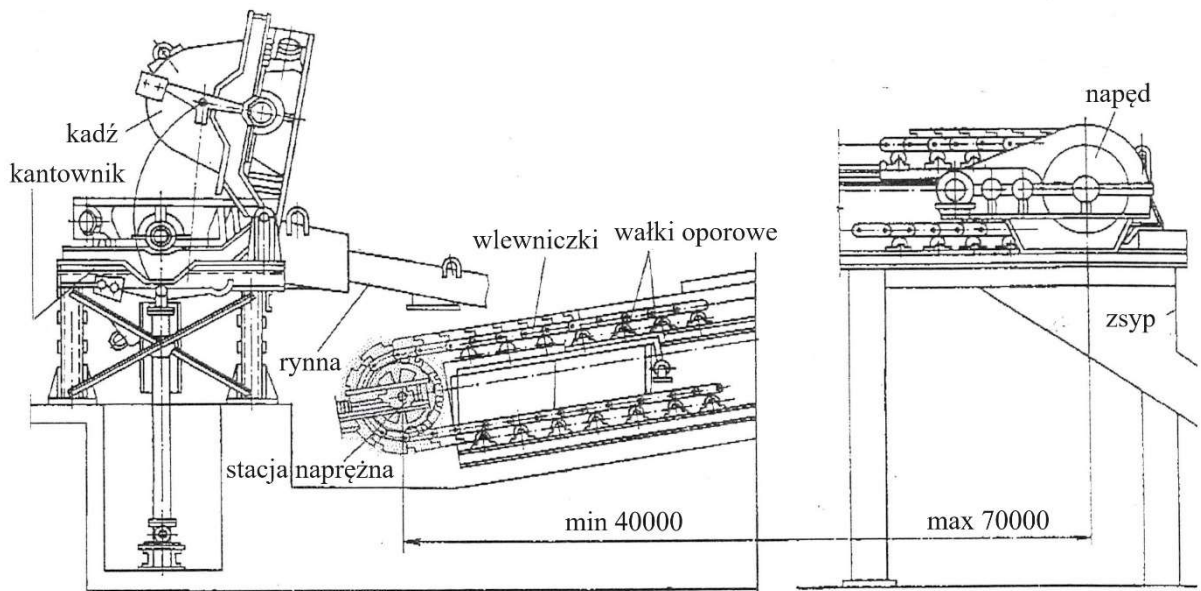


Rys. 90. Rozlewanie żelazokrzemu do zestawu ruchomych wlewnic (u góry po lewej), do zestawu stałych wlewnic (u góry po prawej), do zestawu połączonych nieruchomych wlewnic (u dołu) [149,150]

Rozlewanie do wlewnic posiada pewne wady, mianowicie znaczny udział prac ręcznych, znaczną emisję ciepłą w hali lejniczej, jednorodność struktury w przekroju wlewka, a przez to wysokie straty podczas kruszenia.

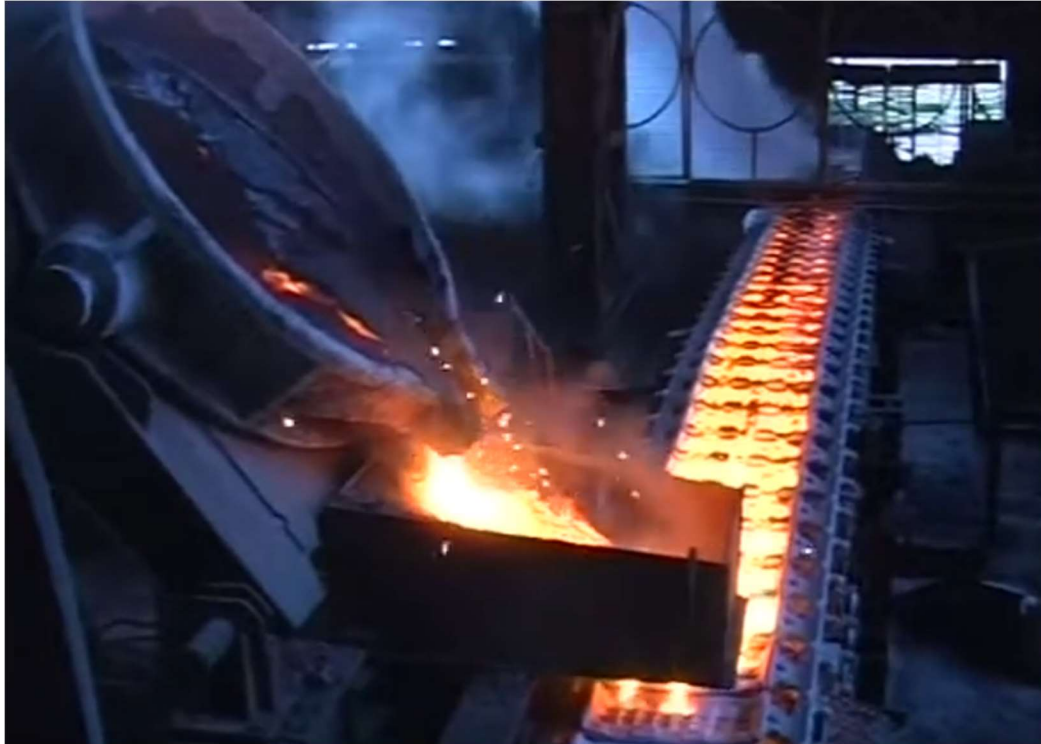
Bardzo rzadko obecnie spotykanym rodzajem rozlewania żelazokrzemu jest sposób realizowany w warunkach II piecowni, gdzie spust metalu odbywa do wanny spustowej umieszczonej pod dziobem spustowym i mis odlewniczych (przelewów) wysypanych podziarnem 0-3 mm FeSi [148].

Rozlewanie stopów do wlewnic w przypadku pieców o wydajności dobowej powyżej 100 Mg jest utrudnione z powodu ograniczenia warunków przepływu ciepła w halach lejniczych, dlatego w takich przypadkach rozpowszechnione jest wykorzystanie maszyn rozlewniczych. Schemat maszyny rozlewniczej został przedstawiony na rys. 91.



Rys. 91. Schemat maszyny rozlewniczej [47]

Działanie maszyn rozlewniczych jest następujące: na hydrauliczny kantownik stawiana jest za pomocą suwnicy kadź z ciekłym metalem, kadź jest przechylana i żelazokrzem rynną o wyłożeniu ogniotrwałym spływa do wlewniczek żeliwnych ustawionych na przenośniku taśmowym. Taśmociąg pod rynną jest nachylony pod pewnym kątem, tak aby nadmiar ciekłego metalu spływał do kolejnych wlewniczek. Długość taśmociągu jest dopasowana w ten sposób, aby do momentu opróżnienia wlewki zdążyły wstępnie skryształizować. Widok na maszynę rozlewniczą przedstawiono na rys. 92.

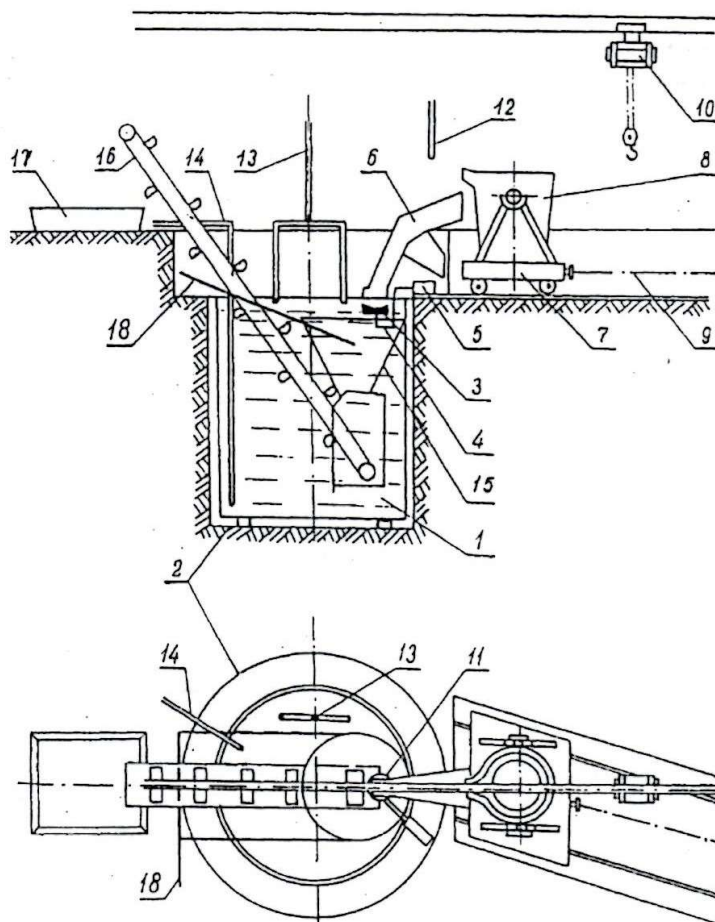


Rys. 92. Maszyna rozlewnicza w trakcie działania [151]

Głównymi zaletami zastosowania maszyn rozlewniczych jest wzrost wydajności pracy, poprawa warunków sanitarnych w halach lejniczych oraz zmniejszenie udziału prac wykonywanych ręcznie. Do najważniejszych wad należy utrzymywanie całego szeregu mechanizmów oraz kadr wyszkolonych w ich naprawach.

Historia istniejącej technologii granulacji ciekłego metalu sięga lat 30 XX wieku [152]. Zakłada ona efekt rozbicia i rozprysku strugi metalu przy trafieniu o twardą powierzchnię na oddzielne krople, które następnie trafiają na powierzchnię wody, gdzie ulegają schłodzeniu i opadają do kosza umiejscowionego przy dnie zbiornika. Po zakończeniu procesu kosz jest wyciągany z wody i opróżniany. Odległość pomiędzy powierzchnią uderzeniową a wylewem z kadzi, oraz pomiędzy powierzchnią a lustrem wody jest regulowana w celu względnej kontroli nad energią kinetyczną strugi, a tym samym wielkością kropeł oraz szybkością chłodzenia w powietrzu. W związku z tym, że otrzymywane granule FeSi charakteryzowały się drobnoziarnistą strukturą, nie występowało w nich zjawisko likwacji oraz nie były zanieczyszczone SiC, to w latach 80. i 90. ubiegłego wieku szerokie zastosowanie w hutnictwie żelazostopów znalazły metody wodnej granulacji. Opracowane zostały metody „Elkem” [153], „Union Carbide” [47], „Granshot” [154,155], które różniły się kształtem powierzchni uderzeniowej i umożliwiały otrzymywanie granул FeSi do 25 mm.

Również w hucie żelazostopów Re Alloys (ówczesnie Huta „Łaziska”) wykonano w 1993 roku instalację do wodnej granulacji żelazokrzemu otrzymywanego ze strony B pieca XVI o zdolności produkcyjnej 3500 Mg/rok. Na rys. 93 przedstawiono schemat instalacji do wodnej granulacji w Hucie „Łaziska”.



