

 EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

 Anmeldenummer: **81107683.5**

 Int. Cl.³: **C 21 C 5/36**
C 21 C 5/44

 Anmeldetag: **28.09.81**

 Priorität: **29.10.80 DE 3040630**

 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
05.05.82 Patentblatt 82/18

 Benannte Vertragsstaaten:
BE IT

 Anmelder: **Stahlwerke Peine-Salzgitter AG**
Postfach 41 11 80
D-3320 Salzgitter 41(DE)

 Erfinder: **Mahn, Gustav, Dr.-Ing.**
Anton-Ulrich-Strasse 5
D-3340 Wolfenbüttel(DE)

 Erfinder: **Nolle, Dieter, Dr.-Ing.**
Fontaneweg 40
D-3340 Wolfenbüttel(DE)

 Erfinder: **Eulenburg, Ulrich, Dipl.-Ing.**
Humboldtallee 25
D-3320 Salzgitter 1(DE)

 **Verfahren zur Erzeugung von Stahl im basischen Konverter unter Verwendung von flüssiger Konverterschlacke.**

 Bei dem Verfahren zur Erzeugung von Stahl im basischen Konverter unter Verwendung von flüssiger Konverterschlacke wird die Basizität der Anfangsschlacke stark erhöht und die Schlacke möglichst über den gesamten Frischprozeß, mindestens aber im kritischen Anfangsbereich, an der Sättigungsgrenze gehalten. Es muß neben der MgO-Sättigung auch die Sättigung der Schlacke an CaO bzw. an Dikalziumsilikat erreicht werden.

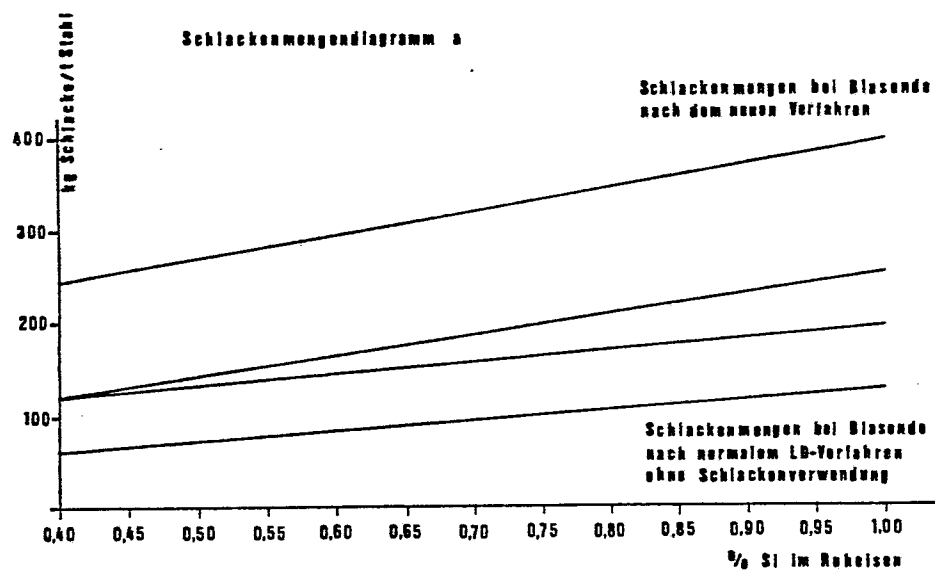
Bei einem bestimmten Si-Gehalt im Roheisen wird im Verhältnis hierzu mit einer festgelegten Schlackenmenge je t Stahl bei Blasende gearbeitet, indem der Anfangsschmelze vor bzw. bei Blasbeginn mit den Zuschlägen zur Schlackenbildung eine bestimmte Menge von kg MgO je t Stahl in Abhängigkeit vom Si-Gehalt des Roheisens zugesetzt werden und nach Blasende und Stahlabstich die gesamte Schlacke im Konverter verbleibt.

Hierdurch wird zum einen die Haltbarkeit der Konverterausmauerung deutlich verbessert. Zum anderen konnte die Menge der Zuschlagstoffe erheblich reduziert werden. Die Schlackenführung wird vergleichmäßigt und die metallurgischen Ergebnisse werden verbessert.

EP 0 050 743 A1

./...

Bild 1



|
- 4 -

Verfahren zur Erzeugung von Stahl im basischen Konverter
unter Verwendung von flüssiger Konverterschlacke

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Erzeugung von Stahl im basischen Konverter unter Verwendung von flüssiger Konverterschlacke.

Für basische Ausmauerungen von Konvertern werden gewöhnlich gebrannte oder teergebundene Steinsorten auf dolomitischer ($MgO + CaO$) oder magnesitischer (MgO) Basis sowie Kombinationen aus beiden eingesetzt. Diese Ausmauerungen unterliegen während des Frischvorganges einem starken chemischen, thermischen und mechanischen Verschleiß. Der mechanische Verschleiß wird durch Erosion der Einsatzstoffe, durch das Einsetzen von Schrott und Roh-eisen hervorgerufen. Thermischer Verschleiß entsteht durch die Empfindlichkeit der Feuerfeststeine gegenüber Temperaturschwankungen. Hauptsächlich wird aber die Haltbarkeit der Konverterausmauerung durch chemische Ursachen beeinflusst, d. h. durch den Angriff der Schlacke auf die basische Ausmauerung.

Daher ist es unter anderem das Ziel der vorliegenden Erfindung, die Haltbarkeit basischer Ausmauerungen durch Verringerung des chemischen Verschleißes zu erhöhen und zwar durch besondere betriebstechnische Maßnahmen bei der Durchführung des Frischpro-

zesses. Bekanntermaßen hängt der chemische Verschleiß von der Zusammensetzung der Schlacke während des Frischvorganges ab. Nach dem augenblicklichen Erkenntnisstand übt ein hoher Eisenoxidgehalt vor allem bei den vorherrschenden hohen Temperaturen einen negativen Einfluß aus, da eine Reaktion zwischen dem Eisenoxid und dem Kohlenstoff des Bindemittels der Feuerfestzustellung stattfindet, die dadurch in der ersten Verschleißphase entkohlt wird. Weiterhin ist bekannt, daß steigende Siliziumgehalte die Lebensdauer der basischen Feuerfestmaterialien herabsetzen. Gerade aber in den ersten Minuten des Frischvorganges bilden sich, bedingt durch den Siliziumgehalt des Roheisens und durch das entsprechende Eisenoxid, hohe Siliziumoxidkonzentrationen und eine saure Schlacke, da der eingesetzte Kalk sich nicht so schnell lösen kann.

Denn dünnflüssige Eisenoxid-Silikatschlacken niedriger Basizität verhalten sich aggressiv gegenüber der basischen Ausmauerung, sie infiltrieren während des Blasvorganges in die Steinporen und reagieren dort mit dem CaO des Dolomits. Darüber hinaus weist diese Schlacke ein erhebliches Lösungsvermögen für MgO auf.

Diese Löslichkeit der Schlacke ist zu Beginn des Frischvorganges am größten und sinkt zum Blasende mit ansteigender Basizität ab. Der Angriff der Schlacke auf die Konverterausmauerung ist also am Frischbeginn am größten.

Daher müssen die Bemühungen zur Erhöhung der Haltbarkeit in die Richtung gehen, die Schlackenbasizität, vor allem in der Anfangsphase des Frischens, anzuheben. Ein chemisch-metallurgischer Angriff der Schlacke auf die feuerfeste, basische Konverterausmauerung kann nur durch eine Sättigung der Schlacke an MgO , CaO bzw. an

Dikalziumsilikat während des gesamten Frischprozesses vermindert werden. Die Zusammensetzung der Endschlacken allein kann nicht als Kriterium für den Verschleiß des feuerfesten Materials herangezogen werden. Eine Sättigung der Anfangsschlacke mit MgO bzw. CaO stieß aber deswegen bisher auf große Schwierigkeiten, weil sich das eingebrachte MgO bzw. CaO nicht ausreichend schnell auflöst. Die Löslichkeit verbessert sich erst während des Frischprozesses.

Die Erhöhung der Auflösungsgeschwindigkeit von MgO als eingesetztem Zuschlagstoff in einem magnesitisch zugestellten Konverter, insbesondere zu Beginn des Frischprozesses unter Einhaltung der MgO-Sättigung während des gesamten Frischprozesses und unter Vermeidung von Flußmittelzusätzen, ist in der DE-OS 28 52 248 folgendermaßen erreicht worden. Das MgO oder die MgO enthaltenden Stoffe werden in Gegenwart von CaO oder CaO enthaltenden basischen Stoffen zu Frischbeginn in den Brennfleckbereich eingeblasen. Hierfür werden genau bestimmte Mengen an Zuschlagstoffen in bestimmten Korngrößen eingesetzt. Danach wird die erforderliche Restkalkmenge zugeschlagen. Dieses Verfahren führt zu einer schnellen Auflösung der Zuschlagstoffe durch die hohe Temperatur im Brennfleckbereich. Die für einen Schutz der Konverterausmauerung erforderlichen hohen MgO-Gehalte werden jedoch erst nach einer, wenn auch kurzen, Reaktionszeit erreicht. Nach etwa 20 % der Frischzeit liegt eine MgO-gesättigte Schlacke vor. Außerdem ist zum Einblasen der Zuschlagstoffe eine Blaslanze erforderlich, die für das Einblasen von Feststoffen geeignet ist. Die Anfangsschlacke ist nach diesem Verfahren noch nicht an MgO gesättigt.

