

ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΙΑ.— Νέα μέθοδος παραγωγής κοινοῦ χάλυβος ἐκ χρωμιούχων σιδηρομεταλλευμάτων. Μέθοδος τῆς στερεᾶς σκωρίας, ὑπὸ Δ. Μουσσούλου \*. Ἀνεκοινώθη ὑπὸ τοῦ Ἀκαδημαϊκοῦ κ. Α. Ζέρβα.

Κατὰ τὴν λατεριτικὴν ἐξαλλοίωσιν βασικῶν ἐκρηξιγενῶν πετρωμάτων, ὁ σίδηρος, τὸ μαγγάνιον, τὸ νικέλιον, τὸ κοβάλτιον καὶ τὸ μαγνήσιον διαλύονται ἐντὸς τῶν ὀμβρίων ὑδάτων, ἐνῶ ὁ χρωμίτης παραμένει ὡς κατάλοιπον. Ἐν συνεχείᾳ, ὁ σίδηρος καὶ τὸ μαγγάνιον ὑδρολύονται σχεδὸν ἀμέσως καὶ κατακρημνίζονται ἐπὶ τόπου ὑπὸ μορφὴν ὑδροξειδίων, μετὰ τῶν ὁποίων παρασύρεται τὸ μέγιστον μέρος τοῦ κοβαλτίου μετὰ ποσότητός τινος νικελίου (1,2). Σχηματίζονται οὕτως ἐπὶ τῆς ἐπιφανείας πλούσια εἰς σίδηρον ( $\sim 50\%$  Fe) μεταλλεύματα περιέχοντα σημαντικὸν ποσοστὸν χρωμίου ( $2 - 3\%$  Cr), καθὼς καὶ ποσότητά τινα νικελίου καὶ κοβαλτίου ( $< 0,8\%$  Ni + Co).

Μεγάλαι προσπάθειαι κατεβλήθησαν ὑπὸ τῆς Σιδηρομεταλλουργίας πρὸς χρησιμοποίησιν τῶν ὡς ἄνω μεταλλευμάτων διὰ παραγωγὴν κοινοῦ χάλυβος. Τὸ ἐνδιαφέρον ἔγκειται εἰς τὸ ὅτι ὀγκώδη ἀποθέματα τούτων ἀπαντῶνται εἰς διαφόρους χώρας ὑπὸ μορφὴν ἐπιφανειακῶν κοιτασμάτων οἰκονομικῆς ἐκμεταλλεύσεως.

Συγκεκριμένως, ἐκτεταμέναι ἔρουναι ἐπὶ τοῦ θέματος διεξήχθησαν ἐν Ρωσίᾳ, Γερμανίᾳ καὶ Σουηδίᾳ. Κατευθυντήριος γραμμὴ τῶν ἐρευνῶν τούτων ὑπῆρξεν ἡ ἰδέα παραλαβῆς τοῦ σιδήρου ὑπὸ μορφὴν χρωμιούχου «κανονικοῦ» χυτοσιδήρου, ὁ ὁποῖος περιέχει, ἐκτὸς τοῦ συνήθους ἀνθρακος ( $3 - 4\%$ ) καὶ πυριτίου ( $2 - 3\%$ ), ὡς πρόσθετον πρόσμιξιν σημαντικὸν ποσοστὸν χρωμίου ( $2 - 4\%$ ). Ἐκ τοῦ χυτοσιδήρου τούτου παράγεται, ἐν συνεχείᾳ, κοινὸς χάλυψ δι' ἀπομακρύνσεως τοῦ χρωμίου μέσῳ ρευστῆς σκωρίας, ὁ σχηματισμὸς τῆς ὁποίας ἀπαιτεῖ δαπανηρὰς προσπάθειας καταλλήλων συλλιπασμάτων.

Ἀναφέρονται ἐπὶ τοῦ προκειμένου αἱ ὑπὸ τῶν Shumakov καὶ Varnavskij (3) ἐκτελεσθεῖσαι δοκιμαὶ ἐπὶ χυτοσιδήρων περιεκτικότητος  $3,5\%$  Cr καὶ μέχρι  $3,5\%$  Si. Αὗται ἀπέδειξαν τὴν δυνατότητα ἀπομακρύνσεως τοῦ  $80\%$  τοῦ περιεχομένου χρωμίου δι' ὀξειδώσεως καὶ παραλαβῆς τούτου ἐντὸς σκωρίας πλουσίας εἰς FeO. Αἱ μετέπειτα ἔρουναι τῶν Bengtsson (4), Wilhelm (5), Levenec (6), Schenk (7) καὶ ἄλλων ἐπεβεβαίωσαν τὴν δυνατότητα ταύτην.

