

(19)



(11)

EP 4 056 721 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
14.09.2022 Patentblatt 2022/37

(21) Anmeldenummer: **22156467.7**

(22) Anmeldetag: **14.02.2022**

(51) Internationale Patentklassifikation (IPC):
C21C 5/28 (2006.01) **C21C 7/068** (2006.01)
C21C 7/076 (2006.01) **C21C 7/10** (2006.01)
C21C 5/00 (2006.01) **C21C 5/36** (2006.01)
C21C 7/064 (2006.01)

(52) Gemeinsame Patentklassifikation (CPC):
C21C 7/10; C21C 5/005; C21C 5/28; C21C 5/36;
C21C 7/0645; C21C 7/068; C21C 7/0685;
C21C 7/076

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AL AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR HR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MK MT NL NO PL PT RO RS SE SI SK SM TR
Benannte Erstreckungsstaaten:
BA ME
Benannte Validierungsstaaten:
KH MA MD TN

(30) Priorität: **08.03.2021 DE 102021202206**
13.12.2021 DE 102021214220

(71) Anmelder: **SMS Group GmbH**
40237 Düsseldorf (DE)

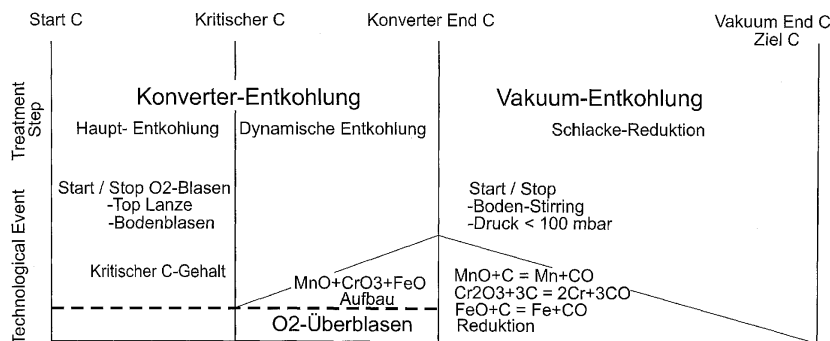
(72) Erfinder: **Reichel, Johann**
53840 Troisdorf (DE)

(74) Vertreter: **Klüppel, Walter**
Hemmerich & Kollegen
Patentanwälte
Hammerstraße 2
57072 Siegen (DE)

(54) **VERFAHREN ZUM HERSTELLEN EINER FERROLEGIERUNG MIT NIEDRIGEM KOHLENSTOFFGEHALT**

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Herstellen einer Ferrolegierung mit niedrigem Kohlenstoffgehalt, insbesondere einer Chrom-Legierung oder einer Mangan-Legierung mit einem Kohlenstoff-Gehalt von weniger als 0,1 %, bei dem zunächst in einem Konverter-Prozess eine Schmelze der Ferrolegierung durch Zugabe von Sauerstoff behandelt wird und dann in einem sich anschließenden Vakuum-Prozess die so vorbereitete Schmelze entkohlt wird. Um eine Verkürzung der

Behandlungszeit der Schmelze zu erreichen und auch den Verbrauch an den benötigten Einsatzstoffen zu reduzieren, sieht die Erfindung vor, dass der Schmelze vor dem Abschluss des Konverter-Prozesses unter Bildung von Schlacke Sauerstoff zugegeben wird, wobei im Konverter-Prozess keine Reduktion der Schlacke erfolgt, und dass erst im nachfolgenden Vakuum-Prozess eine Reduktion der Schlacke erfolgt.



Vakuum-Konverter

Fig. 4

EP 4 056 721 A1

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Herstellen einer Ferrolegierung mit niedrigem Kohlenstoffgehalt, insbesondere einer Chrom-Legierung oder einer Mangan-Legierung mit einem Kohlenstoff-Gehalt von weniger als 0,1 %, bei dem zunächst in einem Konverter-Prozess eine Schmelze der Ferrolegierung durch Zugabe von Sauerstoff primär entkohlt und behandelt wird und dann in einem sich anschließenden Vakuum-Prozess die so vorbereitete Schmelze auf den tiefen Kohlenstoff raffiniert wird.

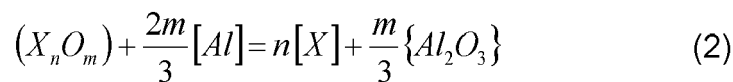
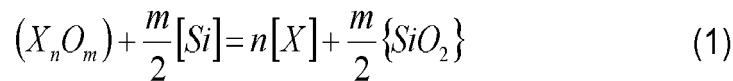
[0002] Ein solches Verfahren ist aus der EP 2 986 743 B1 bekannt. Hier wird mit einem Vakuum-Konverter gearbeitet, bei dem in einer ersten Stufe eine Hauptentkohlung der Schmelze erfolgt, wobei über eine Top-Lanze Sauerstoff ein-geblasen wird; anschließend erfolgt im selben Konverter in einer zweiten Stufe eine Tiefentkohlung unter Vakuum.

[0003] Weitere Lösungen, die im Umfeld des gegenständlichen Verfahrens liegen, sind aus der EP 2 878 684 B1, aus der WO 2006/050963 A2, aus der DE 10 2014 215 669 A1, aus der EP 2 207 905 B1, aus der EP 1 431 404 B1 und aus der DE 10 2014 221 397 A1 bekannt.

[0004] Das konventionelle Konverter-Verfahren in Kombination mit einem nachfolgenden Vakuum-Prozess ist eine Technologie zur Herstellung von rostfrei- und hochlegierten Stahlsorten, die sich durch einen extrem niedrigen Kohlenstoffgehalt auszeichnen. Sie umfasst die Herstellung von Austenit-, Ferrit- und Duplex-Stahlsorten einschließlich aller Derivate mit Kohlestoffgehalten kleiner als 0,015 %. Prozess-Linien (wie das AOD-VOD-Verfahren oder das MRP-VOD-Verfahren) nutzen diese Technologie. Sie ist auch unter dem Namen Triplex bekannt. Insoweit wird ausdrücklich auf die oben genannte EP 2 986 743 B1 der Anmelderin Bezug genommen.

[0005] Bei einem konventionellen Konverter- und Vakuum-Prozess, wie beispielsweise in der genannten EP 2 986 743 B1 beschrieben, endet das Verfahren metallurgisch mit einer Reduktion der Schlacke, die während des Kohlenstoff-Raffinationsprozesses formiert wird. Die Technologie besteht aus folgenden Behandlungsphasen: Der Entkohlung bis zu einem thermodynamischen Kohlenstoff-Gleichgewicht, der Schlacke-Reduktion, dem Abstich, dem Abschlacken und weiterer Entkohlung der Schmelze unter Vakuum. Die Fortsetzung der Entkohlung im Vakuum-Gefäß verläuft dann bei schlackenfreier Metall-Oberfläche und einem Vakuum bei ca. 100 mbar und einer kurzen Nachevakuierung (VCD - Vacuum Carbon Degassing) bei ca. 1 mbar.