Ebenfalls liegt die Basizität der Anfangsschlacke so niedrig, wie dies vom klassischen LD-Verfahren bekannt ist.

Des weiteren kann die Erhöhung der Basizität der Anfangsschlacke und damit die Verringerung der zur Sättigung führenden MgO- und CaO-Gehalte durch den Einsatz von Stoffen mit hoher Basizität und niedrigem Schmelzpunkt, wie z.B. Konverterschlacke, vor oder zu Frischbeginn erreicht werden.

Die Verwendung von Konverterschlacke ist bekannt und z.B. in der Patentschrift FR-PS 15 09 342 veröffentlicht worden. Diese beschreibt ein Verfahren zum Frischen von Roheisen unter Verwendung von flüssiger Konverterschlacke. Kennzeichnend für dieses Verfahren ist, daß die notwendigen Schlackenzusätze (Kalk- und Siliziumoxidzuschlag) in granulierter Form eingebracht werden, um beim Einfüllen des Roheisens Auswurf zu vermeiden und daß der Konverter um seine Längsachse in horizontaler Position drehbar sein muß. Es handelt sich hierbei um eine spezielle Variante des LDAC-Verfahrens, bei dem die Endschlacke immer im Konverter bleibt und nach etwa 50 % der Blaszeit abgeschlackt wird.

Auch aus "Steel in the USSR" vom August 1972, S. 608 - 611 (Kusnetsov u. a.) ist das Arbeiten mit flüssiger Konverterschlacke bekannt. Hier wird zur Beschleunigung der Schlackenbildung und der Anhebung der Basizität mit der Zurückhaltung von 20 bis 25 % der Menge der Schlacke der vorigen Schmelze gearbeitet. Die Schlacke wird mit Kalk eingedickt und der gesamte Schrott gesetzt. Dann erfolgt das Einsetzen des Roheisens. Die Schlacke wird inaktiv gemacht. Ein Arbeiten mit größeren Schlackenmengen wird infolge von Auswurf technisch nicht beherrscht.

In "Metallurg" 9, 1975, Seiten 18 - 20 (Kusnetzsov u.a.) wird ebenfalls das Arbeiten mit zurückbehaltener Schlacke beschrieben. Diese wird durch Kalk und Schrott vor dem Roheiseneinfüllen abgesteift. Aber auch hier kann nur das Blasen mit maximal 50 % der im Konverter verbleibenden Schlacke technisch beherrscht werden.

Weiterhin ist es bekannt, feste, aufbereitete Konverterschlacke wieder einzusetzen. ("Révue de Métallurgie", Mai 1978, S. 297 - 301, Verfasser R. Ando und "Fachberichte Hüttenpraxis Metallweiterverarbeitung", Oktober 1978, S. 789 - 796, Verfasser H. Nashiwa u.a.). Die bevorzugte Einsatzmenge an fester Schlacke beträgt 25 kg/t Stahl und wird nach 3 Blasminuten mit einer Schurre eingesetzt. In der Mittelphase des Frischprozesses wird Dolomit in einer Menge von 30 kg/t Stahl zur Vermeidung von Auswurf gesetzt (mit 18 % MgO im Dolomit). Mit einer derartigen Verfahrensweise kann die Schlacke nicht über die gesamte Frischzeit gesättigt werden; erst die Endschlacken erreichen die MgO-Sättigung. Der Hauptverschleiß des Konverters wird jedoch gerade bei Blasbeginn durch die Schlacken niedriger Basizität und einer hohen MgO-Löslichkeit bewirkt. In Japan wird diese Arbeitsweise durchgeführt, um vor allem die anfallenden Industrieabfälle (hier LD-Schlacke) zu verringern.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, die Basizität der Anfangsschlacke stark zu erhöhen und die Schlacke möglichst über den gesamten Frischprozeß, mindestens aber im kritischen Anfangsbereich an der Sättigungsgrenze zu halten. Da die Erfindung für alle basischen Ausmauerungen gelten soll, also für magnesitische und dolomitische Zustellung, muß neben der MgO - Sättigung

auch die Sättigung der Schlacke an CaO bzw. an Dikalziumsilikat erreicht werden. In dem bekannten und zitierten Stand der Technik ist die Einhaltung der Doppelsättigung an $2 \text{ CaO} \cdot \text{SiO}_2$ und gleichzeitig an MgO nicht über den gesamten Frischprozeß und auch nicht während der kritischen Anfangsphase erreicht worden.

Es wurde Überraschenderweise gefunden, daß die Doppelsättigung der Schlacke bei Einsatz von MgO bei Blasbeginn nur dann erreicht werden kann, wenn gegenüber dem bekannten, klassischen LD-Verfahren mit einem hohen Anteil im Konverter verbleibender flüssiger Schlacke gearbeitet wird. Zur Lösung der gestellten Aufgabe wird daher in Anspruch 1 ein Verfahren gemäß dem Oberbegriff vorgeschlagen, welches gekennzeichnet ist durch folgende erfinderische Verfahrenskombination:

- daß bei einem Si-Gehalt im Roheisen von 0,4 bis 1,0 % im Verhältnis hierzu mit einer Schlackenmenge von etwa 120 bis etwa 390 kg je t Stahl bei Blasende nach dem Schlackendiagramm (a) gearbeitet wird, indem
- der Anfangsschmelze vor bzw. bei Blasbeginn mit den Zuschlägen zur Schlackenbildung eine Menge von 5,0 bis 9,5 kg MgO je t Stahl in Abhängigkeit vom Si-Gehalt des Roheisens nach dem Nomogramm zur Ermittlung des MgO-Zusatzes (b) zugesetzt werden,
- nach Blasende und Stahlabstich die gesamte Schlacke im Konverter verbleibt,
- anschließend das Roheisen eingefüllt wird,
- danach der Schrott eingesetzt wird,
- dann der Kalk abzüglich der Menge an CaO im Dolomit eingesetzt wird,

- zusätzlich zur Schlackenbildung so viel Dolomit zugesetzt wird, daß eine Menge von 5,0 bis 9,5 kg MgO je t Stahl in Abhängigkeit vom Si-Gehalt des Roheisens nach dem Nomogramm zur Ermittlung des MgO-Zusatzes (b) enthalten ist
- und nach Blasende nur die Hälfte der Schlacke abgezogen wird und bei den nachfolgenden Schmelzen nach dem beschriebenen Verfahren weitergearbeitet wird.

Bei dieser Verfahrensweise sind nur die Anfangs- und Endschlacken an MgO gesättigt. Die Sättigung an $2 \text{ CaO} \cdot \text{SiO}_2$ wird über die gesamte Frischzeit erreicht.

Des weiteren wird nach Anspruch 2 ein Verfahren gemäß dem Oberbegriff vorgeschlagen, welches gekennzeichnet ist durch folgende erfinderische Verfahrenskombination:

- daß bei dem Si-Gehalt im Roheisen von 0,4 bis 1,0 % im Verhältnis hierzu mit einer Schlackenmenge von etwa 120 bis etwa 390 kg je t Stahl bei Blasende nach dem Schlackenmengendiagramm (a) gearbeitet wird, indem
- der Anfangsschmelze vor bzw. bei Blasbeginn mit den Zuschlägen zur Schlackenbildung eine Menge von 5,0 bis 9,5 kg MgO je t Stahl in Abhängigkeit vom Si-Gehalt des Roheisens nach dem Nomogramm zur Ermittlung des MgO-Zusatzes (b) zugesetzt werden,
- nach Blasende und Stahlabstich die gesamte Schlacke im Konverter verbleibt,
- danach das Roheisen eingefüllt wird,

- dann der Kalk abzüglich der Menge an CaO im Dolomit eingesetzt wird,
- zusätzlich zur Schlackenbildung so viel Dolomit gesetzt wird, daß eine Menge von 5,0 bis 9,5 kg MgO je t Stahl in Abhängigkeit vom Si-Gehalt des Roheisens nach dem Nomogramm zur Ermittlung des MgO -Zusatzes (b) enthalten ist,
- nach etwa 25 bis 30 % der Blasezeit der Schrott eingesetzt wird
- und nach Blasende nur die Hälfte der Schlacke abgezogen wird und bei den nachfolgenden Schmelzen nach dem beschriebenen Verfahren weitergearbeitet wird.

