

19



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

11

Veröffentlichungsnummer:

**0 339 644
A1**

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21

Anmeldenummer: **89107662.2**

51

Int. Cl.4: **C21C 7/00 , C22C 33/00**

22

Anmeldetag: **27.04.89**

30

Priorität: **28.04.88 DE 3814310**

43

Veröffentlichungstag der Anmeldung:
02.11.89 Patentblatt 89/44

84

Benannte Vertragsstaaten:
BE CH DE ES FR IT LI

71

Anmelder: **MESSER GRIESHEIM GMBH**
Hanauer Landstrasse 330
D-6000 Frankfurt/Main 1(DE)

72

Erfinder: **Gross, Gerhard, Dr.**
Bengdbruchstrasse 34
D-4156 Willich 4(DE)
Erfinder: **Velikonja, Marian**
Oberwieslerstrasse 84
D-5276 Wiehl(DE)

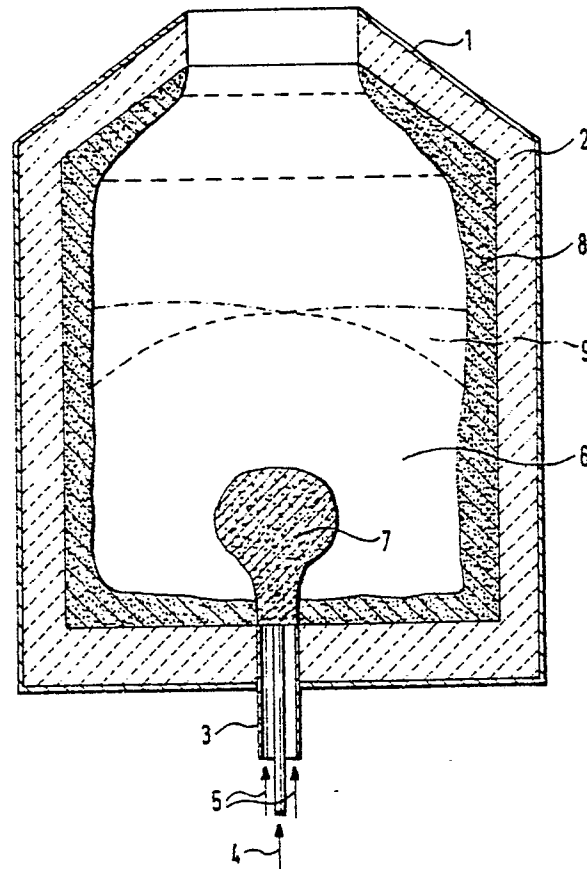
54

Verfahren zur Raffination von Si-Metall und Si-Eisenlegierungen.

57

Die Raffination von Si-Metall und Si-Eisenlegierungen zur Entfernung von Aluminium, Kalzium und Titan erfolgt durch Einleiten eines sauerstoffhaltigen Prozeßgases in die Schmelze.

Um den Aufwand für die Sauerstoffeintragung zu verringern, wird das Gas durch im Boden des Behandlungsgefäßes installierte Mantelgasdüsen (3) eingeführt. Durch das Innenrohr der Mantelgasdüsen wird Prozeßgas, vorzugsweise Sauerstoff, durch das Außenrohr Mantelgas, vorzugsweise Stickstoff, eingeleitet. Bei dieser Betriebsweise bildet sich vor den Düsen ein poröser pilzförmiger Körper (7) auf festem Quarz aus, welcher Düsenverschleiß und Bodenverschleiß verhindert.



EP 0 339 644 A1

Verfahren zur Raffination von Si-Metall und Si-Eisenlegierungen

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Raffination von Si-Metall und Si-Eisenlegierungen mit Hilfe eines sauerstoffhaltigen Prozeßgases nach dem Oberbegriff des Anspruches 1.

Im Reduktionsofen erzeugtes Si-Metall oder Si-Eisenlegierungen enthalten neben Silizium auch andere Elemente, vorallem Aluminium, Calcium und Titan, die unerwünscht sind und deshalb aus der flüssigen Si-Metallschmelze oder Si-Eisenlegierungsschmelze vor dem Abguß entfernt werden müssen. Zur Entfernung dieser Beimengungen sind verschiedene Verfahren bekannt.