Rys. 93. Schemat instalacji do wodnej granulacji żelazokrzemu w Hucie „Łaziska” [156]
 1 – zbiornik z wodą chłodzącą; 2 – obetonowany dół na zbiornik z wodą chłodzącą; 3 – talerz rozbryzgowy; 4 – łamany wał obracający talerz; 5 – silnik napędu talerza; 6 – łamana rynna; 7 – wózek kadzi lejniczej; 8 – kadź lejnicza; 9 – lina ciągnąca wóz z kadzią lejniczą; 10 – elektrowciąg; 11 – naczynko wyrównawcze z wylewem; 12 – palnik do suszenia rynny; 13 – instalacja zasilająca zbiornik w wodę; 14 – przewód do wypompowywania wody ze zbiornika; 15 – kosz do kierowania granulatu na taśmociąg kubelkowy; 16 – taśmociąg kubelkowy; 17 – pojemnik na granulat; 18 – rurki doprowadzające wodę w rejon talerza

Ciekły żelazokrzem był granulowany w następujący sposób: ciekły FeSi po spuście z pieca rezystancyjno-łukowego do kadzi lejniczej był wytrzymywany przez kilka minut w celu ujednorodnienia temperatury oraz wypłynięcia zanieczyszczeń żuźlowych na powierzchnię stopu. Następnie ciekły stop był przelewany z kadzi lejniczej poprzez rynnę

do pojemnika wyrównawczego z otworem wypływowym, którego zadaniem było utworzenie nieprzerwanej, ciągłej, zwartej strugi. Struga była kierowana na środek wirującego elementu rozbryzgowego, który rozbijał ją na krople. Powstałe krople wpadały następnie do wody, w której krystalizowały. Proces granulacji był prowadzony przy stałej początkowej temperaturze ciekłego żelazokrzemu, wynoszącej około 1450 °C, zmianie podlegały szybkość rozlewania i szybkość wirowania elementu rozbryzgowego [157]. Na rys. 94 przedstawiono ogólny widok urządzenia do granulacji wodnej podczas pracy wraz z widokiem na rozbryzgiwanie metalu na krople podczas uderzenia o element wirujący.



Rys. 94. Widok na instalację do wodnej granulacji żelazokrzemu przy piecu XVIB

Powstały granulaty, z wyjątkiem frakcji poniżej 3 mm, której skład chemiczny znacznie odbiegał od standardowego dla żelazokrzemu, spełniał wymagania jakościowe. Podstawowym problemem zastosowanej metody był znaczny udział frakcji poniżej 10 mm wynoszący ponad 55 %, której cena jest niższa niż frakcji podstawowej 10÷50 mm, oprócz tego część otrzymany granul był pusty w środku. Ostatecznie z przyczyn ekonomicznych i BHP stanowisko zostało trwale zlikwidowane pod koniec lat 90. XX wieku.

8.3. Badania własne w zakresie krystalizacji stopów krzemu

W ramach realizacji niniejszej pracy doktorskiej przeprowadzono badania w zakresie krystalizacji wlewków żelazokrzemu. Badania obejmowały określenie składu chemicznego na przekroju wlewka, określenie składu fazowego wlewka w zależności od metody odlewania, wyznaczenie wpływu metody rozlewania i grubości wlewka na uzyski frakcji docelowej przy kruszeniu.

W pierwszej kolejności przeprowadzono badania likwacji pierwiastków w zależności od grubości wlewka żelazokrzemu 75 % po krystalizacji w wannie spustowej o węglowym wyłożeniu ogniotrwałym. Badania prowadzono w piecowni II. Regulowana była grubość wlewka poprzez otwieranie lub zamykanie przelewów do mis odlewniczych. Próby pobierane były po całkowitym skryształowaniu wlewka z górnej, środkowej i dolnej warstwy. Uzyskane wyniki przytoczono w tablicy 95.

Tablica 95. Wpływ grubości wlewka na segregację składu chemicznego na przekroju wlewka FeSi75

Warstwa	Wlewek 200 mm				Wlewek 140 mm				Wlewek 80 mm			
	Zaw. % mas.				Zaw. % mas.				Zaw. % mas.			
	Si	Al	Ca	P	Si	Al	Ca	P	Si	Al	Ca	P
Górna	76,09	1,53	0,10	0,029	77,4	1,77	0,23	0,021	75,74	1,63	0,28	0,028
Środkowa	73,6	1,8	0,09	0,032	74,72	1,85	0,14	0,024	74,52	1,68	0,25	0,027
Dolna	68,52	2,47	0,09	0,051	70,18	2,16	0,17	0,024	72,34	1,73	0,18	0,032

Wyniki badań potwierdzają wysoki stopień likwacji w zależności od szybkości krystalizacji wlewka. Rezultaty przeprowadzonych badań są tożsame z danymi literaturowymi [31]. W przypadku wlewków o grubości 200 i 140 mm różnica w zawartości krzemu wynosi około 7 % mas. pomiędzy górną bogatą w Si a dolną warstwę bogatą w FeSi₂, przy czym wzrasta również zawartość zanieczyszczeń w dolnej warstwie. Przy rozlewaniu FeSi75 na warstwę o grubości 80 mm stopień likwacji zmniejsza się o 50 % i wynosi 3,4 %. Również różnica w zawartości zanieczyszczeń ulega niwelacji. Zatem można podsumować, że stopień likwacji bezpośrednio zależy od:

- 1) masy ciekłego metalu – im większa masa, tym większa pojemność cieplna, a w konsekwencji powolniejszy spadek temperatury i większy stopień likwacji;
- 2) powierzchni kontaktu z czynnikiem chłodzącym – im mniejsza jest powierzchnia kontaktu z czynnikiem chłodzącym, tym wolniej spada temperatura, a stopień likwacji wzrasta;
- 3) przewodności cieplnej naczynia technologicznego, do którego odlano ciekły metal – im większa przewodność cieplna, tym szybszy spadek temperatury i mniejszy stopień likwacji;
- 4) temperatury początkowej ciekłego metalu – im jest ona wyższa, tym dłuższy okres czasu jest potrzebny na skryształowanie stopu, czyli wzrasta stopień likwacji.

W ramach II etapu prób przeprowadzono szereg kampanii rozlewania FeSi75 w piecowni IV mających na celu identyfikację i analizę w warunkach przemysłowych wpływu różnych czynników na uzysk frakcji 10÷50 mm podczas kruszenia. Podstawowym

zadaniem było zwiększenie szybkości chłodzenia stopu, zarówno w stanie ciekłym jak i stałym. Wzrost szybkości chłodzenia kąpieli metalowej można osiągnąć drogą przelewania z kadzi do kadzi ciekłego stopu wraz z kontrolą stanu cieplnego FeSi. W trakcie przelewania można stosować dodatek pyłu krzemionkowego. Wpływa to korzystnie na adsorpcję węgla krzemu wydzielającego się wraz ze spadkiem temperatury oraz sprzyja ujednorodnieniu składu chemicznego stopu. Szybkość krystalizacji można regulować poprzez zmianę szybkości odprowadzania ciepła z powierzchni wlewka. Można to osiągnąć poprzez zmianę grubości wlewka drogą rozlewania metalu na cienkie warstwy, poprzez zwiększenie powierzchni rozlewniczej lub zmniejszenie masy metalu do rozlania, lub poprzez zastosowanie zewnętrznego czynnika chłodzącego w postaci natrysku wodnego.

Próby zostały przeprowadzone w czerwcu 2019 roku w warunkach IV piecowni. W celu oceny wyników **wpływu różnych czynników związanych z szybkością krystalizacji stopu na ilość podziarna w procesie kruszenia** przeprowadzono szereg prób. **W każdej próbie kruszeniu poddano stop o masie** nie mniejszej niż 50 Mg. W tablicy 96 przedstawiono odpowiednio pogrupowane różne czynniki wpływające na szybkość krystalizacji stopu, które uwzględniono na poszczególnych etapach badań.

Tablica 96. Zestawienie etapów próby technologicznej rozlewania metalu w piecowni IV

Parametr	Etap				
	I	II	III	IV	V
Średnia grubość warstw metalu po odlaniu, mm	60	60	60	40	40
Czas odstanie z kadzią po spuście, min	0	5	0	5	0
Oprysk wodą powierzchni do momentu osiągnięcia temperatury ok. 650 °C	-	tak	-	tak	-
Przelewanie z kadzi do kadzi do czasu osiągnięcia temperatury 1380÷1400 °C	-	-	tak	-	tak

W tablicy 97 przedstawiono średnią zawartość poszczególnych pierwiastków w FeSi75 podczas różnych etapów prób.

Tablica 97. Wyniki analiz chemicznych dla piecowni IV z boksów dla poszczególnych etapów

Etap	Zawartość pierwiastka, % mas.						
	Si	Al	Ti	Ca	P	C	S
I	75,25	0,97	0,12	0,06	0,027	0,08	0,002
II	75,74	1,17	0,12	0,12	0,026	0,08	0,002
III	75,39	1,22	0,12	0,21	0,026	0,07	0,002
IV	74,57	1,32	0,12	0,18	0,025	0,09	0,002
V	74,65	1,54	0,11	0,37	0,025	0,06	0,002

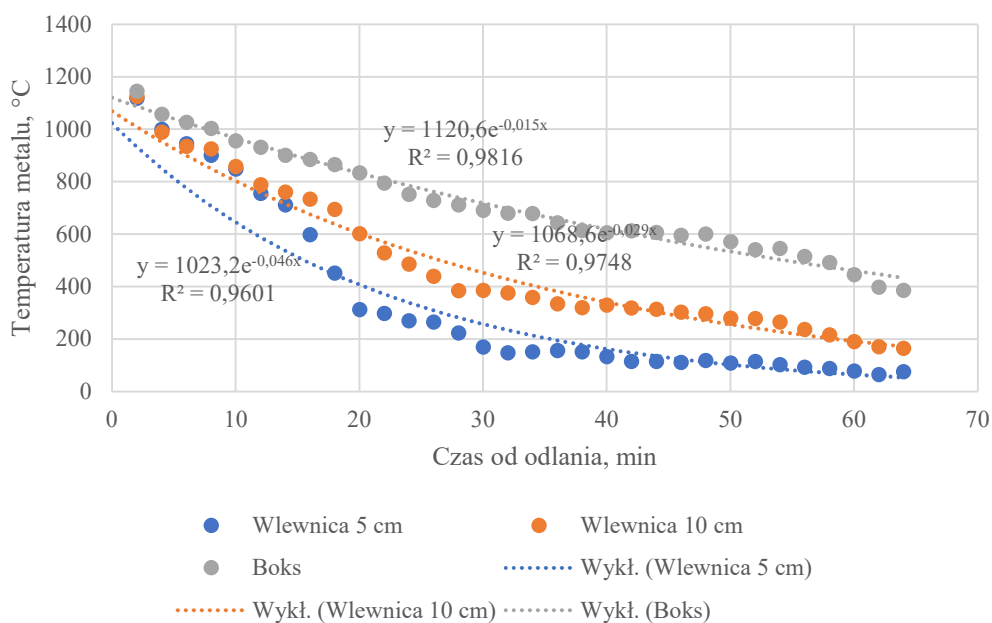
W tablicy 98 zestawiono uzysk frakcji docelowej 10÷50 mm w różnych etapach prób.

