

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11)

EP 0 849 366 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
24.06.1998 Patentblatt 1998/26

(51) Int Cl.⁶: **C21C 1/02**

(21) Anmeldenummer: **97250365.0**

(22) Anmeldetag: **04.12.1997**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AT BE CH DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU MC
NL PT SE**
Benannte Erstreckungsstaaten:
AL LT LV MK RO SI

(30) Priorität: **18.12.1996 DE 19654501**

(71) Anmelder: **MANNESMANN Aktiengesellschaft
40213 Düsseldorf (DE)**

(72) Erfinder:
• **Kaiser, Heinz-Peter, Dr.-Ing.
47506 Neukirchen-Vluyn (DE)**

- **Richter, Klaus-Jürgen, Dr.-Ing.
47665 Sonsbeck (DE)**
- **Müller, Niclas, Dr. mont.
40878 Ratingen (DE)**

(74) Vertreter: **Meissner, Peter E., Dipl.-Ing. et al
Meissner & Meissner,
Patentanwaltsbüro,
Hohenzollerndamm 89
14199 Berlin (DE)**

(54) Verfahren zur Roheisenentschwefelung

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Entschwefelung von zur Weiterverarbeitung zu Stahl in Sauerstoffaufblaskonvertern bestimmten Roheisenschmelzen, bei dem die in eine Pfanne abgegossene Schmelze mit einer festen calciumoxidhaltigen im Stahlherstellungsprozeß anfallende Schlacke sowie mit an-

deren Entschwefelungsreagenzien in engen Kontakt gebracht wird, wobei die Schlacke vor ihrem Einsatz kleinstückig aufbereitet wird. Dabei wird als Schlacke die in der Sekundärmetallurgie anfallende Schlacke oder Calciumcarbid mit Magnesium oder Schlacke zusammen mit Calciumcarbid und Magnesium als Feststoffgemisch in gemahlener Form eingesetzt.

EP 0 849 366 A1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Entschwefelung von zur Weiterverarbeitung zu Stahl in Sauerstoffaufblaskonvertern bestimmten Roheisenschmelzen gemäß dem Oberbegriff des Patentanspruches 1.

Ein gattungsmäßiges Verfahren ist aus der DE 38 36 549 C1 bekannt. Bei diesem Verfahren wird als Entschwefelungsschlacke die im Sauerstoffaufblasverfahren anfallende Konverterschlacke zugesetzt. Die Konverterschlacke wird wahlweise in flüssiger Form direkt aus dem Konverter in die zur Aufnahme des Roheisens bestimmte Behandlungspfanne eingefüllt und anschließend das Roheisen auf die Schlacke gegossen. Alternativ wird vorgeschlagen, die nach dem Abguss aus dem Konverter erkaltete Konverterschlacke kleinstückig mit einer maximalen Stückgröße von 50 mm aufzubereiten und in dieser Form dem Roheisen zuzugeben. Nachteilig bei dem bekannten Verfahren ist die geringe Sulfidkapazität der eingesetzten Konverterschlacke, so daß der Anteil zusätzlicher teurer Entschwefelungsreagenzien weiterhin sehr hoch ist.

In dem DE 88 16 829.8 U1 wird als Mittel zur Entschwefelung von Roheisenschmelzen ein Gemisch von Calciumcarbid und Magnesium angegeben. Um eine gute Dosierbarkeit bei der Injektion zu gewährleisten und um eine Entmischung auch beim längeren Stehen und beim Transport zu verhindern, wird vorgeschlagen, daß das Schüttgewicht und die Korngröße beider Komponenten im selben Bereich liegen. In einer bevorzugten Ausführungsform sind beide Komponenten mit einer öligen Flüssigkeit beschichtet. Dadurch ist die Möglichkeit der Entmischung noch geringer und die Dosierbarkeit damit noch präziser möglich.

Aufgabe der Erfindung ist es, ein Verfahren zur Entschwefelung von Roheisen anzugeben, bei dem der Anteil der üblichen teuren Entschwefelungsreagenzien wie Kalziumcarbid und Magnesium signifikant reduziert und die Menge der abzusetzenden und zu entsorgenden Schlackenmenge verringert wird.

Diese Aufgabe wird mit den im kennzeichnenden Teil des Patentanspruches 1 angegebenen Merkmalen gelöst. Vorteilhafte Weiterbildungen sind Bestandteil von Unteransprüchen.

