(19) Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) Veröffentlichungsnummer : **0 021 465**
B1

(12) # EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag der Patentschrift : **21.10.81**

(51) Int. Cl.³ : **C 22 B 1/24**, C 21 B 13/00

(21) Anmeldenummer : **80200433.3**

(22) Anmeldetag : **08.05.80**

(54) **Verfahren zur Brikettierung von Schwammeisen enthaltendem Material.**

(30) Priorität : **12.05.79 DE 2919272**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung : **07.01.81 (Patentblatt 81/01)**

(45) Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung : **21.10.81 Patentblatt 81/42**

(84) Benannte Vertragsstaaten : **AT BE DE FR GB NL SE**

(56) Entgegenhaltungen :

DE - B - 1 039 546
DE - B - 1 071 733
DE - B - 1 140 592
DE - C - 1 270 054
US - A - 2 711 951

NEUES AUS DER TECHNIK, N° 2, April 1977, WÜRZBURG (DE)
«Brikettierung des Austragsmaterials eines nach dem Wälzverfahren arbeitenden Drehrohrofens» Seite 1

(73) Patentinhaber : **METALLGESELLSCHAFT AG**
Reuterweg 14 Postfach 3724
D-6000 Frankfurt/M.1 (DE)

(72) Erfinder : **Serbent, Harry, Dr., Dipl.-Ing.**
Gustav-Hoch-Strasse 5 D
D-6450 Hanau (DE)
Erfinder : **Steinhöfel, Horst**
Raiffeisenstrasse 16
D-6392 Neu Anspach (DE)
Erfinder : **Kühn, Justus, Dipl.-Ing.**
(verstorben)
*** (DE)**
Erfinder : **Kaas, Werner**
Buchenstrasse 173
D-4220 Dinslaken (DE)

(74) Vertreter : **Fischer, Ernst, Dr.**
Reuterweg 14
D-6000 Frankfurt am Main 1 (DE)

Anmerkung : Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents im Europäischen Patentblatt kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Imprimerie Jouve, 17, rue du Louvre, 75001 Paris, France

EP 0 021 465 B1

Verfahren zur Brikettierung von Schwammeisen enthaltendem Material

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Brikettierung von durch Direktreduktion erzeugtem Schwammeisen enthaltendem Material im gekühlten Zustand unter Zusatz eines Bindemittels vor der Brikettierung.

Schwammeisen enthaltende Materialien fallen bei der Direktreduktion oder dem Wälzen von eisenoxidhaltigen Stoffen, insbesondere von Eisenerzen und NE-Metalle enthaltenden Hüttenwerksreststoffen, mittels fester, kohlenstoffhaltiger Reduktionsmittel oder reduzierender Gase im Drehrohrofen, Schachtofen oder Retortenofen, an. Das Schwammeisen enthaltende Material wird nach einer eventuellen Abtrennung von anderen Beschickungsbestandteilen auf Roheisen oder Stahl weiterverarbeitet. Dies geschieht z. B. durch Einsatz in Elektroniederschachtöfen, Hochöfen oder Lichtbogenöfen. Dazu ist aber eine Mindestkorngröße des Materials erforderlich, die jedoch das erzeugte Schwammeisen enthaltende Material nicht oder teilweise nicht aufweist. Das feinkörnige Material — worunter im allgemeinen die Korngröße unter etwa 6 mm verstanden wird — ist außerdem bei der Lagerung und beim Transport außerordentlich empfindlich gegen Witterungseinflüsse. Der Zutritt von Wasser müßte unbedingt vermieden werden, was jedoch nicht immer möglich ist. Die Handhabung von Eisenschwamm enthaltendem Material, das größere Anteile von feinkörnigem Material enthält, ist außerdem mit störender Staubentwicklung verbunden.

Diese Nachteile können durch eine Verminderung der Oberfläche des Materials beseitigt werden. Hierfür ist die seit langem bekannte Brikettierung geeignet. Die dabei erzielte Verbesserung der Stückigkeit ist darüber hinaus Voraussetzung für den Einsatz dieser Materialien in den Hochofen. Die Brikettierung kann auf heißem oder kaltem Wege durchgeführt werden. Angestrebt wird ein Arbeitsgang «in einer Hitze», der jedoch in vielen Fällen nicht möglich ist. Bei der Kaltbrikettierung kann der den Werkzeugverschleiß stark beeinflussende Preßdruck dadurch vermindert werden, daß man bestimmte Bindemittel einsetzt und versucht, die notwendige mechanische Festigkeit der Preßlinge durch anschließende Auslagerung zu erreichen. Die Auswahl der Bindemittel erfolgt unter Berücksichtigung von Verfügbarkeit, Preis, Dosierbarkeit, notwendiger Auslagerungszeit und Verhalten der Preßlinge bei der anschließenden thermischen Behandlung. Bekannte Bindemittel, die vor allem auch aus Kostengründen in Frage kommen, sind Kalk, Melasse, Sulfitablauge, Bitumen und Stärke. Sie erfordern jedoch stets eine Mindestauslagerungszeit von etwa 24 Stunden. Einige bewirken außerdem bei der anschließenden thermischen Behandlung der Briketts einen Zerfall der Preßlinge.