Tablica 98. Uzysk frakcji 10÷50 mm dla materiału z piecowni IV po poszczególnych etapach

Etap	Tonaż do kruszenia	Frakcja 10÷50 mm po skruszeniu	Uzysk frakcji 10÷50 mm
	Mg	Mg	%
1	119,08	97,81	82,14
2	86,42	73,12	84,61
3	93,03	79,44	85,39
4	96,42	81,66	84,69
5	93,58	79,58	85,04

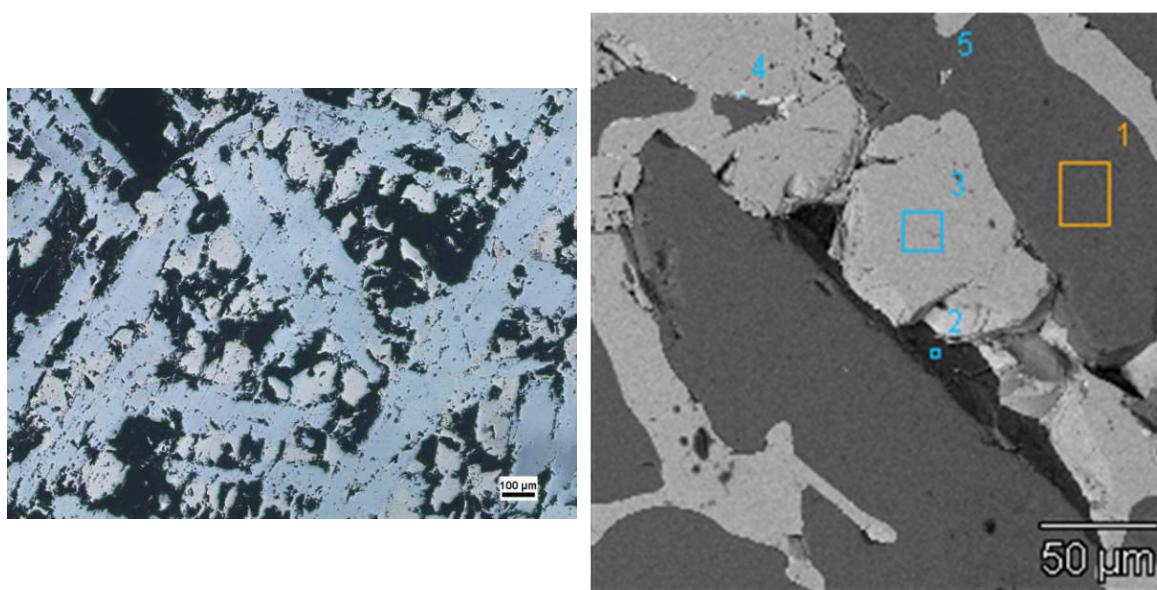
Przedstawione w tablicy 98 dane świadczą, że najlepsze rezultaty zostały osiągnięte przy przelewaniu z kadzi do kadzi do czasu obniżenia temperatury metalu do 1380÷1400 °C, a następnie rozlaniu po całej powierzchni boksu. Nie zauważono, by grubość warstwy przy rozlewaniu do boksu miała większy wpływ na uzysk frakcji docelowej 10÷50 mm w procesie kruszenia. Obraz sytuacji nie byłby jednak pełny bez uwzględniania strat metalu związanych z tworzeniem się skrzepów na wyłożeniu ogniotrwałym kadzi lejniczej. Uwzględniając to, najlepsze rezultaty osiągnięto przy schładzaniu powierzchni warstwy poprzez polewanie wodą.

Następny etap badań zakładał przeprowadzenie prób zależności szybkości chłodzenia od sposobu rozlewania ciekłego FeSi75. W tym celu metal z jednego spustu został rozlany do wlewnicy żeliwnej na warstwę o grubości 50 mm, następnie do wlewnicy żeliwnej na warstwę o grubości 100 mm oraz do boksu o wyłożeniu z płyt żeliwnych. Spadek temperatury metalu podczas prób przedstawiono na rys. 95.



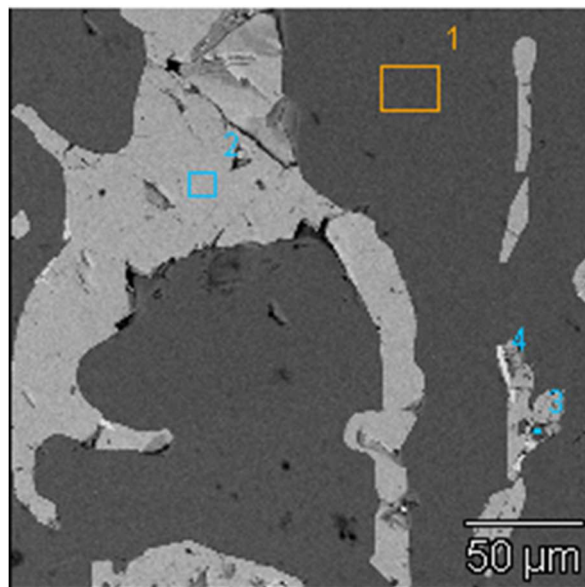
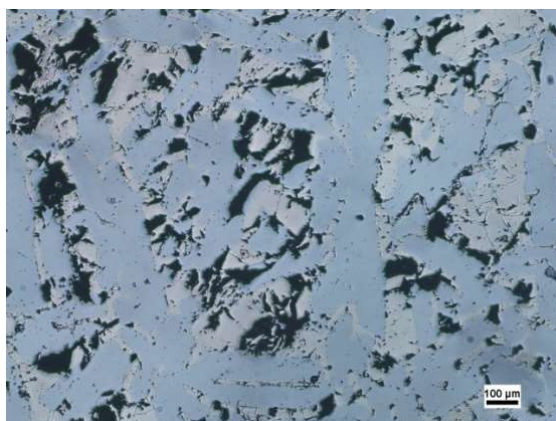
Rys. 95. Spadek temperatury FeSi75 rozlanego do dwóch wlewnic żeliwnych na warstwy o grubości 5 cm i 10 cm oraz do boksu żeliwnego [158]

W przedziale wartości temperatury od 1200 ± 600 °C najwolniej stygnie metal rozlewany do boksu żeliwnego – $11,2$ °C/min., następnie do wlewnicy na warstwę o grubości 10 cm – 29 °C/min., a najszybciej do wlewnicy na warstwę 5 cm – $37,1$ °C/min. Różna szybkość schładzania wlewków wpływa na ich strukturę krystaliczną. Badania przeprowadzono za pomocą mikroskopu stereoskopowego – Nikon SMZ 745T oraz mikroskopu świetlnego – Nikon Eclipse MA200, wykorzystując technikę pola jasnego. Dodatkowo przeprowadzono badania za pomocą elektronowego mikroskopu skaningowego Hitachi S-3400N z przystawką EDS do jakościowej oceny składu chemicznego [158]. Przedstawione na rys. 96-98 wyniki badań ujawniły, że wszystkie próbki posiadają strukturę dwufazową z niewielką ilością wydzielen. Analizy składu chemicznego za pomocą przystawki EDS wykazały, że faza nr 1 (ciemnoszara) to faza krzemowa, składająca się w całości z krzemu, natomiast faza nr 2 (jasnoszara) to faza leboitowa, składająca się z około 52 % mas. Fe, 48 % Si oraz niewielkiej ilości Al (do $0,6$ %).



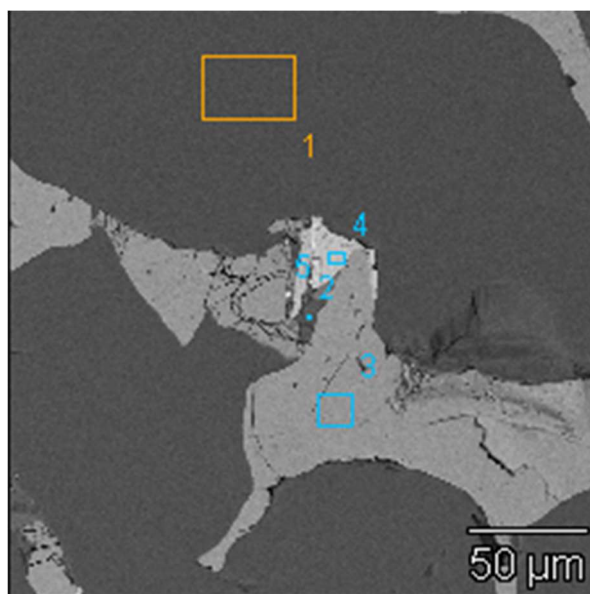
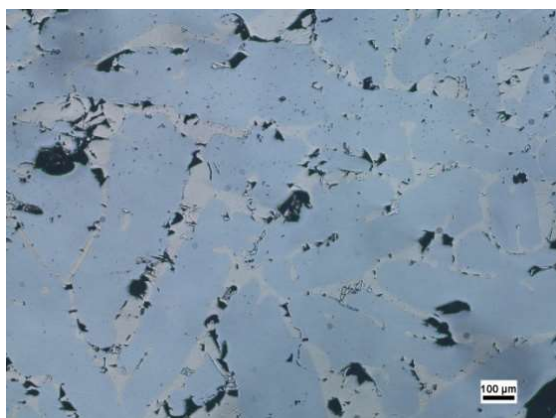
Punkt	Zawartość masowa pierwiastków, % mas.						
	Si	Al	Ca	Ti	Mn	Fe	P
1	100.0	-	-	-	-	-	-
2	97.2	-	-	-	-	2.8	-
3	47.8	0.2	-	-	-	52.0	-
4	28.6	0.5	-	27.5	1.2	42.2	-
5	39.8	0.5	0.2	20.9	1.1	37.5	-

Rys. 96. Mikrostruktura wlewka FeSi75 o grubości 50 mm z wlewnicy żeliwnej pod mikroskopem stereoskopowym (z lewej) oraz skaningowym (z prawej) wraz z analizą chemiczną wyznaczonych obszarów [158]



Punkt	Zawartość masowa pierwiastków, % mas.						
	Si	Al	Ca	Ti	Mn	Fe	P
1	100.0	-	-	-	-	-	-
2	48.0	0.6	-	-	-	51.4	-
3	37.9	26.0	29.8	1.1	-	4.4	0.9
4	28.7	0.8	0.2	26.4	1.4	42.6	-

Rys. 97. Mikrostruktura wlewka FeSi75 o grubości 100 mm z wlewnicy żeliwnej pod mikroskopem stereoskopowym (z lewej) oraz skaningowym (z prawej) wraz z analizą chemiczną wyznaczonych obszarów [158]



Punkt	Zawartość masowa pierwiastków, % mas.						
	Si	Al	Ca	Ti	Mn	Fe	P
1	100.0	-	-	-	-	-	-
2	35.4	28.6	32.7	-	-	1.2	2.1
3	48.1	0.3	-	-	-	51.6	-
4	28.5	0.6	-	28.5	1.2	36.9	4.3
5	41.0	12.6	6.2	-	-	40.2	-

Rys. 98. Mikrostruktura wlewka FeSi75 pobranego z boksu żeliwnego pod mikroskopem stereoskopowym (z lewej) oraz skaningowym (z prawej) wraz z analizą chemiczną wyznaczonych obszarów [158]

Zaobserwowano też pewną różnicę morfologii oraz ilości fazy krzemowej w zależności od sposobu rozlewania (wlewnica, boks rozlewniczy). W próbkach metalu pobranych z boku ilość wydzielań krzemu jest większa i są one rozmieszczone bardziej równomiernie w porównaniu z próbkami FeSi75 pobranymi z wlewnicy.

