

12

**EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

21 Anmeldenummer: **88730124.0**

51 Int. Cl.4: **C 22 B 1/16**  
**C 21 B 5/00**

22 Anmeldetag: **25.05.88**

30 Priorität: **30.07.87 DE 3725874**  
**01.10.87 DE 3733480**

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
**01.02.89 Patentblatt 89/05**

84 Benannte Vertragsstaaten: **BE ES FR GB IT**

71 Anmelder: **MANNESMANN Aktiengesellschaft**  
**Mannesmannufer 2**  
**D-4000 Düsseldorf 1 (DE)**

72 Erfinder: **Grebe, Klaus, Dr.**  
**Kaiburgsweg 11**  
**D-4300 Essen 18 (DE)**

**de Haas, Hans, Dr.**  
**Erikaweg 2**  
**D-4005 Meerbusch 1 (DE)**

**Stricker, Kurt Peter**  
**Auf der Krone 11**  
**D-4000 Düsseldorf 31 (DE)**

**Altland, Rainer**  
**Leipziger Strasse 8**  
**D-4005 Meerbusch 3 (DE)**

74 Vertreter: **Meissner, Peter E., Dipl.-Ing. et al**  
**Meissner & Meissner Patentanwälte Herbertstrasse 22**  
**D-1000 Berlin 33 Grunewald (DE)**

54 **Verfahren zur Verringerung des Kornzerfalls.**

57 Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur kostengünstigen Bereitstellung eines für den Einsatz in einem Hochofen geeigneten Sinters durch Behandeln des Sinters. Um ein herkömmliches Behandlungsverfahren so zu verbessern, daß Korrosion vermindert wird und eine umweltfreundlichere Behandlung des Sinters erfolgt, daß ggf. nur eine Teilmenge der Sinterproduktion behandelt wird, ein Sinter mit erhöhtem Zerfallswert eingesetzt werden kann und trotzdem keine Beeinträchtigung des Hochofenganges eintritt wird vorgeschlagen, daß ein auf einem Sinterband erzeugtes Sintergut in an sich bekannter Weise durch Vorbrechen und Seiben in für den Hochofeneinsatz zu feinkörniges Gut ("Rückgut"), unmittelbar einsatzfähiges Material ("Einsatzkörnung I") und eine zu grobes Gut ("Überkorn") unterteilt wird, daß das Überkorn durch Nachbrechen in einsatzfähige Körnung umgewandelt wird ("Einsatzkörnung II") und zumindest die Einsatzkörnung II mit schwefelhaltigen Reagenzien behandelt wird.

**EP 0 302 000 A2**

## Beschreibung

### Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur kostengünstigen Herstellung eines für den Einsatz in einem Hochofen geeigneten Sinters durch Behandlung einer bestimmten Kornfraktion des Sinters.

Die heute weitgehend üblichen mittelbasischen Sinter haben bei Laboruntersuchungen unter reduzierender Gasatmosphäre im Temperaturbereich zwischen 400 und 600°C eine ausgeprägte Neigung, zu Feinkorn zu zerfallen. Ein solcher "Kornzerfall" des Sinters kann die Durchgasung im Hochofen beeinträchtigen. Als Folge kann es zu einer Erhöhung des Energieverbrauchs, einer Verminderung der Erzeugungsleistung und einer Beeinträchtigung der Roheisenqualität kommen. Darüber hinaus tritt durch Kornzerfall im Hochofen ein erhöhter Austrag an Gichtstaub auf.

Man war daher bemüht, diese Zerfallsneigung labormäßig reproduzierbar zu erfassen und kennzeichnende Daten für diese Sintereseigenschaft zu erhalten. Die quantitative Zerfallsneigung wird in Tests mit mehr oder weniger vereinheitlichten Prüfbedingungen bestimmt. Zwei sich in der Durchführung unterscheidende Testvarianten sind in den ISO-Dokumenten Nr. ISO DP 4697; ISO/DIS 4696; Stahleisen-Prüfblatt Nr. 1771/82 beschrieben. In ihnen wird Sinter der Körnung 10 bis 12,5 mm entweder in einer ruhenden Schüttung bei 500°C reduziert, zur Quantifizierung der Zerfallstendenz nachträglich in einer Trommel mechanisch beansprucht und auf den Anteil des dabei gebildeten Feinkorns untersucht oder in einem Drehrohrföfen während der Reduktion mechanisch beansprucht und anschließend ebenfalls auf seine Kornzusammensetzung geprüft. Ein sehr verbreiteter Test ist auch die japanische RDI-Prüfung. Hierbei wird Sinter der Körnung 16 bis 20 mm, der dem bereits gebrochenen und klassierten sinter entnommen ist, in einer Gasatmosphäre aus CO und N<sub>2</sub> bei 550°C reduziert und das reduzierte Gut dann einer Trommelbehandlung unterworfen. Der anschließend durch Siebung abgetrennte Feinanteil < 3 mm in Gew.-% dient als Maß für die Zerfallstendenz im Hochofen. Dieser RDI-Test ähnelt im Grundsatz dem im ISO-Dokument Nr. ISO-DIS 4696 beschriebenen Prüfverfahren, unterscheidet sich jedoch in Einzelheiten und vor allem in der zur Prüfung ausgewählten Kornklasse.