Aus der DE-B-10 71 733 ist eine Kaltbrikettierung von Schwammeisen enthaltendem Material bekannt, die ohne Bindemittelzusatz erfolgt. Die erzeugten Briketts werden mit CO_2 unter Zufuhr von Feuchtigkeit behandelt. Die feuchten, CO_2 enthaltenden Briketts werden dann anschließend in Gegenwart eines sauerstoffhaltigen Gases gealtert. Dieses Verfahren ist aufwendig und erfordert eine beträchtliche Zeit.

Aus der DE-C-12 70 054 ist es bekannt, den gesamten Ofenaustrag so zu kühlen, daß im wesentlichen eine Martensitbildung vermieden wird und dann bindemittellos zu brikettieren. Dieses Verfahren erfordert eine spezielle Abkühlung des Eisenschwamm enthaltenden Materials.

Aus «Neues aus der Technik», Vogel-Verlag, Würzburg, Jahrgang 1977, Nr. 2, Seite 1 ist es bekannt, das Austragsmaterial eines nach dem Wälzverfahren arbeitenden Drehrohrofens zu brikettieren. Dem Austragsmaterial wird Sulfitablauge in solchen Mengen zugegeben, daß der Feststoffgehalt der Sulfitablauge 2 bis 5 %, bezogen auf das Austragsprodukt, beträgt. Das gemischte Material wird gemaukt und brikettiert. Die Briketts werden mindestens 2 Stunden, vorzugsweise 12 bis 72 Stunden, bei Raumtemperatur ausgehärtet. Dieses Verfahren benötigt einen Maukprozeß und eine Aushärtung.

Aus der AT-B-2 21 588, der DE-B-11 40 592 und DE-C-11 43 837 ist es bekannt, Feinerz, Gichtstaub oder dergleichen pulverförmige Materialien mit einem Gehalt von nicht mehr als 15 % feinstpulverigem metallischem Eisen unter Zusatz von Schwefelsäure und/oder wäßrigen Eisensulfatlösungen zu brikettieren, die Briketts zu wässern und anschließend an der Luft auszuhärten. Über 13 % Gehalt an metallischem Eisen tritt keine wesentliche Verbesserung der Festigkeit mehr ein, während jedoch die Anfangsfestigkeit zu gering ist. Deshalb werden vorreduzierte Erze mit höheren Gehalten an metallischem Eisen mit anderen Stoffen so gemischt, daß der Gehalt an metallischen Eisen dann zwischen 2 und etwa 10 % liegt.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, Materialien, die durch Direktreduktion erzeugtes Schwammeisen enthalten, zu brikettieren, wobei eine Nachbehandlung der Briketts vor ihrem Einsatz in metallurgische Öfen nicht erforderlich ist.

Die Lösung dieser Aufgabe erfolgt erfindungsgemäß dadurch, daß als Bindemittel verdünnte Schwefelsäure zugesetzt wird und das Material mehr als 40 % metalisches Eisen enthält. Unter dem Begriff «verdünnte Schwefelsäure» sind wäßrige Lösungen zu verstehen, die freie Schwefelsäure enthalten. Der Zusatz der verdünnten Schwefelsäure erfolgt zweckmäßigerweise vor einem Mischvorgang.

Eine vorzugsweise Ausgestaltung besteht darin, daß die verdünnte Schwefelsäure einen Gehalt an freier Schwefelsäure von 10 bis 30 Gew.-% aufweist. Dieser Konzentrationsbereich ergibt besonders gute Festigkeitswerte.

Eine vorzugsweise Ausgestaltung besteht darin, daß die verdünnte Schwefelsäure in einer Menge

von 3 bis 15 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 10 Gew.-%, bezogen auf trockenes Material, zugesetzt wird. Diese Menge ergibt eine gute Vermischung mit dem Material und gute Festigkeitswerte. Bei höheren Gehalten an metallischem Eisen kann der Zusatz an verdünnter Schwefelsäure in den unteren Bereichen gehalten werden.

Eine vorzugsweise Ausgestaltung besteht darin, daß als verdünnte Schwefelsäure Abfallschwefelsäure eingesetzt wird. Dadurch kann ein Abfallprodukt in wirtschaftlicher Weise verwendet werden.

Die Erfindung wird anhand von Beispielen näher erläutert.