Τὸ πρόβλημα τῆς παραγωγῆς κοινοῦ χάλυβος ἐκ χρωμιούχων σιδηρομεταλλευμάτων ἀπετέλεσεν ἐπίσης ἀντικείμενον συντόνου ἐρευνητικῆς προσπάθειας ὑπὸ

\* L. MOUSSCULOS, A new process for production of carbon steel from chromiferous iron ores. Method of solid slag.

τοῦ γράφοντος ἐν Ἑλλάδι, ὅπου ὁλόκληρος ἡ πρωτογενὴς παραγωγή τοῦ ἐν λόγῳ χάλυβος στηρίζεται ἐπὶ τῆς εἰσαγωγῆς συμβατικῶν μεταλλευμάτων σιδήρου, ἐνῶ διατίθενται ἀξιόλογα ἀποθέματα χρωμιούχων τοιούτων.

Ἀντιθέτως μὲ τοὺς προαναφερθέντας ἐρευνητὰς ἡμεῖς ἐστράφημεν πρὸς τὴν ἰδέαν παραλαβῆς τοῦ σιδήρου ὑπὸ μορφὴν χρωμιούχου «ἰδιοτύπου» χυτοσιδήρου, ὁ ὁποῖος χαρακτηρίζεται ἀπὸ ὁλοσχερῇ σχεδὸν ἀπουσίαν τῶν συνήθων προσμίξεων τοῦ Si, P, Mn. Κατὰ τὴν ἀκολουθοῦσαν χαλυβοποίησιν τοῦ χυτοσιδήρου τούτου τὸ μέγιστον μέρος τοῦ περιεχομένου χρωμίου ἀπομακρύνεται ἐντὸς στερεᾶς σκωρίας, ἡ ὁποία βασικῶς συνίσταται ἐξ ὀξειδίων χρωμίου καὶ παρουσιάζει, λόγῳ περιεκτικότητος, ἀξιόλογον ἐνδιαφέρον.

Ἀποτέλεσμα τῶν ἡμετέρων ἐρευνῶν εἶναι ἡ ἀνάπτυξις μιᾶς ἀπλῆς καὶ οἰκονομικῆς μεθόδου παραγωγῆς κοινοῦ χάλυβος ἐκ χρωμιούχων σιδηρομεταλλευμάτων. Ἐπιλύεται οὕτως ἐπιτυχῶς τὸ πρόβλημα τῆς βιομηχανικῆς ἀξιοποιήσεως τῶν ἀχρησιμοποιεῖται σήμερον μεγάλων ἀποθεμάτων τοιούτων μεταλλευμάτων.

Ἡ περὶ ἧς ὁ λόγος μέθοδος διαλαμβάνει δύο στάδια: Τὸ πρῶτον ἀναφέρεται εἰς ἀναγωγικὴν τῆξιν τοῦ μεταλλεύματος διεξαγομένην κατὰ τρόπον ὥστε νὰ λαμβάνηται εἰς «χημικῶς ψυχρὸς» χυτοσίδηρος τῆς ἐξῆς περιέπου συστάσεως:

$$\text{Cr} = \text{max. } 1,4 \%$$

$$\text{Mn} = 0,2 - 0,3$$

$$\text{C} = 3,0 - 4,0$$

$$\text{Si} = 0,02 - 0,05$$

$$\text{P} = 0,02 - 0,05$$

Τὸ δεύτερον στάδιον ἀφορᾷ τὴν μετατροπὴν τοῦ χυτοσιδήρου τούτου εἰς χάλυβα, δηλαδὴ τὴν ἀπανθράκωσιν καὶ ἀποχρωμίωσιν αὐτοῦ μὲ παραλαβὴν τοῦ ἀπομακρυνομένου χρωμίου ὑπὸ μορφὴν πλουσίας στερεᾶς σκωρίας.