In der Regel ist man bestrebt, durch sintertechnische Maßnahmen einen Bestimmten Prozentsatz Feinanteil (beim RDI-Wert z.B. ca. 35 % < 3 mm) nicht zu überschreiten.

Andererseits wurde vorgeschlagen, den Kornzerfall des Sinters dadurch zu vermindern (siehe DE-PS 3242086), daß man Eisenerze vor der Vorhüttung bzw. Sinter nach der Herstellung und vor der Verhüttung pauschal mit flüssigen Substanzen behandelt, die Halogene oder halogenhaltige Verbindungen aufweisen. Der Vorteil bei einer derartigen Behandlung ist die leichte Anwendung und die Nichtbeeinträchtigung der übrigen Qualitätsmerkmale, wie z.B. der Reduzierbarkeit. Nachteilig bei diesem Verfahren ist jedoch, daß durch den Zusatz von Halogenen oder halogenhaltigen Verbindungen Chlor frei wird und dies u.a. zur Korrosion im oberen

Hochofenbereich, im Bereich des Gichtverschlusses sowie im Abgassystem führt. Aufwendig ist auch, daß nach diesem Vorschlag die ganze Sinterproduktion zu behandeln ist.

Ausgedehnte eigene Betriebsversuche mit Sinterotypen unterschiedlichsten Zerfallsverhaltens führten nun zu Ergebnissen, die einen klaren Zusammenhang zwischen den Ergebnissen der labormäßigen Zerfallsprüfungen und den Hochofenbetriebsergebnissen in Frage stellten. An über 1000 einem Hochofen entnommenen Sinterproben der Körnung 10 bis 12,5 mm konnte weder eine Übereinstimmung in der Rangfolge zwischen Labortests und Hochofen noch eine Übereinstimmung im quantitativen Ausmaß der Zerstörung festgestellt werden.

Der labormäßig bestimmte Zerfallswert scheint daher keine Steuergröße zu sein, die grundsätzlich und direkt proportional dem Ausmaß der Sinterzerstörung im Hochofen ist.

Weiterführende Untersuchungen haben gezeigt, daß das quantitative Ausmaß der Freinkornbildung infolge Zerfalls über das Kornspektrum des Sinters außerordentlich verschieden ist. Wider Erwarten zerfallen die Sinterkörner um so stärker, je größer das jeweilige Korn ist. So schwankte z.B. bei einem Betriebsinter der Zerfall < 3 mm von 24 % für die Körnung 5 bis 6 mm (oberste Schicht auf dem Sinterband) bis zu 54 % für die Körnung 40 bis 50 mm (unterste Schicht). Die routinemäßig durchgeführten Zerfallstests, die an der Körnung 10 bis 12,5 mm bzw. 16 bis 20 mm durchgeführt werden, erfassen daher nicht die gesamte Schwankungsbreite des Zerfalls. Sie liefern in bezug auf die größten Sinterfraktionen zu günstige und in bezug auf die feineren Fraktionen zu ungünstige Werte. In den feineren Kornfraktionen könnte ein höherer Zerfall zugelassen werden, sofern dies nur nicht zu einem noch höheren Zerfall der größten Körner führen würde.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, das eingangs genannte Behandlungsverfahren so zu verbessern, daß Korrosion vermindert wird und eine umweltfreundlichere Behandlung des Sinters erfolgt, daß ggf. nur eine Teilmenge der Sinterproduktion behandelt wird, ein Sinter mit erhöhtem Zerfallswert eingesetzt werden kann und trotzdem keine Beeinträchtigung des Hochofenganges eintritt.

