

⑫

## EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

④⑤ Veröffentlichungstag der Patentschrift:  
**08.01.86**

⑤① Int. Cl.⁴: **C 21 C 5/36, C 21 C 5/44**

②① Anmeldenummer: **81902685.7**

②② Anmeldetag: **28.09.81**

⑧⑥ Internationale Anmeldenummer:  
**PCT/EP 81/00152**

⑧⑦ Internationale Veröffentlichungsnummer:  
**WO 82/01565 (13.05.82 Gazette 82/12)**

⑤④ **VERFAHREN ZUR ERZEUGUNG VON STAHL IM BASISCHEN KONVERTER UNTER VERWENDUNG VON FLÜSSIGER KONVERTERSCHALCKE.**

Verbunden mit 81107683.5/0050743 (europäische Anmeldenummer/Veröffentlichungsnummer) durch Entscheidung vom 25.07.84.

③⑩ Priorität: **29.10.80 DE 3040630**

④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
**03.11.82 Patentblatt 82/44**

④⑤ Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:  
**08.01.86 Patentblatt 86/2**

⑧④ Benannte Vertragsstaaten:  
**BE FR GB IT LU NL**

⑤⑥ Entgegenhaltungen:  
**DE - A - 2 852 248**  
**DE - B - 1 303 099**  
**FR - A - 1 346 148**  
**FR - A - 1 536 457**

Steel in the USSR, Band 3, Nr. 8, veröffentlicht in August 1973 (London, GB), V.I. Baptizmanskil u.a. "Improving slag formation in basic-oxygen furnaces", Seiten 634-638

Steel in the USSR, Band 2, Nr. 8, veröffentlicht in August 1972 (London, GB), A.F. Kuznetsov u.a. "Accelerating

⑦③ Patentinhaber: **Stahlwerke Peine-Salzgitter AG, Postfach 41 11 80, D-3320 Salzgitter 41 (DE)**

⑦② Erfinder: **MAHN, Gustav, Anton-Ulrich-Strasse 8, D-3340 Wolfenbüttel (DE)**  
Erfinder: **NOLLE, Dieter, Fontaneweg 40, D-3340 Wolfenbüttel (DE)**  
Erfinder: **EULENBURG, Ulrich, Humboldtallee 25, D-3320 Salzgitter 1 (DE)**

⑤⑥ Entgegenhaltungen: (Fortsetzung)  
**slag formation when melting steel in basic oxygen furnaces", Seiten 608-611**  
**Stahl und Eisen, Band 100, Nr. 20, veröffentlicht am 6. Oktober 1980, (Verein Deutscher Eisenhüttenleute), K.H. Obst u.a. "Über das Auflösungsverhalten von Magnesiumoxide in der Schlacke beim LD-Verfahren", Seiten 1194-1201**

**EP 0 063 569 B1**

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).

## Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Erzeugung von Stahl im basischen Konverter unter Verwendung von flüssiger Konverterschlacke, bei dem eine an MgO und CaO bzw. Dikalziumsilikat gesättigte Endschlacke anfällt.

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 Roheisen 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 Frischprozesses. 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-metallurgi-

scher Angriff der Schlacke auf die feuerfeste, basische Konverterausmauerung kann nur durch eine Sättigung der Schlacke an MgO und CaO bzw. 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 und CaO stiess aber deswegen bisher auf grosse Schwierigkeiten, weil sich das eingebrachte MgO und 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 2 852 248 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 an 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 1 509 342 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 (Kuznetsov 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 (Kuznetsov 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. («Revue 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-Schlacken) 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 ge-

mäss dem Oberbegriff vorgeschlagen, welches gekennzeichnet ist durch folgende erfinderische Verfahrenskombination:

- 5 – dass die Endschlacke der vorhergehenden Charge nach Blasende und Stahlabstich im Konverter verbleibt,
- dass dieser Schlacke vor bzw. bei Blasbeginn mit den Zuschlägen zur Schlackenbildung eine
- 10 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) (Bild 2) zugesetzt werden,
- dass anschliessend des Roheisens eingefüllt wird,
- 15 – dass danach der Schrott eingesetzt wird,
- dass dann soviel CaO zugesetzt wird, dass die Sättigung der Schlacke an CaO, bzw. Dikalziumsilikat erreicht wird,
- 20 – dass bei Blasende in Abhängigkeit vom Si-Gehalt im Roheisen von 0,4 bis 1,0% mit einer Schlackenmenge von etwa 120 bis etwa 390 kg je t Stahl nach dem Schlackenmengendiagramm (a) (Bild 1) gearbeitet wird,
- 25 – dass nach Blasende die Hälfte der Schlacke abgezogen wird und die im Konverter verbleibende Restmenge bei der folgenden Schmelze Verwendung findet.

30 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.

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

- dass die Endschlacke der vorhergehenden
- 40 Charge nach Blasende und Stahlabstich im Konverter verbleibt,
- dass dieser Schlacke vor bzw. bei Blasbeginn mit den Zuschlägen zur Schlackenbindung eine Menge von 5,0 bis 9,5 kg MgO je t Stahl in Abhängigkeit vom Si-Gehalt des Roheisens nach dem
- 45 Nomogramm zur Ermittlung des MgO-Zusatzes (b) (Bild 2) zugesetzt werden,
- dass anschliessend das Roheisen eingefüllt wird,
- 50 – dass so viel CaO zugesetzt wird, dass die Sättigung der Schlacke an CaO, bzw. Dikalziumsilikat dann erreicht wird,
- dass nach etwa 25 bis 30% der Blasezeit der Schrott eingesetzt wird,
- 55 – dass bei Blasende in Abhängigkeit vom Si-Gehalt im Roheisen von 0,4 bis 1,0% mit einer Schlackenmenge von etwa 120 bis etwa 390 kg je t Stahl nach dem Schlackenmengendiagramm (a) (Bild 1) gearbeitet wird,
- 60 – dass nach Blasende die Hälfte der Schlacke abgezogen wird und die im Konverter verbleibende Restmenge bei der folgenden Schmelze Verwendung findet.