Materiał uzyskany podczas prób technologicznych został skierowany na linię kruszenia i przesiewania opisaną w podrozdziale 1.2. W związku z niewielką ilością FeSi75 otrzymaną w wyniku rozlewania na warstwy o grubości 50 mm, materiał został zmieszany z FeSi75 rozlewającym na warstwy o grubości 100 mm. Stwierdzono, że wolniejsze stygnięcie materiału w boksie rozlewniczym wyraźnie sprzyja powstawaniu większej ilości podziarna <10 mm, obniżając tym samym ilość wartościowego materiału handlowego. W tablicy 99 przedstawiono uzyskane wyniki podczas kruszenia materiału FeSi75.

Tablica 99. Uzyski poszczególnych frakcji FeSi75 przy różnym sposobie rozlewania [158]

	Przedział ziarnowy, mm		
	10÷80	3÷10	0÷3
Uzysk przy rozlewaniu do boku, %	79,5	10,1	10,4
Uzysk przy rozlewaniu do wlewnicy, %	82,4	5,7	11,9

Jak można zauważyć podczas kruszenia i przesiewania stopów krzemu powstaje znaczna ilość drobnej frakcji, która z racji swej charakterystyki fizycznej nie jest pożądana przez odbiorców końcowych. Dodatkowo jej parametry chemiczne odbiegają od parametrów docelowych w związku z dyfundowaniem podczas krystalizacji niskotopliwych zanieczyszczeń ku granicom ziarn. W tablicy 100 wyszczególniono średni skład chemiczny dla FeSi65, FeSi75 i FeSi80 w różnych frakcjach.

Tablica 100. Rozdział pierwiastków w wybranych asortymentach stopów krzemu pomiędzy poszczególnymi klasami ziarnowymi otrzymanymi po procesie kruszenia i przesiewania w 2024 roku

Asortyment	Przedział ziarnowy, mm	Zawartość pierwiastka, % mas.					
		Si	Al	P	Ti	Ca	C
FeSi65	0÷3	64,10	1,32	0,016	0,13	0,38	0,39
	3÷10	65,00	0,87	0,014	0,12	0,26	0,19
	10÷50	65,71	0,63	0,016	0,11	0,11	0,07
FeSi75	0÷3	72,85	1,38	0,017	0,14	0,30	0,18
	3÷10	74,42	1,20	0,018	0,13	0,26	0,14
	10÷50	75,50	1,13	0,019	0,12	0,19	0,09
FeSi80	0÷3	79,05	1,18	0,220	0,13	0,20	0,14
	3÷10	79,95	1,15	0,021	0,13	0,16	0,11
	10÷50	80,20	1,03	0,018	0,12	0,14	0,07

Jak można stwierdzić, zawartość zanieczyszczeń jak Al, Ca oraz C we frakcji 0÷3 mm jest wyższa niż we frakcji docelowej 10÷50 mm. Przy czym należy zauważyć, że im niższa jest docelowa zawartość Si w stopie, tym różnice w zawartości zanieczyszczeń w poszczególnych frakcjach są wyższe; różnica w zawartości C w FeSi65 pomiędzy frakcją 0÷3 mm a 10÷50 mm wynosi 557%. Z drugiej strony zawartość Ti i P jest rozłożona równomiernie pomiędzy grupami ziarnowymi po kruszeniu i przesiewaniu we wszystkich poddanych analizie asortymentach FeSi.

Reasumując, stosowanie drobnych frakcji FeSi75 poniżej 3 mm w stalownictwie jest niecelowe zarówno z powodu gorszego składu chemicznego, jak i znacznych strat na drodze aktywnego nieprocesowego utlenienia oraz porywania do urządzeń odpylających strumieniem gazów procesowych podczas załadunku do agregatów topielnych. Dotychczasowe badania wskazują na proporcjonalną zależność pomiędzy granulacją wprowadzanego do kąpieli metalowej FeSi75 a zgiarem Si: dla frakcji 0÷1 mm zgar wynosi 26,3%, dla frakcji 0÷3 mm – 16,6%, dla frakcji 3÷50 mm – 0,15% [26]. Zatem frakcja 0÷3 mm FeSi75 nie znajduje szerszego zastosowania w stalownictwie bez jej wcześniejszego przerobu. Istnieją trzy podstawowe metody utylizacji FeSi75 0÷3 mm: stosowanie jako podsypki termoizolacyjnej podczas rozlewania ciekłych żelazostopów, mechaniczny przerób (brykietowanie, wytwarzanie drutów rdzeniowych itd) oraz przetop w piecu łukowym lub indukcyjnym. Jednak przetop oraz brykietowanie wymagają zakupu urządzeń, doboru technologii i zatrudnienia obsługi, co nierozłącznie powoduje wzrost kosztów działalności przedsiębiorstwa, a stosowanie w charakterze podsypki jest bardzo ograniczone. Najlepszym zatem rozwiązaniem jest ograniczenie możliwości powstawania podziarna poprzez poprawę warunków krystalizacji wlewków, które zostały przedstawione w niniejszym rozdziale.

Wnioski

Przedstawione w niniejszej pracy doktorskiej koncepcje i sposoby poprawy efektywności procesu wytwarzania wysokoprocentowych stopów krzemu w piecach rezystancyjno-łukowych pozwoliły na sformułowanie następujących wniosków:

- 1) konieczna jest intensyfikacja zarówno samego procesu technologicznego wytwarzania stopów krzemu, jak i procesów efektywnego sterowania pracą zakładu w celu utrzymania pozycji na rynku żelazostopów i miejsc pracy w okolicy;
- 2) intensyfikacja jest możliwa poprzez przeprowadzanie we właściwym czasie remontów agregatów piecowych i pomocniczych, pozwalających na znaczne skrócenie czasu postojów awaryjnych; uproszczenie procesu podejmowania decyzji i struktury organizacyjnej przedsiębiorstwa; automatyzację, robotyzację i informatyzację poszczególnych obszarów produkcyjnych w celu zmniejszenia nakładu pracy ręcznej, minimalizacji wpływu czynnika ludzkiego i wdrożenia sztucznej inteligencji; dobór surowców wsadowych o odpowiednich właściwościach technologicznych, wzrost kwalifikacji i zaangażowania personelu;
- 3) konieczna była budowa i wdrożenie do działalności zakładu zintegrowanego kompleksowego programu PSOTnik w celu zapewnienia interakcji pomiędzy wieloma programami działającymi pod kontrolą różnych działów i rozproszonymi w różnych obszarach zakładu. Program PSOTnik znacznie usprawnił przepływ informacji pomiędzy zainteresowanymi działami, pozwolił na budowę jednolitej, usystematyzowanej bazy danych produkcyjnych od 2008 roku, wydatnie zmniejszył pracochłonność przy rozliczaniu produkcji, poprawił ergonomię pracy, przyczynił się do rezygnacji z rozdrobnionego pseudosystemu gromadzenia danych, pozwolił na prowadzenie racjonalnej gospodarki magazynowej, umożliwił wielostronną statystyczną analizę danych poprzez sprzężenie z oprogramowaniem Statistica, wyraźnie skrócił czas potrzebny do wprowadzania danych do systemów ERP;
- 4) wykonane badania laboratoryjne oraz przeprowadzone próby technologiczne z zastosowania surowców krzemonośnych wskazują, że najlepszymi właściwościami technologicznymi charakteryzują się kwarcyty ze złoża owruckiego na Ukrainie. Zastosowanie wyłącznie kwarcytu ze złoża owruckiego (kopalnie Tołkaczewski i Owruć) umożliwiło obniżenie wskaźnika zużycia energii elektrycznej o 4,6 % oraz wzrost wydajności dobowej o 8,8 % w piecowi IV w porównaniu do okresu stosowania wyłącznie kwarcytu ze złoża Bukowa Góra:

- 5) wykonane badania laboratoryjne oraz przeprowadzone próby technologiczne z zastosowania reduktorów wykazały celowość wprowadzania do namiaru wsadowego reduktorów charakteryzujących się wysoką reakcyjnością względem CO₂. Wprowadzenie węgla drzewnego w ilości 130 kg na mieszankę spowodowało spadek wskaźnika zużycia energii elektrycznej o 10,2 % oraz wzrost wydajności dobowej o 12,6 % w piecowni IV w porównaniu do okresu stosowania wyłącznie węgla kamiennego z KWK „Marcel”. Wprowadzenie do mieszanki węgla z KWK „Inskoj” (Rosja) w ilości 300 kg spowodowało spadek wskaźnika zużycia energii elektrycznej o 11,3 % oraz wzrost wydajności dobowej o 15,7 % w piecowni IV w porównaniu do okresu stosowania wyłącznie węgla kamiennego z KWK „Marcel”.
- 6) wykonane badania laboratoryjne oraz przeprowadzone próby technologiczne z zastosowania surowców żelazonośnych wykazały niewielką poprawę wskaźników technologicznych przy zamianie zgorzeliny walcowniczej na złom stalowy;
- 7) wykonane badania laboratoryjne oraz przeprowadzone próby technologiczne z zastosowania materiałów poprawiających gazoprzepuszczalność wsadu wykazały celowość wprowadzania do namiaru wsadowego zrębków drewna. Ich dodatek do namiaru wsadowego w ilości 120 kg na mieszankę przyczynił się do poprawy wskaźnika wydajności dobowej o 9,4 % i polepszenia wskaźnika zużycia energii elektrycznej o 9,2 % w porównaniu do okresu bez stosowania zrębków w piecowni IV. W piecowni III stopniowo zwiększany był namiar zrębków drewna do ilości 250 kg na mieszankę, co spowodowało dalsze obniżenie wskaźnika jednostkowego zużycia energii elektrycznej o 4,7 % oraz wskaźnika wydajności dobowej o 5,0 %;
- 8) przeprowadzono obliczenia teoretyczne, wykonano badania na modelu fizycznym kadzi rafinacyjnej oraz przeprowadzono próby technologiczne w zakresie prowadzenia rafinacji utleniającej Al w ciekłym FeSi75. Wykazano wyższy stopień odglinowania przy przedmuchiwaniu kąpeli metalowej strumieniem gazów rafinacyjnych przez kształtkę umieszczoną w dnie kadzi niż przez lancę zanurzeniową;
- 9) przeprowadzono próby technologiczne w zakresie wpływu szybkości krystalizacji FeSi75 przy stosowaniu różnych wariantów rozlewania ciekłego metalu na mikrostrukturę otrzymanego wlewka oraz uzysk frakcji 10÷50 mm podczas kruszenia stopu. Stop rozlewany do wlewnic żeliwnych na warstwę o grubości 50 mm charakteryzował się najwyższą szybkością stygnięcia a zarazem największym uzyskiem frakcji docelowej przy kruszeniu.