[0006] Bei dem eingangs beschriebenen Verfahren schließt dieses zwecks Einstellung der gewünschten Eigenschaften (gemäß der Zielanalyse) mit der Schlacke-Reduktion ab. Im Allgemeinen verläuft die Reduktion entsprechend den nachfolgenden Gleichungen (1) und (2) ab:



[0007] Dabei steht "X" allgemein für eine Metall-Komponente wie beispielsweise Chrom oder Mangan.

[0008] Die genannten Reaktionsgleichungen (1) und (2) beschreiben einen chemischen Reduktionsvorgang zwischen Schlacke und Metall, der mittels Vakuums und einer starken Inertgas-Rührung (meistens mit Argon) verläuft.

[0009] Der Erfindung liegt die **Aufgabe** zugrunde, ein Verfahren der eingangs genannten Art so fortzubilden, dass es möglich ist, eine Verkürzung der Behandlungszeit der Schmelze zu erreichen, um damit wirtschaftliche Vorteile zu ermöglichen. Ferner soll additiv oder alternativ der Verbrauch an den benötigten Einsatzstoffen reduziert werden.

[0010] Die **Lösung** dieser Aufgabe durch die Erfindung ist dadurch gekennzeichnet, dass der Schmelze vor dem Abschluss des Konverter-Prozesses unter Bildung von Schlacke Sauerstoff zugegeben wird, wobei im Konverter-Prozess keine Reduktion der Schlacke erfolgt, und dass erst im nachfolgenden Vakuum-Prozess eine Reduktion der Schlacke erfolgt.

[0011] Der Konverter-Prozess und der Vakuum-Prozess können in einem einzigen metallurgischen Gefäß durchgeführt werden. Der Prozess kann auch in einem Anlagen-Tandem Konverter-VOD (VOD-Verfahren - Vacuum Oxygen Decarburisation) durchgeführt werden.

[0012] Der Druck beim Vakuum-Prozess wird vorzugsweise unter 100 mbar gehalten.

[0013] Die Temperatur der Schlacke bei der Durchführung des Vakuum-Prozesses wird im Falle der Herstellung einer Chrom-Legierung vorzugsweise zwischen 1.720 °C und 1.790 °C gehalten.

[0014] Die Temperatur der Schlacke bei der Durchführung des Vakuum-Prozesses wird im Falle der Herstellung einer Mangan-Legierung vorzugsweise zwischen 1.600 °C und 1.700 °C gehalten.

[0015] Während des Konverter-Prozesses erfolgt ein Einblasen von Sauerstoff bevorzugt, bis ein End-Kohlenstoffgehalt in der Schmelze in Höhe von mindestens 95 %, bevorzugt 98 % des Sauerstoff-Kohlenstoff-Gleichgewichts vorliegt.

[0016] Der Schmelze können zum Erreichen eines hohen Verflüssigungsgrades der Schlacke ein Schlacken-Bildner, insbesondere in Form von Flussspat (CaF_2), Aluminiumoxid (Al_2O_3) und/oder Sand, zugegeben werden.

[0017] Die sich im Konverter-Prozess bildende Schlacke wird im Falle der Herstellung einer Chrom-Legierung bevorzugt auf einer Basizität zwischen 1,2 und 1,5 gehalten, wozu der Schmelze Kalk zugeführt wird.

[0018] Die sich im Konverter-Prozess bildende Schlacke wird im Falle der Herstellung einer Mangan-Legierung bevorzugt auf einer Basizität zwischen 1,3 und 1,5 gehalten, wozu der Schmelze Kalk zugeführt wird.

[0019] Somit wird in der letzten Sauerstoff-Blasperiode während der Konverter-Behandlung aufgrund des genannten End-Kohlenstoffgehalt eine konditionierte flüssige Schlacke mit sehr hoher Sauerstoff-Reaktivität und niedriger Viskosität formiert. Die angestrebte hohe Sauerstoff-Reaktivität wird durch einen Überschuss des Sauerstoffs (Überblasen) und Bildung von Metall-Oxiden, Chrom bzw. im Fall Mn-Legierung von Mangang gezielt eingestellt.

[0020] Die Zufuhr von Sauerstoff erfolgt dabei gezielt und orientiert sich am thermodynamischen Kohlenstoff-Gleichgewicht.

[0021] Der Sauerstoff-Überschuss ist in der Schlacke als Oxid gebunden und auch im flüssigen Metall gelöst. Die Sauerstoff-Zugabe wird dabei so bestimmt und eingestellt, dass eine gezielte Reduktion mit Kohlenstoff unter dem sich anschließenden Vakuum möglich ist.

[0022] Die gewünschte niedrige Viskosität der Schlacke wird durch eine entsprechend hohe Temperatur gewährleistet, insbesondere für eine Metall-Oxidation vor allem von Chrom.

[0023] Die tiefe Entkohlung während des Vakuum-Prozesses bei der Reduktion der Schlacke mit Kohlenstoff erfolgt bei der genannten hohen Temperatur und bei einem eingestellten Sauerstoff-Inertgas-Verhältnis.

[0024] Die Konverter-Behandlung der Schmelze (d. h. die erste Phase des Verfahrens) endet also ohne Schlacke-Reduktion.

[0025] Die Erfindung sieht somit vor, dass die Konverter-Reduktion in den Vakuum-Schritt verlegt und dort integriert wird (s. die nachfolgend beschriebenen Figuren 1 und 2).

[0026] Ein tiefes Vakuum und eine hohe Temperatur der Schmelze im Vakuum-Prozess ersetzen den Reduktionsvorgang vom Konverter vollständig und qualitativ besser. Die Verlegung des Konverter-Reduktionsprozesses und eine besondere Konditionierung der Schlacke noch im Konverter-Prozess verbessert wesentlich die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens.

[0027] Verglichen mit dem vorbekannten Verfahren, wie eingangs beschrieben, ergibt sich nunmehr durch die erfindungsgemäße Lösung folgendes:

Es erfolgt eine Konverter-Behandlung ohne Schlacke-Reduktion.

Es wird eine hoher End-Schlacke-Reaktivität sichergestellt.

[0028] Die letzte Konverter-Sauerstoff-Blasperiode zielt nicht nur auf einen End-Kohlenstoffgehalt ab, sondern auch auf eine konditionierte Schlacke mit sehr hoher Sauerstoff-Reaktivität. Die Sauerstoff-Reaktivität resultiert aus einem Sauerstoff-Überschuss (Überblasen) und Bildung von Metall-Oxiden (siehe hierzu die Figuren 3 und 4).

[0029] Die Schlacke weist eine niedrige Viskosität auf. Sie wird durch eine hohe Temperatur der Metall-Oxid-Bildung und die Verwendung von Verflüssigungs-Bildner (wie z.B. Fluor-Spar (CaF_2), Al_2O_3 bzw. Sand) eingestellt.

