



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

19

11 Veröffentlichungsnummer:

0 120 509
A1

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: 84200183.6

51 Int. Cl.³: **C 21 B 13/08**

22 Anmeldetag: 09.02.84

30 Priorität: 25.02.83 DE 3306614

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
03.10.84 Patentblatt 84/40

84 Benannte Vertragsstaaten:
DE FR GB IT

71 Anmelder: METALLGESELLSCHAFT AG
Reuterweg 14 Postfach 3724
D-6000 Frankfurt/M.1(DE)

72 Erfinder: Romberg, Michael
Am Kappelgarten 22
D-6000 Frankfurt am Main(DE)

72 Erfinder: Cappel, Fred, Dr.
Schopenhauer Strasse 13
D-6072 Dreieich(DE)

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

54 Verfahren zur Direktreduktion von gesintertem eisenoxidhaltigem Material zu Eisenschwamm in einem Drehrohrofen.

57 Zur Verringerung des Anfalles an Unterkorn und Erzielung einer guten Metallisierung bei der Direktreduktion von Sinter im Drehrohrofen wird der Sinter mit einem Verhältnis von CaO zu SiO₂ von 0,8 – 1,4 eingesetzt und ein festes kohlenstoffhaltiges Reduktionsmittel in den Drehrohrofen chargiert, das bis zu einer Temperatur von 600 – 700 °C möglichst wenig elementaren Wasserstoff freisetzt.

EP 0 120 509 A1

0120509

METALLGESELLSCHAFT
Aktiengesellschaft
6000 Frankfurt/M. 1

21. Februar 1983
SCHR/LWÜ/1069P

Prov. Nr. 8989 LC

Verfahren zur Direktreduktion von gesintertem eisenoxidhaltigem
Material zu Eisenschwamm in einem Drehrohfen

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Direktreduktion von gesintertem eisenoxidhaltigem Material zu Eisenschwamm in einem Drehrohfen, wobei eine Sintermischung aus feinkörnigem eisenoxidhaltigem Material und festem Brennstoff auf einer Sintermaschine unter Hindurchleiten von sauerstoffhaltigen Gasen gesintert wird und das Sintergut nach einer Zerkleinerung mit festem kohlenstoffhaltigem Reduktionsmittel in den Drehrohfen chargiert wird.

Die Erzeugung von Eisenschwamm im Drehrohfen erfolgt im allgemeinen unter Einsatz von Stückerzen oder Pellets, da der Einsatz von feinkörnigen Erzen zu Schwierigkeiten führt oder besondere Maßnahmen erfordert. Außerdem muß feinkörniger Eisenschwamm im allgemeinen vor der Weiterverarbeitung auf Roheisen oder Stahl agglomeriert werden. Für eine Pelletierung muß das Material in Pelletierfeinheit, d.h. sehr feinkörnig, vorliegen.

Es wurde auch schon vorgeschlagen, Sinter anstelle von Pellets in den Drehrohfen einzusetzen (DE-AS 17 58 951). In die Sintermischung muß zumindest teilweise der erforderliche feste Brennstoff durch Zumischung von feinkörnigem Eisenschwamm ein-

gebracht werden. Die Reduktion im Drehrohrofen erfolgt vorzugsweise unter Einsatz von Braunkohle oder anderen festen Brennstoffen mit Gehalten an verflüchtigungsfähigen Bestandteilen als Reduktionsmittel. Bei der Reduktion fällt ein beträchtlicher Anteil von Unterkorn an.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, bei der Direktreduktion von Sinter im Drehrohrofen den Anfall an Unterkorn möglichst gering zu halten und eine gute Metallisierung mit möglichst geringem Aufwand zu erzielen.

Die Lösung dieser Aufgabe erfolgt erfindungsgemäß dadurch, daß der Sinter mit einem Verhältnis von CaO zu SiO_2 von 0,8 bis 1,4 in den Drehrohrofen chargiert wird und ein festes kohlenstoffhaltiges Reduktionsmittel in den Drehrohrofen chargiert wird, das bis zu einer Temperatur von $600 - 700^\circ\text{C}$ möglichst wenig elementaren Wasserstoff freisetzt. Das feinkörnige oxidische Material besteht hauptsächlich aus feinkörnigen Eisenerzen und in der Direktreduktionsanlage anfallendem oxidischem Material. Auch metallisiertes oder vorreduziertes feinkörniges Material, das in der Direktreduktionsanlage anfällt, kann eingesetzt werden. Das oxidische Material wird mit den zur Einstellung des Verhältnisses von CaO zu SiO_2 erforderlichen Zuschlagstoffen, wie Kalkstein und Kieselsäure, dem für die Sinterung erforderlichen festen Brennstoff, üblicherweise feinkörniger Koks, dem Rückgut von der Sintermaschine und unter Einstellung der erforderlichen Feuchtigkeit gemischt. Die so hergestellte Sintermischung wird auf die Sintermaschine aufgegeben. Die Bedingungen für die Herstellung der Sintermischung, unter Berücksichtigung des erfindungsgemäßen Verhältnisses von CaO zu SiO_2 , und die Bedingung für die Sinterung auf der Sintermaschine entsprechen den bekannten Bedingungen für die Herstellung von Sinter für den Einsatz in den Hochofen. Bei der Einstellung des Verhältnisses von CaO zu SiO bleiben andere basische oder saure Gangartbestandteile unberücksichtigt. Falls der Sintermischung metallisiertes oder