Ciągły postęp w metalurgii wymaga dostarczania coraz bardziej wyrafinowanych pod względem parametrów technicznych i jakościowych stopów krzemu z żelazem w akceptowalnej dla odbiorców cenie. Wymusza to na producentach żelazostopów ciągłą poprawę efektywności procesu wytwarzania stopów krzemu w celu obniżenia kosztów produkcji i polepszenia ważnych dla odbiorców parametrów. Jest to szczególnie ważne na trudnym rynku europejskim, gdzie ma miejsce ostra konkurencja z dostawcami żelazostopów z Chin, Malezji, Indii i innych krajów o niższych kosztach pracy i mniej rygorystycznych regulacjach w zakresie ochrony środowiska naturalnego. Jedną z metod poprawy efektywności jest opracowanie systemu działającego w warunkach ciągłej pracy zakładu, niepełnej informacji o obiekcie sterowania i przy braku automatycznej kontroli podstawowych parametrów technologicznych z wystarczającą dokładnością. W wyniku realizacji niniejszej pracy doktorskiej, w ramach której również przeprowadzono znaczną liczbę prób technologicznych, został zbudowany zintegrowany wielomodułowy i kompleksowy program PSOTnik pozwalający na śledzenie i koordynację wielu czynników wpływających na efektywność procesu wytwarzania stopów krzemu. Jego użyteczność, ergonomia, otwarta architektura i możliwość uzupełniania o nowe moduły jest cenną pomocą w pracy działu technologicznego. W szybki sposób umożliwia on analizę wpływu wielu parametrów surowcowych i technologicznych na pożądany efekt końcowy w postaci jakości stopu i kosztów jego wytworzenia. Dodatkowo, niezmiernie cenne jest zdigitalizowanie archiwalnych danych surowcowych i technologicznych z lat 2008-2021 w poszczególnych modułach PSOTnika, co umożliwiło przekazanie części wiedzy technologicznej do postaci cyfrowej. Wdrożenie programu PSOTnik do działalności przemysłowej przygotowało Re Alloys do rozwoju nowoczesnych kompleksowych metod zarządzania produkcją z wykorzystaniem zaawansowanych programów cyfrowych, a w przyszłości także z udziałem sztucznej inteligencji.

Bibliografia

- [1]. Holappa, L., Louhenkilpi, S. (2013). On The Role Of Ferroalloys In Steelmaking. *The XIII International Ferroalloys Congress*, Almaty, Kazakhstan, 9-13 June 2013, pp. 1083-1090.
- [2]. Сенявский, А.С. (2015). Советский путь экономического развития: становление эволюция кризис мобилизационной модели (Теоретические проблемы). *Труды Института Российской Истории РАН*, 13, с. 310-329.
- [3]. Кудров, В.М. (2000). *Крах советской модели экономики*. Москва: Московский общественный научный фонд.
- [4]. Козловский, С., Бялик, В., Гиль, С. (2023). Развитие и современность ферросплавной промышленности в Республике Польша. *Металлург*, 1, с. 14-19.
- [5]. Bednarczyk A. (2004). *Hutnictwo na ziemiach polskich*. Katowice: SITPH.
- [6]. Rączka A. (2003). *Hutnictwo w Polsce na początku XXI wieku*. Katowice: SITPH.
- [7]. Burak, M., Roman, G. (2012). *Item donamus Sechenice villam: podwrocławskie Siechnice w latach 1253-2011*. Wrocław: Wydawnictwo Gajt.
- [8]. Retro TVP Wrocław. (n.d.). Ulga wrocławian – początki likwidacji Huty „Siechnice” [Video]. Dostępne w: [%C5%82aw](https://www.youtube.com/watch?v=i36I9xPJsGI&ab_channel=RetroTVP3Wroc)
- [9]. Stępniaк, A. (1989). *Elektrownia Łaziska 1917-1988: dzieje zakładu i załogi*. Katowice: Śląski Instytut Naukowy
- [10]. Topol A. (1977). *Huta Łaziska 1917-1977*. Katowice: Wydawnictwo Uniwersytetu Śląskiego.
- [11]. Topol A. (1987). *Huta Łaziska 1975-1985*. Katowice: Wydawnictwo Uniwersytetu Śląskiego.
- [12]. Trybuna Śląska. (1996, 13 sierpnia). Huta „Łaziska” – firma z tradycjami.
- [13]. Trybuna Śląska. (2003, 10 stycznia). Niewygaszone nadzieje.
- [14]. Kozłowski, S., Banasik, Ł. (2021). Innowacyjne rozwiązania w elektrometalurgii żelazostopów na przykładzie projektów realizowanych przez Re Alloys sp. z o.o. *Hutnik-WH*, 1, s. 14-21.
- [15]. Kegel, K. (1988). *Electroofentechnik in der Metallurgie*. Weinheim: VCH Verlagsgesellschaft.
- [16]. Воробьев, В.П. (2009). *Электротермия восстановительных процессов*. Екатеринбург: УрО РАН.
- [17]. Machulec, B. (n.d.). *Podstawy procesu technologicznego wytopu żelazostopów. Materiały szkoleniowe*. [praca niepublikowana]
- [18]. Stout, M.B. (1960). *Basic electrical measurements*. Englewood Cliff, NJ: Prentice-Hall Inc., pp. 321-356.
- [19]. Asphaug, B., Innvær, R. (1997). *Introduction to the Søderberg electrode*. Kristiansand: Elkem.
- [20]. Kozłowski, S., Kołtun, K., Janik, K., Banasik, Ł. (2023). Breakages of Søderberg electrodes during submerged arc furnaces start-up. *32nd International Conference on Metallurgy and Materials Metal*, Brno, Czech Republic, 17-19 May 2023, pp. 121-125.

- [21]. Gasik, M., Dashevskii, V., Bizhanov, A. (2020). *Ferroalloys. Theory and Practice*. Cham: Springer Nature Switzerland AG.
- [22]. Гаврилов, В.А., Поляков, И.И., Поляков, О.И. (1996). *Оптимизация режимов работы ферросплавных печей*. Москва: Металлургия.
- [23]. Machulec B., Bialik W., Gil S. Kopeć G. (2018). *Sprawozdanie Politechniki Śląskiej z pracy naukowo-badawczej „Maksymalizacja sprawności energetycznej sześćoelektrodowego pieca rezystancyjno-lukowego do wytwarzania wysokoprocentowych stopów krzemu poprzez opracowanie innowacyjnych rozwiązań zwłaszcza układu zasilania pieca w energię elektryczną”* [praca niepublikowana].
- [24]. Sigfusson, T. (1995). Ferrosilicon research in Iceland. *The VII International Ferroalloys Congress*, Trondheim, Norway, 11-14 June 1995, pp. 453-462.
- [25]. Durrer, R., Volkert, G. (1972). *Metallurgie der Ferrolegerungen*. Berlin: Springer.
- [26]. Schei, A., Tuset, J.K., Tveit, H. (1998). *Production of High Silicon Alloys*. Trondheim: Tapir Forlag
- [27]. Гасик, М.И., Зубов, В.Л. (2002). *Электрометаллургия ферросилиция*. Днепропетровск: Системные технологии.
- [28]. Гасик, М.И. (1976). *Самообжигающиеся электроды рудовосстановительных электропечей*. Москва: Металлургия.
- [29]. Gasik, M. (2013). *Handbook of Ferroalloys: Theory and Technology*. Oxford: Elsevier.
- [30]. Legemza, J., Findorák, R., Buľko, B., Briančin, J. (2021). New Approach in Research of Quartzes and Quartzites for Ferroalloys and Silicon Production. *Metals*, 11(4). DOI: 10.3390/met11040670.
- [31]. Гасик, М.И., Лякишев, Н.П., Емлин, Б.И. (1988). *Теория и технология производства ферросплавов*. Москва: Металлургия.
- [32]. Tranell, G., Andersson, M., Ringdalen, E., Ostrovski, O., Steinmo, J.J. (2010). Reaction zones in a FeSi75 furnace – results from an industrial excavation. *The XII International Ferroalloys Congress*, Helsinki, Finland, 6-9 June 2010, pp. 709-715.
- [33]. Sosnowski, R. (1985). *Żelazostopy. Część I. Podstawy fizykochemiczne procesów. Technologia*. Gliwice: Wydawnictwo Politechniki Śląskiej.
- [34]. Толстогузов, Н.В. (1992). *Теоретические основы и технология плавки кремнистых и марганцевых сплавов*. Москва: Металлургия.
- [35]. Гельд, П.В., Есин, О.А. (1957). *Процессы высокотемпературного восстановления*. Свердловск: Металлургиздат.
- [36]. Machulec, B. (2003). *Podstawy teoretyczne procesu elektrotermicznego wytopu żelazokrzemu i krzemu technicznie czystego*. Gliwice: Politechnika Śląska.
- [37]. Ringdalen, E., Tangstad, M. (2012). Reaction Mechanisms in Carbothermic Production of Silicon Study of Selected Reactions. *International Smelting Technology Symposium: Incorporating the 6th Advances in Sulfide Smelting Symposium*, Pittsburgh, PA, USA, pp. 195-203.
- [38]. Vangskasen, J., Tangstad, M. (2013). Condensate in the metallurgical silicon process reaction mechanisms. *The XIII International Ferroalloys Congress*, Almaty, Kazakhstan, 9-13 June 2013, pp. 283-289.
- [39]. Бердников, В.И., Мизин, В.Г., Картелева, М.И. (1982). Фазовые равновесия SiCVC. *Изв. вузов. Черная металлургия*, 12, с. 31-34.