Es wurden Briketts unter Zusatz von Abfallschwefelsäure aus der TiO_2-Produktion hergestellt. Der Preßdruck betrug 5 t/cm Walzenbreite. Die Briketts waren kissenförmig und hatten ein Gewicht von ca. 100 g. Ihre Höhe betrug 23 mm, die Breite 43 mm und die Länge 46 mm. Die Abfallsäure hatte folgende Eigenschaften :

$$\rho = 1{,}323\ g/cm^3\ ;\ °Bé = 35{,}3\ ;$$

freie Schwefelsäure = 21,3 Gew.-%.

Die Briketts hatten die in der Tabelle angegebenen Eigenschaften. Die Versuche Nr. 1 und 2 sind Vergleichsversuche.

Eine Auslagerung führte praktisch zu keiner Verbesserung der Eigenschaften. Eine Wässerung der Briketts verschlechterte praktisch die Eigenschaften nicht, d.h. die Briketts sind weitgehend witterungsbeständig.

Die Vorteile der Erfindung bestehen darin, daß Briketts mit einer solch hohen Druckfestigkeit und Abriebfestigkeit unmittelbar nach Verlassen der Presse in einfacher Weise hergestellt werden können, daß sie ohne weitere Nachbehandlung transportiert und in metallurgische Öfen eingesetzt werden können. Außerdem haben sie eine geringe Empfindlichkeit gegenüber Wasser sowie eine gute Formbeständigkeit bei der thermischen Weiterverarbeitung.

Versuch Nr.	Fe_{met} %	Schwefelsäure Zusatz %	Auslagerung h	Wässerung h	Druckfestigkeit kp/cm²	Sturzfestigkeit 1 × 2 m % ganze	Sturzfestigkeit 5 × 2 m Briketts
1	22	8	ohne	ohne	90	0	n.b.
2	35	8	"	"	150	30	10
3	46	8	"	"	450	90	80
4	60	8	"	"	650	100	80
5	46	8	"	"	470	100	80
6	46	1	"	"	30	0	—
7	46	3	"	"	200	60	20
8	46	6	"	"	380	80	60
9	46	8	"	"	460	100	80
10	46	12	"	"	430	90	70
11	46	15	"	"	350	80	60
12	46	18	"	"	200	50	10
13	46	20	"	"	180	30	0
14	46	8	4	"	500	100	90
15	46	8	8	"	480	100	90
16	46	8	24	"	520	100	90
17	46	8	ohne	4	420	100	90
18	46	8	"	8	460	100	90
19	46	8	"	24	400	100	90
20	46	8	"	336	410	100	90

Ansprüche

1. Verfahren zur Brikettierung von durch Direktreduktion erzeugtem Schwammeisen enthaltendem Material im gekühlten Zustand unter Zusatz eines Bindemittels vor der Brikettierung, dadurch gekennzeichnet, daß als Bindemittel verdünnte Schwefelsäure zugesetzt wird und das Material mehr als 40 % metallisches Eisen enthält.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die verdünnte Schwefelsäure einen Gehalt an freier Schwefelsäure von 10 bis 30 Gew.-% aufweist.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die verdünnte Schwefelsäure in einer Menge von 3 bis 15 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 10 Gew.-%, bezogen auf trockenes Material, zugesetzt wird.

4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß als verdünnte Schwefelsäure Abfallschwefelsäure eingesetzt wird.

Claims

1. A process of briquetting sponge iron-containing material which has been produced by direct reduction and is in a colled state and contains a binder added before the material is briquetted, characterized in that dilute sulfuric acid is added as a binder and the material contains more than 40 % metallic iron.

2. A process according to claim 1, characterized in that the dilute sulfuric acid contains 10 to 30 % by weight of free sulfuric acid.

3. A process according to claim 1 or 2, characterized in that the dilute sulfuric acid is added in an amount of 3 to 15 % by weight, preferably 5 to 10 % by weight, based on dry matter.

4. A process according to claims 1 to 3, characterized in that waste sulfuric acid is used as dilute sulfuric acid.

Revendications

1. Procédé de briquetage à froid de matière contenant de l'éponge de fer obtenue par réduction directe, avec addition d'un liant avant le briquetage, caractérisé en ce qu'il consiste à ajouter comme liant de l'acide sulfurique dilué et la matière contient plus de 40 % de fer métallique.

2. Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce que l'acide sulfurique dilué a une teneur en acide sulfurique libre de 10 à 30 % en poids.

3. Procédé suivant la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce qu'il consiste à ajouter l'acide sulfurique dilué en une quantité représentant de 3 à 15 % et, de préférence, de 5 à 10 % du poids de la matière sèche.

4. Procédé suivant l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce qu'il consiste à utiliser comme acide sulfurique dilué de l'acide sulfurique résiduaire.