(11) **EP 1 302 553 A2** 

(12)

# **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:16.04.2003 Patentblatt 2003/16

(51) Int CI.<sup>7</sup>: **C21C 7/10**, C21C 1/02, C21C 1/04

(21) Anmeldenummer: 02022691.6

(22) Anmeldetag: 10.10.2002

(84) Benannte Vertragsstaaten:

AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR IE IT LI LU MC NL PT SE SK TR Benannte Erstreckungsstaaten: AL LT LV MK RO SI

(30) Priorität: 12.10.2001 DE 10150637

(71) Anmelder: Sms Mevac Gmbh 45141 Essen (DE)

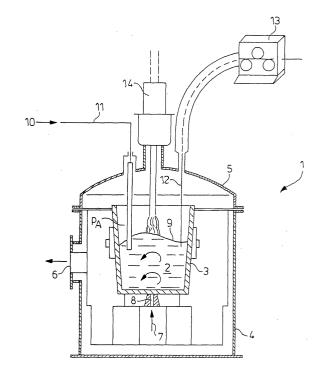
(72) Erfinder:

 Dittrich, Rainer 47055 Duisburg (DE)

- Tembergen, Dieter 47198 Duisburg (DE)
- Teworte, Rainer, Dr.
   58239 Schwerte (Villigst) (DE)
- (74) Vertreter: Valentin, Ekkehard, Dipl.-Ing. Patentanwälte Hemmerich, Valentin, Gihske, Grosse, Hammerstrasse 2 57072 Siegen (DE)

# (54) Verfahren und Vorrichtung zur Vakuumbehandlung von hoch-kohlenstoffhaltigen Eisen-Schmelzen

(57) Um ein Verfahren sowie eine Vorrichtung zur Behandlung von hochkohlenstoffhaltigen Eisen-Schmelzen mit einem Kohlenstoffgehalt größer 2% (2) zur Verringerung oder Entfernung von unerwünschten Begleitelementen, insbesondere von Schwefel, bereitzustellen, das einen hohen metallurgischen Wirkungsgrad bei vertretbarem anlagentechnischem Aufwand bietet, soll die Schmelze (2) einer Vakuumbehandlung unterzogen werden. Die Vorrichtung umfasst hierzu einen mit der Schmelze (2) befüllbaren metallurgischen Behälter (3) mit einem Verschlusselement (5) zum Trennen der Schmelze (2) von der Außenatmosphäre sowie Mittel (6) zum Absenken des auf die Schmelze wirkenden Arbeitsdruckes.



#### Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren sowie eine Vorrichtung zur Behandlung von hoch-kohlenstoffhaltigen Eisen-Schmelzen mit einem Kohlenstoff-Gehalt größer 2% zur Verringerung oder Entfernung von unerwünschten Begleitelementen, insbesondere von Schwefel.

[0002] Es sind u.a. zwei Verfahrenswege zur Herstellung von Stahl bekannt, zum einen die Verfahrensroute Hochofen-Konverter, zum anderen die Verfahrensroute über die Erschmelzung von hauptsächlich Stahlschrott im Elektroschmelzofen. Die erste Verfahrensroute erzeugt aus Erzen über den Hochofen zunächst flüssiges Roheisen. Roheisen zeichnet sich durch einen Kohlenstoffgehalt von etwa 4 bis 4,7% aus. Das Roheisen wird im Konverter üblicherweise unter geringen Schrottzusätzen zu flüssigem Rohstahl gefrischt. Die zweite Verfahrensroute erzeugt aus festen metallischen Einsatzstoffen (Schrott und/oder Eisenschwamm) direkt flüssigen Rohstahl. Darüber hinaus sind weitere Verfahren zur Erzeugung von hoch-kohlenstoffhaltigen Eisenschmelzen mit einem Kohlenstoff-Gehalt größer 2%, insbesondere Gusseisen, bekannt.

[0003] Die hoch-kohlenstoffhaltigen Eisenschmelzen, wie das Roheisen, können zu hohe Anteile unerwünschter Begleitelemente, wie zum Beispiel Schwefel, Silizium und Phosphor, enthalten. Vor der Umwandlung zu Stahl wird das Roheisen daher meist einer Behandlung zur Verringerung des Gehaltes an unerwünschten Elementen unterworfen.