Eine sehr einfache Methode besteht darin, Eisenoxide in die Abstichpfanne zu geben. Die Eisenoxide werden hierbei reduziert, während die Beimengungen oxidieren. Der Umsetzungsgrad ist nicht bekannt. Durch die Freisetzung des Eisens, welches in die Schmelze übergeht, wird der Siliziumgehalt der Legierung verringert.

Wesentlich wirksamer ist, die direkte Zugabe von Sauerstoff in die Schmelze, um aus Calcium, Aluminium und Titan die Oxide CaO , Al_2O_3 und TiO_2 zu bilden. Dies ist ohne Nachteil für die Legierung, im Gegenteil, durch die Entfernung der Beimengungen aus der Schmelze steigt die Konzentration des Siliziums um etwa 2 bis 4% an. Die Anwendung von gasförmigem Sauerstoff hierfür ist Stand der Technik. Der Sauerstoff wird entweder mittels Blaslanzen von oben in die Schmelze eingeführt oder durch Gasdüsen oder poröse Bodensteine von unten in die Schmelze eingeleitet. Die Ausnützungsgrade und Raffinationsergebnisse sind unterschiedlich.

Beim Aufblasen des Sauerstoffs mittels Graphitlanzen werden die unerwünschten Begleitelemente entfernt. Da durch die Oxidation der Begleitelemente in der Schmelze jedoch keine Reaktionsgase erzeugt werden, ist die Durchmischung der Schmelze und somit die Reaktionsgeschwindigkeit gering. Zur Verbesserung der Durchmischung führt man daher vielfach zusätzlich Inertgas durch Spülsteine im Pfannenboden ein. Die Reaktion läuft wegen der immer noch nicht ausreichenden Durchmischung mit hohem Siliziumabbrand ab, die Sauerstoffausbringung bezogen auf die Aluminiumoxidation und die Standzeit der Lanzen ist gering. Das Aufblasverfahren wird daher überwiegend nur bei kleinen Mengen in kleinen Pfannen durchgeführt.

Eine wesentlich bessere Durchmischung ergibt sich beim Einblasen des Sauerstoffs durch im Pfannenboden installierte Blasdüsen. Da die Raffination mit Energieüberschuß abläuft, treten außerordentlich hohe Prozeßtemperaturen von 1600°C bis 1700°C auf. Dies führt in Verbindung mit der Sauerstoffeintragung zu einem außerordentlich

schnellen Verschleiß der Einblasdüsen und der Feuerfestauskleidung des Gefäßes. Aus der PCT-Anmeldung WO 86/00695 ist eine aus verschiedenen Werkstoffen zusammengesetzte Einblasdüse bekannt, welche eine gute Wärmeabfuhr ermöglicht und deshalb einen verhältnismäßig geringen Verschleiß zeigt. Der Düsenkopf ist als Verschleißteil ausgebildet und kann leicht ausgewechselt werden. Der Aufbau dieser Einblasdüse ist jedoch kompliziert und die Düse entsprechend teuer.

Der Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Raffination von Si-Metall und Si-Eisenlegierungen mit Hilfe eines sauerstoffhaltigen Prozeßgases zu schaffen, welches einerseits die Vorteile des Sauerstoffeintrages durch den Boden des Behandlungsgefäßes aufweist, andererseits nur einfache und mit nur geringen Verschleiß behaftete Einblasdüsen benötigt.

Ausgehend von dem im Oberbegriff des Anspruches 1 berücksichtigten Stand der Technik ist diese Aufgabe erfindungsgemäß gelöst mit den im kennzeichnenden Teil des Anspruches 1 angegebenen Merkmalen.

Vorteilhafte Weiterbildungen der Erfindung sind in den Unteransprüchen angegeben.