Bei dieser Verfahrensweise ist die Schlacke während des gesamten Frischprozesses an $2 \text{ CaO} \cdot \text{SiO}_2$ gesättigt. Die MgO -Gehalte nähern sich der Sättigungsgrenze. Gekennzeichnet ist diese Verfahrensweise durch eine bessere Löslichkeit der Schlacke für die zugesetzten Zuschlagstoffe, weil die Temperatur während des Frischprozesses in Abwesenheit des Schrottes zunächst steil ansteigt (Bild 7).

Die Temperatur bewegt sich bei Schrotteinsatzbeginn etwa um 1525°C , sie kann zwischen 1500 und 1550°C pendeln und steigt zum Ende des Frischprozesses bis auf etwa 1625°C . Das höhere Temperaturangebot bei Blasbeginn fördert die Auflösung des eingesetzten Dolomits und des Kalkes.

Eine vorteilhafte Weiterführung des Anspruchs 2 ergibt sich in Anspruch 3. Hier wird bei dem Einsetzen des Kalkes abzüglich der Menge an CaO im Dolomit nur etwa 20 bis 50 % der notwendigen Kalkmenge eingesetzt. Die Restmenge wird erst nach etwa 25 bis 30 % der Blasezeit zusammen mit dem Schrott eingesetzt. Da auch

die kühlende Wirkung des Kalkes zu Beginn des Blasprozesses reduziert wird, wird eine noch höhere Temperatur als bei dem Verfahren nach Anspruch 2 erreicht und somit eine weiter verbesserte Löslichkeit der Schlacke gegenüber den festen Zuschlagstoffen. Bei dieser Verfahrensweise ist die Schlacke während des gesamten Frischprozesses heterogen und an $2 \text{ CaO} \cdot \text{SiO}_2$ und an MgO gesättigt.

Überraschenderweise wurde bei dieser Fahrweise festgestellt, daß die FeO -Gehalte der Schlacke bei Blasbeginn bei einer Probenahme nach 30 % der Blasezeit sehr niedrig liegen. Beim klassischen LD-Verfahren liegen die FeO -Gehalte weit über 20 % und führen in Verbindung mit den sauren Schlacken zu einem starken Feuerfestangriff. Bei der beschriebenen, erfindungsgemäßen Arbeitsweise können die FeO -Gehalte bis auf 5 % erniedrigt werden.

Überraschenderweise wurde gefunden, daß die im klassischen LD-Verfahren erforderliche CaO -Menge um die für die MgO -Sättigung der Schlacke erforderliche MgO -Menge (nach Nomogramm b im Bild 2) vermindert werden kann. Die hieraus abgeleitete Maßnahme für die Durchführung des Verfahrens ist im Anspruch 4 dargelegt.

Nach Anspruch 5 ist es ferner vorteilhaft, wenn die zur Sättigung der Schlacke erforderliche MgO -Menge in feinkörniger Form von Blasbeginn an bis etwa 25 bis 30 % der Blasezeit zusammen mit einem Frischmittel eingeblasen wird.

Bei allen Verfahrensvarianten wird erfindungsgemäß bei Blasbeginn mit einer Schlackenmenge gearbeitet, wie sie aus dem Schlackemengendiagramm a aus Bild 1 zu entnehmen ist und die bei Blasende etwa der doppelten Menge gegenüber dem bekannten LD-Verfahren ohne Schlackenverwendung (Bild 1) entspricht. Außerdem wird die MgO -Zusatzmenge erfindungsgemäß nach einem Nomogramm zur Ermittlung des MgO -Zusatzes b (Bild 2) in Abhängigkeit vom Siliziumgehalt des Roheisens bei Blasbeginn gesetzt.

Es hat sich gezeigt, daß durch die erfindungsgemäß beschriebene Kombination von im Konverter verbleibender Schlacke der vorhergehenden Schmelze und dem Einsatz der Zuschlagstoffe Dolomit, Kalk und Schrott vor bzw. zu Frischbeginn bis zu 30 % der Blasezeit eine völlig neue, unerwartete Schlackenführung entstand. Entscheidend war die Feststellung, daß sich die Schmelzen ohne Auswurf verblasen ließen. Die Vorteile dieses Verfahrens sind in mehrfacher Hinsicht zu betrachten. Zum einen wird die Haltbarkeit der Konverterausmauerung durch Einstellung der Doppelsättigung an $2 \text{ CaO} \cdot \text{SiO}_2$ und MgO während der gesamten Blasezeit oder mindestens während der kritischen Anfangsphase deutlich verbessert. Zum anderen konnte die Menge der Zuschlagstoffe zur Sättigung der Schlacke an MgO durch die Zurückhaltung der flüssigen Konverterschlacke erheblich reduziert werden. Die Schlackenführung wird wesentlich gleichmäßig. Die doppelt gesättigte Schlacke an $2 \text{ CaO} \cdot \text{SiO}_2$ und MgO ist heterogen und bildet auf dem Konverterfutter einen schützenden Überzug. Die Sättigung an MgO erfolgt bevorzugt über Mervinit, Monticellit und Magnesiowüstit; in den Anfangsschlacken in erster Linie über Mervinit und Monticellit und in den Endschlacken nur über Magnesiowüstit. Der gegenüber dem klassischen LD-Verfahren verspätete Schrotteinsatz begünstigt weiterhin die Auflösungsbedingungen des eingesetzten Dolomites bzw. Kalkes in Folge höherer Anfangstemperaturen des Prozesses. Darüber hinaus wurde festgestellt, daß die Schwefelverteilung zwischen Metall und Schlacke wesentlich verbessert wurde und damit wesentlich bessere Endschwefelgehalte erreicht werden konnten. Ebenfalls wird die Entphosphorung gegenüber dem normalen LD-Verfahren verbessert.

Bild 3 gibt einen Überblick über den Einfluß der im Konverter verbleibenden Restschlacke auf die Basizität der Schlacke (ausgedrückt durch das Verhältnis $\frac{\% \text{ CaO}}{\% \text{ SiO}_2}$) während des Frischprozesses.

Stellvertretend für das normale LD-Verfahren ist der Verlauf der Basizität nach Angaben von Ijmuiden, nach der Auslegeschrift DE-AS 24 27 205 "Verfahren zur Aufbereitung von Metall auf Eisenbasis", Anmelderin: Murton, Crawford, B., Pittsburgh, Pa. (U.S.A.) und nach den Ergebnissen für normale Anfangsschlacken bei den Stahlwerken Peine-Salzgitter AG (P+S) dargestellt.

Im zweiten, mittleren Kurvenverlauf sind die Basizitätswerte enthalten, die durch die Wiederverwendung von Teilmengen an Schlacken, hier etwa 5 t bei einem 200 t-Konverter (25 kg Schlacke pro t Stahl) aus der Literatur bekannt geworden sind. Hier ist bereits ein Einfluß auf die Basizität der Anfangsschlacke festzustellen.

Aus dem dritten, oberen Kurvenverlauf ist zu entnehmen, daß die Basizität der Schlacke über den gesamten Schmelzablauf weiter angehoben wird, wenn bei Blasende die normal übliche Schlackenmenge im Konverter verbleibt und während des Blasens mit etwa doppelter Schlackenmenge entsprechend dem Schlackenmengendiagramm a (Bild 1) gearbeitet wird. Durch diese Maßnahme werden die besonders im ersten Drittel bis zur Hälfte der Blasezeit normalerweise sehr sauren Schlacken in ihrer Basizität beträchtlich angehoben und der durch die sauren Schlacken bedingte Konverterverschleiß wird vermieden.

Die Schlackenzusammensetzung während des Blasvorganges wird noch genauer beschrieben durch das Bild 4, durch die Darstellung des Verlaufes der Schlackenzusammensetzung im Dreistoff-

system $(\text{CaO} + \text{MnO} + \text{MgO})' - \text{FeO}' - \text{SiO}_2'$. Während beim normalen LD-Verfahren die Schlacke bei Blasbeginn den ungesättigten Bereich FeO - und SiO_2 -reicher Schlacken durchläuft, wird dieser Bereich beim Arbeiten mit höherer Basizität und gleichzeitigem Einsatz von MgO nicht mehr berührt und die Schlacke erreicht oder liegt während der gesamten Schmelzendauer im Gebiet der $2 \text{ CaO} \cdot \text{SiO}_2$ -Sättigung ($\sim 5\% \text{ MnO}$ und $\sim 10\% \text{ MgO}$). Beim Blasen mit der erfindungsgemäßen etwa doppelten Schlackenmenge bewegen sich die Schlacken von der Endschlacke in Richtung auf die $2 \text{ CaO} \cdot \text{SiO}_2$ -Verbindung und kehren wieder zur Endschlacke zurück. Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren werden über den gesamten Blasablauf wesentlich niedrigere FeO -Gehalte in der Schlacke eingestellt. Die Änderung der Schlackenzusammensetzung während des Blasablaufes ist also wesentlich geringer als beim normalen LD-Verfahren und verläuft im Bereich basischerer, eisenoxidulärmerer Schlacken, die einen wesentlich geringeren Konverterverschleiß zur Folge haben.