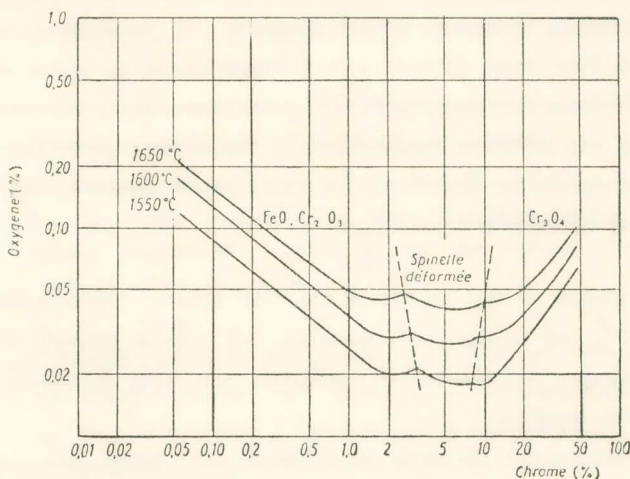
Κλασσικὴ ἀναγωγικὴ τῆξις τυπικοῦ χρωμιούχου σιδηρομεταλλεύματος ὁδηγεῖ εἰς τὴν λήψιν χρωμιούχου «κανονικοῦ» χυτοσιδήρου, ὁ ὁποῖος εἶναι, ὡς ἤδη ἐλέχθη, συνήθης χυτοσίδηρος (3,5 - 4 % C, 2 - 2,5 % Si, 0,75 - 1 % Mn) περιέχων σημαντικὴν ποσότητα χρωμίου (2 - 4 %). Διὰ νὰ παραχθῇ ὅθεν ὁ προαναφερθεὶς «ἰδιοτύπος» χυτοσίδηρος, εἶναι ἀπαραίτητον ὅπως ἡ ἀναγωγικὴ τῆξις διεξαχθῇ ὑπὸ εἰδικᾶς συνθήκας. Εἶναι δὲ αὗται:

- Χαμηλὴ κατὰ τὸ δυνατὸν θερμοκρασία, διὰ τῆς ὁποίας δυσχεραίνεται ἡ ἀναγωγή τῶν ὀξειδίων τοῦ χρωμίου, μαγγανίου, πυριτίου καὶ φωσφόρου.
- Βασικὴ σκωρία, διὰ τῆς ὁποίας δυσχεραίνεται καὶ πάλιν ἡ ἀναγωγή τῶν

οξειδίων  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$  καθόσον ταῦτα ὡς ὄξινοι ἀνυδροῦνται σχηματίζουν μετὰ τῶν βάσεων συνθέτους ἐνώσεις.

- Ὁξειδωτική σκωρία, διὰ τῆς ὁποίας ὑποβοηθεῖται ἡ ἀπομάκρυνσις εὐκόλως οξειδουμένων στοιχείων ὡς τὸ Si, P, Cr, Mn ἐκ τοῦ ὑποκειμένου μεταλλικοῦ λουτροῦ.

Ἡ μετατροπὴ εἰς χάλυβα τοῦ κατὰ τὰ ἀνωτέρω παραγομένου «ιδιότυπου» χυτοσιδήρου διεξάγεται δι' ἐμφυσήσεως καθαροῦ ὀξυγόνου ἐντὸς μεταλλάκτου.



Εἰκ. 1. Σχέσις μετὰξὺ περιεκτικότητων ὀξυγόνου καὶ χρωμίου κατὰ Hilty, Forgeng καὶ Folkman.

Αἱ πρὸς ἀπομάκρυνσιν προσμίξεις περιορίζονται εἰς τὸν ἄνθρακα καὶ τὸ χρώμιον. Ὁ ἄνθραξ ὅμως ἀπάγεται ὑπὸ ἀέριον μορφήν,  $\text{CO}$ , καὶ κατὰ συνέπειαν, ὡς μόνον πρὸς σκωρίωσιν στοιχεῖον παραμένει τὸ χρώμιον. Ὑπὸ τὰς συνθήκας αὐτὰς ἡ χαλυβοποίησις συνεπάγεται παραγωγὴν σκωρίας, τῆς ὁποίας ἡ ποσότης εἶναι λίαν περιορισμένη.

Ἐνεκεν τῆς παντελοῦς σχεδὸν ἀπουσίας ἄλλων στοιχείων, ἡ ἐν λόγῳ σκωρία συνίσταται, κατ' οὐσίαν, ἐξ οξειδίων σιδήρου καὶ χρωμίου. Σαφεστέραν εἰκόνα ἐπὶ τῆς συστάσεως τῆς σκωρίας ταύτης παρέχει ἡ ὑπὸ τοῦ Hilty καὶ τῶν συνεργατῶν του (13) διερεύνησις τοῦ συστήματος  $\text{Fe-C-O}$ , τὰ ἀποτελέσματα τῆς ὁποίας συνοψίζονται εἰς τὸ διάγραμμα τῆς εἰκ. 1.