Gelöst wird diese Aufgabe erfindungsgemäß dadurch, daß der auf einem Sinterband erzeugte Sinter in an sich bekannter Weise vorgebrochen, in die Fraktionen "Rückgut", "Einsatzkörnung I" und "Überkorn" getrennt wird, das Überkorn durch Nachbrechen in die "Einsatzkörnung II" umgewandelt wird und zumindest dieser nachgebrochene Sinter vor dem Einsatz in den Hochofen mit einer schwefelhaltigen Substanz behandelt wird. Je nach Qualitätssituation ist auch ein Teil der Einsatzkörnung I und II bestehenden Sinter am Hochofen zu klassieren und nur die grobe Körnung zu behandeln. Weiterhin wird erfindungsgemäß vorgeschlagen, das

Sinterband derart zu betreiben, daß ein Sinter anfällt, der bei einer anhand der Normkörnung durchgeführten Kornzerfallsprüfung schlechtere Werte aufweist, als es für einen störungsfreien Ofenbetrieb erforderlich ist und daß nur der Grobanteil (z.B. über 40 mm Körngröße) nach erfolgtem Nachbrechen auf die geeignete Einsatzkörnung behandelt wird. Als Behandlungsmittel wird bevorzugt eine wäßrige Lösung oder Dispersion benutzt, deren schwefelhaltige Substanz eine Zersetzungstemperatur zwischen 200 und 600°C aufweist. Geeignete und preiswerte Lösungen zum Besprühen des Sinters sind z.B. eine FeSO<sub>4</sub>-Lösung oder eine Lösung, die (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> beinhaltet. Diese Behandlung bewirkt eine Unterdrückung der Hämatit/Magnetit-Umwandlung im Niedrigtemperaturbereich, die für die Zerstörung des Sinterkorns verantwortlich ist. Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren wird im einzelnen wie folgt vorgegangen.

1. Bestimmung des für den Hochofen gerade noch akzeptablen Zerfalls-Grenzwertes; d.h. im Falle der Verwendung des RDI-Tests Ermittlung des Prozentanteils < 3 mm an der Sinterkörnung 16 bis 20 mm. Die Bewertung des Auftretens von Zerfall im Hochofen erfolgt anhand der jeweiligen betriebsüblichen Methoden. Dies können sein:

- Informationen über Höhe und zeitliche Entwicklung der Drücke im Wandbereich des Hochofenschachtes

- dto. in bezug auf die Gichtgasanalyse

- dto. in bezug auf Schwankungen der Roheisenzusammensetzung.

Eine typische zerfallsbedingte Störung drückt sich z.B. aus in einem Anstieg des Randdruckes unterhalb des gestörten Möllerbereiches, verbunden mit einer Abnahme der Gasausnutzung

$$\eta_{CO} = \frac{CO_2}{CO + CO_2} \cdot$$

Als Folge davon zeigen sich später Abkühlvorgänge im Ofengestell mit Rückwirkungen auf die Roheisenzusammensetzung.

2. Ermittlung der Kornverteilung des Sinters mit dem nach 1. eingestellten Zerfallsverhalten, und zwar vor dem Nachbrechen des Überkorns. Abtrennung der obersten (größten) 10 Gew.-% des Kornspektrums, Zerkleinerung auf die Standard-Prüfkörnung (beim RDI-Test: 16 bis 20 mm) und Bestimmung des für diese abgetrennte Kornklasse gültigen Zerfallswertes. Der so ermittelte Wert markiert für den neu herzustellenden Sinter die Obergrenze, die je nach Betriebsweise des Hochofens laut Normprüfung zulässig wäre.

3. Einstellen der Sinteranlage auf den nach 2. festgelegten niedrigeren Qualitätsstandard unter Ausnutzung der damit verbundenen Vorteile (Brennstoffeinsparung, Verwendung von Erzen mit höheren Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Gehalten in der Sintermischung, Einsatz von den Zerfall verstärkenden Kreislaufstoffen etc.): D.h. Herstellung eines Sinters, der in der im

Zerfallstest eingesetzten natürlichen, noch nicht mit nachgebrochenem Grobkorn versetzten Körnung den nach zwei definierten neuen (höheren) Zerfallswert aufweist. Der solchermaßen hergestellte Sinter hat jetzt in seinen Kornfraktionen > 20 mm (vor dem Nachbrechen) zu hohe Zerfallswerte, die im Hochofen zu Störungen führen können. Daher wird ein Teil des Grobkorns durch Sieben abgetrennt und durch eine Sonderbehandlung in der Zerfallstendenz abgesenkt. Hierzu wird der Zerfalls-Wert dieser Grobkornfraktion ermittelt (an einer anteilig aus den einzelnen Fraktionen zusammengesetzten Probe oder in Einzelbestimmungen an den verschiedenen Kornklassen) und in Abhängigkeit von den so bestimmten mittleren Zerfallswert mit z.B. wäßrigen Lösungen von schwefelhaltigen Substanzen besprüht. Das Besprühen erfolgt vorzugsweise erst nach dem Zerkleinern der Grobkornfraktion im Nachbrecher. Die Sprühbehandlung wird so durchgeführt, daß z.B. für jeden Prozentpunkt RDI-Verminderung in dem behandelten Anteil ein Rückstand entsprechend einem Schwefelgehalt von mindestens 50 g/t Sinter verbleibt.