Die Sättigung der Schlacke an MgO beschreibt Bild 5. Während beim normalen LD-Verfahren die sauren Anfangsschlacken zur Erreichung der MgO -Sättigung 15 bis 20 % MgO lösen müssen, ist bei dem erfindungsgemäßen Verfahren, beim Arbeiten mit hoher Basizität auf Grund der im Konverter verbleibenden Schlacke, nur noch ein MgO -Gehalt von 8 bis 10 % in den Anfangsschlacken einzustellen. Als Magnesitträger wird am zweckmäßigsten Dolomit eingesetzt. Der Zeitpunkt des Einsatzes liegt vor bzw. bei Blasbeginn.

Eine Übersicht über die Basizität, die MgO -Gehalte und die Gehalte an gelöstem MgO (MgO_s) während der Blasezeit findet sich in Bild 6. Die MgO -Gehalte bei unterschiedlicher Verfahrensweise unterscheiden sich, sie gehen von gleichen Gehalten aus und enden bei glei-

chen Gehalten. Während nach dem Verfahren nach Anspruch 3 die MgO-Sättigung der Schlacke über die gesamte Schmelzzeit erreicht wird, sind bei einer Arbeitsweise nach Anspruch 1 und 2 nur die Anfangs- und Endschlacken an MgO gesättigt.

Der erfindungsgemäße Verfahrensablauf soll nachfolgend an drei Beispielen, die repräsentativ für zahlreiche Betriebsversuche sind, für die beanspruchten Verfahrensvariationen erläutert werden.

Das Beispiel 1 soll den Ablauf nach dem Anspruch 1 verdeutlichen.

Zunächst muß die Restschlacke gebildet werden. Hierfür wird in einem 200 t-Konverter eine LD-Schmelze nach dem üblichen Verfahren erzeugt. Vor Blasbeginn wird zusätzlich der Dolomit gesetzt. Die erforderliche MgO-Menge läßt sich dem Nomogramm aus Bild 2 entnehmen.

Bei Blasende verbleibt die gesamte flüssige Schlacke (22 t) im Konverter. Für die folgende Schmelze werden 49,7 t Schrott gesetzt. Auf Grund der Roheisenanalyse beträgt der Kalksatz 11,9 t. Hiervon wird der CaO-Anteil des Dolomits abgezogen nach folgender Berechnung.

Entsprechend dem Nomogramm zur Ermittlung des MgO-Zusatzes (Bild 2) wird für die vorliegende Roheisen-Analyse: C = 4,65 %, Si = 0,72 %, Mn = 0,55 %, P = 0,10 % und S = 0,011 % eine Menge MgO von 7,90 kg/t Stahl, d. h. 1580 kg für eine 200 t-Schmelze benötigt. Bei einem MgO-Gehalt von 37 % müssen 4270 kg Dolomit gesetzt werden.

14
- 17 -

Bei einem Anteil von 58 % CaO bringt der Dolomit eine CaO-Menge von 2470 ein. Da im Kalk ein Anteil von 92 % CaO enthalten ist, entspricht dies einer Menge von 2680 kg Kalk. Der Kalksatz muß also um diese Menge reduziert werden. Eingesetzt werden $11,9 - 2,68 = 9,22$ t Kalk nach dem Einfüllen von 172,7 t Roheisen. Anschließend werden 4,27 t Dolomit zugegeben. Danach beginnt der Frischprozeß. Zur Kontrolle wurde nach 4 Minuten = 30 % der Blasezeit der Prozeß zur Entnahme einer Stahl- und Schlackenprobe unterbrochen. Am Ende des Frischprozesses nach 13,7 Minuten betrug die Endtemperatur 1614°C . Die Stahl- und Schlackenanalysen und die Basizität nach 30 % und 100 % der Blasezeit wiesen folgende Werte auf:

Blasezeit	Stahlanalyse				
	% C	% Si	% Mn	% P	% S
30 %	3,01	0,13	0,27	0,056	0,018
100 %	0,05	-	0,12	0,011	0,012

Blasezeit	Schlackenanalyse					
	% Fe _{ges.}	% SiO ₂	% MnO	% P ₂ O ₅	% CaO	% MgO
30 %	14,01	23,79	9,57	1,68	37,09	5,22
100 %	20,21	11,83	4,79	1,99	41,32	6,53

Blasezeit	Basizität	
	% CaO	% SiO ₂
30 %	1,56	
100 %	3,49	

- 18 -
15

Nach dem Abstechen des Stahles werden 50 % der Schlacke (22 t) abgezogen. Die abgezogene Schlacke wird volumetrisch im Schlacken-
kübel gemessen, bzw. im Schlackenkübel gewogen. Bei der weiteren
Schmelzfolge wird immer 50 % der Schlacke abgezogen, so daß immer
die doppelte Schlackenmenge entsprechend dem Schlackenmengendia-
gramm a (Bild 1), bezogen auf das klassische LD-Verfahren, im
Konverter verbleibt. Die Anfangs- und Endschlacke wird bis 15 %
Blasezeit und ab 85 % Blasezeit an MgO gesättigt, wie aus dem
Bild 6 ersichtlich ist.

Das Beispiel 2 beschreibt die Betriebsbedingungen nach Anspruch 2.
Die Bildung der Restschlacke erfolgt wie bereits im Anspruch 1
beschrieben. Im Konverter befinden sich 22 t Restschlacke. Es wer-
den 172 t Roheisen eingefüllt mit folgender Roheisenanalyse:
C = 4,59 %, Si = 0,66 %, Mn = 0,52 %, P = 0,10 %, S = 0,010 %.
Sodann wird der Kalk und dann der Dolomit gesetzt. Die jeweiligen
Mengen errechnen sich wie folgt:

Aufgrund des Siliziumgehalts des Roheisens beträgt die MgO-Menge
(nach Bild 2) 7,2 kg/t Stahl; das entspricht bei einer 200 t-
Schmelze 1.400 kg MgO. Bei einem Gehalt von 37 % MgO im Dolomit
beträgt die einzusetzende Dolomitmenge 3890 kg. Der CaO-Anteil im
Dolomit beträgt 58 %, das sind 2256 kg CaO und bei 92 % CaO im
Kalk ergibt das eine Kalkmenge von 2450 kg. Aufgrund der Roheisen-
analyse beträgt der Kalksatz 10,16 t, hiervon sind 2,45 t abzu-
ziehen, so daß die einzusetzende Kalkmenge 7,71 t beträgt.

Nach einer Blasezeit von 3,92 Minuten (27,3 % Blasezeit) wird der
Konverter umgelegt und es wird eine Stahl- und Schlackenprobe ent-
nommen. Nach Einsatz von 50 t Schrott wird die Schmelze fertig

16
- 19 -

geblasen. Das Blasende lag bei 14,35 Minuten. Die Stahltemperatur betrug 1622°C. Es wird eine Probe aus Stahl und Schlacke entnommen. Nach Abstich von 203 t Stahl wird die Hälfte der Schlacke ausgeleert, so daß für die folgende Schmelze 22 t Schlacke im Konverter verbleiben. Die Stahl- und Schlackenanalysen und die Basizität der Schlacke nach ca. 30 % und nach 100 % Blasezeit ergab folgende Werte:

Blasezeit	Stahlanalyse				
	% C	% Si	% Mn	% P	% S
30 %	2,85	0,07	0,30	0,051	0,015
100 %	0,04	-	0,11	0,012	0,011

Blasezeit	Schlackenanalyse						Basizität
	% Fe _{ges.}	% SiO ₂	% MnO	% P ₂ O ₅	% CaO	% MgO	$\frac{\% \text{CaO}}{\% \text{SiO}_2}$
30 %	13,06	25,30	7,13	1,41	41,50	7,30	1,64
100 %	19,44	12,57	4,61	2,11	43,83	6,10	3,23

Wie aus Bild 6 entnommen werden kann, ist bei dieser Fahrweise die Schlacke bis 20 % und ab 80 % Blasezeit an MgO gesättigt.

Beispiel 3 verdeutlicht den Ablauf nach dem Anspruch 3.

Die Bildung der Restschlacke erfolgt hier zunächst wie bei dem Beispiel 1 beschrieben. Im Konverter befinden sich dann 22 t Schlacke. Dazu werden 175,2 t Roheisen eingefüllt mit folgender Roheisenanalyse: C = 4,62 %, Si = 0,68 %, Mn = 0,51 %, P = 0,10 %, S = 0,009 %. Dann wird ein Teil des Kalkes gesetzt. Die Berechnung der Kalk- und Dolomitmenge erfolgt nach dem folgenden Schema.