**[0004]** Für die Roheisenentschwefelung sind das Einblasverfahren oder das mechanische Rührverfahren bekannt, die unter atmosphärischen Bedingungen arbeiten.

[0005] Bei dem Einblasverfahren mittels Tauchlanze werden Entschwefelungsmittel in das Roheisen, das sich in einer Roheisen- oder Torpedopfanne befindet, geblasen, und der Schwefel des Roheisens in der Schlacke abgebunden. Es sind das Mono-Injektion-, das Co-Injektions- oder das Dense-phase-Injection-Verfahren bekannt.

[0006] Bei dem mechanischen Rührverfahren wird das Entschwefelungsmittel auf die Badoberfläche des flüssigen Roheisens, das sich in einer Pfanne befindet, aufgegeben und mit einem Rührer, der feuerfest ummantelt ist, in den notwendigen Kontakt mit dem Roheisen gebracht. Nach Abschluss der Behandlung wird die schwefelhaltige Schlacke in der Regel weitgehend in einem Abschlackschritt entfernt.

**[0007]** Üblicherweise erfolgt die Entphosphorung mit Hilfe von kalkhaltigen Flussmitteln, die Entsilizierung durch Zugabe von Eisenoxiden.

[0008] Weiterhin ist es bekannt, den im Konverter oder im Elektroschmelzofen erzeugten Rohstahl einer Nachbehandlung (Sekundärmetallurgie) zu unterziehen, u.a. zur Legierungseinstellung und Entfernung unerwünschter Bestandteile. Der Einsatz sekundärmetall-

urgischer Verfahren verfolgt in erster Linie das Ziel, niedrigste Gehalte der Elemente Kohlenstoff, Schwefel, Sauerstoff, Stickstoff, Wasserstoff, Phosphor sowie einiger Spurenelemente im Stahl einzustellen. Im allgemeinen bezeichnet man alle Eisenwerkstoffe mit weniger als 2% Kohlenstoff als Stahl.

[0009] Bei der Stahlentschwefelung ist neben Einblasverfahren oder Schlackenverfahren auch die Vakuumbehandlung bekannt, bei der die Nachbehandlung des Stahls unter stark vermindertem Druck durchgeführt wird. Aufgrund der Druckminderung entweichen die gelösten Gase aus dem Stahl. Bei den Verfahren mittels Aufgabe von Schlacke wird durch Spülen mit Inertgas die Schlacke in den notwendigen Kontakt mit der Stahlschmelze gebracht.

**[0010]** Die für die Behandlung des Roheisens bekannten Verfahren zeigen die folgenden Nachteile:

[0011] Die Einblas- bzw. die Rührtechnik bedeutet einen hohen anlagentechnischen Aufwand. Zudem sind die Tauchlanze beim Einblasverfahren sowie der Rührer im Rührverfahren hohen Belastungen ausgesetzt, so dass sie häufig gewartet werden müssen und der Verbrauch an teuren feuerfesten Bauteilen hoch ist. Darüber hinaus gibt es anlagentechnische Nachteile, da für die Entstaubung der Anlagen umfangreiche Filteranlagen zur Erfüllung der Umweltanforderungen notwendig sind. Metallurgisch gesehen nimmt die Schlacke auch Eisen auf, was einen hohen Eisenverlust des Roheisens bedeutet.

[0012] Ausgehend hiervon liegt der Erfindung die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren sowie eine Vorrichtung zur Behandlung von hoch-kohlenstoffhaltigen Eisen-Schmelzen mit einem Kohlenstoff-Gehalt größer 2% zur Verringerung oder Entfernung von unerwünschten Begleitelementen, insbesondere von Schwefel, bereitzustellen, die einen hohen metallurgischen Wirkungsgrad bei vertretbarem anlagentechnischem Aufwand bieten.
[0013] Diese Aufgabe wird durch das Verfahren mit den Merkmalen des Anspruch 1 sowie durch die Vorrichtung mit den Merkmalen des Anspruchs 5 gelöst. Vorteilhafte Weiterentwicklungen sind in den Unteransprüchen beschrieben.