65 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  $1525^\circ\text{C}$ , sie kann zwischen  $1500$  und  $1550^\circ\text{C}$  pendeln und steigt zum Ende des Frischprozesses bis auf etwa  $1625^\circ\text{C}$ . 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 der CaO-Menge abzüglich der Menge an CaO im Dolomit nur etwa 20 bis 50% der notwendigen CaO-Menge 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 Blasanfang an bis etwa 25 bis 30% der Blasezeit zusammen mit einem Frischmittel eingeblasen wird. Weiterhin kann nach Anspruch 6 die für die Sättigung der Schlacke erforderliche MgO-Menge in Form von Dolomit eingebracht werden, wobei die über den Dolomit eingebrachte CaO-Menge beim CaO-Zusatz zu berücksichtigen ist.

Bei allen Verfahrensvarianten wird erfindungsgemäss bei Blasbeginn mit einer Schlackenmenge gearbeitet, wie sie aus dem Schlackenmengendiagramm 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. Darüber hinaus wird nach der Erfindung soviel CaO zugesetzt, dass eine Sättigung der Schlacke an CaO bzw. Dikalziumsilikat erreicht wird.

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 vergleichmässigt. 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 Magnesiwüstit; in den Anfangsschlacken in erster Linie über Mervinit und Monticellit und in den Endschlacken nur über Magnesiwüstit. Der gegenüber dem klassischen LD-Verfahren verspätete Schrotteinsatz begünstigt weiterhin die Auflösungsbedingungen des eingesetzten Dolomites bzw. Kalkes infolge 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

$$\frac{\% \text{CaO}}{\% \text{SiO}_2}) \text{ während des Frischprozesses.}$$

Stellvertretend für das normale LD-Verfahren ist der Verlauf der Basizität nach Angaben von Ijmuiden, nach der Auslegeschrift DE-AS 2 427 205 «Verfahren zur Aufbereitung von Metall auf Eisenbasis», Anmelderin: Murton, Crawford, B., Pittsburgh, Pa. (USA) 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 Dreistoffsystem  $(\text{CaO} + \text{MnO} + \text{MgO})' - \text{FeO}' - \text{SiO}_2$ . Während beim normalen LD-Verfahren die Schlacke bei Blasbeginn den ungesättigten Bereich FeO- und  $\text{SiO}_2$ -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 Schmelzdauer im Gebiet der  $2 \text{ CaO} \cdot \text{SiO}_2$ -Sättigung ( $-5\% \text{ MnO}$  und  $-10\% \text{ MgO}$ ). 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, eisenoxidulärerer 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 aufgrund 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 ( $\text{MgO}_s$ ) 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 gleichen 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 Endschlacke 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. Aufgrund 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 je t Stahl, d.h. 1580 kg für eine 200-t-Schmelze benötigt. Bei einem MgO-Gehalt von 37% müssen 4270 kg Dolomit eingesetzt werden.

Bei einem Anteil von 58% CaO bringt der Dolomit eine CaO-Menge von 2470 kg 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						Basizität
	% Fe <sub>ges.</sub>	% SiO <sub>2</sub>	% MnO	% P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	% CaO	% MgO	$\frac{\% \text{CaO}}{\% \text{SiO}_2}$
30 %	14,01	23,79	9,57	1,68	37,09	5,22	1,56
100 %	20,21	11,83	4,79	1,99	41,32	6,53	3,49

Nach dem Abstechen des Stahles werden 50% der Schlacke (22 t) abgezogen. Die abgezogene Schlacke wird volumetrisch im Schlackenkübel gemessen, bzw. im Schlackenkübel gewogen. Bei der weiteren Schmelzfolge wird immer 50% der Schlacke abgezogen, so dass immer die doppelte Schlackenmenge entsprechend dem Schlackenmengendiagramm 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 Endschlacke erfolgt wie bereits im Anspruch 1 beschrieben. Im Konverter befinden sich 22 t Restschlacke. Es werden 172 t Roheisen eingefüllt mit folgender Roheisenanalyse: C = 4,59%, Si = 0,6%, 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 1400 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 Roheisenanalyse beträgt der Kalksatz 10,16 t, hiervon sind 2,45 t abziehen, 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 entnommen. Nach Einsatz von 50 t Schrott wird die Schmelze fertiggeblasen. 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 <sub>ges.</sub>	% SiO <sub>2</sub>	% MnO	% P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	% 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 Endschlacke 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 Nominogramm (Bild 2) mit 7,5 kg/t Stahl zu entnehmen, das entspricht bei einer 200-t-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 aufgrund 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 Blaseminuten) 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 fertiggeblasen 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
	% Fe <sub>ges.</sub>	% SiO <sub>2</sub>	% MnO	% P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	% CaO	% MgO	$\frac{\% \text{CaO}}{\% \text{SiO}_2}$
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 bis zum Blasende an MgO gesättigt.