Die notwendige MgO-Menge ist nach dem Nomogramm (Bild 2) mit 7,5 kg/t Stahl zu entnehmen, das entspricht bei einer 200 t-

17
- 20 -

Schmelze 1500 kg MgO. Bei einem Anteil von 37 % MgO im Dolomit errechnet sich die Dolomitmenge zu 4050 kg. Der CaO-Anteil des Dolomits beträgt (bei 58 %) 2350 kg, entsprechend 2550 kg Kalk. Der Kalksatz beträgt auf Grund der Roheisenanalyse 10,45 t; hiervon gehen 2,55 t ab, so daß eine Menge von 7,9 t Kalk verbleibt; von dieser Menge werden 2,5 t Kalk eingesetzt. Anschließend wird die errechnete Menge von 4,05 t Dolomit gesetzt. Dann beginnt der Frischprozess. Nach 30 % der Blasezeit (3,92 Blase-minuten) wird der Prozeß unterbrochen, es wird eine Stahl- und Schlackenprobe entnommen und es werden eine Menge von 47,2 t Schrott und die Restkalkmenge von 5,4 t gesetzt. Nach 13,67 Minuten war die Schmelze fertig geblasen und die Endtemperatur betrug 1639°C. Die Stahl- und Schlackenanalysen und die Basizität nach 30 % und nach 100 % der Blasezeit wiesen hier folgende Werte auf:

Blasezeit	Stahlanalyse				
	% C	% Si	% Mn	% P	% S
30 %	2,77	0,05	0,35	0,068	0,016
100 %	0,04	-	0,12	0,012	0,013

Blasezeit	Schlackenanalyse						Basizität $\frac{\% \text{ CaO}}{\% \text{ SiO}_2}$
	% Fe _{ges.}	% SiO ₂	% MnO	% P ₂ O ₅	% CaO	% MgO	
30 %	5,51	28,99	6,30	0,93	46,50	9,78	1,60
100 %	19,4	13,68	4,99	2,05	42,84	7,14	3,13

Wie aus Bild 6 entnommen werden kann, ist bei dieser Fahrweise die Schlacke von Blasbeginn an bis zum Blasende an MgO gesättigt.

P a t e n t a n s p r ü c h e :

1. Verfahren zur Erzeugung von Stahl im basischen Konverter unter Verwendung von flüssiger Konverterschlacke, d a -
d u r c h g e k e n n z e i c h n e t ,

- daß bei einem Si-Gehalt im Roheisen von 0,4 bis 1,0 % im Verhältnis hierzu mit einer Schlackenmenge von etwa 120 bis etwa 390 kg je t Stahl bei Blasende nach dem Schlackenmengendiagramm (a) gearbeitet wird, indem
- der Anfangsschmelze vor bzw. bei Blasbeginn mit den Zuschlägen zur Schlackenbildung eine Menge von 5,0 bis 9,5 kg MgO je t Stahl in Abhängigkeit vom Si-Gehalt des Roheisens nach dem Nomogramm zur Ermittlung des MgO-Zusatzes (b) zugesetzt werden,
- nach Blasende und Stahlabstich die gesamte Schlacke im Konverter verbleibt,
- anschließend das Roheisen eingefüllt wird,
- danach der Schrott eingesetzt wird,
- dann der Kalk abzüglich der Menge an CaO im Dolomit eingesetzt wird,

- 2 -

- zusätzlich zur Schlackenbildung so viel Dolomit zugesetzt wird, daß eine Menge von 5,0 bis 9,5 kg MgO je t Stahl in Abhängigkeit vom Si-Gehalt des Roheisens nach dem Nomogramm zur Ermittlung des MgO-Zusatzes (b) enthalten ist
- und nach Blasende nur die Hälfte der Schlacke abgezogen wird und bei den nachfolgenden Schmelzen nach dem beschriebenen Verfahren weitergearbeitet wird.

2. Verfahren zur Erzeugung von Stahl im basischen Konverter unter Verwendung von flüssiger Konverterschlacke, d a -
d u r c h g e k e n n z e i c h n e t ,

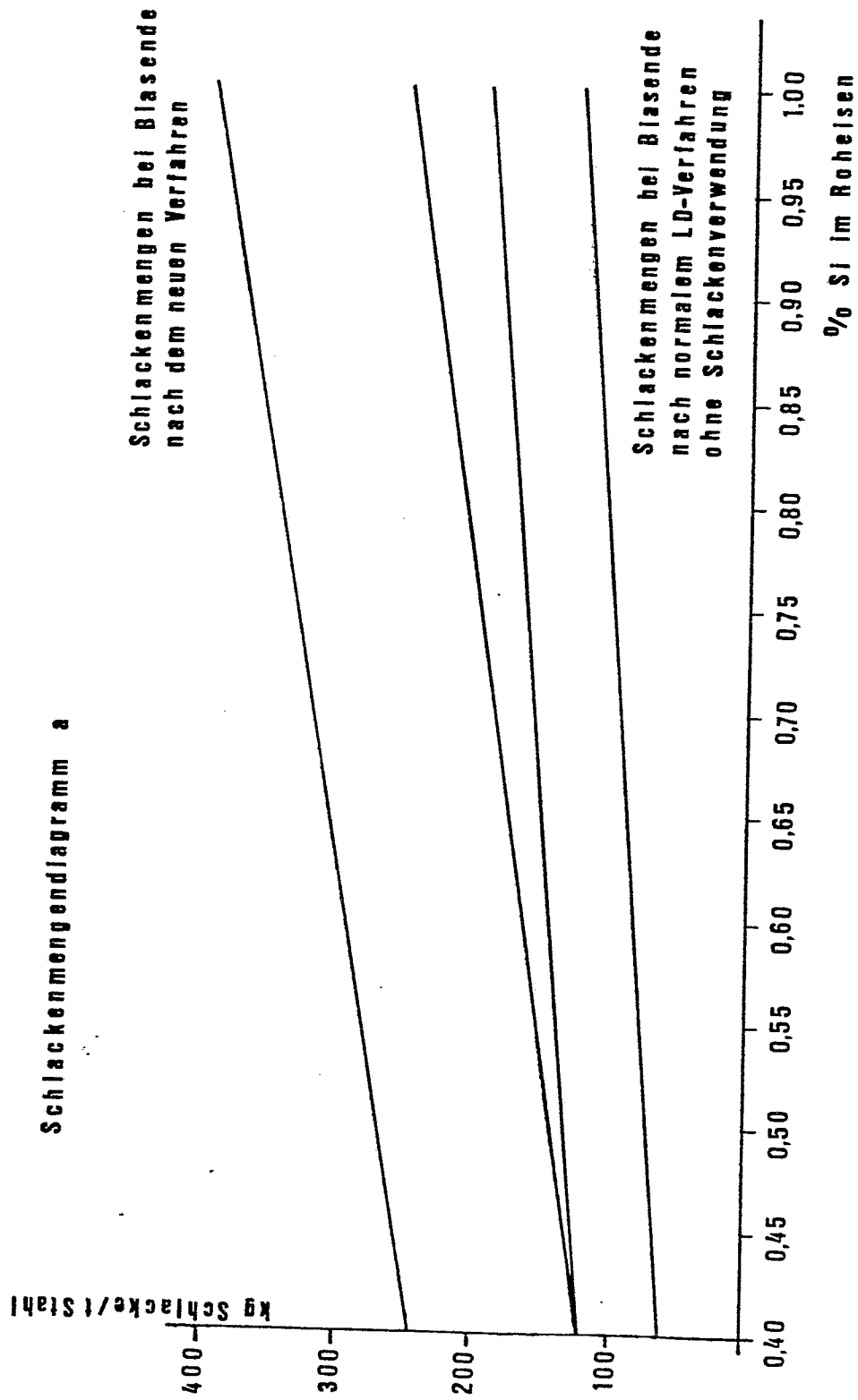
- daß bei einem Si-Gehalt im Roheisen von 0,4 bis 1,0 % im Verhältnis hierzu mit einer Schlackenmenge von etwa 120 bis etwa 390 kg je t Stahl bei Blasende nach dem Schlackenmengendiagramm (a) gearbeitet wird, indem
- der Anfangsschmelze vor bzw. bei Blasbeginn mit den Zuschlägen zur Schlackenbildung eine Menge von 5,0 bis 9,5 kg MgO je t Stahl in Abhängigkeit vom Si-Gehalt des Roheisens nach dem Nomogramm zur Ermittlung des MgO-Zusatzes (b) zugesetzt werden,
- nach Blasende und Stahlabstich die gesamte Schlacke im Konverter verbleibt,
- danach das Roheisen eingefüllt wird,
- dann der Kalk abzüglich der Menge an CaO im Dolomit eingesetzt wird,