[0030] Die Behandlungstemperaturen der Schlacke liegen hoch und bevorzugt im genannten Bereich.

[0031] Vor der Vakuum-Behandlung erfolgt das Abschaffen des Abschlackens der Schmelze.

[0032] Die Reduktion der Konverter-Schlacke mit Kohlenstoff erfolgt unter tiefem Vakuum und hoher Temperatur.

[0033] Die bevorzugte hohe Temperatur und das bevorzugte tiefe Vakuum bei ausreichendem Oxidationsgrad der Schlacke und den genannten Bedingungen führen zu einer vollständigen gezielten Entkohlung. Eine externe Sauerstoff-Zufuhr (Blasen) in die Schmelze wird nur dann notwendig, wenn die beschriebenen Bedingungen bzw. Voraussetzungen des Prozesses nicht eingehalten werden, wenn insbesondere der Schlacke-Oxidationsgrad bzw. die Temperatur der Schmelze nicht den thermodynamischen Bedingungen entsprechen.

[0034] Die Erfindung ermöglicht nach einer bevorzugten Ausführungsform eine Kohlenstoff-Raffination durch konditionierte hochchromoxidierte Konverter-Schlacke in der Konverter-Vakuum-Technologie für die Herstellung von Chrom-Legierungen mit einem Kohlenstoff-Gehalt von weniger als 0,1 %. Dabei erfolgt die Konverter-Behandlung der Schmelze durch Erzeugung einer hochreaktiven konditionierten flüssigen Schlacke insbesondere bei einem gelösten Sauerstoff-Gehalt in der Schmelze von mehr als 50 ppm. Die Schlacke-Konditionierung basiert auf eine Einstellung der Chromoxid-Konzentration von mehr als 20 % bei einer niedrigen Schlacke-Viskosität. Die letzte Sauerstoff-Blasperiode der Konverter-Behandlung zielt mit einem O_2 -Überschuss auf einen Kohlenstoffgehalt im Bereich von weniger als 0,5 % annähernd, vorzugsweise genau der Chrom-Kohlenstoff-Gleichgewicht Konzentration ab. So wird eine hochreaktive Schlacke formiert. Die Schlacke-Temperatur liegt in diesem Falle bevorzugt zwischen 1.720 °C und 1.790 °C (ohne Zwischen-Abstich zwischen 1.720 °C und 1.770 °C). Die Basizität der Konverter-Schlacke liegt bevorzugt im Bereich zwischen 1,2 und 1,5. Der Sauerstoff-Überschuss, gebunden in der Schlacke als Chrom-Oxid und als gelöster Sauerstoff in

flüssiger Schmelze, wird so berechnet und eingestellt, dass eine gezielte Reduktionsentkohlung und damit der Kohlenstoff-Zielwert unter Vakuum ohne externer Sauerstoff-Zufuhr erreicht wird. Die Schlacke-Viskosität entspricht einem quasi-wässrigen Zustand und wird durch eine entsprechend hohe Temperatur der Chrom-Oxidation eingestellt. Es erfolgt eine starke Abnahme der Schlacke-Menge im Vakuum-Prozess durch eine Chrom-Rückführung in das Metall. Am Ende

5 der Vakuum-Behandlung kann eine geringe Rest-Schlacke mit FeSi bzw. Al erfolgen.

[0035] Weiterhin ermöglicht die Erfindung nach einer bevorzugten Ausführungsform eine Kohlenstoff-Raffination durch konditionierte hochmanganoxidierte Konverter-Schlacke in der Konverter-Vakuum-Technologie für die Herstellung von Mangan-Legierungen mit einem Kohlenstoff-Gehalt von weniger als 0,1 %. In Betracht kommt ein Flüssig-Ferromangan, entkohlt in einem Konverter bei Luftatmosphäre bis zu einem Gehalt in Höhe von mindestens 95 % des Kohlenstoff-Gleichgewichts, üblicherweise von ca. 0,5 % und eine konditionierte hochmanganoxidierte Schlacke gebildet in der End-Entkohlungsperiode des Konverter-Prozesses. Hoher Sauerstoff-Gehalt der Schlacke gebunden in Form von Mangan-Oxid ist ein Vorratsspeicher von Sauerstoff für eine reduzierende Entkohlungsperiode der im Anschluss zugeschalteten Vakuum-Behandlung. Die Schlacke-Reduktion verläuft mit Kohlenstoff unter vermindertem Druck, starker Durchmischung des Metalls und der Schlacke mit Inertgas bzw. Stirring-Gas bei einer Temperatur um zumindest 200 K höher im Vergleich zur Mangan-Liquidustemperatur von 1.246 °C. Der Prozess läuft wieder in einer Prozess-Linie bestehend aus einem Konverter und einer Vakuum-Anlage bzw. einer Vakuum-Konverter-Anlage als eine metallurgische Einheit ab, was auch für die anderen genannten Fälle gilt.

15

[0036] Die Konverter-Behandlung der Ferromangan-Schmelze endet mit einer hochreaktiven konditionierten Flüssig-Schlacke mit Manganoxid und einem gelösten Sauerstoff-Gehalt in der Schmelze größer als 100 ppm. Die Schlacke-Konditionierung beruht auf einer Einstellung von Manganoxid-Konzentration höher als 30 % und niedriger Viskosität. Die niedrige Schlacke-Viskosität entspricht einem quasi-wässrigen Zustand und wird grundsätzlich durch hohe Temperatur der Mangan-Oxidation eingestellt. Die Führung der Schlacke-Temperaturen liegt bevorzugt im Bereich zwischen 1.600 °C und 1.700 °C. Die Basizität der Konverter-Schlacke liegt im Bereich zwischen 1,3 und 1,5. Die letzte Sauerstoff-Blasperiode der Konverter-Behandlung zielt auf einen End-Kohlenstoffgehalt im Bereich von weniger als 0,5 % Kohlenstoff gleich der Mangan-Kohlenstoff-Gleichgewichtskonzentration ab. Damit wird die extrem hochreaktive Schlacke formiert. Die gezielte Sauerstoffzufuhr zwecks Mangan-Oxid-Bildung orientiert sich nach einem thermodynamischen Kohlenstoff-Reaktionspotential, ausgedrückt durch eine Differenz zwischen dem aktuellen Kohlenstoff der Schmelze und seiner thermodynamischen Gleichgewichtskonzentration. Durch Überblasen der Schmelze auf einen Kohlenstoff-Gehalt gleich der Gleichgewichtskonzentration wird die Mangan-Oxidation stark forciert. Der Sauerstoff-Überschuss aus dem Blasvorgang, gebunden als Mangan-Oxid in der Schlacke und als gelöster Sauerstoff in der flüssigen Schmelze, wird so berechnet und eingestellt, dass eine gezielte Reduktionsentkohlung und damit der Kohlenstoff-Zielwert unter Vakuum ohne externer Sauerstoff-Zufuhr erreicht wird. Die tiefe Entkohlung unterhalb von 0,1 % erfolgt mit der Konverter-Schlacke-Reduktion. Sie wird mit Kohlenstoff unter Vakuum kleiner als 100 mbar, einer Temperatur im Bereich zwischen 1.600 °C und 1.700 °C und unter den oben angegebenen Bedingungen im nachgeschaltetem Vakuum-Prozess gefahren. Es erfolgt während des Verfahrens eine starke Inertgas-Rührung, meistens mit Argon. Die Reduktionszeit dauert hier je nach Art der Prozessführung zumeist zwischen 10 und 15 min. Der durchschnittliche Inertgas-Verbrauch, z. B. von Argon, in der Reduktionsperiode liegt bei 5 bis 10 Nm³/t FeMn. Das Vakuum von weniger als 100 mbar und die hohe Temperatur der Schmelze im Vakuum-Prozess führen zum vollständigen Reduktionsvorgang. Wegen hoher Verdampfung des Mangans vor allem unter Vakuum ist die Prozessführung auf den genannten Temperatur-Bereich eingeschränkt. Es erfolgt eine starke Abnahme der Schlacke-Menge im Vakuum-Prozess durch eine Mangan-Rückführung in das Metall. Am Ende der Vakuum-Behandlung kann eine geringe Rest-Schlacke mit FeSi bzw. Al erfolgen.