vorreduziertes Feingut zugesetzt wird, wird dessen Oxidationswärme bei der Bemessung der Kokszugabe berücksichtigt. Die Zugabe von metallisiertem oder vorreduziertem Feingut ist jedoch nicht erforderlich. Das in den Drehrohrofen chargierte feste kohlenstoffhaltige Reduktionsmittel soll bis zu einer Temperatur von 600 - 700 °C möglichst überhaupt keinen elementaren Wasserstoff freisetzen, auf jeden Fall muß der Wert unter 1 Gew.-%, bezogen auf das eingesetzte Reduktionsmittel, liegen. Die freigesetzte Menge an elementarem Wasserstoff steigt im allgemeinen mit dem Gehalt der Kohlen an flüchtigen Bestandteilen. Es müssen also Kohlen eingesetzt werden, die wenig Wasserstoff freisetzen, wie Anthrazit, oder geschwelte Kohlen, wie Koks. Kohlen, die einen höheren Gehalt an elementarem Wasserstoff freisetzen, können jedoch an einer Stelle des Drehrohrofens aufgegeben werden, wo die Beschickung bereits eine höhere Temperatur hat und durch die nachträgliche Zugabe des Reduktionsmittels auch nicht unter diese Temperatur abgekühlt wird. Eine solche nachträgliche Zugabe eines Teiles des festen Reduktionsmittels kann z.B. durch Einblasen von Kohle in das Austragsende des Drehrohrofens und Verteilung über die Reduktionszone erfolgen, wenn der Drehrohrofen im Gegenstrom zwischen Beschickung und Gastatmosphäre betrieben wird.

Eine vorzugsweise Ausgestaltung besteht darin, daß der Sinter mit einem Verhältnis von CaO zu SiO_2 von 1,1 - 1,3 in den Drehrohrofen chargiert wird. Dadurch werden besonders gute Ergebnisse erzielt.

Eine vorzugsweise Ausgestaltung besteht darin, daß der Sinter mit einem Schlackengehalt von mindestens 10 Gew.-% in den Drehrohrofen chargiert wird. Der Schlackengehalt wird so gewählt, daß zwar die Menge möglichst nahe an 10 % liegt, aber auch wieder ausreichend für gute Ergebnisse ist. Der optimale Wert wird für jedes Material empirisch ermittelt.

Eine vorzugsweise Ausgestaltung besteht darin, daß der Sinter in einer Stückgröße von 5 - 50 mm in den Drehrohrofen chargiert wird. Mit dieser Stückgröße werden gute Metallisierungsgrade erzielt.

Eine vorzugsweise Ausgestaltung besteht darin, daß der Sinter in einer Stückgröße von 5 - 30 mm in den Drehrohrofen chargiert wird. Diese Stückgröße ergibt nochmals verbesserte Metallisierungsgrade.

Eine vorzugsweise Ausgestaltung besteht darin, daß das Abgas des Drehrohrofens zur indirekten Aufheizung von Luft verwendet wird, und die heiße Luft nach der Zündung der Sintermischung auf der Sintermaschine durch die Sintermischung geleitet wird. Die Durchleitung der heißen Luft als Sinterluft kann nur über einen Teil der Sinterstrecke der Sintermaschine oder über die gesamte Länge der Sinterstrecke erfolgen. Im ersten Fall tritt hauptsächlich eine Brennstoffersparnis ein, während im zweiten Fall die Temperatur des abgeworfenen Sinters erhöht wird, so daß der Sinter mit hoher Temperatur in den Drehrohrofen chargiert werden kann und der Drehrohrofen von der entsprechenden Aufheizarbeit entlastet wird.

Die Erfindung wird anhand von Beispielen näher erläutert.