Die Zufuhr von Prozeßgasen durch Mantelgasdüsen in Metallschmelzen ist seit langem bekannt, beispielhaft seien hierzu die DE-OS 19 04 383, die DE-PS 19 16 945 und die DE-OS 27 38 273 genannt. Es ist jedoch auch bekannt, wie beispielsweise in der DE-OS 27 38 273 ausgeführt wird, daß diese Mantelgasdüsen vor allem beim Einblasen von Sauerstoff stark verschleifen. Zur Raffination von Si-Metall und Si-Eisenlegierungen erschienen sie daher wegen der sehr hohen Prozeßtemperaturen gänzlich ungeeignet. Überraschenderweise zeigte sich jedoch, daß praktisch kein Düsenverschleiß und keine Erosion des Reaktorbodens auftritt. Die Ursache hierfür ist, daß sich etwa nach 5 Min. Blaszeit auf der Mantelgasdüse ein pilzförmiger Körper aus einer porösen, feuerfesten Masse aufbaut. Diese Masse besteht aus SiO_2 , Al_2O_3 , CaO und anderen Bestandteilen. Der Pilz deckt die Düsenöffnung zu und verlegt die Einleitung der Gase nach oben, weg vom Reaktorboden. Wesentlicher Bestandteil des sich bildenden pilzförmigen Körpers ist SiO_2 , dessen Anteil über 80% beträgt. Im praktischen Betrieb erreichen die pilzförmigen Körper 100 bis 600 mm Länge und 100 bis 300 mm Durchmesser.

Die für die Raffination notwendige Sauerstoffmenge für die Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens kann aufgrund der hohen Mischungsenergie stöchiometrisch berechnet werden. Aus den Reaktionsgleichungen $\text{Ca} + 1/2 \text{O}_2 = \text{CaO}$, $2\text{Al} +$

$3/2 \text{ O}_2 = \text{Al}_2\text{O}_3$ und $\text{Ti} + \text{O}_2 = \text{TiO}_2$ kann für die angestrebte Zielanalyse der Legierung die benötigte Sauerstoffmenge, die Schlackenzusammensetzung und die freiwerdende Reaktionswärme berechnet werden. Um ein zu starkes Aufheizen der Schmelze durch die freiwerdende Wärme zu verhindern, werden Kühlmittel zugegeben. Als Kühlmittel können aufgrund der hohen Mischungsenergie auch Abfallstoffe des Schmelzbetriebes in Form von Metall-Schlacken-Gemischen verwendet werden. Die in den Abfallstoffen enthaltenen Metalle werden dadurch recycled, d.h. die Metallausbeute ist mehr als 100%.

Durch die Sauerstoffzufuhr in stöchiometrischer Menge lassen sich die Prozeßtemperatur und durch Zugaben von Quarz und Kalk die Zusammensetzung der Prozeßschlacke in optimalen Bereichen einstellen. Die Prozeßtemperatur kann z.B. in dem Intervall zwischen 1350°C und 1550°C geführt werden. Die Prozeßschlacke kann so geführt werden, daß diese der Zusammensetzung der Feuerfestauskleidung entspricht, z.B. 60% Al_2O_3 , 20% SiO_2 und 20% CaO . Ein Reaktorverschleiß tritt hierbei praktisch nicht mehr auf, da die hochfeuerfesten Prozeßschlacken die Reaktorwand auskleiden und einen Verschleiß ausschließen. Durch Änderung der Schlackenzusammensetzung und der Prozeßtemperatur können jederzeit die zu viel angesetzten Schlacken an der Reaktorwand durch Aufschmelzen entfernt werden.

Die Zeichnung veranschaulicht ein Ausführungsbeispiel der Erfindung im Längsschnitt.

Die Zeichnung zeigt eine Pfanne 1 mit einer feuerfesten Auskleidung 2, in deren Boden eine Mantelgasdüse 3 installiert ist. Durch das Innenrohr der Mantelgasdüse 3 wird Sauerstoff, wiedergegeben durch den Pfeil 4 und durch das Außenrohr Stickstoff, wiedergegeben durch die Pfeile 5, in die Si-Metallschmelze 6 eingeleitet. Dargestellt sind die Verhältnisse nach einer längeren, stationären Betriebsweise. Vor der Düsenöffnung hat sich ein pilzförmiger Körper 7 gebildet, der überwiegend aus SiO_2 besteht und sowohl die Mantelgasdüse 3 als auch die feuerfeste Auskleidung 2 vor Verschleiß schützt. Der pilzförmige Körper 7 behindert nicht den Gasaustritt in die Si-Metallschmelze 6. Auf der Wand der Pfanne 1 bzw. deren feuerfeste Auskleidung 2 setzt sich Schlacke 8 ab, die mit der auf der Si-Metallschmelze schwimmenden Schlacke 9 in einem gewissen Wechselspiel steht.