20

25

30

35

40

[0037] Für derartige Legierungen erfolgt die Entkohlung also dergestalt, dass in der End-Entkohlungsphase des Konverter-Prozesses (d. h. in der ersten Phase des Verfahrens) eine konditionierte hoch-metalloxydierte Schlacke erzeugt wird, worauf hin sich im Vakuum-Prozess (d. h. in der zweiten, sich anschließenden Phase des Verfahrens) eine starke Entkohlung der Schmelze stattfindet. Die Schlacke-Reduktion in der zweiten Phase verläuft mit Kohlenstoff unter stark vermindertem Druck und hoher Temperatur.

45

[0038] Somit können folgende Vorteile durch die vorgeschlagene Verfahrensweise erzielt werden:

Die Behandlungszeit (Reduktionszeit) kann verkürzt werden. Sie liegt bevorzugt zwischen 6 und 15 Minuten.

50

Der durchschnittliche Inertgas-Verbrauch (beispielsweise von Argon) in der Reduktionsperiode liegt bis 7 Nm³/t Legierung.

Der FF-Material-Verbrauch (Verbrauch an feuerfestem Material) kann vermindert werden, insbesondere auf unter 6,8 kg/ t Legierung, wodurch sich eine Verlängerung des Konverter-Einsatzes um ca. 10 bis 15 % ergibt.

55

Der Energiehaushalt der Schmelze kann verbessert werden.

[0039] Durch Wegfall des Abschlackens vor der Vakuum-Behandlung kann der Temperatur-Verlust der Schmelze im Bereich von 15 bis 23 K reduziert werden.

[0040] Es kann eine Ersparnis von Reduktionsmitteln von ca. 11,0 kg/t Legierung Si bzw. 14,5 kg/t Legierung Al erreicht werden.

5 **[0041]** Gleichermaßen kann eine Ersparnis von Schlackenbildnern von ca. 45 kg/t Legierung Lime und 3 bis 5 kg/t Legierung Fluorspar erreicht werden.

[0042] In der Zeichnung sind Ausführungsbeispiele der Erfindung dargestellt.

10 Fig. 1 zeigt schematisch ein erfindungsgemäßes Konverter-Vakuum-Verfahren mit Zwischen-Abstich,

Fig. 2 zeigt schematisch ein erfindungsgemäßes Konverter-Vakuum-Verfahren ohne Zwischen-Abstich,

15 Fig. 3 zeigt schematisch das Prinzip der Entkohlung bei der Reduzierung einer Schlacke mit Kohlenstoff in einer Linie aus Konverter- und VOD-Anlage (Vakuum Oxygen Decarburisation),

Fig. 4 zeigt schematisch das Prinzip der Entkohlung bei der Reduzierung einer Schlacke mit Kohlenstoff in einem Vakuum-Konverter,

20 Fig. 5 zeigt schematisch das Kohlenstoff-Gleichgewicht für FeCr (d. h. thermodynamischen Gleichgewichte zwischen Kohlenstoff und Chrom) bei unterschiedlichen Prozessbedingungen und

Fig. 6 zeigt schematisch das Kohlenstoff-Gleichgewicht für FeMn (d. h. thermodynamischen Gleichgewichte zwischen Kohlenstoff und Mangan) bei unterschiedlichen Prozessbedingungen.

25 **[0043]** In den Figuren 1 bis 4 sind die verschiedenen Teilprozesse dargestellt, die sich aus dem kombinierten Konverter-Vakuum-Prozess (mit und ohne Abstich) ergeben, wobei (gemäß Figur 3) der Konverter-Prozess vom Vakuum-Prozess getrennt sein kann oder (gemäß Figur 4) eine Kombination der beiden Teilprozesse stattfindet.

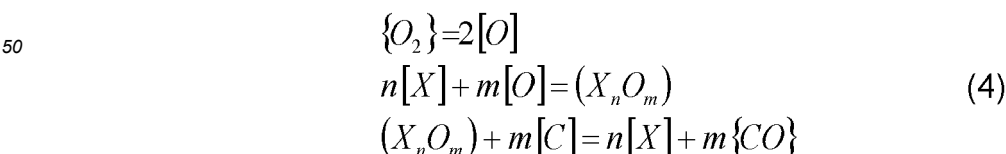
30 **[0044]** Niedrige Kohlenstoffgehalte sind im System Metall-Schlacke beim vorhandenen Sauerstoff und bei stark verringertem Prozessdruck erreichbar. Das Vakuum bewirkt eine Reduzierung des Kohlenstoffgleichgewichts. Die Differenz zwischen dem temporären Kohlenstoffgehalt und dem Kohlenstoffgleichgewicht, naturgemäß verstanden als Reaktionspotential, bildet die treibende Kraft der Sauerstoff-Kohlenstoff-Reaktion. Je größer das Reaktionspotential ist, desto größer ist die Entkohlgeschwindigkeit gemäß nachfolgender Gleichung (3):

35
$$\left(-\frac{dC}{dt}\right) = \frac{1}{\tau} (C - C^*) \tag{3}$$

40 wobei bedeutet:

(-dC/dt)	Entkohlgeschwindigkeit
C	aktueller Kohlenstoffgehalt
C*	Kohlenstoffgleichgewicht
45 τ	Entkohlungszeitkonstante

[0045] Mit der dargestellten Abfolge der chemischen Reaktionen im flüssigen Metall gemäß Gleichung (4)