[0014] Verfahrensgemäß wird die hoch-kohlenstoff-haltige Eisen-Schmelze mit einem Kohlenstoff-Gehalt größer 2% einer Vakuumbehandlung unterzogen, indem der auf die hoch-kohlenstoffhaltige Eisen-Schmelze wirkende Außendruck abgesenkt wird, wobei nach der Zugabe von Schlackenbildnern eine intensive Schmelze-Schlackenreaktion stattfinden kann. Auf diese Weise erfolgt eine Entschwefelung, aber auch eine Entfernung von beispielsweise Silizium oder Phosphor, mit hohem Wirkungsgrad. Im Gegensatz zu allen bisher bekannten Behandlungsverfahren von hoch-kohlenstoffhaltigen Schmelzen, wie Roheisen, läuft die Entschwefelung nicht mehr unter atmosphärischem Druck, sondern unter vermindertem Druck ab.

[0015] Es erfolgt eine Verringerung oder Entfernung von unerwünschten Begleitelementen, insbesondere

50

35

von Schwefel, aus der hoch-kohlenstoffhaltigen Eisen-Schmelze mit einem Kohlenstoff-Gehalt größer 2%. Im Falle von Roheisen verbessert dies den nachfolgenden Produktionsprozess zur Herstellung von Stahl; die Stahlqualität wird erhöht. Im Falle von Gusseisen wird dessen Qualität verbessert. Eine Vakuumbehandlung zeigt zudem den Vorteil eines geringeren Aufwandes zur Vermeidung von Umweltbelastungen.

[0016] Es wird vorgeschlagen, dass zeitlich vor der Vakuumbehandlung die sich auf der hoch-kohlenstoffhaltigen Schmelze aufgrund von Oxidationsprodukten, d.h. ohne Zusätze, ggf. gebildete Schlacke dekantiert wird, dass vor und/oder während der Vakuumbehandlung reaktive Schlackenbildner zugegeben werden und dass während der Vakuumbehandlung die Schmelze und die Schlackenbildner intensiv durchmischt werden. Nach der Vakuumbehandlung wird die Schlacke mit den unerwünschten Begleitelementen abgezogen.

[0017] Die Durchmischung erfolgt nach einer bevorzugten Ausführungsform durch Einleiten von inerten Gasen, vorzugsweise Argon, mittels Bodenspülsystemen, beispielsweise Bodenspülsteine, und/oder Spüllanzen.

[0018] Die vorgeschlagene Vakuumbehandlung für die hoch-kohlenstoffhaltige Eisen-Schmelze erfolgt günstigenfalls als Pfannenentgasung bzw. Pfannenstandentgasung. Hierbei erfolgt die Vakuumbehandlung in einem metallurgischen Behälter, wie zum Beispiel in einer Roheisenchargierpfanne.

[0019] Bei den vor oder während der Vakuumbehandlung aufgegebenen Schlackenbildnern können grundsätzlich in Abhängigkeit der zu entfernenden Begleitelemente alle geeigneten Stoffe oder synthetischen Schlacken zur Anwendung kommen, d.h. aus natürlichen Mineralien hergestellten Schlacken und deren Misschungen.

[0020] Für die Entschwefelung kommen basische Schlackenbildner, wie Brandkalk, Dolomit-Kalk und Flussspat, oder auch amphotere bzw. saure Schlackenbildner, wie Bauxit, Wollastonit oder ein Gemisch aus diesen Schlackenbildnern zum Einsatz. Die Schlackenbildner können in fester Form oder auch in einem vorgeschmolzenen Zustand auf die Schmelze aufgegeben werden, in Sonderfällen auch eingeblasen werden. Die Schlackenbildner bilden einen Teil der gesamten reaktiven Pfannenschlacke.

[0021] Eine Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens weist als wesentliche Elemente einen mit der flüssigen Schmelze befüllbaren metallurgischen Behälter mit einem Verschlusselement zum Abtrennen der Schmelze von der Außenatmosphäre sowie Mittel zum Absenken des auf die Schmelze wirkenden Arbeitsdrukkes auf. Zudem sind Mittel zum Aufgeben von Schlakkebildnern auf die Schmelze vorgesehen.