- [40]. Chatillon, C., Teyssandier, F. (2022). Thermodynamic assessment of the different steps observed during SiC oxidation. *Journal of the European Ceramic Society*, 42(4), pp. 1175-1196.
- [41]. Рысс, М.А. (1985). *Производство ферросплавов*. Москва: Металлургия.
- [42]. Щедровицкий, Я.С. (1961). *Высокремнистые ферросплавы. Производство кремния и ферросилиция*. Свердловск: Свердловск. отд. ГНТИ Лит. по черн. и цвет. мет.
- [43]. Olkusi, T., Ozga-Blaschke, U., Stala-Szlugaj, K. (2010). Występowanie fosforu w węglu kamiennym. *Gospodarka surowcami mineralnymi*, 26(1), s. 23-35.
- [44]. Michel M. M. (2011). Characteristics of chalcedonite from Teofilów deposit for possible use in technology of water and wastewater treatment. *Gospodarka Surowcami Mineralnymi – Mineral Resources Management*, 27(1), pp. 49-67.
- [45]. Eitel, W. (1954). *The Physical Chemistry of the Silicates*. Chicago: Univ. of Chicago Press.
- [46]. Stevens, S.J., Hand, R.J., Sharp, J.H. (1997). Polymorphism of silica. *Journal of Materials Science*, 32, pp. 2929–2935. DOI: 10.1023/A:1018636920023
- [47]. Снитко, Ю.П. (red.) (2000). *Производство ферросилиция*. Новокузнецк: ОАО «Кузнецкие ферросплавы».
- [48]. Ringdalen, E. (2014). Quartz properties in the silicon production. *Silicon for the Chemical and Solar Industry XII*, pp. 7-19.
- [49]. Тихомирова, И.Н., Макаров, А.В., Кирсанова, С.В. (2016). *Физическая химия тугоплавких неметаллических и силикатных материалов. Лабораторный практикум: учеб. пособие*. Москва: РХТУ им. Д.И. Менделеева.
- [50]. Рабухин, А.И., Савельев, В.Г. (2009). *Физическая химия тугоплавких неметаллических и силикатных соединений: учебник*. Москва: ИНФРА-М.
- [51]. Klein, C., Hurlbut, C.J. (1993). *Manual of Mineralogy*. New York: John Wiley.
- [52]. Jusnes, K.F., Ringdalen, E., Tangstad, M. (2020). Phase Transformations in Quartz used in Silicon and Ferrosilicon Production. *Aspects Min Miner Sci.*, 5(5). DOI: 10.31031/AMMS.2020.05.000622.
- [53]. Salmang, H., Scholze, H. (1982). *Keramik*. Berlin: Springer.
- [54]. Ringdalen, E., Tangstad, M. (2016). Softening and melting of SiO₂ an important parameter for reactions with quartz in Si production. *Advances in Molten Slags Fluxes and Salts: Proceedings of the 10th International Conference on Molten Slags Fluxes and Salts (MOLTEN16)*, Seattle, Washington, USA, 22-25 May 2016, pp. 43-51.
- [55]. *Wymogi jakościowe dla surowców stosowanych przy produkcji żelazokrzemu w Re Alloys sp z o.o.* [praca niepublikowana]
- [56]. Næss, M.K., Kero, I., Tranell, G., Tang, K., Tveit, H. (2014). Element Distribution in Silicon Refining: Thermodynamic Model and Industrial Measurements. *JOM*, 66(11), pp. 2343-2354. DOI: 10.1007/s11837-013-0797-7
- [57]. Nakamura, K. (1995). Quality standards of ferroalloys viewed from the steel industry. *The VII International Ferroalloys Congress*, Trondheim, Norway, 11-14 June 1995, pp. 21-38.

- [58]. Adamczyk, M., Niżnik-Harańczyk, B., Pogorzałek, J. (2016). Wpływ technologii wytopienia stali z dodatkiem stopowym 3-5 % Al na rodzaj i morfologię wtrąceń niemetalicznych. *Prace Instytutu Metalurgii Żelaza*, 2, s. 24-32.
- [59]. Różański P. i in. (2020). Innowacyjna stal wysokokrzemowa z regulowaną niską zawartością zanieczyszczeń i wtrąceń niemetalicznych o kontrolowanej morfologii oraz odpowiednim poziomie inhibitora AlN z przeznaczeniem na wysokojakościowe blachy transformatorowe. *Journal of Metallic Materials*, 72(2), s. 63-82. DOI: 10.32730/imz.2657-747.20.2.5
- [60]. Wij, O., Brabi, V. (1996). The purity of ferrosilicon and its influence on inclusion cleanliness. *ISIJ International*, 36, pp. 132-137.
- [61]. Blicharski, M. (2013). *Wstęp do inżynierii materiałowej*. Warszawa: WNT.
- [62]. Machulec, B., Bialik, W. (2014). Effects of raw material contaminants on the ferrosilicon melting process in the submerged arc furnace. *Solid State Phenomena*, 212, pp. 183-186.
- [63]. Machulec, B., Bialik, W., Gil, S. (2018). Influence of CaO and MgO oxides on the ferrosilicon process in the submerged arc furnaces. *METAL 2018 - 27th International Conference on Metallurgy and Materials*, Brno, Czech Republic, 23-25 maja 2018, s. 157-162.
- [64]. Ливийский, Ю.Е., Ромашин, А.Г. (1974). *Кварцевая керамика*. Москва: Металлургия.
- [65]. Прянишников, В.П. (1971). *Система кремнезема*. Москва: Стройиздат.
- [66]. Aasly, K., Malvik, T., Myrhaug, E.H. (2007). A review of previous work on important properties of quartz for FeSi and Si metal production. *The XI International Ferroalloys Congress*, New Delhi, India, 18-21 February 2007, pp. 393-401.
- [67]. Aasly, K., Malvik, T., Myrhaug, E.H. (2007). Advanced methods to characterize thermal properties of quartz. *The XI International Ferroalloys Congress*, New Delhi, India, 18-21 February 2007, pp. 381-392.
- [68]. Ringdalen, E. (2015). Changes in Quartz During Heating and the Possible Effects on Si Production. *JOM*, 67, pp. 484-492. DOI: 10.1007/s11837-014-1149-y
- [69]. Будников, П.П., Гинстлинг, А.М. (1971). *Реакции в смесях твердых веществ*. Москва: Издательство литературы по строительству.
- [70]. Венгин, С.И., Чистяков, А.С. (1972). *Технический кремний*. Москва: Металлургия.
- [71]. Senapati, D., Uma Maheswar, E.V.S., Ray, C.R. (2007). Ferro Silicon Operation at IMFA - A Critical Analysis. *The XI International Ferroalloys Congress*, New Delhi, India, 18-21 February 2007, pp. 371-380.
- [72]. Zobnin, N.N., Torgovets, A.K., Pikalova, I.A., Yussupova, Y.S., Atakishiyev, S.A. (2018). Influence of thermal stability of quartz and the particle size distribution of burden materials on the process of electrothermal smelting of metallurgical silicon. *Orient J Chem*, 34(2).
- [73]. Aasly, K., Malvik, T., Myrhaug, E.H. (2006). Quartz for carbothermic production of silicon – effect of the process steps handling and transport from mine to furnace. *Silicon for the Chemical Industry VIII*, Trondheim, Norway, 12-15 czerwca 2006, pp. 9-18.

- [74]. IMŻ. (1975). *Sprawozdanie nr 1936 z pracy ekspertyzowej DPP/SB/1975: Ocena przydatności kwarcytów z pięciu różnych rejonów geologicznych do produkcji żelazokrzemu i krzemu metalicznego* [praca niepublikowana].
- [75]. Torz, T. (1980). *Kompleksowa ocena przydatności krajowych surowców krzemonośnych do produkcji żelazokrzemu*. Praca doktorska, AGH Instytut metalurgii, Zakład Stalownictwa, Kraków.
- [76]. Węgrzyn, J., Machulec, B. (2016). The use of thermo-gravimetric studies for the assessment of technological properties of quartzites for the ferrosilicon smelting process. *Solid State Phenomena*, 246, s. 63-66. DOI:10.4028/www.scientific.net/SSP.246.63.
- [77]. Węgrzyn, J., Machulec, B. (2015). Zastosowanie badań termogravimetrycznych do oceny właściwości technologicznych kwarcytów dla procesu wytopu żelazokrzemu. *Hutnik-WH*, 82(11), s. 713-718.
- [78]. Machulec B., Bialik W. (2012). *Sprawozdanie z wyników badań realizowanych na zamówienie Re Alloys nr ZSH zSA/75/2012: Badania porównawcze kwarcytów Bukowa Góra Owruż Jęglowa oraz pyłu krzemionkowego*. [praca niepublikowana].
- [79]. Legemza, J., Findorák, R., Buľko, B., Semanová, Z., Čižmárová, M. (2019). *Research of high-temperature stability and reducibility of quartzites (or quartzes). Final report No.: 056/102201/20*. [praca niepublikowana].
- [80]. Rembiś M. (2023). *Sprawozdanie z badań nr SP/KZ/01/03/23: Wykonanie badań parametrów kwarcytów metalurgicznych (złóże Bukowa Góra, Tołkaczewski, Żirany)* [praca niepublikowana].
- [81]. PN-EN ISO 11885:2009 Jakość wody – Oznaczanie wybranych pierwiastków metodą optycznej spektrometrii emisyjnej z plazmą wzbudzoną indukcyjnie (ICP-OES).
- [82]. PN-EN 1936:2010 Metody badań kamienia naturalnego – Oznaczanie gęstości i gęstości objętościowej oraz całkowitej i otwartej porowatości.
- [83]. PN-EN 1926:2007 Metody badań kamienia naturalnego -- Oznaczanie jednoosiowej wytrzymałości na ściskanie.
- [84]. PN-H-04155:2008 (Analiza chemiczna surowców i materiałów ogniotrwałych krzemionkowych).
- [85]. Duszak, B., Adamiski, G., Foszcz, T., Laska-Józefczak, P. (2015). Badania zawartości pierwiastków i związków szkodliwych w procesie produkcji cementu w pyłach z pieców obrotowych. *Prace Instytutu Ceramiki i Materiałów Budowlanych*, 22, s. 9-22.
- [86]. Aasly, K., Dosaj, V. (2016). Assessment of production performance of quartz in the Si-furnace. *Silicon for the Chemical and Solar Industry XIII*, Kristiansand, Norway, 13-16 June 2016, pp. 279-293.
- [87]. Kozielski, J., Gładysz, J. (1977). Ocena metalurgiczna reduktorów węglowych stosowanych do produkcji żelazostopów metodą elektrotermiczną. [praca niepublikowana]
- [88]. Kozielski, J., Gładysz, J. (1987). Reduktory węglowe stosowane w metalurgii żelazostopów. *II Międzynarodowe sympozjum n.t: Zagadnienia technologiczno-konstrukcyjne przy produkcji żelazostopów*, Łaziska Górne, 26-29 marca 1987.