55 wird das thermodynamische Gleichgewicht der $X_n O_m$ -Reduktion durch Kohlenstoff wie folgt gemäß Gleichung (5) beschrieben:

$$K_{C,X}(T) = \frac{a_X^n p_{CO}^m}{a_{X_nO_m} a_C^m} \quad (5)$$

[0046] Nach der Auflösung der Gleichung (5) und unter Einsatz der nachfolgenden Gleichung (6) kann Gleichung (7) erhalten werden, wie sie unten aufgeführt ist, aus der die Abhängigkeit des Kohlenstoff-Gleichgewichts vom äußeren Prozessdruck gemäß Gleichung (8) erkennbar ist:

$$a_C = \frac{a_X^n p_{CO}^m}{a_{X_nO_m}^m K_{C,X}(T)^{\frac{1}{m}}} \quad (6)$$

wobei

$$\begin{aligned} a_C &= f_C C^* \\ a_X &= f_X X \\ p_{CO} &= \frac{R}{R+0,5} P \end{aligned} \quad (7)$$

X	Metall-Komponente wie Chrom, Mangan und Eisen
a_C	Kohlenstoffaktivität
f_C	Kohlenstoff-Aktivitätskoeffizient
a_X	Element X-Aktivität
f_X	Element X-Aktivitätskoeffizient
R	O ₂ / Inertgas-Verhältnis
$a_{X_nO_m}$	Schlacken-Komponente X _n O _m -Aktivität
p, p_{CO}	Prozessdruck, Kohlenmonoxid-Partialdruck
$K_{C,X}(T)$	Kohlenstoff-Element X - Reaktionskonstante in Funktion der Temperatur

$$C^* = \frac{(f_X X)^n}{f_C a_{X_nO_m}^m K_{C,X}(T)^{\frac{1}{m}}} \frac{R}{R+0,5} P \quad (8)$$

[0047] Aus Figur 5 wird ersichtlich, dass sich das Kohlenstoff-Chrom-Reaktionsgleichgewicht beim Druck von 1.0 bar, der Temperatur von 1.750 °C, einem ChromGehalt von 78 % und dem Verhältnis R von 0,03 bei 0,4 % einstellt. Das Ergebnis besagt, dass weitere Sauerstoff-Zufuhr nach dem Erreichen des Gleichgewichts eine starke Oxidation von Chrom erzwingt und die Reaktivität der Schmelze forciert. Im weiteren Vakuum-Verfahren beim Druck von 0,1 bar und bei dem R-Verhältnis von 0,02 findet eine starke Verschiebung des Gleichgewichts auf das Niveau von 0,04 % statt. Dieser Wert limitiert die Entkohlung. Sie ist nur dann weiter möglich, wenn das Gleichgewicht durch Vakuum, Temperatur bzw. Blasverhältnis herabgesetzt wird.

[0048] Aus Figur 6 wird ersichtlich, dass sich das Kohlenstoff-Mangan-Reaktionsgleichgewicht beim Druck von 1,0 bar, der Temperatur von 1.600 °C, einem ManganGehalt von 75 % und dem Verhältnis R von 0,05 bei 0,62% einstellt. Das Ergebnis besagt, dass weitere Sauerstoff-Zufuhr nach dem Erreichen des Gleichgewichts eine starke Oxidation von Mangan erzwingt und die Reaktivität der Schlacke forciert. Im weiteren Vakuum-Verfahren beim Druck von 0,1 bar und beim gleichen R-Verhältnis von 0,05 findet eine starke Verschiebung des Gleichgewichts auf das Niveau von 0,04 % statt. Dieser Wert limitiert die Entkohlung. Sie ist nur dann weiter möglich, wenn das Gleichgewicht durch Vakuum, Temperatur bzw. Blasverhältnis O₂/Inertgas herabgesetzt wird.

[0049] Wie aus Figur 5 und 6 mit der Darstellung der Gleichgewichte weiter hervorgeht, ist sowohl die Prozessführung durch das Vakuum und die Temperatur-Steuerung als auch das kontrollierte Blasen von Sauerstoff und Inertgas bzw. Stirring-Gas (d. h. das O₂/Inertgas-Verhältnis) sehr flexibel. Die maßgeblichen Parameter haben einen signifikanten

Einfluss auf die Effizienz der Entkohlung. Abhängig von der produzierenden Legierungs-Sorte können im Rahmen der Vorbedingungen verschiedene Variationen zwischen dem Temperatur-Druck-Verhältnis und dem O₂/Inertgas-Verhältnis gewählt werden. Das Einstellen der Temperatur erfolgt im Konverter-Prozess und des Druckes im Vakuum-Prozess, das Einstellen des Verhältnisses gilt für beide Teilprozesse. Es sei angemerkt, dass in der Energiebilanz des Prozesses der endothermische Ablauf der Schlacke-Reduktion zu berücksichtigen ist. Er bewirkt eine Abnahme der Metalltemperatur.

[0050] Eine Prozesssteuerung errechnet, optimiert und führt aus die maßgeblichen Parameter und die Verhältnisse des Prozesses. Maßgebend ist die Ermittlung der Entkohlung zwischen dem Konverter-Prozessende und der Zielanalyse nach dem Vakuum-Schritt, um die Kohlenstoff-Ziel-Analyse zu erreichen. Dieser Wert bestimmt weiter den notwendigen Sauerstoff-Bedarf zwecks Metall-Oxidation. Korrekturen der Sauerstoff-Menge sind nicht ausgeschlossen und können sich aus weiterem Bedarf der Temperatur-Einstellung und Schlackenbildner-Zugaben bezüglich Basizität ergeben.

Patentansprüche

1. Verfahren zum Herstellen einer Ferrolegierung mit niedrigem Kohlenstoffgehalt, insbesondere einer Chrom-Legierung oder einer Mangan-Legierung mit einem Kohlenstoff-Gehalt von weniger als 0,1 %, bei dem zunächst in einem Konverter-Prozess eine Schmelze der Ferrolegierung durch Zugabe von Sauerstoff behandelt wird und dann in einem sich anschließenden Vakuum-Prozess die so vorbereitete Schmelze entkohlt wird,
dadurch gekennzeichnet,
dass der Schmelze vor dem Abschluss des Konverter-Prozesses unter Bildung von Schlacke Sauerstoff zugegeben wird, wobei im Konverter-Prozess keine Reduktion der Schlacke erfolgt, und dass erst im nachfolgenden Vakuum-Prozess eine Reduktion der Schlacke erfolgt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Konverter-Prozess und der Vakuum-Prozess in einem einzigen metallurgischen Gefäß durchgeführt werden.
3. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Konverter-Prozess und der Vakuum-Prozess in einem Anlagen-Tandem Konverter-VOD (Vacuum Oxygen Decarburisation - Verfahren) durchgeführt werden.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Druck beim Vakuum-Prozess niedriger als 100 mbar gehalten wird.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Temperatur der Schlacke bei der Durchführung des Vakuum-Prozesses im Falle der Herstellung einer Chrom-Legierung zwischen 1.720 °C und 1.790 °C gehalten wird.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Temperatur der Schlacke bei der Durchführung des Vakuum-Prozesses im Falle der Herstellung einer Mangan-Legierung zwischen 1.600 °C und 1.700 °C gehalten wird.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** während des Konverter-Prozesses ein Einblasen von Sauerstoff erfolgt, bis ein End-Kohlenstoffgehalt in der Schmelze in Höhe von mindestens 95 %, vorzugsweise mindestens 98 %, des Sauerstoff-Kohlenstoff-Gleichgewichts vorliegt.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Schmelze zum Erreichen eines hohen Verflüssigungsgrades der Schlacke ein Schlacken-Bildner, insbesondere in Form von Flussspat (CaF₂), Aluminiumoxid (Al₂O₃) und/oder Sand, zugegeben wird.
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, **dadurch gekennzeichnet, dass** sich die im Konverter-Prozess bildende Schlacke im Falle der Herstellung einer Chrom-Legierung auf einer Basizität zwischen 1,2 und 1,5 gehalten wird, wozu der Schmelze Kalk zugeführt wird.
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, **dadurch gekennzeichnet, dass** sich die im Konverter-Prozess bildende Schlacke im Falle der Herstellung einer Mangan-Legierung auf einer Basizität zwischen 1,3 und 1,5 gehalten wird, wozu der Schmelze Kalk zugeführt wird.