#### Patentansprüche

1. Verfahren zur Erzeugung von Stahl im basischen Konverter unter Verwendung von flüssiger Konverterschlacke, bei dem eine an MgO und CaO bzw. Dikalziumsilikat gesättigte Endschlacke anfällt, dadurch gekennzeichnet,

- dass die Endschlacke der vorhergehenden Charge nach Blasende und Stahlabstich im Konverter verbleibt,
- dass dieser Schlacke 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) (Bild 2) zugesetzt werden,
- dass anschliessend das Roheisen eingefüllt wird,
- dass danach der Schrott eingesetzt wird,
- dass dann so viel CaO zugesetzt wird, dass die Sättigung der Schlacke an CaO bzw. Dikalziumsilikat erreicht wird,
- dass bei Blasende in Abhängigkeit vom Si-Gehalt im Roheisen von 0,4 bis 1,0% mit einer Schlackenmenge von etwa 120 bis etwa 390 kg je t Stahl nach dem Schlackenmengendiagramm (a) (Bild 1) gearbeitet wird,
- dass nach Blasende die Hälfte der Schlacke abgezogen wird und die im Konverter verbleibende Restmenge bei der folgenden Schmelze Verwendung findet.

2. Verfahren zur Erzeugung von Stahl im basischen Konverter unter Verwendung von flüssiger Konverterschlacke, bei dem eine an MgO und CaO bzw. Dikalziumsilikat gesättigte Endschlacke anfällt, dadurch gekennzeichnet,

- dass die Endschlacke der vorhergehenden Charge nach Blasende und Stahlabstich im Konverter verbleibt,

25

- dass dieser Schlacke 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) (Bild 2) zugesetzt werden,
- dass anschliessend das Roheisen eingefüllt wird,
- dass dann so viel CaO zugesetzt wird, dass die Sättigung der Schlacke an CaO bzw. Dikalziumsilikat erreicht wird,
- dass nach etwa 25 bis 30% der Blasezeit der Schrott eingesetzt wird,
- dass bei Blasende in Abhängigkeit vom Si-Gehalt im Roheisen von 0,4 bis 1,0% mit einer Schlackenmenge von etwa 120 bis etwa 390 kg je t Stahl nach dem Schlackenmengendiagramm (a) (Bild 1) gearbeitet wird,
- dass nach Blasende die Hälfte der Schlacke abgezogen wird und die im Konverter verbleibende Restmenge bei der folgenden Schmelze Verwendung findet.

30

35

40

45

50

55

60

65

3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass beim Einsetzen der CaO-Menge nur etwa 20 bis 50% der notwendigen CaO-Menge eingesetzt und die erforderliche Restmenge an CaO zusammen mit dem Schrott nach etwa 25 bis 30% der Blasezeit eingesetzt werden.

4. Verfahren nach den Ansprüchen 1, 2 und 3, dadurch gekennzeichnet, dass die erforderliche CaO-Menge um die nach dem Nomogramm (b) gesetzte MgO-Menge vermindert wird.

5. Verfahren nach den Ansprüchen 1, 2 und 3, dadurch gekennzeichnet, dass die für die Sättigung der Schlacke erforderliche MgO-Menge in feinkörniger Form von Blasanfang bis etwa 25 bis 30% der Blasezeit zusammen mit einem Frischmittel eingeblasen wird.

6. Verfahren nach den Ansprüchen 1, 2 und 3, dadurch gekennzeichnet, dass die für die Sättigung der Schlacke erforderliche MgO-Menge in Form von Dolomit eingebracht wird, wobei die über den Dolomit eingebrachte CaO-Menge beim CaO-Zusatz zu berücksichtigen ist.

## Revendications

1. Procédé pour la production d'acier en convertisseur basique avec utilisation d'un laitier liquide de convertisseur, dans lequel est produit un laitier final saturé en MgO et CaO ou en silicate bicalcique, caractérisé en ce que:

- on laisse le laitier final de la charge précédente dans le convertisseur après la fin du soufflage et la coulée de l'acier,
- on ajoute à ce laitier, avant ou au début du soufflage, une quantité de 5,0 à 9,5 kg de MgO par tonne d'acier, en fonction de la teneur en Si de la fonte, suivant le nomogramme pour la détermination de l'addition de MgO (b) (fig. 2) en même temps que les fondants de formation du laitier,
- on réalise ensuite le chargement de la fonte,
- on introduit ensuite les ferrailles,
- on ajoute alors suffisamment de CaO pour atteindre la saturation du laitier en CaO ou en silicate bicalcique,
- on dispose à la fin du soufflage, en fonction de la teneur de 0,4 à 1,0% en Si dans la fonte, d'une quantité de laitier d'environ 120 à environ 390 kg par tonne d'acier suivant le diagramme pondéral du laitier (a) (fig. 1),
- on soutire, après la fin du soufflage, la moitié du laitier, la quantité de laitier restant dans le convertisseur étant utilisée pour la charge suivante.

2. Procédé pour la production d'acier en convertisseur basique avec utilisation d'un laitier liquide de convertisseur, dans lequel il se produit un laitier final saturé en MgO et CaO ou en silicate bicalcique, caractérisé en ce que:

- on laisse le laitier final de la charge précédente dans le convertisseur après la fin du soufflage et la coulée de l'acier,
- on ajoute à ce laitier, avant ou au début du soufflage, une quantité de 5,0 à 9,5 kg de MgO par tonne d'acier, en fonction de la teneur en Si de la fonte, suivant le nomogramme pour la détermination de l'addition de MgO (b) (fig. 2) en même temps que les fondants de formation du laitier,
- on réalise ensuite le chargement de la fonte,
- on ajoute alors suffisamment de CaO pour atteindre la saturation du laitier en CaO ou en silicate bicalcique,
- on ajoute les ferrailles après environ 25 à 30% de la durée du soufflage,
- on dispose à la fin du soufflage, en fonction de la teneur de 0,4 à 1,0% en Si dans la fonte, d'une quantité de laitier d'environ 120 à environ 390 kg par tonne d'acier suivant le diagramme pondéral du laitier (a) (fig. 1),
- on soutire après la fin du soufflage, la moitié du laitier, la quantité du laitier restant dans le convertisseur étant utilisée pour la charge suivante.

3. Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que lors de l'addition de la quantité de CaO, on n'introduit qu'environ 20 à 50% de la quantité de CaO nécessaire, la quantité restante de CaO nécessaire étant ajoutée, après environ 25 à 30% de la durée de soufflage, en même temps que les ferrailles.

4. Procédé selon les revendications 1, 2 et 3, caractérisé en ce qu'on diminue la quantité de CaO nécessaire de la quantité de MgO établie d'après le nomogramme (b).

5. Procédé selon les revendications 1, 2 et 3, caractérisé en ce qu'on introduit par soufflage la quantité de MgO nécessaire à la saturation du laitier, sous une forme finement granulée depuis le début jusqu'à environ 25 à 30% de la durée du soufflage, en même temps qu'un agent d'affinage.

6. Procédé selon les revendications 1, 2 et 3, caractérisé en ce qu'on introduit la quantité de MgO nécessaire à la saturation du laitier sous la forme de dolomite, la quantité de CaO introduite par l'intermédiaire de la dolomite étant prise en compte lors de l'addition du CaO.

## Claims

1. Method for the production of steel in a basic converter using fluid converter slag, whereby a final slag is obtained which is saturated with MgO and CaO or dicalcium silicate, characterised in that:

- the final slag of the previous charge remains in the converter after termination of the blowing process and after steel tapping;
- 5.0 kg to 9.5 kg MgO per ton of steel, in dependence upon the Si content in the pig iron, are added to this slag prior to, or at, the commencement of the blowing process together with the additions for slag formation, in accordance with the graph for determining the MgO addition (b) (fig. 2);
- the pig iron is subsequently introduced;
- the scrap metal is then introduced;
- so much CaO is then added that the slag becomes saturated with CaO or dicalcium silicate;
- at the end of the blowing process, in dependence upon the Si content in the pig iron of from 0.4% to 1.0% the operation is carried out with a slag quantity of from approximately 120 kg to approximately 390 kg per ton of steel, in accordance with diagram (a) illustrating the slag quantity (fig. 1);
- after the end of the blowing process, half of the slag is removed, and the residual quantity remaining in the converter is used in the subsequent smelt.

2. Method for the production of steel in a basic converter using fluid converter slag, whereby a final slag is obtained which is saturated with MgO and CaO or dicalcium silicate, characterised in that:



- the final slag of the previous charge remains in the converter after termination of the blowing process and after steel tapping;
- 5.0kg to 9.5kg MgO per ton of steel in dependence upon the Si content in the pig iron, are added to this slag prior to, or at, the commencement of the blowing process together with the additions for slag formation, in accordance with the graph for determining the MgO addition (b) (fig. 2);
- the pig iron is subsequently introduced;
- so much CaO is then added that the slag becomes saturated with CaO or dicalcium silicate;
- the scrap metal is introduced after approximately 25% to 30% of the blowing time;
- at the end of the blowing process, in dependence upon the Si content in the pig iron of from 0.4% to 1.0%, the operation is carried out with a slag quantity of from approximately 120 kg to approximately 390 kg per ton of steel, in accordance with diagram (2) illustrating the slag quantity (fig. 1);
- after the end of the blowing process, half of the slag is removed, and the residual quantity re-

maining in the converter is used in the subsequent smelt.

3. Method according to claim 2, characterised in that, for the introduction of the CaO only approximately 20% to 50% of the required CaO quantity is introduced and the remaining quantity of CaO required is introduced, together with the scrap metal, after approximately 25% to 30% of the blowing time.

4. Method according to claims 1, 2 and 3, characterised in that the required CaO quantity is reduced by an amount corresponding to the MgO quantity set according to the graph (b).

5. Method according to claims 1, 2 and 3, characterised in that the MgO quantity required to saturate the slag is blown-in in fine-grained form, together with an oxidising agent, starting from the commencement of the blowing process and continuing up to approximately 25% to 30% of the blowing time.

6. Method according to claims 1, 2 and 3, characterised in that the MgO quantity required to saturate the slag is introduced in the form of dolomite, whereby the CaO quantity introduced over the dolomite has to be taken into account for the CaO addition.