[0022] Zur Durchführung der Pfannenentgasung kann der metallurgische Behälter selbst unmittelbar mit einem Verschlusselement verschlossen oder in einen Tank eingesetzt werden, der anschließend mit einem

Verschlusselement vakuumdicht verschlossen wird. Der die Schmelze umgebende Arbeitsdruck wird anschließend mittels eines Vakuumpumpenaggregats abgesenkt.

[0023] Weitere Einzelheiten und Vorteile der Erfindung ergeben sich aus den Unteransprüchen und aus der nachfolgenden Beschreibung, in der die in der Figur dargestellte Ausführungsform der Erfindung näher erläutert wird. Dabei sind neben den oben aufgeführten Kombinationen von Merkmalen auch Merkmale alleine oder in anderen Kombinationen erfindungswesentlich. Die einzige Fig. zeigt eine schematische Darstellung einer Vorrichtung 1 zur Vakuumbehandlung einer hochkohlenstoffhaltigen Schmelze am Beispiel von Roheisen.

[0024] Nach dem Abstich im Hochofen wird das flüssige Roheisen 2 in einem metallurgischen Behälter 3 in Form einer Roheisenchargierpfanne aufgefangen und schlakkenfrei in einen Tank 4 eingesetzt, der anschließend vakuumdicht mit einem Verschlusselement 5 in Form eines Deckels verschlossen wird. Der das Roheisen 2 umgebende Arbeitsdruck pA wird durch ein Vakuumpumpenaggregat 6 abgesenkt, und die Vakuumbehandlung beginnt. Das Vakuumpumpensystem 6 setzt sich aus Wasserringpumpen, Dampfstrahlern, mechanischen Pumpen (nicht gezeigt) oder einer Kombination daraus zusammen. Durch künstliches Rühren durch Einleiten eines inerten Gases (Pfeil 7) über eine Bodenspüleinrichtung 8 in Form von Bodenspülsteinen wird erreicht, dass auch die inneren Bereiche der Roheisenschmelze an die Oberfläche 9 gelangen, damit gelöste Gase entweichen können. Vor und/oder während der Vakuumbehandlung werden Schlackenbildner 10, beispielsweise synthetische Schlacken, über geeignete Eingabevorrichtungen 11 (beispielsweise Trichter, Vakuumschleuse oder ein Zugaberohr) auf das Roheisen 2 gegeben. Hier ist eine Einblaslanze dargestellt. Ebenfalls kann ein Entschwefelungsdraht 12 auf Basis von Magnesium mittels einer Drahteinspulmaschine 13 in die Schmelze 2 eingeführt werden.

[0025] Die Schlackenbildner 10 werden aufgrund der Spülwirkung mit der Roheisenschmelze vermischt. Als Folge des abgesenkten Druckes bei der Vakuumbehandlung ist die Vermischung bzw. Umwälzung besonders intensiv. Hierbei laufen metallurgische Reaktionen ab, die in Abhängigkeit der Schlackenbildner beispielsweise eine starke Entschwefelung bewirken. Um Temperaturverluste bei der Vakuumbehandlung auszugleichen, kann die Schmelze 2 während der Behandlung beheizt werden, beispielsweise chemisch mittels einer Sauerstofflanze 14.

[0026] Anstelle des Roheisens können alle anderen hochkohlenstoff-haltigen Eisen-Schmelzen mit einem Kohlenstoff-Gehalt größer 2% für eine Entschwefelung der erfindungsgemäßen Vakuumbehandlung mit Schlackenbehandlung unterzogen werden. Das Verfahren arbeitet mit hohem Wirkungsgrad, so dass die werkstoffkundlichen Eigenschaften des Endproduktes we-

5

15

35

40

sentlich verbessert werden.