Im Unterschied zum bekannten Stand der Technik wird keine Konverterschlacke, sondern eine in der Sekundärmetallurgie anfallende Schlacke, z. B. Gießpfannenschlacke oder Calciumcarbid mit Magnesium oder Schlacke zusammen mit Calciumcarbid und Magnesium als Feststoffgemisch in gemahlener Form eingesetzt. Durch die vorgeschaltete Mahlung werden die Entschwefelungsreagenzien pneumatisch förderbar und verbessern die Entschwefelungsbedingungen, da durch die kleine Korngröße die spezifische Oberfläche vergrößert wird. Dabei liegt die Korngröße für alle verwendeten Reagenzien unter 1 mm, wobei der Durchschnitt für Kalziumcarbid 0,03 mm, für Magnesium 0,5 mm und für die Schlacke 0,7 mm beträgt. Der Vorteil der

Verwendung dieser Schlacke ist darin zu sehen, daß sie eine Basizität von mindestens 4 und geringe Eisengehalte im Bereich von 4 - 6 Gewichtsprozent und Phosphorgehalte $\leq 0,4$ Gewichtsprozent aufweist. Da die Gießpfannenschlacke im Regelfall noch eine durchschnittliche relative Feuchtigkeit von 8 % aufweist, wird diese z. B. einer Mahltrocknung unterzogen, um ein Verbacken in der Tauchlanze zu vermeiden. Die so aufbereitete sekundärmetallurgische Schlacke ist geeignet, wahlweise über eine Tauchlanze direkt in die Roheisenbehandlungs-, Hochofenpfanne oder in die Roheisenrinne eingebracht zu werden.

Durch den Einsatz einer Gießpfannenschlacke als Entschwefelungsreagens werden die Kosten für den Prozeß der Roheisenentschwefelung reduziert. Gleichzeitig wird die Menge der abzusetzenden und zu entsorgenden Schlackenmenge verringert, was sich wiederum kostengünstig auswirkt.

Anhand eines Beispiels wird das erfindungsgemäße Verfahren näher erläutert.

200 t Roheisen mit einem S-Gehalt von 500 ppm werden in eine Behandlungspfanne gefüllt. Durch Einblasen von 100 % gemahlener Gießpfannenschlacke (20 kg / t Roheisen) wird der Schwefelgehalt im Roheisen innerhalb von 15 min. auf Gehalte < 200 ppm abgesenkt. Die weitere Entschwefelung erfolgt unter Zugabe von Calciumcarbid und Magnesium.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Entschwefelung von zur Weiterverarbeitung zu Stahl in Sauerstoffaufblaskonvertern bestimmten Roheisenschmelzen, bei dem die in eine Pfanne abgegossene Schmelze mit einer festen calciumoxidhaltigen im Stahlherstellungsprozeß anfallende Schlacke sowie mit anderen Entschwefelungsreagenzien in engen Kontakt gebracht wird, wobei die Schlacke vor ihrem Einsatz kleinstückig aufbereitet wird, dadurch gekennzeichnet, daß als Schlacke die in der Sekundärmetallurgie anfallende Schlacke mit einer Basizität von min. 4 und geringe Eisengehalte im Bereich von 4 - 6 Gewichtsprozent und Phosphorgehalte im Bereich $\leq 0,4$ Gewichtsprozent in gemahlener Form allein oder die in der Sekundärmetallurgie anfallende Schlacke zusammen mit Calciumcarbid und Magnesium als Feststoffgemisch in gemahlener Form eingesetzt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Korngröße der Entschwefelungsreagenzien unter 1 mm liegt, wobei der Durchschnitt für Kalziumcarbid 0,3 mm, für Magnesium 0,5 mm und für die Schlacke 0,7 mm eingestellt wird.

3. Verfahren nach den Ansprüchen 1 und 2,
dadurch gekennzeichnet,
daß die Schlacke einer trocknenden Aufbereitung
unterzogen wird. 5
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 -3,
dadurch gekennzeichnet,
daß die Entschwefelungsreagenzien unter Über-
druck in die Schmelze eingeblasen werden. 10
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 - 4,
dadurch gekennzeichnet,
daß die Entschwefelungsreagenzien auf direktem
Weg in die Roheisen-, Hochofenpfanne oder Roh-
eisenrinne eingetragen werden. 15
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 - 5,
dadurch gekennzeichnet,
daß die Schlacke für eine Vorentschwefelung des
Roheisens verwendet wird und die weitere Ent-
schwefelung unter Zugabe von Calciumcarbid und
Magnesium erfolgt. 20
- 25
- 30
- 35
- 40
- 45
- 50
- 55



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 97 25 0365

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6)
Y,D	DE 38 36 549 C (KRUPP STAHL AG) 18.Januar 1990 * Zusammenfassung; Ansprüche *	1-6	C21C1/02
Y	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 008, no. 260 (C-254), 29.November 1984 & JP 59 136410 A (NIHON JIRIYOKU SENKOU KK), 6.August 1984, * Zusammenfassung *	1-6	
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 003, no. 142 (C-065), 24.November 1979 & JP 54 121216 A (SUMITOMO METAL IND LTD), 20.September 1979, * Zusammenfassung *		
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 011, no. 317 (C-452), 15.Oktober 1987 & JP 62 103310 A (KAWASAKI STEEL CORP), 13.Mai 1987, * Zusammenfassung *		
A,D	DE 88 16 829 U (SKW TROSTBERG) 20.Dezember 1990 -----		
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 30.März 1998	Prüfer Oberwalleney, R
<p>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE</p> <p>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</p> <p>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 anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie übereinstimmendes Dokument</p>			

EPO FORM 1503 03/82 (P04C03)