30

35

40

45

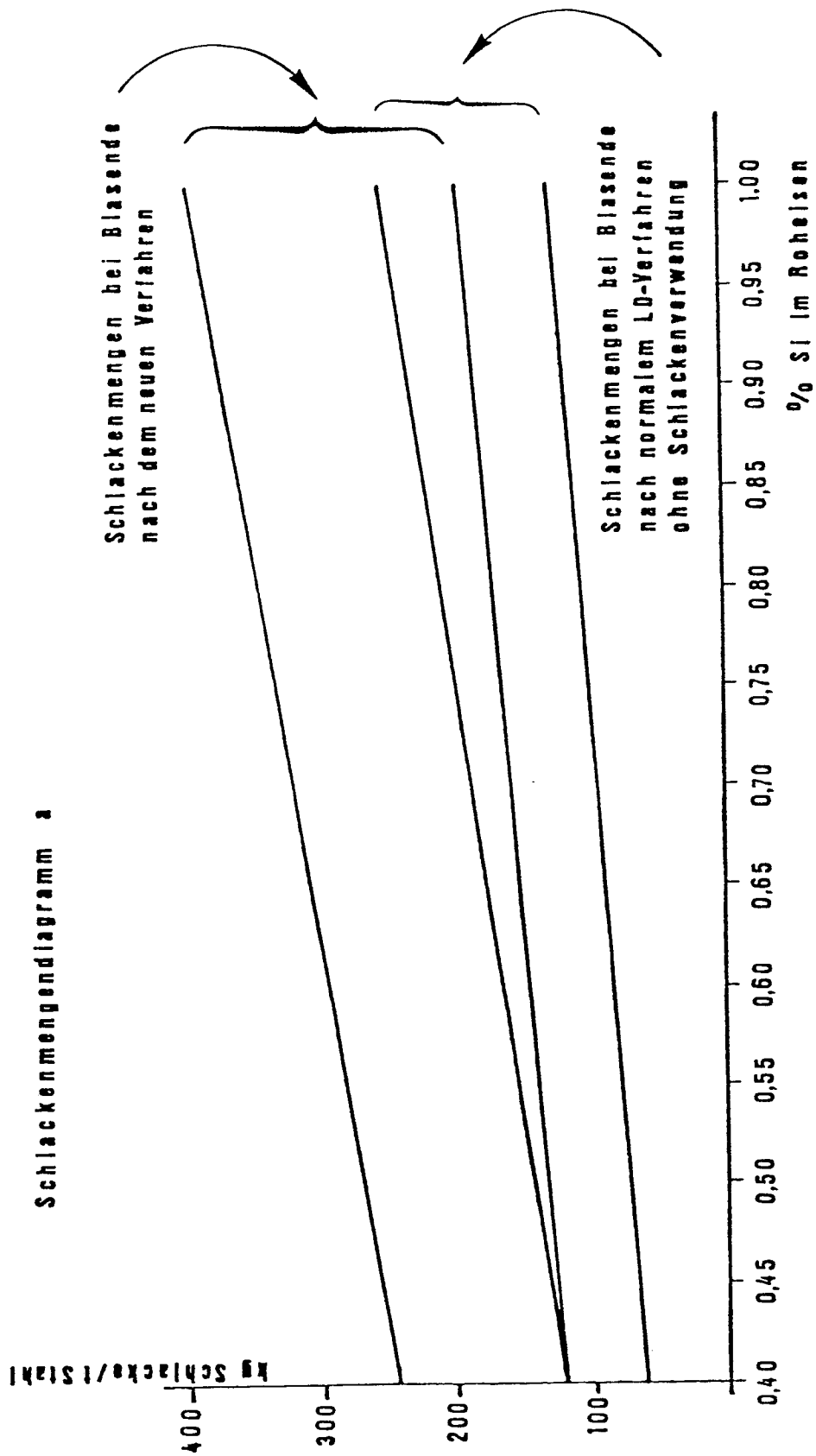
50

55

60

65

Bild 1