- 3 -

- zusätzlich zur Schlackenbildung so viel Dolomit gesetzt wird, daß eine Menge von 5,0 bis 9,5 kg MgO je t Stahl in Abhängigkeit vom Si-Gehalt des Roheisens nach dem Nomogramm zur Ermittlung des MgO-Zusatzes (b) enthalten ist,
 - nach etwa 25 bis 30 % der Blasezeit der Schrott eingesetzt wird
 - und nach Blasende nur die Hälfte der Schlacke abgezogen wird und bei den nachfolgenden Schmelzen nach dem beschriebenen Verfahren weitergearbeitet wird.
3. Verfahren nach Anspruch 2, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß nach dem Verbleiben der Schlacke im Konverter bei dem Einsetzen des Kalkes abzüglich der Menge an CaO im Dolomit nur etwa 20 bis 50 % der notwendigen Kalkmenge eingesetzt und die erforderliche Restmenge an Kalk zusammen mit dem Schrott nach etwa 25 bis 30 % der Blasezeit eingesetzt wird.
4. Verfahren nach Anspruch 1, 2 und 3, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß die erforderliche CaO-Menge um die nach dem Nomogramm b gesetzte MgO-Menge vermindert wird.
5. Verfahren nach Anspruch 1, 2, 3 und 4, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß die für die Sättigung der Schlacke erforderliche MgO-Menge in feinkörniger Form von Blasanfang an bis etwa 25 % bis 30 % der Blasezeit zusammen mit einem Frischmittel eingeblasen wird.

1/7

Bild 1



2/7

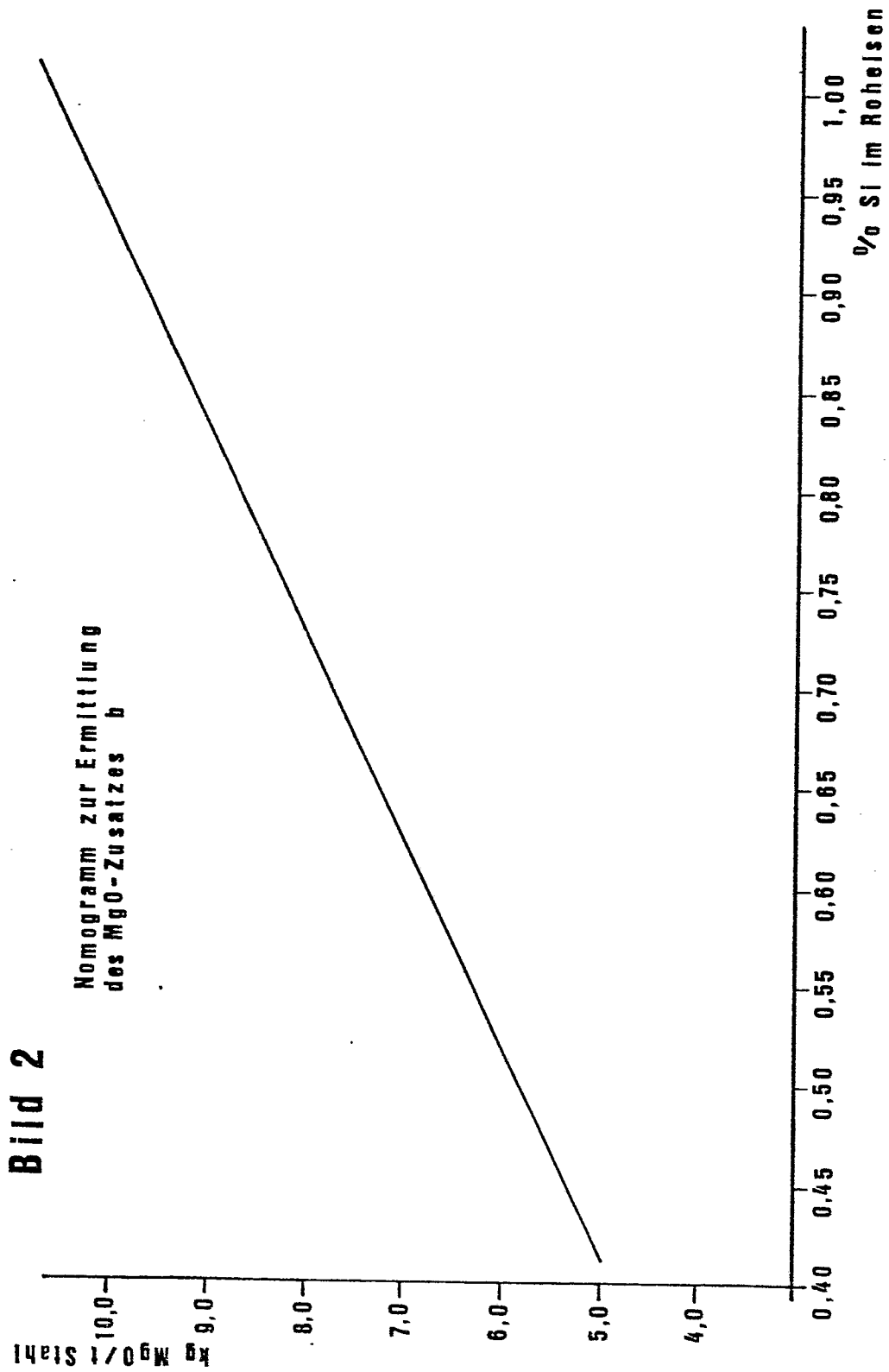
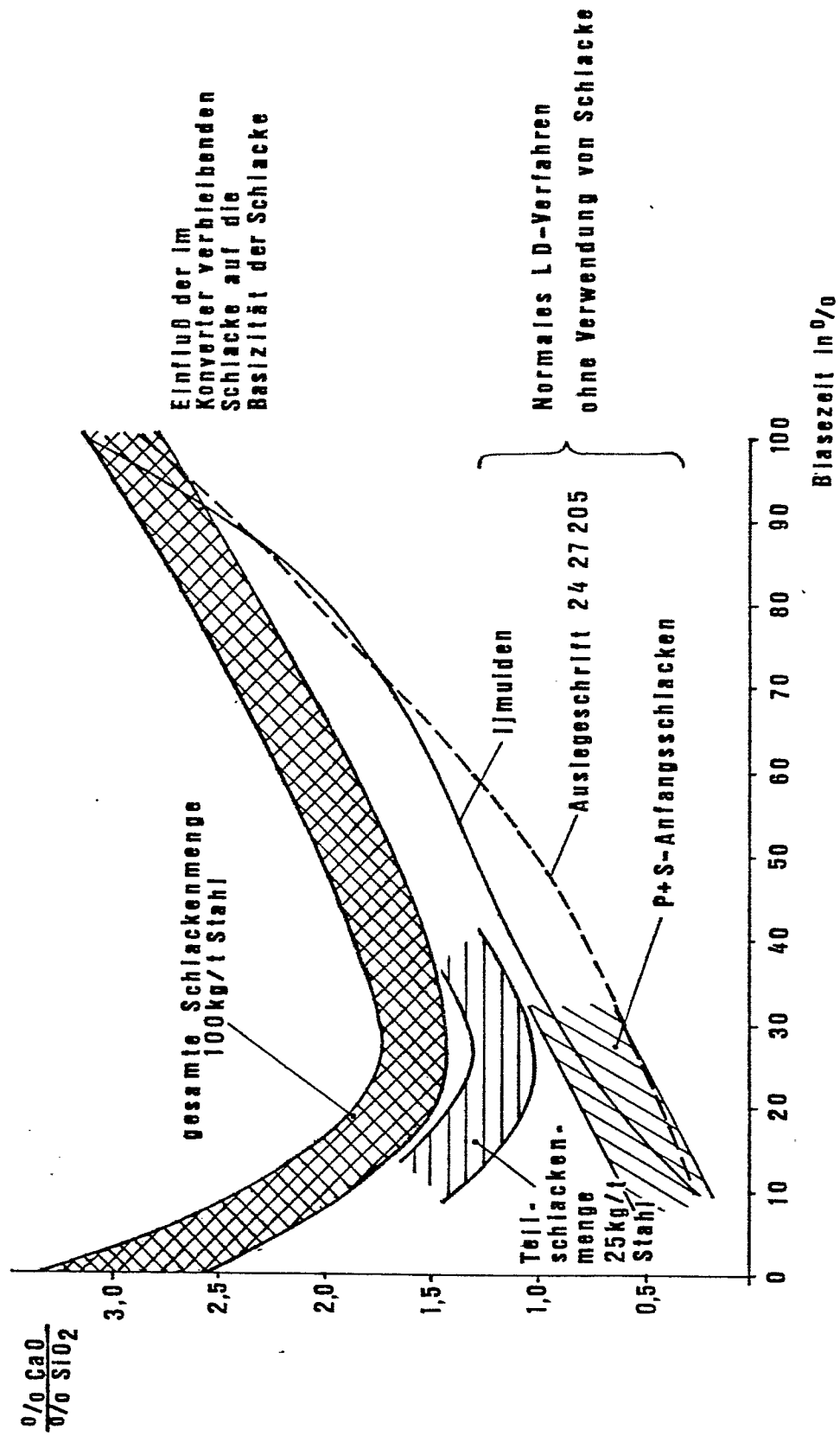
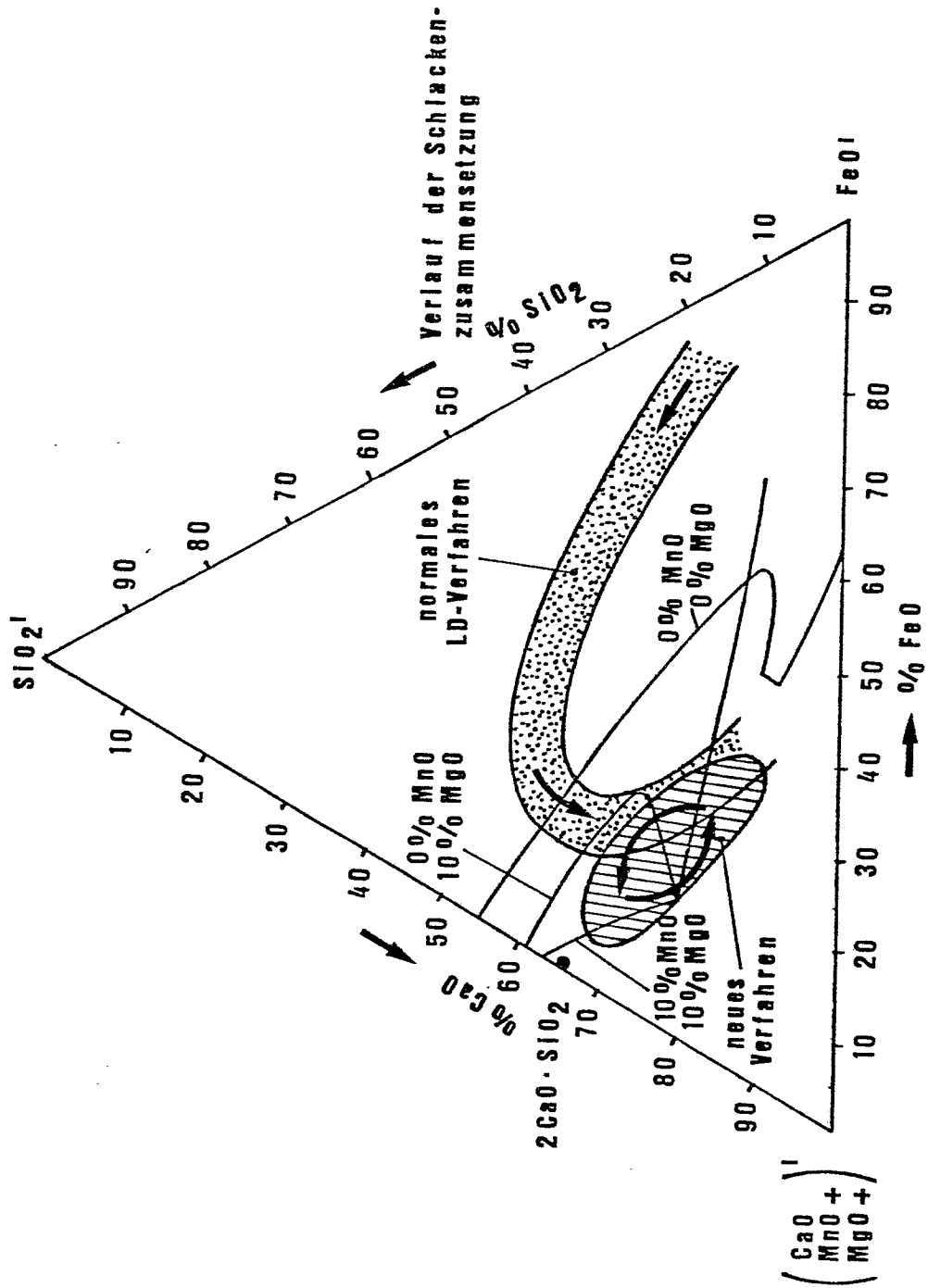