Συμφώνως πρὸς τὴν ἐν λόγῳ διερεύνησιν, κατὰ τὴν ὑπὸ συζήτησιν χαλυβοποίησιν, ἔνθα ἐκ τῆς ἀρχικῆς περιεκτικότητος 1 - 1,4% Cr κατερχόμεθα προοδευτικῶς εἰς τὴν περιοχὴν τοῦ 0,12% Cr, αἱ προκύπτουσαι σκωρίαι θὰ πρέπη



νά είναι στερεὰ διαλύματα τοῦ τύπου  $n\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ . Ἡ εἰς χρώμιον περιεκτικότητα των βαίνει φθίνουσα, ἀκολουθοῦσα τὴν μείωσιν τῆς περιεκτικότητος τοῦ στοιχείου τούτου ἐντὸς τοῦ ὑπὸ χαλυβοποίησιν λουτροῦ.

Τὰ ὡς ἄνω διαλύματα ἀνέρχονται εἰς τὴν ἐπιφάνειαν τοῦ μεταλλικοῦ λουτροῦ, ὅπου ἐπιπλέον ὑπὸ μορφὴν τεμαχίων ἀφρώδους ὕλικου. Εἰς περίπτωσιν ἐντόνου ἀναδεύσεως τοῦ μετάλλου, ὅπως συμβαίνει π.χ. ὅταν τὸ ὀξυγόνον προσάγεται ὑπὸ μεγάλην πίεσιν, ποσότης τούτου συγκολλᾶται ἐπὶ τῶν ἐπιπλεόντων τεμαχίων τῆς σκωρίας καὶ συγκρατεῖται ἐντὸς αὐτῶν, δημιουργοῦσα ἀπωλείας. Τοιαύτη μηχανικὴ ἀνάμιξις ἐπηρεάζει φυσικὰ δυσμενῶς τὴν εἰς χρώμιον περιεκτικότητα τῆς σκωρίας καὶ δέον ὅπως ἀποφεύγεται ἢ περιορίζεται εἰς τὸ ἐλάχιστον.

Βάσει τῶν ὅσων ἀνωτέρω ἐκτίθενται, ἀπαιτεῖται εἰδικὴ τεχνικὴ διὰ τὴν μετατροπὴν τοῦ ὑπὸ τῆς μεθόδου προβλεπομένου «ἰδιοτύπου» χυτοσιδήρου εἰς κοινὸν χάλυβα ἐντὸς μεταλλάκτου ὀξυγόνου. Τὰ κύρια χαρακτηριστικὰ τῆς τεχνικῆς ταύτης δύνανται νὰ συνοψισθοῦν ὡς ἑξῆς :

- Ἐμφύσησις εἰς δύο φάσεις. Κατὰ τὴν πρώτην ἀπομακρύνεται περίπου τὸ 80 % τοῦ περιεχομένου χρωμίου ὑπὸ μορφὴν στερεᾶς σκωρίας. Κατὰ τὸ δεύτερον ἐκδιώκεται τὸ ὑπολειπόμενον πρὸς ἀφαίρεσιν μέρος ἐντὸς ρευστῆς σκωρίας.
- Προσαγωγή τοῦ ὀξυγόνου κατὰ τὴν πρώτην φάσιν ὑπὸ χαμηλὴν σχετικῶς πίεσιν καὶ ἐντὸς τῆς μάζης τοῦ λουτροῦ πρὸς ἀποφυγὴν ἐντόνου ἀναδεύσεως ἐπὶ τῆς ἐπιφανείας αὐτοῦ.
- Παροχὴ τοῦ ὀξυγόνου διὰ πλειόνων συμμετρικῶν ὀπῶν πρὸς βελτίωσιν τῆς διαχύσεως αὐτοῦ ἐντὸς τῆς μάζης τοῦ ρευστοῦ μετάλλου καὶ περιορισμὸν τῆς ἀναδεύσεως.