Der Raffinationsprozeß kann so geführt werden, daß die Schlacke 8 ebenfalls abschmilzt oder sich die Schlacke 9 an der Wand ansetzt.

Ansprüche

1. Verfahren zur Raffination von Si-Metall und Si-Eisenlegierungen mit Hilfe eines sauerstoffhaltigen Prozeßgases und Zugabe von Schlackenbildnern und Kühlmitteln in einem Behandlungsgefäß, dadurch gekennzeichnet, daß das Prozeßgas durch mindestens eine im Boden des Behandlungsgefäßes installierte Mantelgasdüse (3) mit Außen- und Innenrohr der Schmelze zugeführt wird, indem durch das Innenrohr sauerstoffhaltiges Prozeßgas und durch das Außenrohr ein inertes oder reaktionsträges Mantelgas eingeleitet wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Mantelgas Stickstoff, Argon, Kohlendioxid, Kohlenmonoxid und/oder Preßluft eingeleitet wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Prozeßgas Sauerstoff, CO_2 , Luft oder deren Gemische eingeleitet werden.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Mantelgas und das Prozeßgas mit Schallgeschwindigkeit in die Schmelze eingeleitet werden.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die spezifische Mantelgasmenge 0,1 bis 0,5 m^3 (i.N.) pro Tonne Schmelze und Minute beträgt.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Prozeßgassmenge 0,2 bis 2,0 m, (i.N.) pro Tonne Schmelze und Minute beträgt.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß zur Reduzierung der Begleitelemente auf Gehalte von Al bis 0,1%, Ca bis 0,01% und Ti bis 0,01% der Sauerstoff in stöchiometrischer Menge entsprechend der chemischen Analyse der Rohschmelze zugeführt wird.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Temperatur des Raffinationsprozesses zwischen 1350°C und 1550°C geführt wird.
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Berechnung der Reaktionsschlacken stöchiometrisch anhand der Rohanalyse festgelegt wird.