- [89]. Ciećkiewicz, E., Gregor, R. (1974). Sprawozdanie z wykonania pracy pt.: Dobór optymalnych reduktorów węglowych do produkcji żelazostopów metodą elektrotermiczną. [praca niepublikowana]
- [90]. Струнский, Б.М. (1972). *Руднотермические плавильные печи*. Москва: Металлургия.
- [91]. Eidem, P.A., Tangstad, M., Bakken, J.A., Ishak, R. (2010). Influence of coke particle size on the electrical resistivity of coke beds. *The XII International Ferroalloys Congress*, Helsinki, Finland, 6-9 June 2010, pp. 349-358.
- [92]. Sato, H., Patrick, J.W., Walker, A. (1998). Effect of coal properties and porous structure on tensile strength of metallurgical coke. *Fuel*, 77, pp. 1203-1208.
- [93]. Бутырин Г. М. 1976). *Высокопористые углеродные материалы*. Москва: Химия.
- [94]. Ульева, Г.А. (2022). Виды пористой структуры твердых углеродсодержащих восстановителей. *Кокс и химия*, 2, s. 32-35.
- [95]. Vyalov, V. (n.d.). *Coal Deposits of Russia and their Rare Metal Potential*. [Prezentacja multimedialna].
- [96]. Paull, J.M., See, J.B. (1978). The interaction of silicon monoxide gas with carbonaceous reducing agents. *J. S. Afr. Inst. of Min. Metall.*, 79(2), pp. 35-41.
- [97]. Sahajwalla, V., Dubikova, M., Khanna, R. (2004). Reductant characterisation and selection: Implications for ferroalloys processing. *The X International Ferroalloys Congress*, Cape Town, 1-4 February 2004, pp. 351-362.
- [98]. Machado, J.G.M.S., Osorio, E., Vilela, A.C.F., Babich, A., Senk, D., Gudenau, H.W. (2010). Reactivity and Conversion Behaviour of Brazilian and Imported Coals, Charcoal and Blends in view of their Injection into Blast Furnaces. *Steel Research International*, 81(1), pp. 9-16.
- [99]. Porada, S., Dziok, T., Czerski, G., Grzywacz, P., Strugała, A. (2017). Examinations of Polish brown and hard coals in terms of their use in the steam gasification process. *Gospodarka surowcami mineralnymi – Mineral Resources Management*, 33(1), s. 15-34.
- [100]. Мизин, В.Г., Серов, Г.В. (1976). *Углеродистые восстановители для ферросплавов*. Москва: Металлургия.
- [101]. Roga, B., Wnękowska, L. (1966). *Analiza węgla i koksu*. Warszawa: WNT.
- [102]. PN-G-04611:2020-1 Węgiel kamienny, koks i półkoks z węgla kamiennego oraz karbonizat – Oznaczenie zawartości wilgoci.
- [103]. PN-80/G-04512+Az1:2002 Paliwa stałe – Oznaczenie zawartości popiołu metodą wagową.
- [104]. PN-G-04516:1998 Paliwa stałe – Oznaczenie zawartości części lotnych metodą wagową.
- [105]. PN-G-04584:2001 Paliwa stałe – Oznaczenie zawartości siarki całkowitej i popiołowej automatycznymi analizatorami.
- [106]. PN-G-04571:1998 Paliwa stałe – Oznaczenie zawartości węgla, wodoru i azotu automatycznymi analizatorami – Metoda makro.
- [107]. PN-81/G-04513 Paliwa stałe – Oznaczenie ciepła spalania i obliczanie wartości opałowej.

- [108]. PN-G-04508:2020-05 Węgiel kamienny – Oznaczanie zdolności spiekania metodą Rogi.
- [109]. PN-ISO 5074:2002 Węgiel kamienny – Oznaczanie wskaźnika podatności przemiałowej Hardgrove'a.
- [110]. PN ISO 7404-5:2002 Metody analizy petrograficznej węgla kamiennego (bitumicznego) i antracytu – Część 5: Metoda mikroskopowa oznaczania refleksyjności wityrynytu.
- [111]. Грязнов, Н.С. (1976). Основы теории коксования. Москва: Металлургия.
- [112]. Буланов, Е.А., Зайнутдинов, В.Н., Кузнецов, В.Я., Зиновьева, Л.А. (2005). Прогноз горячей прочности (CSR) и реакционной способности (CRI) кокса. *Кокс и химия*, 5, с. 23-26.
- [113]. Minkina, M., Pusz, S., Róg, L., Buszko, R., Sakurovs, R. (2006). Parametry reakcyjności (CRI) i następnie oznaczanej wytrzymałości (CSR) dla kokсів з вугли о зрóżnicowanym складzie petrograficznym pochodzących з різних okresów geologicznych. *Karbo*, 2, s. 98-104.
- [114]. Jelonek, I., Jelonek, Z. (2017). Wpływ parametrów petrograficznych węgla kamiennych на jakość koksu metalurgicznego. *Zeszyty naukowe Instytutu Gospodarki Surowcami Mineralnymi i Energią PAN*, 100, s. 49-66.
- [115]. Ульяева, Г.В. (2022). Реакционная способность специальных видов кокса и методы ее определения. *Кокс и химия*, 10, с. 8-13.
- [116]. Smoliński, A., Howaniec, N., Stańczyk, K. (2006). Metody badania reaktywności węgla в процесach spalania i gazyfikacji. *Prace naukowe GIG Górnictwo i Środowisko*, 4, s. 77-92.
- [117]. *Oznaczenie wskaźnika reakcyjności względem CO₂ metodą IChPW*. [praca niepublikowana]
- [118]. ISO 18894:2018 Coke – Determination of coke reactivity index (CRI) and coke strength after reaction (CSR).
- [119]. PN-C-04312:1996 Koks з вугла kamiennego – Oznaczanie reakcyjności wobec dwutlenku węgla i wytrzymałości po reakcyjności.
- [120]. Титов, В.В., Морозов, О.С., Юхименко, В.И. (2004). Зависимость показателя CRI от прочности пористого тела кокса CBS и химического состава его золы. *Кокс и химия*, 12, с. 21-22.
- [121]. Козлов, В.А. (2012). Влияние химического состава золы углей на технологические свойства кокса. *Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал)*, с. 231-237.
- [122]. ВУХИН. (2008). Отчет о научно-исследовательской работе: Исследование Элегетского месторождения каменного угля по керновым пробам на площади детальной разведки. [praca niepublikowana]
- [123]. Лотош, В.Е. (2007). *Переработка отходов природопользования*. Екатеринбург: Полиграфист.
- [124]. IMŽ. (1990). Sprawozdanie nr 407/90: Ocena metalurgiczna niezagospodarowanych gatunków zendry krajowego przemysłu hutniczego do produkcji żelazostopów [praca niepublikowana].

- [125]. Turczyn, M., Augustyn, J. (2021). Rola domieszek w betonie ciężkim stosowanym w prefabrykacji. *X Konferencja „Dni Betonu”*, Wisła, 11-13 października 2021. Dostępne w: https://www.dnibetonu.com/wp-content/pdfs/2021/Mgurczyn_Augustyn.pdf
- [126]. Suopajarvi, H., Pongrácz, E., Fabritius, T. (2013). The potential of using biomass-based reducing agents in the blast furnace: A review of thermochemical conversion technologies and assessments related to sustainability. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 25, pp. 511-528.
- [127]. Dal Martello, E., Tranell, G., Gaal, S., Raanes, O.S., Tang, K., Arnberg, L. (2011). Study of Pellets and Lumps as Raw Materials in Silicon Production from Quartz and Silicon Carbide. *Metall Mater Trans B*, 42, pp. 939-950. DOI: 10.1007/s11663-011-9529-y.
- [128]. Monsen, B., Grønli, M., Nygaard, L., Tveit, H. (2001). The use of biocarbon in Norwegian ferroalloy production. *The IX International Ferroalloys Congress*, Quebec City, Canada, 3-6 June 2001, s. 268-276.
- [129]. Senanu, S., Sandquist, J., Skjermo, J., Rørvik, S., Windfeldt, M. (2024). Feasibility of Biochar from Seaweed for Ferroalloy Production. *Journal of Sustainable Metallurgy*. DOI: 10.1007/s40831-024-00863-w.
- [130]. Schobert, H. (2013). *Chemistry of Fossil Fuels and Biofuels*. Cambridge: Cambridge University Press.
- [131]. Augustyn, B., Patyna, I., Skawińska, A. (2013). Ocena właściwości fizykochemicznych Palm Kernel Shell jako biomasy agro stosowanej w energetyce. *CHEMIK*, 67(6), s. 552-559.
- [132]. Machulec, B., Przegędza, J., Banasik, Ł., Kozłowski, S. (2019). Podstawy fizykochemiczne mechanizmu usuwania węgla w procesie rafinacji ciekłego żelazokrzemu. *Hutnik*, 5, s. 159-162.
- [133]. Klevan, O.S. (1997). *Removal of C and SiC from Si and FeSi during ladle refining and solidification*. Dr.ing. thesis, NTNU.
- [134]. Merder, T., Kozłowski, S., Pieprzyca, J., Saternus, M., Sobianowska-Turek, A., Socha, L. (2024). Physical modeling of two-phase liquid–gas processes occurring in the refining ladle for Fe–Si alloy refining process. *Sci Rep*, 14, s. 17565. DOI: 10.1038/s41598-024-68501-9.
- [135]. Gładysz, J. (1999). Possibilities of improving the quality of ferrosilicon FeSi75. *Acta Metallurgica Slovaca*, 5 (spec. iss. 3), s. 185-189.
- [136]. Pieprzyca, J., Merder, T. (2023). Sprawozdanie nr 11/020/NB_23/0116: Badania na modelu wodnym procesów rafinacyjnych w ramach projektu RaFeSi. [praca niepublikowana].
- [137]. Pieprzyca, J., Kozłowski, S., Merder, T. (2024). Modelling of hydrodynamic phenomena occurring in refining ladles for high-carbon Fe-Si alloys. *Metallurgija*, 63(2), pp. 177-180.
- [138]. Gil S., Bialik W., Machulec B., Kozłowski S. (2019) Modernization of the Ladle to Improve Ferroalloy Refining Conditions. *18th International Foundrymen Conference*. Sisak, Croatia, 15-17 May 2019. pp. 220-226.