Διὰ τῆς ἐνταῦθα προβαλλομένης «μεθόδου τῆς στερεᾶς σκωρίας» ἐπιτυγχάνεται ἡ παραγωγή κοινοῦ χάλυβος ἐκ χρωμιούχων σιδηρομεταλλευμάτων μὲ ἐξόχως ἐνδιαφέροντα τεχνικὰ καὶ οἰκονομικὰ ἀποτελέσματα. Πράγματι, ἀμφότερα τὰ στάδια τῆς μεθόδου διεξάγονται ὑπὸ συνθήκας χαμηλοῦ κόστους καὶ ἱκανοποιητικοῦ ἐλέγχου. Συγκεκριμένως: ἡ ἀναγωγικὴ τῆξις ἐπιτελεῖται εἰς χαμηλὴν θερμοκρασίαν καὶ μὲ σχετικῶς μικρὰν κατανάλωσιν καυσίμου· ἡ χαλυβοποίησις διεξάγεται ἄνευ προσθήκης δαπανηρῶν συλλιπασμάτων καὶ μὲ περιορισμένην κατανάλωσιν ὀξυγόνου· τὸ μέγιστον μέρος τοῦ χρωμίου ἀνακτᾶται καὶ ἀξιοποιεῖται ὑπὸ μορφὴν ἀξιολόγου ὑποπροϊόντος.

## ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. M o u s s o u l o s, L.—Les Gisements Latéritiques de fer chromonickelifère de Grèce - Proceedings of an OECD Seminar of modern scientific methods of Chromite prospecting, 1963.
2. Μ ο ύ σ ο υ λ ο ς, Α.—'Η Μεταλλουργία τοῦ Νικελίου.—'Επιστημονικαὶ Ἐκδόσεις τοῦ Ε. Μ. Πολυτεχνείου, 1973.
3. Shumakov, G. - Varnavskij, N. - Izotov, P. - Volkov, S.—Essais de préaffinage des fontes riches en Cr et en Si (en russe).—Stal, S.S.S.R., 21, No 11, 1961.
4. Bengtsson, A.—Procédé pour extraire le Chrome d'un bain de fonte brute contenant ce metal.—Brevet 1.541.933, 1967.
5. Von Wilhelm, W. - Wilhelm, E. - Steinhauer, O. - Wysocki, H.—Die Entchromung von Roheisen durch Pfannenfrischen mit reinem Sauerstoff - Bericht Nr 649 des Stahlwerksausschusses des V. D. Eisenhüttenleute, 1958.
6. Levenec, P. - Podegajlo, M. - Samarin, M. - Khlebnikove.—Essais d'amélioration du rendement en Cr lors de l'affinage à l'O<sub>2</sub>, d'une fonte (en russe).—Trudy Inst. Metal A. A. Bajkova S.S.S.R. No 11, 1962.
7. Schenck, H. - Froberg, G. - Papamandellos, D.—Untersuchungen zur Entfernung von Chrom aus Roheisen.—Stahl u. Eisen, Dtsch 86, No 3, 1966.
8. M o u s s o u l o s, L.—Extraction of Nickel, Cobalt, Iron and Chromium from laterites.—Symposium on Advances in Extractive Metallurgy-IMM, 1967.
9. M o u s s o u l o s, L.—The L. M. Process - Extraction of Nickel and Cobalt from laterites.—The Metallurgical Society of AIME, 1970.
10. M o u s s o u l o s, L.—The M-LAR Process - Extraction of Iron from Liquid Iron Oxide Slags.—Scientific Yearbook, Vol. 2, 1971.
11. McCoy, W. - Philbrook, O.—The Behavior of chromium in Slag-Metal Systems Under Reducing Conditions.—Trans. Metallurgical Society of AIME, 1958.
12. Tesche, K.—Gleichgewichte zwischen kohlenstoff, Sauerstoff und den Metallen Chrom sowie Mangan in Abhängigkeit von der Temperatur beim Frischen mit Sauerstoff im basischen Lichtbogenofen. I. Chrom.—Arch Eisenhüttenwes., Dtsch, 32, No 7, 1961.
13. Hilty, D. C. - Forgen, W. O. - Folkman, R. L.—Journal of Metals, Trans. 7 (1955).

## A B S T R A C T

Important quantities of rich chromiferous iron ores exist as surface deposits, which can be easily exploited with low mining cost. During the usual reducing smelting of such ores, conventional chromium-bearing pig irons are obtained containing a rather important chromium contamination (2 - 4 %) in addition to carbon (3 - 4 %) and silicon (2 - 3 %). The production of carbon steel from such pig irons requires naturally the removal of this chromium contamination which proves to be a difficult and expensive problem.

In contrast to the above procedure, which has been followed in different countries as USSR, Germany, Sweeden etc., the production of carbon steel from the said ores is here achieved through a special chromium-bearing pig iron. This special pig iron is distinct by the almost complete absence of heat generating elements such as silicon and phosphorus. Most of the chromium contained in it can be removed under the form of solid slag consisting mainly of chromium oxides and it is valuable, because of its high chromium content. Thus, a new process is set-up designated as «Method of Solid slag» leading to important technical and economic results.