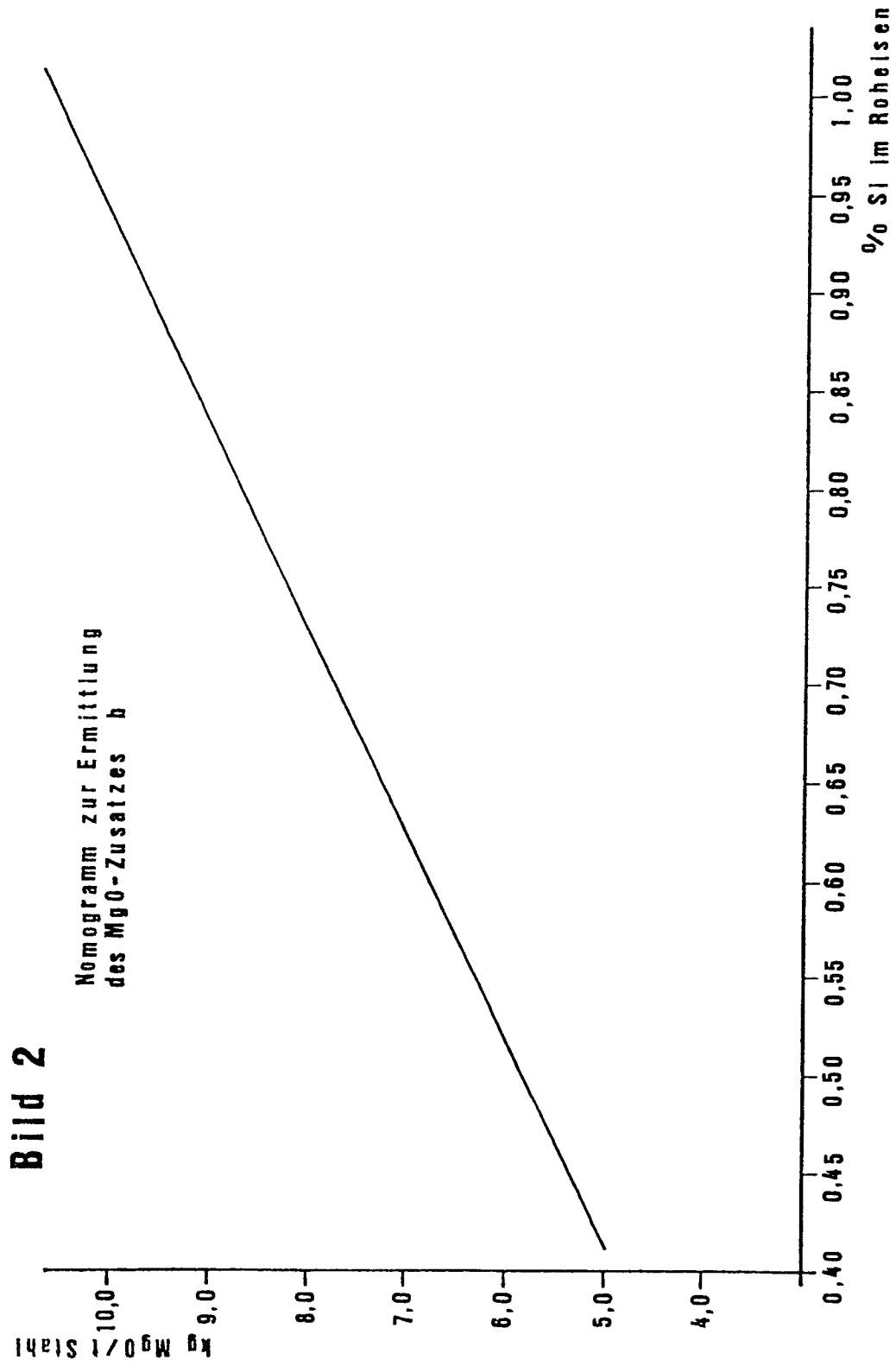


Bild 3

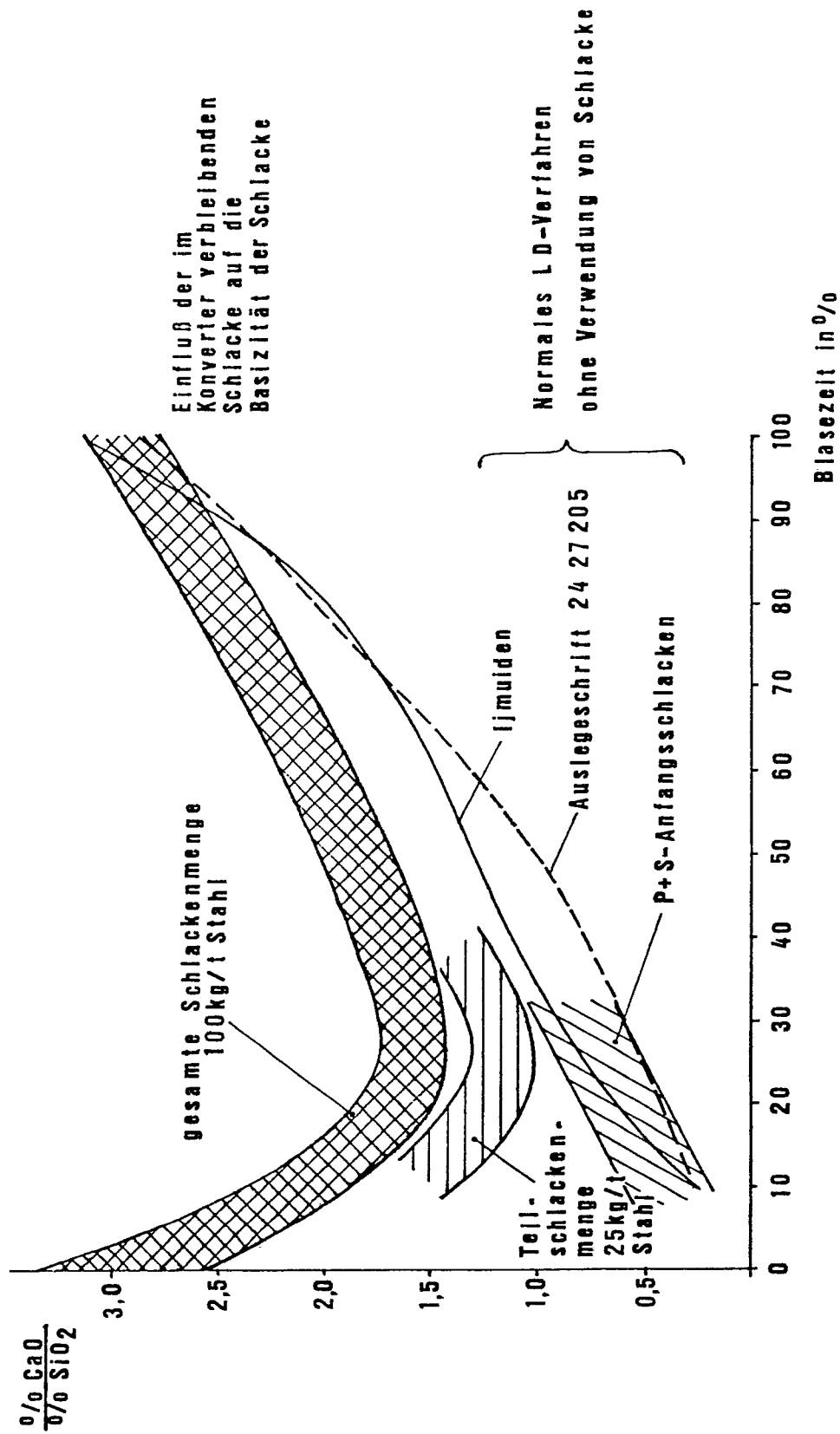