Bild 3

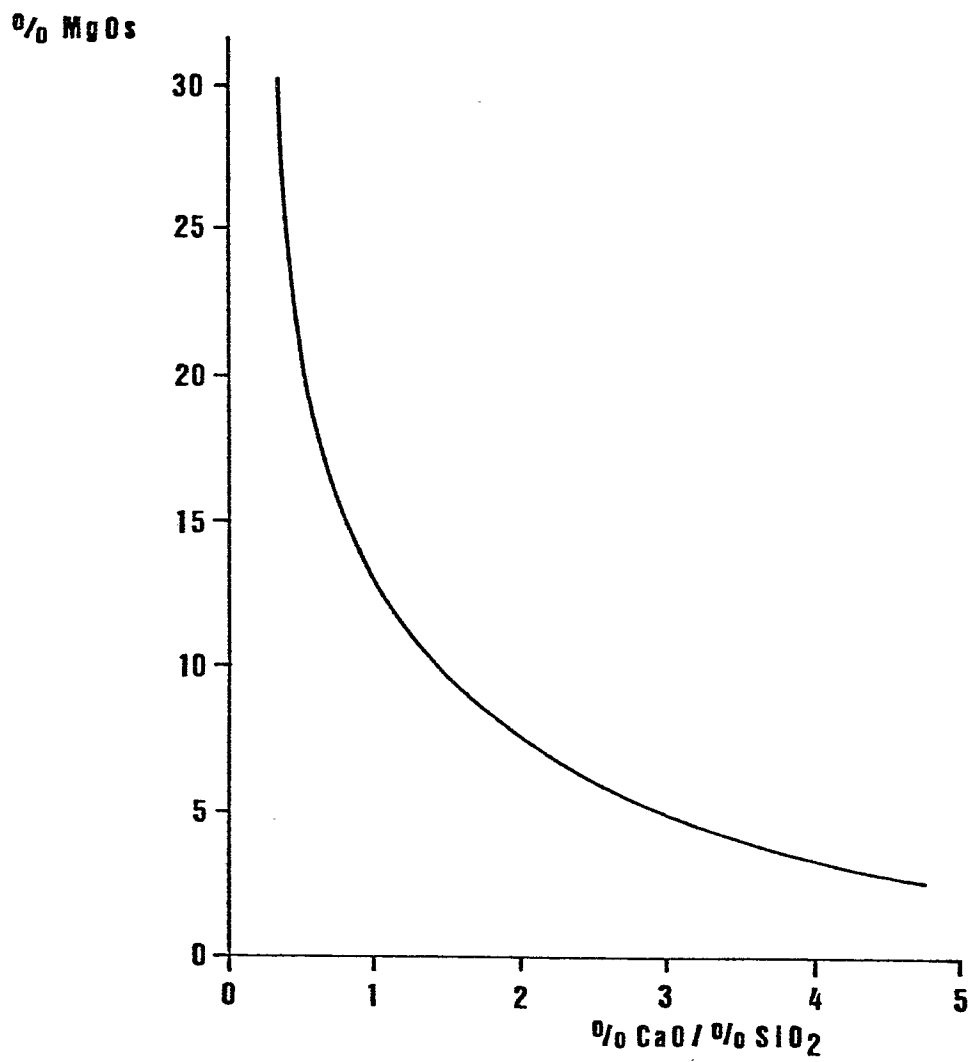


4/7

Bild 4



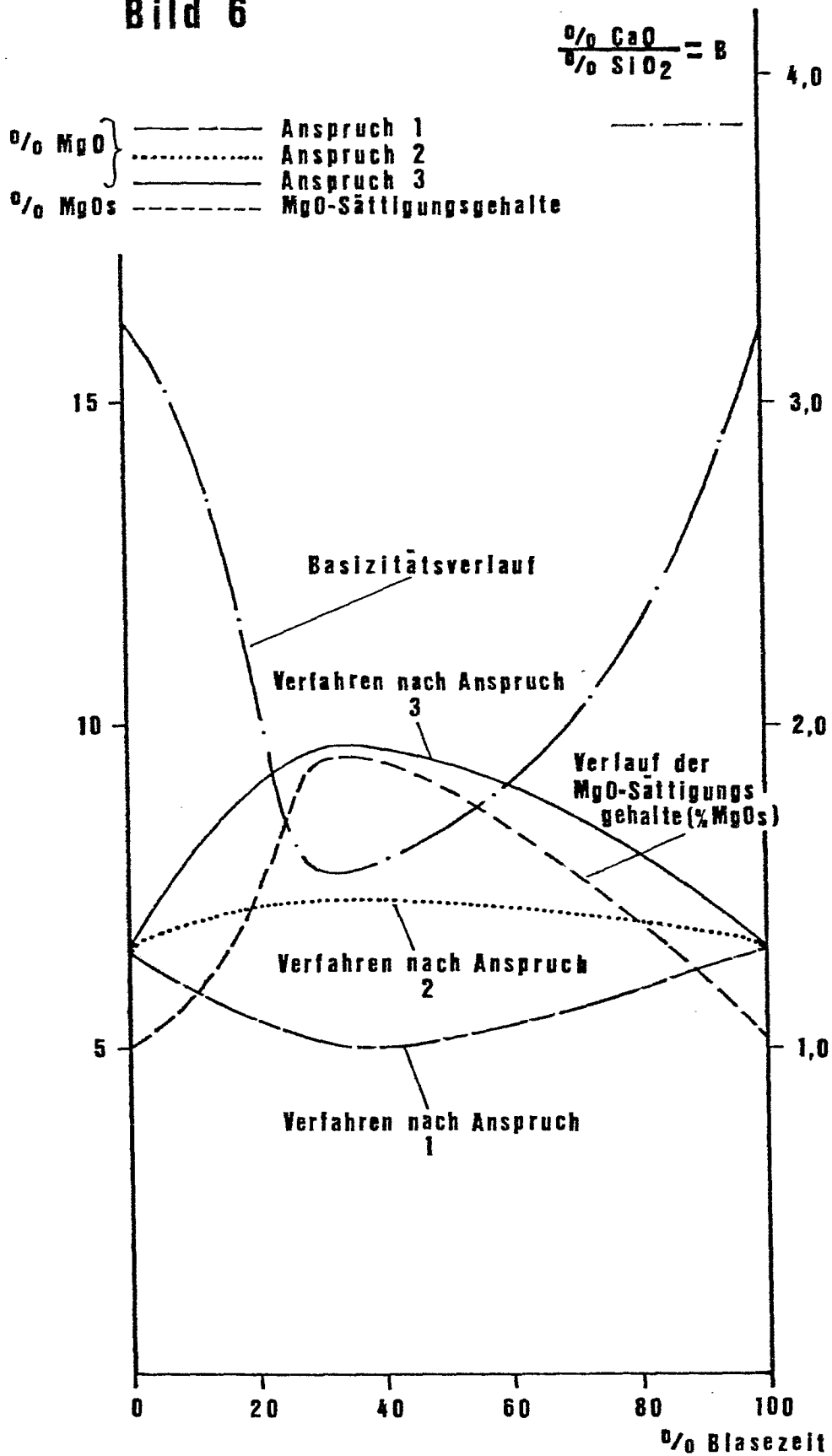
5/7

Bild 5

MgO-Sättigungsgehalte in Abhängigkeit von der
Basizität der Schlacke bei 1600 °C

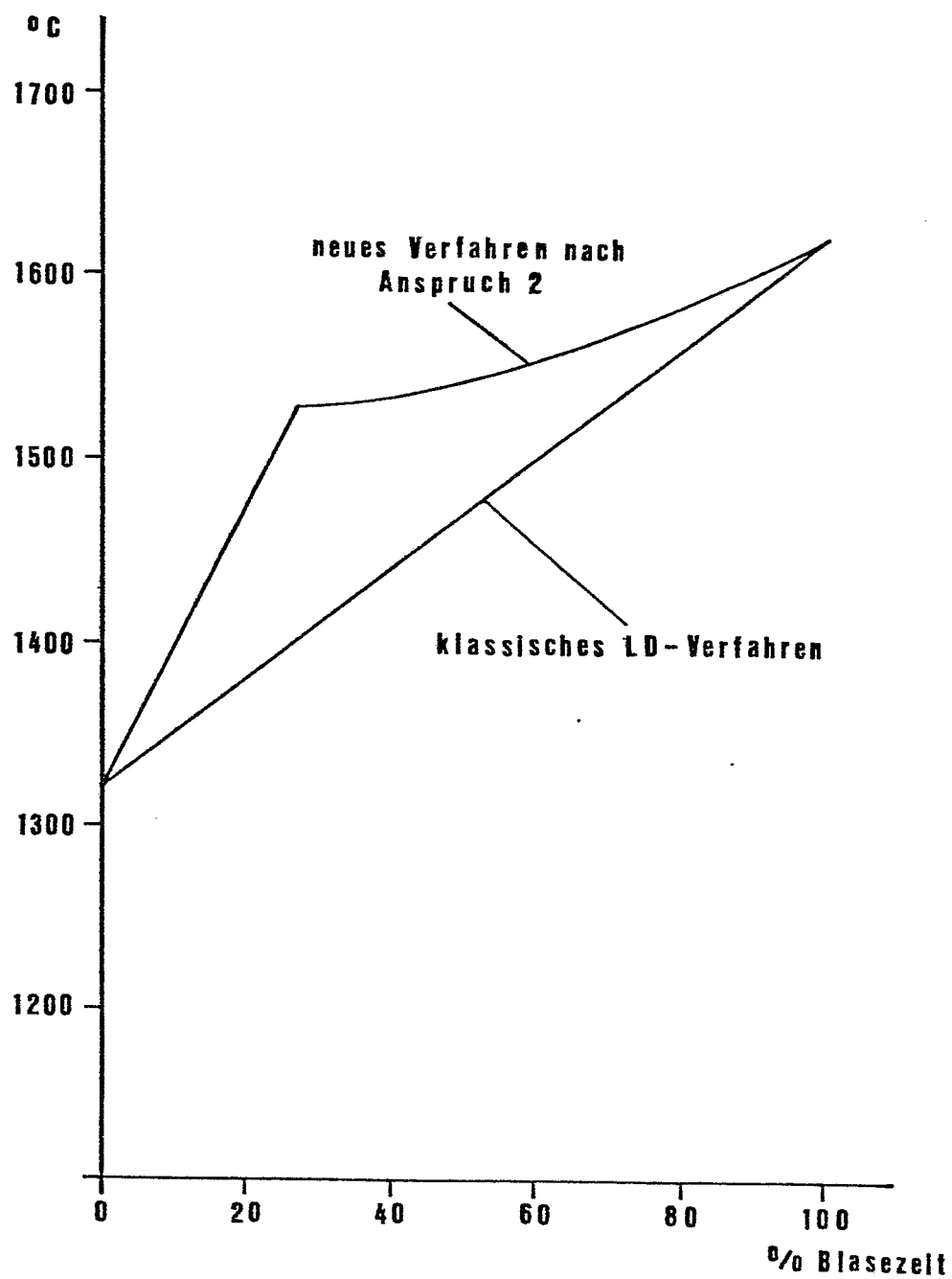
6/7

Bild 6



7/7

Bild 7





Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0050743

Nummer der Anmeldung

EP 81 10 7683

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. ³)
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	betrifft Anspruch	
	STEEL IN THE USSR, Band 3, Nr. 8, August 1973, V.I. BAPTIZMANSKII et al.: "Improving slag formation in basic oxygen furnaces", Seiten 634-638 * Seite 637, Spalte 2, Punkt 4; Seite 638, Spalte 1, Punkt 9(ii)* ---	1	C 21 C 5/36 C 21 C 5/44
D	STEEL IN THE USSR, Band 2, Nr. 8, August 1972, A.F. KUZNETSOV et al.: "Accelerating slag formation when melting steel in basic oxygen furnaces", Seiten 608-611 * Seite 608, Zusammenfassung * ---	1	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. ³) C 21 C F 27 D
A	STAHL UND EISEN, Band 100, Nr. 20, 6. Oktober 1980, DÜSSELDORF (DE) K-H. OBST et al.: Über das Auflösungsverhalten von Magnesium-oxid in der Schlacke beim LD-Verfahren", Seiten 1194-1201 * Seite 1195, Spalte 2, Absatz 3; Seite 1197, Spalte 1, Absätze 2 und 3; Spalte 2, Absätze 1 und 3; Seite 1200, Spalten 1 und 2 * ---		KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X: von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y: von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A: technologischer Hintergrund O: nichtschriftliche Offenbarung P: Zwischenliteratur T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E: älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D: in der Anmeldung angeführtes Dokument L: aus andern Gründen angeführtes Dokument &: Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument
A/D	DE - A - 2 852 248 (STAHLWERKE PEINE-SALZGITTER) * Patentansprüche * ---		
A	FR - A - 1 346 148 (C.N.R.M.) * insgesamt * ---	. / . .	
☒ Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer	
Den Haag	21.12.1981	SCHROEDER	

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. ³)
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der Maßgeblichen Teile	betrifft Anspruch	
A	<u>FR - A - 1 536 457 (I.R.S.I.D.)</u> * Zusammenfassung * ---		
A	<u>DE - B - 1 303 099 (PFIZER)</u> * Patentansprüche * -----		
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. ³)