

⑫ **EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT**

④⑤ Veröffentlichungstag der Patentschrift:
28.12.88

⑤① Int. Cl.4: **C 21 C 5/32, C 21 C 7/064**

②① Anmeldenummer: **85110495.0**

②② Anmeldetag: **21.08.85**

⑤④ **Verfahren zum Frischen von Roheisen.**

③⑩ Priorität: **22.09.84 DE 3434894**

⑦③ Patentinhaber: **Thyssen Stahl Aktiengesellschaft,
Kaiser-Wilhelm-Strasse 100, D-4100 Duisburg 11 (DE)**

④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung:
02.04.86 Patentblatt 86/14

⑦② Erfinder: **Höffken, Erich, Dr., Schlehenhag 1,
D-4220 Dinslaken (DE)**
Erfinder: **Hammer, Rudolf, Dr., Im Kirchbruch 23,
D-4220 Dinslaken-Eppinghoven (DE)**
Erfinder: **Florin, Wolfram, Kirchstrasse 162a,
D-4220 Dinslaken (DE)**

④⑤ Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
28.12.88 Patentblatt 88/52

⑧④ Benannte Vertragsstaaten:
AT BE DE FR GB IT LU NL SE

⑦④ Vertreter: **Patentanwältsbüro Cohausz & Florack,
Schumannstrasse 97, D-4000 Düsseldorf 1 (DE)**

⑤⑥ Entgegenhaltungen:
DE-A- 3 318 332
LU-A- 66 209

**STEEL IN THE USSR, Band 8, Nr. 6, Juni 1978, Seiten
497-501, London, GB; A.N. GLAZOV et al.: "Role of
manganese in contemporary basic oxygen
steelmaking"
Stahl u. Eisen (1921), Nr. 37, Seiten 1286-1297
Dissertation Schmöle, TU Clausthal, 18.2.83**

EP 0 175 924 B1

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents im Europäischen Patentblatt kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Erzeugen von Stahl mit niedrigem Phosphorgehalt aus Roheisen mit üblichem Phosphorgehalt, bei dem das Roheisen in einem metallurgischen Gefäss, insbesondere einem Konverter, bei dem ein überwiegend oder vollständig aus technisch reinem Sauerstoff bestehendes Frischgas von oben auf die Schmelze aufgeblasen und ein inertes Rührgas, insbesondere von unten in die Schmelze eingeblasen werden, in einem einzigen Verfahrensschritt, gleichzeitig entkohlt und entphosphort wird.

Es ist seit langem bekannt, dass Phosphor einen ungünstigen Einfluss auf die Eigenschaften von Stahl ausübt. Abgesehen von bestimmten Stahlgüten, in denen Phosphor als Legierungselement bewusst zugesetzt wird, strebt man bei den meisten Stahlgüten einen niedrigen Phosphor-Endgehalt in der Grössenordnung von etwa 0,010 bis 0,030% an. Mit dem eingangs genannten bekannten Blasverfahren sind derartige Phosphorgehalte einstellbar.

Aus der DE-OS 33 18 332 ist ein Verfahren zur weiteren Herabsetzung des Phosphorgehaltes bekannt, bei dem ein Roheisen in einen Konverter eingefüllt und Frischsauerstoff zusammen mit einem schlackenbildenden Mittel von oben auf das Roheisen geblasen und gleichzeitig ein Gas aus der Gruppe Inertgas, Stickstoff, Sauerstoff, Kohlenmonoxid, Kohlendioxid oder deren Mischungen von unten in die Schmelze eingeblasen werden. Bei diesem Verfahren ist wesentlich, dass ein entsiliziertes Roheisen in den Konverter eingeführt wird. Dies bedeutet, dass die Entsilizierung einen separaten Verfahrensschritt beinhaltet. Aufgrund dieses separaten Verfahrensschrittes treten Temperaturverluste der Schmelze auf; ausserdem fallen zusätzliche Schlackenmengen an, die zu erhöhten Eisenverlusten führen. Bei diesem Frischverfahren wird ein Phosphorendgehalt von 0,010 Massegehalt in % und weniger angestrebt; über den Einfluss des Mangangehaltes des eingesetzten Roheisens auf die Einstellung niedrigster Phosphorgehalte im Stahl enthält die Offenlegungsschrift keine Aussage.

In der Zeitschrift «Steel in the USSR», Band 8, Nr. 6, Seiten 497 bis 501 ist im Zusammenhang mit dem Sauerstoffaufblasverfahren in allgemeiner Form angegeben worden, dass die Entphosphorung mit einem geringen Mangangehalt im Roheisen verbessert wird. Die Verfasser der Veröffentlichung haben jedoch darauf hingewiesen, dass eine Herabsetzung des Mangangehaltes im Roheisen mit einer Reihe von Nachteilen verbunden ist, wobei die Verschlechterung der Schlackenbildung bewirkt durch die Verzögerung der Kalkauflösung zu Beginn des Sauerstoffaufblasens im Vordergrund steht. Weiter werden steigende Metallverluste sowie die Ablagerung von Metall auf der Sauerstoffblaslanze und an der Konvertermündung angegeben. Zur Vermeidung der Nachteile, insbesondere zur Einstellung optimaler Bedingungen für die Schlackebildung, sind

nach den Feststellungen der Veröffentlichung zusätzliche Massnahmen erforderlich z.B. die Einleitung zusätzlicher schlackenbildender Stoffe oder die Verwendung vorher vorbereiteter Schlackenschmelzen.