Verfahren	Konverter	Vakuu	Reduktion	Analyse End-Einstellung	Abstich
Behandlung Schritt	Konverter Raffination Si-Oxidat. Haupt Entkohlung Dyn. Entkohl.	Vacuuum-Raffination Schlacke Reduktion Chem. Heizen Residual Entkohl. VCD Entstickung / H2-Entfernung	Reduktion	Analyse End-Einstellung	Abstich
Verfahren	Start / Stop Blasen -Top Lanze -Boden Blasen	Start / Stop Blasen • Top Lanze • Boden Blasen / Mixing • Druck	Homogenisation	Legierung Zugaben	
	Konverter Konverter Raffination- Ende	Vakuu Vakuu Raffination- Ende			
Chargieren -Kalk -Dotokalk	Schlacke Bildner Kühl-Materialien / Legierungen	Schlacke Bildner / Legierungen	Reduktion Materialien	Legierungen	
Material Mix	- Blas Vorgaben - Top Lanze Position - Gas Typ / Durchfluss Top Lanze & Düsen	Blas Vorgaben - O2- Top Lanze - Mixing Gas / Typ / Durchfluss - Druck	- Mixing Gas Typ / Durchfluss - Druck		
Steuerung Vorgaben					

Fig. 2

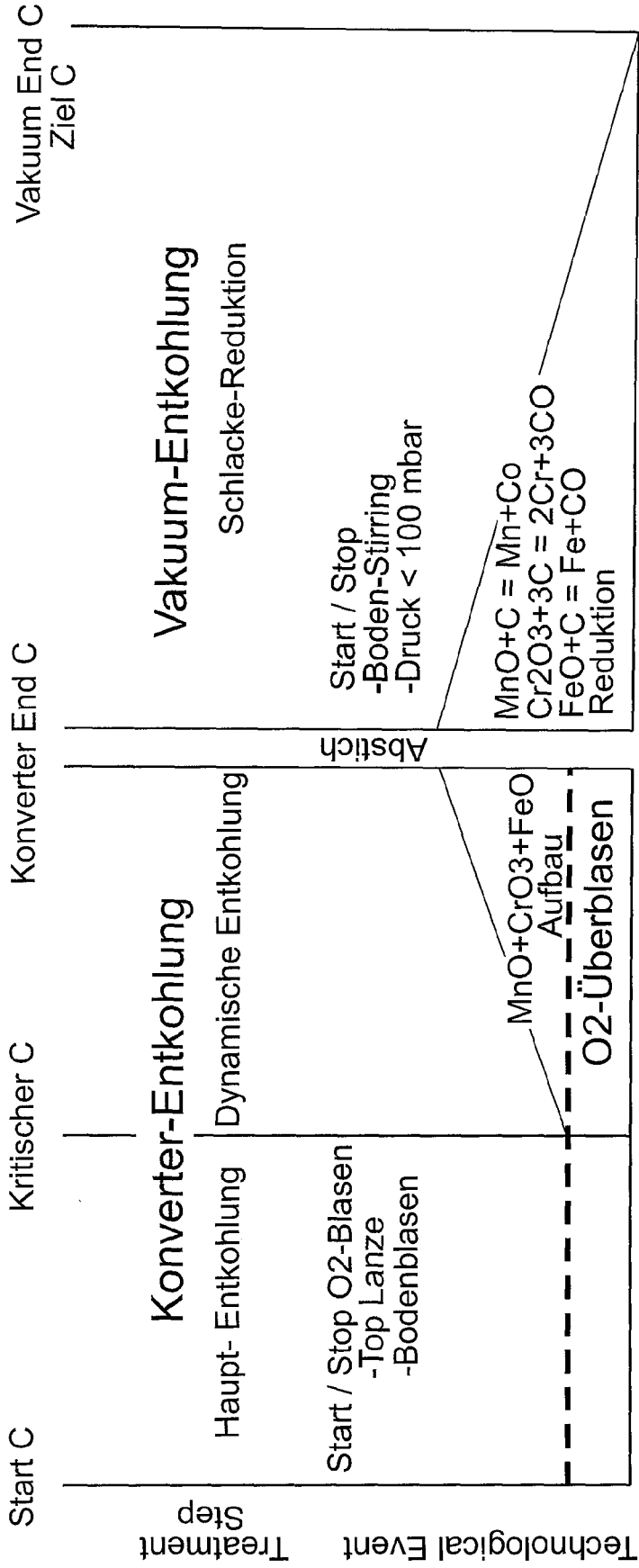
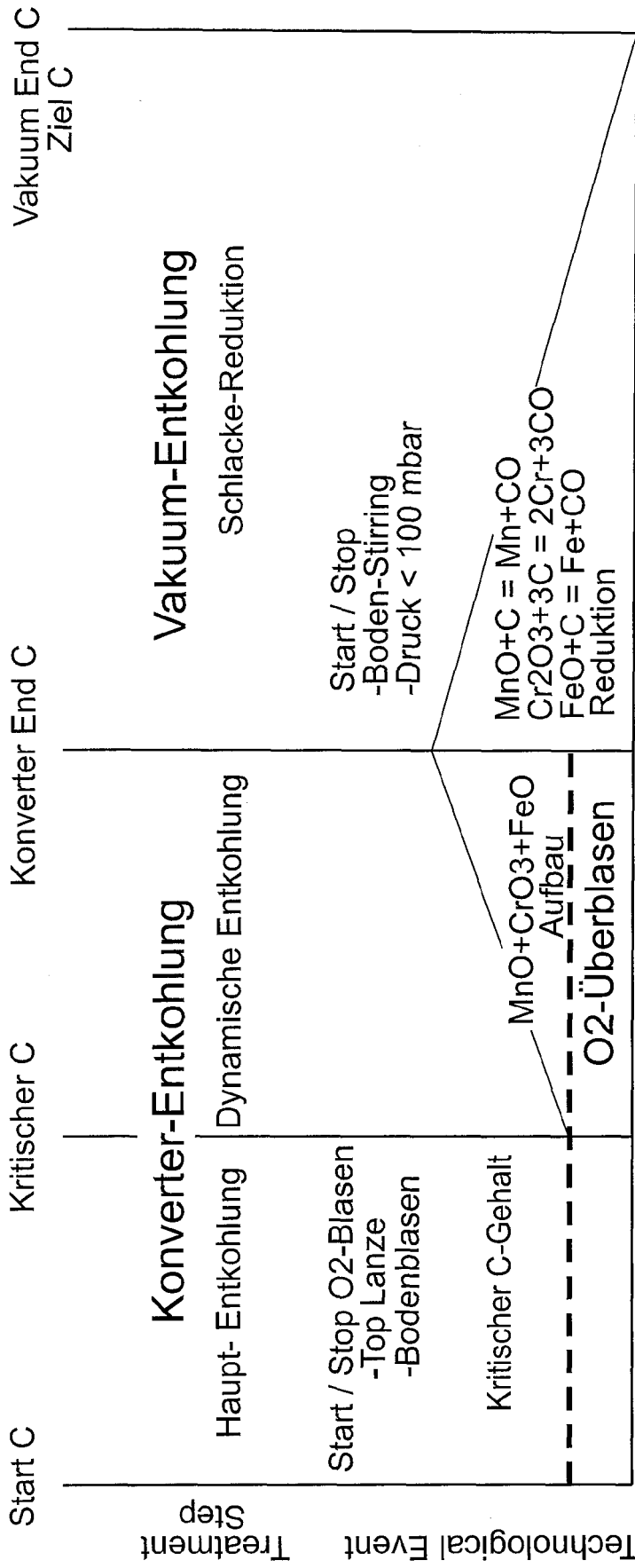