- [139]. Tveit, H. (1988). *Størkning av 75 % Ferrosilicium. Forløp struktur og styrke*. Trondheim: NTH.
- [140]. Поволоцкий, В.Д., Комиссаров, Т.А., Минаев, В.М. (1987). Изучение причин рассыпаемости ферросилиция. *Изв. вузов. Черная металлургия*, 8, s. 31-35.
- [141]. Tveit, H., Raaness, O. (1989). The influence of solidification process of silicon-rich ferroalloys on product quality. *The V International Ferroalloys Congress*, New Orleans, USA, 23-26 March 1989, pp. 157-167.
- [142]. Guéneau, C., Servant, C., Manier, F. (1995). Relationship between the grinding behaviour and the microstructure of ferro-silicon alloys with 65 wt. % silicon. *The VII International Ferroalloys Congress*, Trondheim, Norway, 11-14 June 1995, pp. 673-682.
- [143]. Bullón, J., More, A. (2004). The new copper casting-machine: experiences at Ferroatlantica. *The X International Ferroalloys Congress*, Cape Town, 1-4 February 2004, pp. 147-154.
- [144]. Boisvert, R., Leblanc, D., Ksinsik, D., Roche, C. (2004). Casting and cooling/crushing of silicon metal and silicon alloy at Bécancour Silicon Inc. *The X International Ferroalloys Congress*, Cape Town, 1-4 February 2004, pp. 138-146.
- [145]. Forwald, K.R. (2021). Casting of Ferroalloys. *The XVI International Ferroalloys Congress*, Trondheim, 27-29 September 2021, pp. 1-8.
- [146]. Nygaard, L. (2006). Silicon solidification techniques for the chemical industry. *Proceedings of the Conference on Silicon for the Chemical Industry*, NTNU, Trondheim, 12-15 June 2006, pp. 71-78.
- [147]. Kozłowski S., Bialik W., Gil S. (2021). Development of effective technology for refining ferrosilicochromium from carbon and gas impurities. *Metallurgist*, 65(7-8), pp. 830-840.
- [148]. Kozłowski S., Bialik W., Gil S. (2022). Industrial experience of aluminum ferrosilicon production in a six electrode submerged arc furnace using wastes from the coal mining industry. *Metallurgist*, 65(9-10), pp. 1085-1094.
- [149]. Уголь, энергия плюс металлургия [www]: <https://agmpnews.kz/Mgag/ferrosiliczij/>
- [150]. 4000 тонн продукции ферросплавного завода ТОО «YDD Corporation» отправлено на экспорт [www]: https://www.om1.ru/news/world/320477-4000_tonn_produkcii_ferrosplavnogo_zavoda_too_ydd_corporation_otpravleno_na_eksport/
- [151]. Maszyna rozlewnicza typu taśmowego [VIDEO]: https://www.youtube.com/watch?v=M9ID2PR_R_U&ab_channel=GigoJandieri
- [152]. Ervin, J.F. (1939). Method of disintegrating metal into shotting. *US Patent*, 2159433.
- [153]. Nygaard, L., Brekken, H., Lie, T.E., Magnussen, A., Sveine, Th. (1995). Water granulation of ferro silicon and silicon metal. *The VII International Ferroalloys Congress*, Trondheim, Norway, 11-14 June 1995, pp. 665-671.
- [154]. Vesterberg, P., Beskow, K., Rick, C.-J. (2013). Granulation of ferroalloys – results from industrial operations and comparative study on fines generation. *The XIII International Ferroalloys Congress*, Almaty, Kazakhstan, 9-12 June 2013, pp. 140-141.

- [155]. Uvan Holding AB. (2015). Granulation of molten material. *WO Patent*, 2015/034425 A.
- [156]. Bulkowski, L., Pogorzałek, J., Badura, W., Bury, F., Kuboszek, T., Wyrobek, A. (1995). Próby wodnej granulacji ciekłego żelazokrzemu. *Prace Instytutu Metalurgii Żelaza*, 3, s. 23-27.
- [157]. Bulkowski, L., Paduch, J., Pogorzałek, J., Badura, W., Bury, F., Kuboszek, T., Wyrobek, A. (1995). Żelazokrzem granulowany – charakterystyka wyrobu i jego właściwości. *Prace Instytutu Metalurgii Żelaza*, 3, s. 28-35.
- [158]. Gil, S., Bialik, W., Machulec, B., Tomaszewska, A., Kozłowski, S. (2021). Impact of FeSi ferroalloy casting conditions on their structure and grain size after crushing process. *Humans - valuable resource for foundry industry development: 19th International Foundrymen Conference*, Split, Croatia, 16-18 June 2021, pp. 296-302.

Streszczenie

W niniejszej pracy doktorskiej zostało przedstawione opracowanie i wdrożenie innowacyjnych rozwiązań w procesach karbotermicznej redukcji krzemionki podczas produkcji żelazostopów w piecach rezystancyjno-łukowych w oparciu o optymalizację zużycia surowców i energii. Celem pracy jest zwiększenie efektywności procesu wytwarzania wysokoprocentowych stopów krzemu z żelazem. Poprzez zwiększenie efektywności procesu technologicznego rozumie się obniżenie wskaźnika zużycia jednostkowego energii elektrycznej oraz wzrost wskaźnika wydajności produkcji przy jednoczesnym dotrzymanywymaganiach jakościowych wyrobu końcowego. W pracy doktorskiej wykazano możliwość poprawy efektywności produkcji poprzez wdrożenie opracowanego w ramach realizacji niniejszego projektu doktorskiego wielomodułowego kompleksowego i zintegrowanego systemu informatycznego PSOTnik (Podstawowy System Obliczeń Technologicznych).

W rozdziale 1 przedstawiono teorię i technologię wytwarzania stopów krzemu. Opisano rozwój historyczny przemysłu żelazostopowego na ziemiach polskich, zaprezentowano hutę Re Alloys wraz z jej wyposażeniem technicznym, scharakteryzowano budowę pieca rezystancyjno-łukowego wraz z urządzeniami pomocniczymi, i przedstawiono opracowany 5-reaktorowy model fizykochemiczny procesu wytopu stopów krzemu w piecach rezystancyjno-łukowych.

W rozdziale 2 przedstawiony został zrealizowany w ramach niniejszej pracy doktorskiej kompleksowy system sterowania procesem wytwarzania stopów krzemu – Podstawowy System Obliczeń Technologicznych – PSOTnik. Opisany został stan informatyzacji procesu przed wdrożeniem programu PSOTnik oraz rozwiązań wynikających z projektu ALGOR, wyszczególnione zostały wymagania i założenia odnośnie nowego systemu sterowania procesem wytwarzania stopów krzemu, przedstawiono architekturę i opisano działanie nowego, zintegrowanego kompleksowego systemu informatycznego sterowania procesem wytwarzania stopów krzemu wraz z programem PSOTnik.

Rozdziały 3, 4, 5 i 6 zostały poświęcone surowcom wsadowym. Zawierają one charakterystykę kwarcytów, reduktorów węglowych, surowców żelazonośnych i surowców poprawiających gazoprzepuszczalność wsadu. Opisano wymagania technicznych wobec surowców wsadowych wraz z uzasadnieniem. Przedstawiono ich właściwości kluczowe z punktu widzenia zastosowania w procesie technologicznym wytopu stopów krzemu wraz z opisem przebiegu dotychczasowych badań laboratoryjnych i ich wyników. Przedstawione

zostały wyniki własnych badań laboratoryjnych i zaprezentowany został cykl prób technologicznych ze stosowania w namiarze wsadowym różnych surowców wsadowych wraz z uzyskanymi wynikami produkcyjnymi w zakresie jakości gotowego stopu, wydajności agregatów piecowych, wskaźników zużycia surowców i energii elektrycznej, które można było zgromadzić i poddać szczegółowej analizie dzięki zastosowaniu programu PSOTnik.

W rozdziale 7 przedstawiona została stosowana w Re Alloys technologia rafinacji FeSi obniżająca zawartość glinu, wapnia i węgla. Opisane zostało stanowisko do rafinacji ciekłych stopów krzemu, przebieg procesu oraz badania własne z wykorzystaniem modelu wodnego kadzi rafinacyjnej oraz w skali przemysłowej.

Rozdział 8 zawiera opis technologii rozlewania ciekłych stopów krzemu. Opisany został mechanizm krystalizacji FeSi, przedstawione zostały metody rozlewania stopów krzemu z żelazem i ich wpływ na strukturę otrzymanego wlewka oraz na uzysk frakcji docelowej 10÷50 mm po kruszeniu i przesiewaniu. Opisano badania własne w zakresie krystalizacji stopów krzemu oraz zmian sposobu rozlewania oraz osiągniętych rezultatów.

Pracę zakończono wnioskami z realizacji prób oraz budowy i wdrażania do działalności przemysłowej programu PSOTnik.

Abstract

This doctoral dissertation presents the development and implementation of innovative solutions in the carbothermic reduction processes of silica during the production of ferroalloys in submerged arc furnaces, based on the optimization of raw material and energy consumption. The objective of the dissertation is to enhance the efficiency of the production process for high-silicon alloys with iron. Increasing process efficiency is understood as reducing the unit consumption of electrical energy and improving production yield while maintaining the required quality standards of the final product. This dissertation demonstrates the potential to improve production efficiency through the implementation of a multi-module, comprehensive, and integrated information system, PSOTnik (Basic Technological Calculations System), developed as part of this doctoral project.

Chapter 1 outlines the theory and technology of silicon alloys production. It describes the historical development of the ferroalloy industry in Poland, presents the Re Alloys plant along with its technical equipment, characterizes the construction of submerged arc furnaces and their auxiliary equipment, and introduces a developed 5-reactor physicochemical model of the silicon alloy smelting process in submerged arc furnace.

Chapter 2 discusses the comprehensive control system for silicon alloy production—Basic Technological Calculations System (PSOTnik)—developed as part of this dissertation. The state of computerization prior to the implementation of the PSOTnik program is described, as well as solutions arising from the ALGOR project. The requirements and assumptions for the new silicon alloy production control system are detailed, along with the architecture and functionality of the new integrated comprehensive control system featuring the PSOTnik program.

Chapters 3, 4, 5, and 6 focus on charge materials. They provide a detailed characterization of quartzites, carbon reductants, iron-bearing raw materials, and materials that enhance gas permeability of the charge. The technical requirements for the charge materials are outlined and justified. The key properties of these materials, from the perspective of their application in the silicon alloy smelting process, are discussed, along with a description of previous laboratory studies and their results. Results from the author's own laboratory studies are also presented, along with a series of technological trials involving different charge materials in the burden mix. The production outcomes are analyzed in terms of the quality of the final alloy, furnace efficiency, and indices of raw

material and electrical energy consumption, all of which were meticulously gathered and analyzed using the PSOTnik program.

Chapter 7 presents the refining technology employed at Re Alloys to reduce aluminum, calcium, and carbon content in FeSi. The setup for refining liquid silicon alloys, the process itself, and the author's own research utilizing a water model of the refining ladle, as well as industrial-scale studies, are described.

Chapter 8 contains a description of the casting technology for liquid silicon alloys. The crystallization mechanism of FeSi is explained, and different methods of casting silicon alloys with iron are presented, along with their impact on the structure of the cast ingot and the yield of the target fraction (10–50 mm) after crushing and screening. The author's research on the crystallization of silicon alloys and the changes in casting methods, as well as the achieved results, are detailed.

The dissertation concludes with findings from the technological tests and the design and industrial implementation of the PSOTnik program.