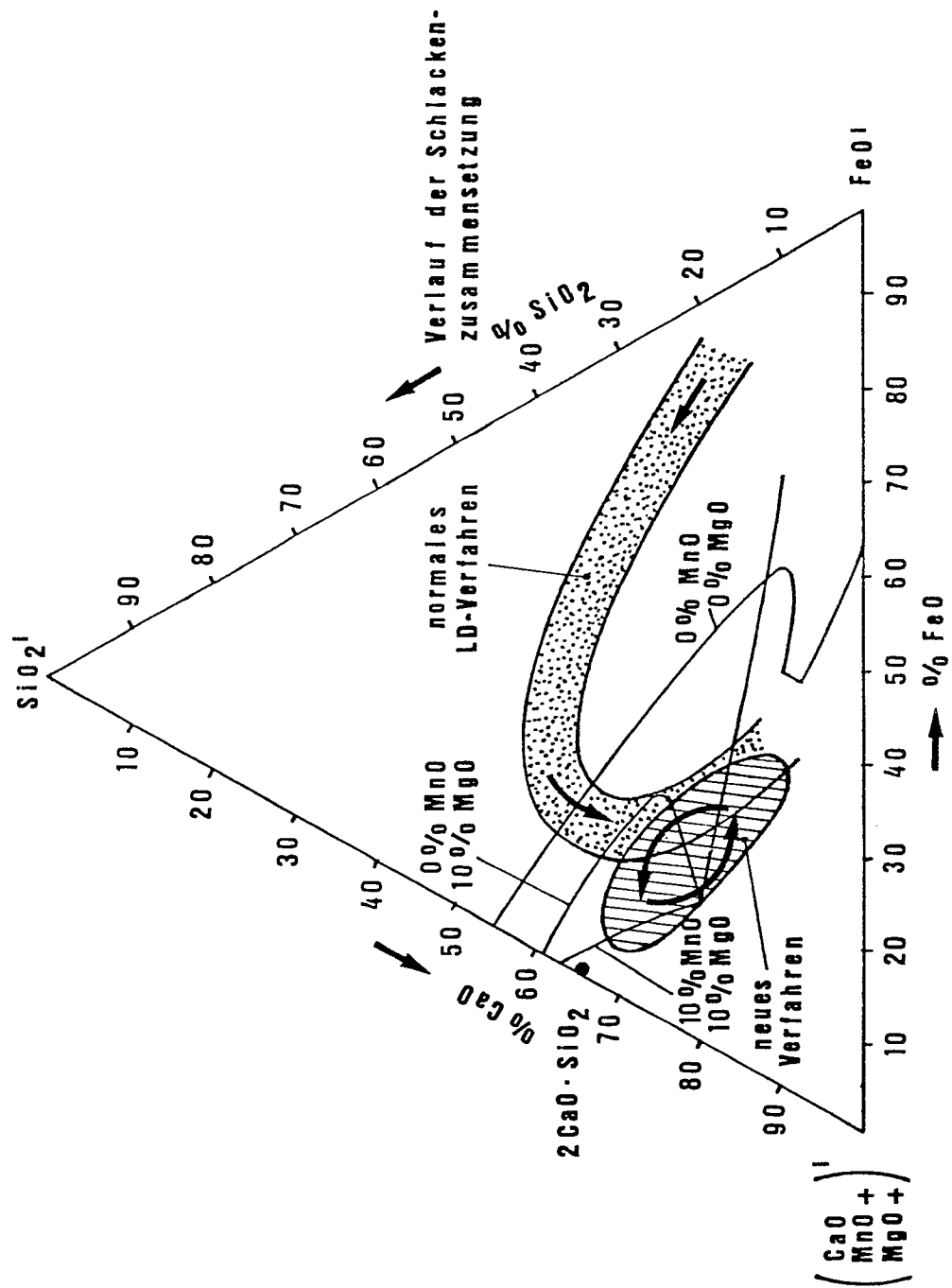
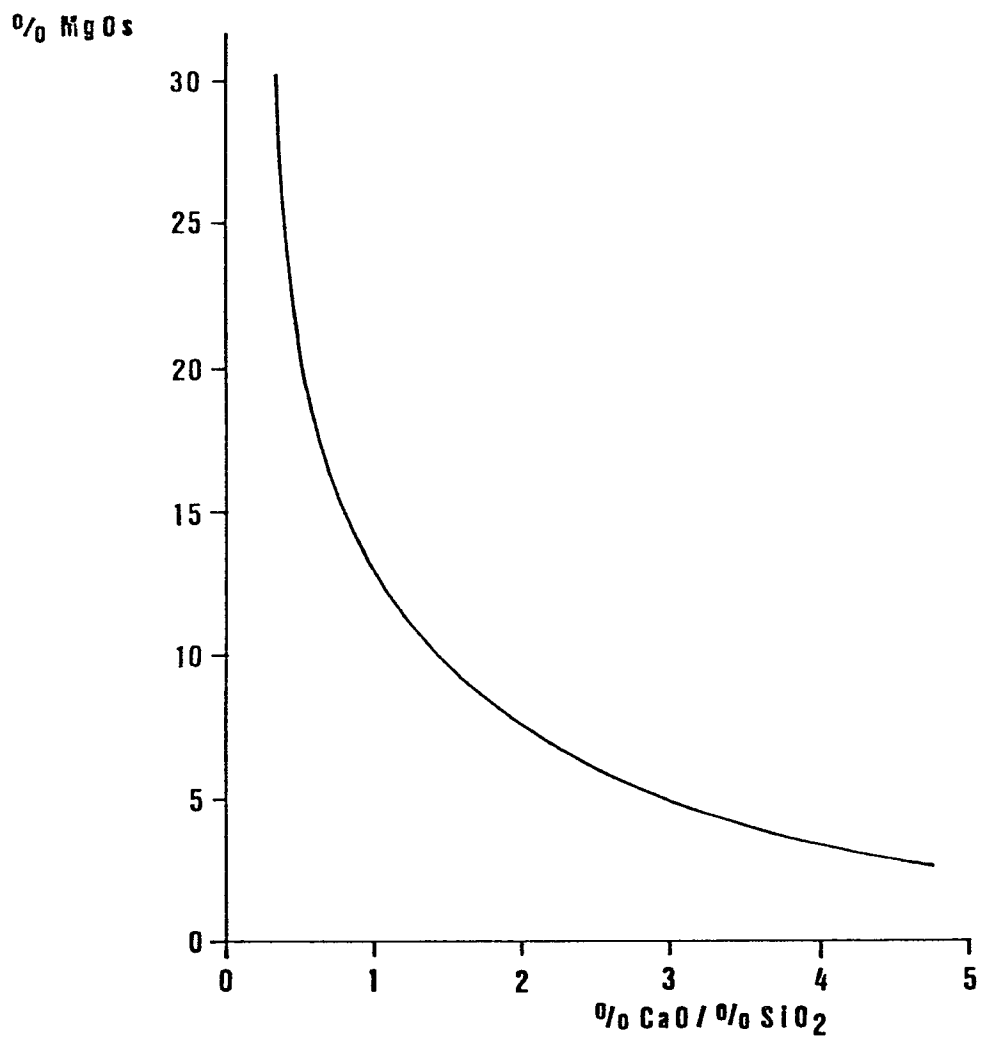