Die Auswahl der schwefelhaltigen Salze sollte vorzugsweise so erfolgen, daß ihre Zersetzungstemperatur nicht unter 200°C und auch nicht über 600°C liegt. So hat z.B. FeSO<sub>4</sub> einen Zersetzungspunkt von 480°C.

Abgesehen von der durch die Erfindung möglichen Verwendung eines weniger zerfallsfesten Sinters im Hochofen mit den schon geschilderten Vorteilen ist der erfindungsgemäß behandelte Sinter in seinem Zerfallsverhalten über das Kornband homogener als unbehandelter Sinter oder als nach DE-PS 3242086 behandelte Sinter. Dies wirkt sich günstig auf die Hochofenbetriebsweise aus. Da die Schwefelverbindungen, die zum Besprühen benutzt werden, fast vollständig in die Schlacke übergehen, treten keine Korrosionen in der Hochofenlage auf, so daß die hier vorgeschlagene Behandlung auch aus Kostengründen und hinsichtlich der Belastung der Umwelt günstiger ist.

#### Patentansprüche

1. Verfahren zur kostengünstigen Bereitstellung eines für den Einsatz in einem Hochofen geeigneten Sinters durch Behandeln des Sinters, dadurch gekennzeichnet,

daß ein auf einem Sinterband erzeugtes Sintergut in sich bekannter Weise durch Vorbrechen und Sieben in für den Hochofeneinsatz zu feinkörniges Gut ("Rückgut"), unmittelbar einsatzfähiges Material ("Einsatzkörnung I") und ein zu grobes Gut ("Überkorn") unterteilt wird, daß das Überkorn durch Nachbrechen in einsatzfähige Körnung umgewandelt wird ("Einsatzkörnung II") und zumindest die Einsatzkörnung II mit schwefelhaltigen Reagenzien behandelt wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der bereits in einer einsatzfähigen Korngröße

vorliegende Sinter vor dem Einsatz in den Hochofen in Kornklassen getrennt wird und nur die gröbere Kornfraktion behandelt wird.

3. Verfahren nach den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, 5

daß auf dem Sinterband ein Sinter erzeugt wird, der in der Kornzerfallsprüfung (Prüfung einer Normkörn-  
nung auf sogenannten Niedrigtemperaturzerfall) ei-  
nen für den Hochofen normalerweise zu hohen  
Zerfall aufweist, und daß Art und Menge der 10  
schwefelhaltigen Reagenzien nach dem festgestell-  
ten Maß des Zerfallverhaltens bemessen wird, so  
daß der Sinter trotz der festgestellten Qualitätsmin-  
derung den Bedürfnissen des Hochofens gerecht  
wird. 15

4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet,  
daß die zur Behandlung vorgesehenen schwefelhalti-  
gen Reagenzien eine Zersetzungstemperatur zwi-  
schen 200 und 600 °C aufweisen. 20

5. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet,  
daß die zur Behandlung vorgesehenen Reagenzien  
in Form von schwefelhaltigen Lösungen eingesetzt  
werden. 25

6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet,  
daß die schwefelhaltigen Lösungen auf den Sinter  
aufgesprüht werden.

7. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet,  
daß die Behandlung mit einer FeSO<sub>4</sub>-Lösung durch-  
geführt wird. 30

8. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet,  
daß die Behandlung mit einer (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Lösung  
durchgeführt wird. 35

9. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet,  
daß die zur Behandlung vorgesehenen schwefelhal-  
tigen Reagenzien feste Form aufweisen. 40

10. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet,  
daß für jeden Prozentpunkt RDI-Verschlechterung  
(2) eine derartige Menge des Behandlungsmittels  
zugesetzt wird, daß auf dem Sinter ein Rückstand  
entsprechend einem Schwefelgehalt von minde-  
stens 50 g/t behandelten Sinter verbleibt. 45

50

55

60

65