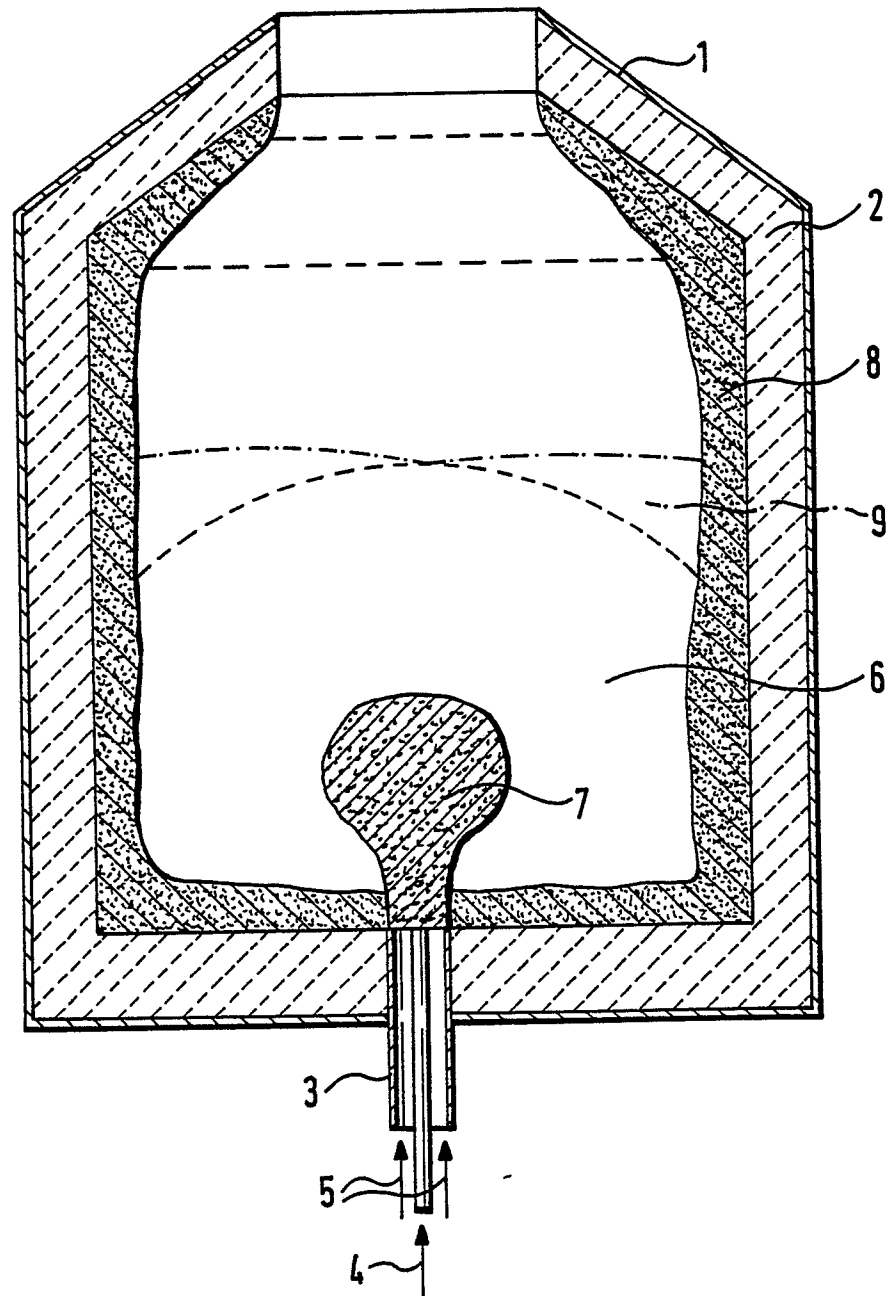
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9,
dadurch gekennzeichnet,
daß durch die Berechnung der freigesetzten Energie die Mengen an Schlackenbildnern und an Kühlmittel festgestellt und festgelegt werden. 5
11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10,
dadurch gekennzeichnet,
daß die durch gezielte Berechnung erzeugte Prozeßschlackenzusammensetzung einen Al_2O_3 -Gehalt von 60% bis 90% und einen Schmelzpunkt von über 1600° C aufweist. 10
12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11. 15
dadurch gekennzeichnet,
daß als notwendige Kühlmittel Abfälle des Schmelzbetriebes in Form von Metall-Schlacken-Gemischen verwendet werden.
13. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 12, 20
dadurch gekennzeichnet,
daß die Prozeßführung rechnergestützt erfolgt und dazu ein PC-Rechner benutzt wird.
14. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 13, 25
dadurch gekennzeichnet,
daß Si-Metalle oder Si-Eisenlegierungen mit Siliziumgehalten von 10% bis 99% raffiniert werden.
15. Vorrichtung zur Durchführung der Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 14, 30
dadurch gekennzeichnet,
daß das Behandlungsgefäß als Konverter oder im Kippstuhl befestigte Pfanne (1) ausgebildet ist, in deren Boden mindestens eine Mantelgasdüse (3) installiert ist, deren Innenrohr einen Anschluß für Prozeßgas und deren Außenrohr einen Anschluß für das Mantelgas aufweist. 35

40

45

50

55





Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 89 10 7662

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.4)
X	FR-A-2 515 163 (SOFREM) * Anspruch 1 * ---	1	C 21 C 7/00 C 22 C 33/00
A	FR-A-2 502 607 (SOFREM) * Anspruch 11 * ---	2	
A	FR-A-1 088 325 (KNAPSACK-GRIESHEIM AG) * Seite 4 * ---	1	
A	EP-A-0 053 848 (METALLGESELLSCHAFT AG) * Seite 2 * ---	1	
A	DE-A-3 405 613 (SIEMENS AG) * Ansprüche 2,3 * ---	1	
A,D	DE-A-1 904 383 (EISENWERK GESELLSCHAFT MAXIMILIANSHUETTE MBH) -----		
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.4)
			C 21 C 7/00 C 22 C 33/00
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort BERLIN		Abschlußdatum der Recherche 13-07-1989	Prüfer SUTOR W
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	