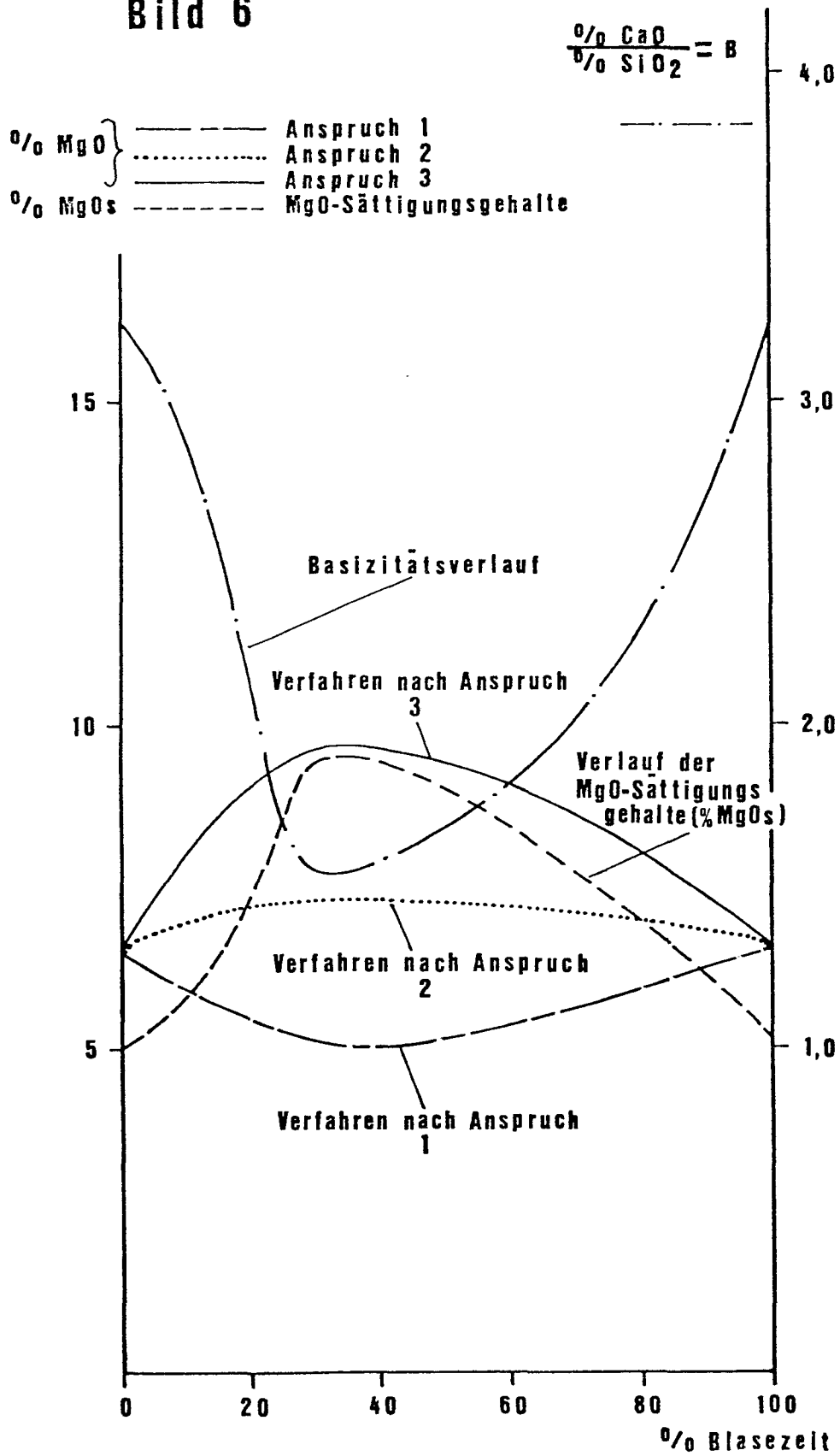
Bild 4



**Bild 5**

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

Bild 6



**Bild 7**