#### **Patentansprüche**

 Verfahren zur Behandlung von hoch-kohlenstoffhaltigen Eisen-Schmelzen mit einem Kohlenstoff-Gehalt größer 2% (2) zur Verringerung oder Entfernung von unerwünschten Begleitelementen, insbesondere von Schwefel,

#### dadurch gekennzeichnet,

dass die hoch-kohlenstoffhaltige Eisen-Schmelze mit einem Kohlenstoff-Gehalt größer 2% einer Vakuumbehandlung unterzogen wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1,

#### dadurch gekennzeichnet,

dass vor der Vakuumbehandlung sich ggf. gebildete Schlacke von der hoch-kohlenstoffhaltigen Eisen-Schmelze mit einem Kohlenstoff-Gehalt größer 20 2% (2) dekantiert wird,

dass vor und/oder während der Vakuumbehandlung Schlackenbildner (10) zugegeben werden und dass während der Vakuumbehandlung die hochkohlenstoffhaltige Eisen-Schmelze mit einem Kohlenstoff-Gehalt größer 2% (2) und die Schlackenbildner (10) intensiv durchmischt werden.

3. Verfahren nach Anspruch 2,

# dadurch gekennzeichnet,

dass die Durchmischung durch Einleiten eines Inertgases (7) oder Inertgasgemisches mittels einer Bodenspüleinrichtung (8) und/oder einer Spüllanze erfolgt.

 Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet,

dass die Vakuumbehandlung als Pfannenentgasung durchgeführt wird und

dass hierzu die hoch-kohlenstoffhaltige Eisen-Schmelze mit einem Kohlenstoff-Gehalt größer 2% (2) in einen metallurgischen Behälter (3) chargiert wird

der metallurgische Behälter (3) von der Außenatmosphäre mittels eines Verschlusselementes (5) abgetrennt wird,

der auf die Schmelze (2) im metallurgischen Behälter (3) wirkende Arbeitsdruck ( $P_A$ ) abgesenkt wird und

die Schmelze (2) unter Einleiten eines Inertgases (7) mit den vor oder während der Vakuumbehandlung zugegebenen Schlackenbildnern (10) durchmischt wird.

5. Vorrichtung (1) zur Durchführung eines Verfahrens zur Behandlung einer hoch-kohlenstoffhaltigen Eisen-Schmelze mit einem Kohlenstoff-Gehalt größer 2% zur Verringerung oder Entfernung von unerwünschten Begleitelementen, insbesondere von Schwefel, nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **gekennzeichnet durch** 

einen mit der Schmelze (2) befüllbaren metallurgischen Behälter (3) mit einem Verschlusselement (5) zum Trennen der Schmelze (2) von der Außenatmosphäre sowie Mittel (6) zum Absenken des auf die Schmelze wirkenden Arbeitsdruckes ( $P_{\Delta}$ ).

6. Vorrichtung nach Anspruch 5,

### dadurch gekennzeichnet,

dass der metallurgische Behälter (3) zum Einleiten von inerten Gasen eine Bodenspüleinrichtung (8) und/oder eine Spüllanze aufweist, die gasdicht in den metallurgischen Behälter hineinragt, sowie Mittel (11) zum Zugeben von Schlackenbildnern (10).

7. Vorrichtung nach Anspruch 5 oder 6,

## gekennzeichnet durch

einen Tank (4) zur Aufnahme des mit der Schmelze (2) gefüllten metallurgischen Behälters (3), der mittels eines Deckels als Verschlusselement (5) vakuumdicht verschließbar ist.

8. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 5 bis 7, dadurch gekennzeichnet,

dass die Mittel zum Absenken des auf die Schmelze wirkenden Arbeitsdrucks ( $P_A$ ) ein Vakuumpumpenaggregat (6) mit Wasserringpumpen und/oder Dampfstrahlern und/oder mechanischen Pumpen umfassen.

9. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 5 bis 8, dadurch gekennzeichnet,

dass der metallurgische Behälter (3) eine Roheisenchargierpfanne ist.

10. Verwendung einer Vakuumbehandlungsvorrichtung nach einem der Ansprüche 5 bis 9 zur Behandlung einer hoch-kohlenstoffhaltigen Eisen-Schmelze mit einem Kohlenstoffgehalt größer 2% (2) zur Verringerung oder Entfernung von unerwünschten Begleitelementen, insbesondere von Schwefel.

4