Für die Sinterversuche wurden Rohmaterialien mit folgender Analyse eingesetzt:

Gehalt, tr.	Sinter- mischung	Sinter- mischung	Kalkstein	Sand	Koks
	1	2			
Fe ges., %	64,4	65,3	--	0,4	--
Fe ₂₊ , %	0,07	0,43	--	--	--
CaO, %	0,08	0,07	54,5	0,03	0,5
SiO ₂ , %	4,33	2,7	0,9	99,3	4,8
MgO, %	0,04	0,04	0,5	0,01	0,3
Al ₂ O ₃ , %	1,5	1,7	0,3	0,2	2,7
C, %	--	--	--	--	89,0
Glühverl., %	1,3	2,36	43,3	--	--
Körnung, mm	0 - 10	0 - 10	0 - 4	0 - 1	0 - 4

Die Sinterversuche wurden auf einer quadratischen Sinterpfanne von 0,16 m² Fläche durchgeführt. Die Sintermischung wurde jeweils nach vorherigem Mischen der Einzelkomponenten, Anfeuchten und Einfüllen in die Sinterpfanne mit Heißluft von 1200 °C gezündet. Danach wurde mit Unterdruck die Brennfront durch die Sintermischung gezogen und der Sinterkuchen anschließend auf der Sinterpfanne gekühlt. Zur Nachahmung der Beanspruchung in einer Industrieanlage wurde der Sinter daraufhin 5 mal aus 2 m Höhe gestürzt. Die Fraktion - 6 mm wurde als Rückgut (50 %), die Fraktion 15 - 25 mm als Rostbelag (3 cm) eingesetzt.

Zur Definition der Sinterqualität wurden folgende Prüfmethode verwandt:

- 1) Die Bestimmung der mechanischen Festigkeit erfolgte nach der ISO-Vorschrift Nr. 3271 in einer Trommel, wobei der Wert + 6,3 mm ermittelt wurde.
2. Die Niedrigtemperaturzerfallsstabilität, NTZ, wurde nach einem Vorschlag der "BISRA" in einem elektrisch beheizten Drehrohr unter schwach reduzierender Atmosphäre bei 600 °C durch die Produktmenge + 6,3 mm ermittelt.
3. Die Reduzierbarkeit wurde in Anlehnung an die Prüfvorschrift VDEH Nr. 1770-64 ermittelt. Die Kennzahl ist der dR/dt_{40} -Wert.

Dabei ergaben sich folgende Werte:

Basizität CaO/SiO ₂	0,02	0,42	0,7	1,2	2
ISO + 6,3 mm, %	52,8	46,0	45,6	51,3	62,1
NTZ + 6,3 mm, %	66,4	76,8	80,8	75,6	35,6
dR/dt_{40}	0,67	--	0,23	1,02	1,35

Mechanische Festigkeit und Niedrigtemperaturzerfallsstabilität verhalten sich qualitativ gegenläufig und erreichen in ihrer Kombination im Basizitätsbereich von 1,2 ein Optimum.

Die Reduzierbarkeit fällt zunächst bei Zunahme der Basizität und steigt dann ab 0,42 stark an.

Die Abnahme der Schlackenmenge, hier ausgedrückt als CaO + SiO₂-Gehalt, beeinflusst sowohl den Niedrigtemperaturzerfall sowie die mechanische Festigkeit negativ.

Folgende Werte wurden für einen Sinter der Basizität von 1,2 ermittelt:

Schlackenmenge				
CaO+SiO ₂ , %	7,5	9,5	12,4	16,2
<hr/>				
ISO % + 6,3 mm	39,6	51,3	57,2	60,0
NTZ % + 6,3 mm	26,3	75,6	69,1	68,2

Ab ca. 10 % CaO + SiO₂ wurden akzeptable Festigkeitswerte erreicht.

Die Versuche wurden in einem Kurztrommelofen mit einem Sintereinsatz von 70 kg durchgeführt. In diesem Ofen wurden die Reduktionsmittel in der Menge für ein C_{fix}/Fe-Verhältnis von 0,6 zugegeben. Die Reduktionszeit betrug nach Aufheizen auf die durch die Reaktivität der Kohle vorgeschriebene Reaktionstemperatur 3 Stunden. Der Sintereinsatz hatte die Körnung 5 - 30 mm.

Es wurden jeweils eine Braunkohle und eine subbituminöse Kohle bzw. deren Kokse eingesetzt.

Gehalte, tr.		Braun- kohle	Koks	Subbit. Kohle	Koks
C_{fix} ,	%	44,2	84,9	43,1	63,2
Flüchtige,	%	52,0	4,2	29,3	1,0
Asche,	%	3,8	10,9	26,7	35,8
H ₂ -Entgasung, l/kg bis 600°C		18,9	0	26,0	0

Die subbituminöse Kohle erfordert wegen niedrigerer Reaktivität höhere Reaktionstemperaturen als die Braunkohle.