Fig. 3



Vakuu-Konverter

Fig. 4

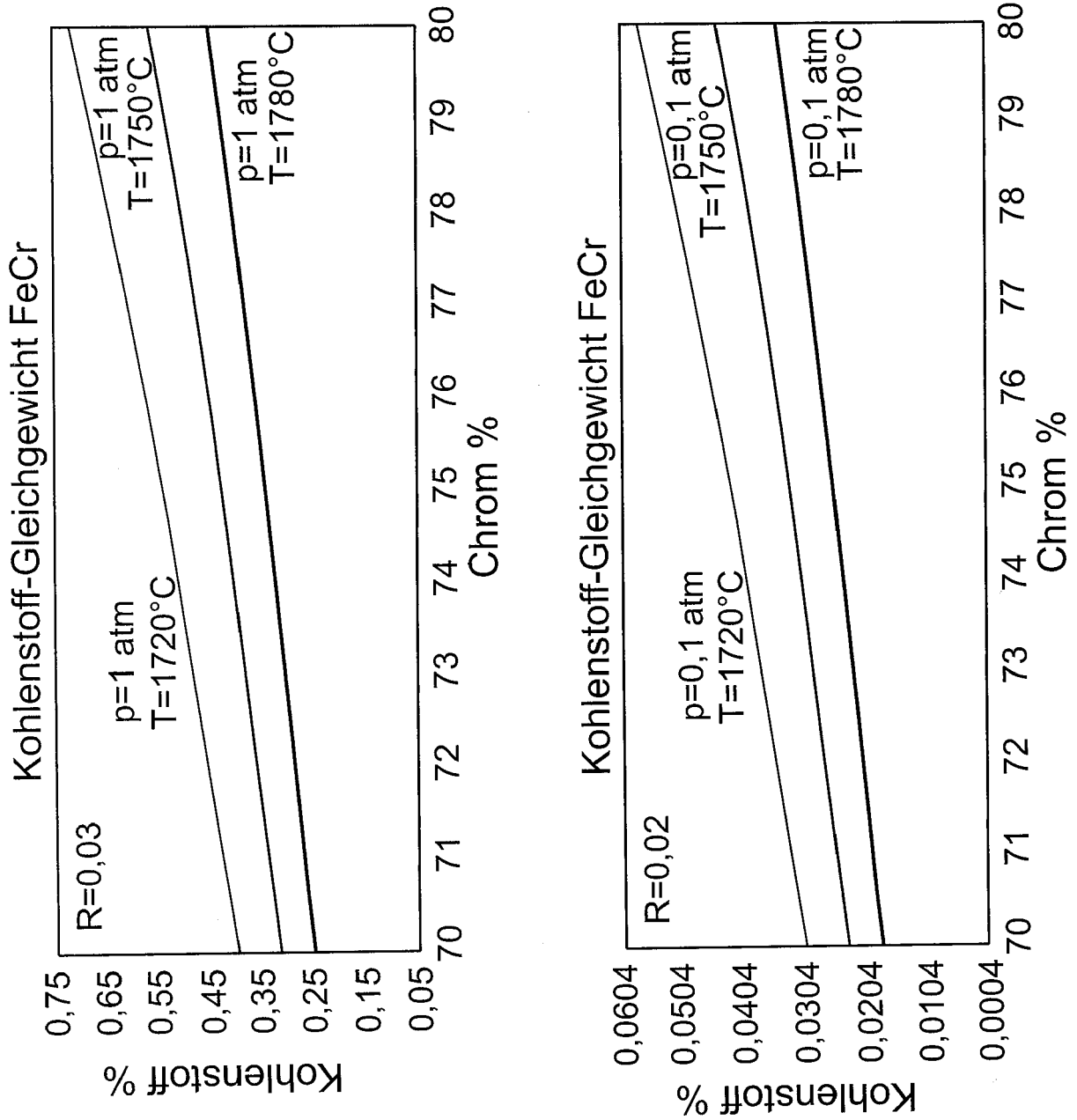


Fig. 5

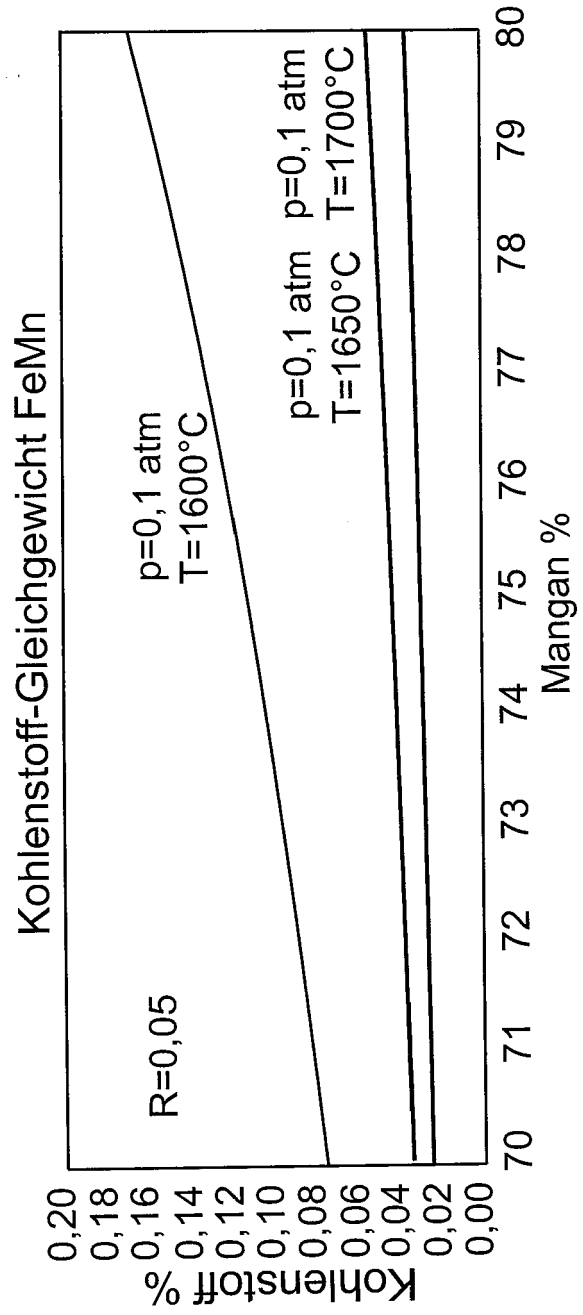
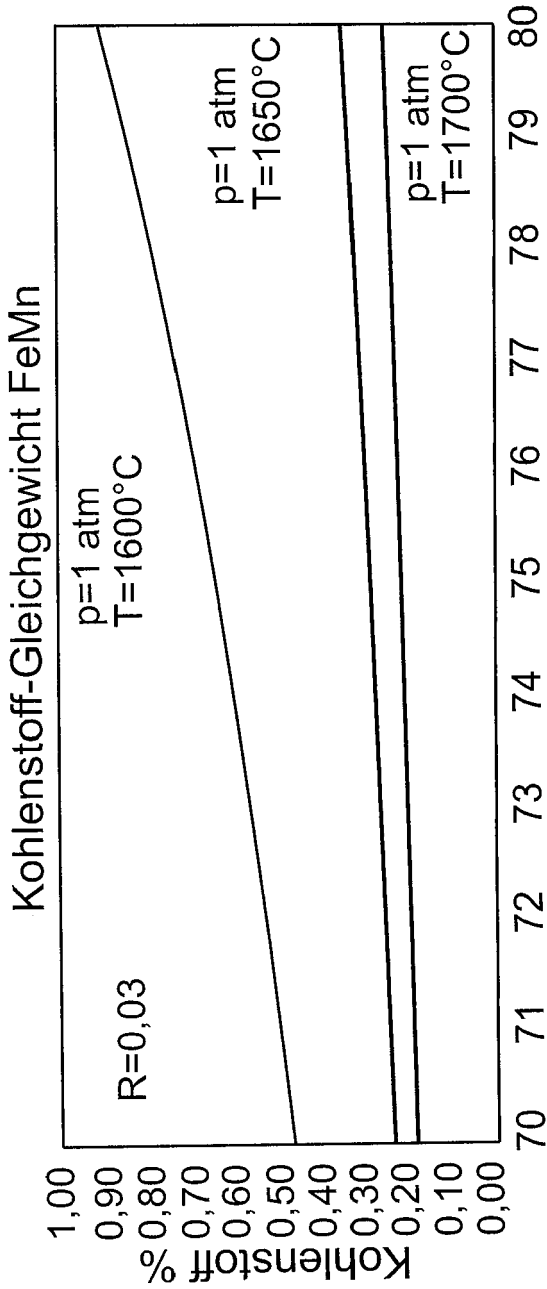


Fig. 6



EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 22 15 6467

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

EPO FORM 1503 03.82 (F04C03)

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (IPC)
X	CN 109 402 328 A (KOCEL STEEL FOUNDRY CO LTD) 1. März 2019 (2019-03-01) * das ganze Dokument * -----	1-10	INV. C21C5/28 C21C7/068 C21C7/076
X	CN 106 555 124 A (SHANKI TAIGANG STAINLESS STEEL CO LTD) 5. April 2017 (2017-04-05) * das ganze Dokument * -----	1-10	C21C7/10 C21C5/00 C21C5/36 C21C7/064
X	DE 44 05 198 A1 (LEYBOLD DURFERRIT GMBH [DE]) 28. September 1995 (1995-09-28) * Ansprüche 1-13 * * das ganze Dokument * -----	1-10	
A	WO 00/65108 A1 (HOLDERBANK FINANC GLARUS [CH]; EDLINGER ALFRED [CH]) 2. November 2000 (2000-11-02) * Ansprüche 1-8 * -----	1-10	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (IPC)
			C21C
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort Den Haag		Abschlußdatum der Recherche 13. Juli 2022	Prüfer Jung, Régis
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 : mündliche 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 anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
 ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 22 15 6467