Bei der Feststoffdirektreduktion von Sinter im Drehrohr sind die schon genannten Sintereigenschaften besonders von Bedeutung. Mechanische Festigkeit und Niedrigtemperaturzerfallsstabilität bestimmen Zerfall und Feinanteilentwicklung im Drehrohr, die Reduzierbarkeit beeinflusst besonders die Ofenleistung.

Besonders Feinanteile - 3 mm stören den Prozeß.

Die Direktreduktionsversuche ergaben folgende Werte für den magnetischen Ofenaustrag:

Basizität CaO/SiO ₂	0,02	0,42	0,7	0,8	1,2	1,4	2
--------------------------------	------	------	-----	-----	-----	-----	---

Anteil - 3mm

für Braunkohle	%	10,2	12,3	14,0	11,5	9,9	10,9	12,5
Koks aus Braunk.	%	4,8	6,1	7,6	6,3	5,4	6,0	7,5
Subbitumin.Kohle	%	10,2	13,7	15,2	16,0	17,5	18,3	21,0
Koks aus " "	%	5,3	6,8	7	7	6,1	6,8	9,7

Bei Basizität von 1,2 werden die geringsten Feinanteilmengen ermittelt. Davon abweichend verhält sich nur die subbutiminöse Kohle, die nur durch das Freisetzen höherer H₂-Mengen im Tieftemperaturbereich den bei Temperaturen unter 700 °C besonders für Zerfall bei Niedrigtemperaturreduktion anfälligen Sinter zerstört. Dieser Effekt tritt besonders bei hohen Basizitäten auf, da hier der Hämatitanteil im Sinter ebenfalls hoch ist und durch die Umwandlung zu Magnetit vermehrt Gefügespannungen erzeugt. Je geringer der Anteil an freigesetztem H₂ aus den Reduktionsmitteln unter 700 °C ist, desto geringer ist der Feinanteil im Ofenaustrag. Entgaste Kohlen führten im Vergleich untereinander zu gleichen Zerfallsergebnissen.

Die Vorteile der Erfindung bestehen darin, daß eine Direktreduktion von eisenoxidhaltigem Sinter zu Schwammeisen im Drehrohrofen mit guten Metallisierungsgraden und geringem Zerfall möglich ist.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Direktreduktion von gesintertem, eisenoxidhaltigem Material zu Eisenschwamm in einem Drehrohrofen, wobei eine Sintermischung aus feinkörnigem, eisenoxidhaltigem Material und festem Brennstoff auf einer Sintermaschine unter Hindurchleiten von sauerstoffhaltigen Gasen gesintert wird und das Sintergut nach einer Zerkleinerung mit festem, kohlenstoffhaltigem Reduktionsmittel in den Drehrohrofen chargiert wird, dadurch gekennzeichnet, daß der Sinter mit einem Verhältnis von CaO zu SiO_2 von 0,8 bis 1,4 in den Drehrohrofen chargiert wird und ein festes, kohlenstoffhaltiges Reduktionsmittel in den Drehrohrofen chargiert wird, das bis zu einer Temperatur von $600 - 700^\circ\text{C}$ möglichst wenig elementaren Wasserstoff freisetzt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Sinter mit einem Verhältnis von CaO zu SiO_2 von 1,1 - 1,3 in den Drehrohrofen chargiert wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Sinter mit einem Schlackengehalt von mindestens 10 Gew.-% in den Drehrohrofen chargiert wird.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß der Sinter in einer Stückgröße von 5 - 50 mm in den Drehrohrofen chargiert wird.
5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß der Sinter in einer Stückgröße von 5 - 30 mm in den Drehrohrofen chargiert wird.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Abgas des Drehrohrofens zur indirekten Aufheizung von Luft verwendet wird, und die heiße Luft nach der Zündung der Sintermischung auf der Sintermaschine durch die Sintermischung geleitet wird.



EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. 3)
A,D	DE-B-1 758 951 (F. KRUPP)		C 21 B 13/08
A	DE-B-1 177 178 (A. THYSSEN-HÜTTE)		
A	STAHL UND EISEN, Band 88, Nr. 20, 3. Oktober 1968, Düsseldorf K. GREBE "Kornzerfall von Sinter während der Reduktion", Seiten 1098-1104		
A	DE-B-1 265 764 (METALLGESELLSCHAFT)		
A	DE-C-1 069 579 (METALLGESELLSCHAFT)		RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. 3)
A	DE-B-1 266 321 (R-N CORP.)		C 21 B 13/08
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Recherchenort BERLIN		Abschlußdatum der Recherche 22-05-1984	Prüfer SUTOR W
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN 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	