5 In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.
 Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
 Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

13-07-2022

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
CN 109402328 A	01-03-2019	KEINE	
CN 106555124 A	05-04-2017	KEINE	
DE 4405198 A1	28-09-1995	DE 4401244 A1 DE 4405198 A1	20-07-1995 28-09-1995
WO 0065108 A1	02-11-2000	AR 023532 A1 AT 407263 B AU 773997 B2 BR 0006077 A CA 2334277 A1 CN 1302338 A CZ 300230 B6 EP 1090152 A1 ES 2215632 T3 JP 3548123 B2 JP 2002543276 A KR 20010053024 A RU 2226220 C2 SK 19172000 A3 US 6409793 B1 WO 0065108 A1 ZA 200007317 B	04-09-2002 26-02-2001 10-06-2004 20-03-2001 02-11-2000 04-07-2001 25-03-2009 11-04-2001 16-10-2004 28-07-2004 17-12-2002 25-06-2001 27-03-2004 06-08-2001 25-06-2002 02-11-2000 08-03-2002

EPO FORM P0461

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82

IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde ausschließlich zur Information des Lesers aufgenommen und ist nicht Bestandteil des europäischen Patentdokumentes. Sie wurde mit größter Sorgfalt zusammengestellt; das EPA übernimmt jedoch keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

In der Beschreibung aufgeführte Patentdokumente

- EP 2986743 B1 [0002] [0004] [0005]
- EP 2878684 B1 [0003]
- WO 2006050963 A2 [0003]
- DE 102014215669 A1 [0003]
- EP 2207905 B1 [0003]
- EP 1431404 B1 [0003]
- DE 102014221397 A1 [0003]