In der Dissertation von P. Schmöle, 18.02.1983, Technische Universität Clausthal, mit dem Titel «Auswertung experimenteller Ergebnisse über die Gleichgewichte der Phosphoroxidation aus manganhaltigen Eisenschmelzen mit komplexen, kalkgesättigten Schlacken» wird auch über die Folgerungen für betriebliche Möglichkeiten zur Einstellung geringster Phosphorgehalte berichtet. Es heisst dort auf Seite 16, dass der im Gleichgewicht erreichbare Phosphorendgehalt des Rohstahls sich bei etwa 0,01% einstellt. Es wird jedoch darauf hingewiesen, dass ein Schlackenwechsel erforderlich ist, um im Frischprozess niedrigere Phosphorgehalte zu erreichen.

Nach einem aus der DE-OS 28 42 563 bekannten Verfahren wird in die unberuhigte Stahlschmelze im Frischgefäss nach oder kurz vor Beendigung des üblichen Frischvorganges, d.h. im Bereich eines Kohlenstoffgehaltes von weniger als 0,4% und nach weitgehender Entfernung der Frischschlacke mit Hilfe eines Fördergases CaCO_3 und Na_2CO_3 im Verhältnis 1:1 mit einem Zusatz von Flussspat und/oder Eisenoxid in einer Menge von jeweils bis zu 30 Massegehalt in % des Carbonatgemisches so tief in die Schmelze eingebracht, dass die Gesamtschlacke durchgemischt und anschliessend der Stahl unter Zurückhaltung der Behandlungsschlacke abgestochen und in an sich bekannter Weise in der Pfanne fertig gemacht wird. Auf diese Weise sollen Phosphorgehalte im Stahl von weniger als 0,001% erreichbar sein.

Bei einem weiteren aus der DE-OS 32 45 098 bekannten Verfahren wird der Stahl im Konverter nach der Entkohlung nicht oder nur in unerheblichem Umfang entphosphort und dann bei einer Temperatur, wie sie sich im wesentlichen nach der Verbrennung des Kohlenstoffes einstellt, in eine beheizbare Pfanne abgegossen, in welche dann in an sich bekannter Weise Entphosphorungsmittel eingeblasen werden.

Die Nachteile dieser beiden bekannten Verfahren bestehen wiederum darin, dass zusätzliche Schlackenmengen anfallen, die durch aufwendige Verfahren aufbereitet oder zur Deponie gefahren werden müssen. Weiterhin ergeben sich ebenfalls hohe Temperaturverluste durch Zusatz von Schlackenbildnern, die den Zusatz von Schrott verhindern.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, während eines einstufigen kombinierten Blasfrischverfahrens ohne zusätzlichen Aufwand den üblichen Phosphorgehalt von Roheisen, der in der Regel bis zu 0,2% beträgt auf 0,005 Massegehalt in % oder weniger abzusenken.

Ausgehend von einem Verfahren der eingangs beschriebenen Gattung wird diese Aufgabe erfindungsgemäss dadurch gelöst, dass Roheisen mit einem Mangangehalt von weniger als 0,2 Massegehalt in % eingesetzt und das Frischen bis zu

einem Phosphor-Endgehalt im Stahl bei Blasende von 0,005 Massengehalt in % oder weniger durchgeführt wird.

Bei den bekannten kombinierten Blasverfahren, bei denen Sauerstoff von oben und ein Rührgas von unten in die Schmelze eingeblasen werden, liegt der Mangangehalt des eingesetzten Roheisens im allgemeinen bei etwa 0,4 bis 0,8%, z.B. DE-Z «Stahl und Eisen» 104 (1984) Nr. 16, S. 767 bis 773. Aus Bild 6 auf S. 769 ergibt sich ein Mangangehalt des eingesetzten Roheisens von etwa 0,50 bis 0,60%. Der Phosphor-Endgehalt nach dem Frischen liegt je nach Konvertergrösse zwischen 0,020 und 0,010%, wie z.B. die Bilder 4, 9 und 12 auf den S. 37 bis 39 zeigen. In der DE-Z «Stahl und Eisen» 103 (1983) Nr. 4, S. 163 bis 165 wird zu einem anderen kombinierten Blasverfahren ein mittlerer Mangangehalt des Roheisens von 0,29% als ein sehr niedriger Wert bezeichnet (S. 165, linke Sp., 1. Abs. und Bild 5). Die erzielten Phosphor-Endgehalte im Stahl können dieser Veröffentlichung nicht entnommen werden.

Der Erfindung liegt nun die Erkenntnis zugrunde, dass beim Einsatz eines Roheisens mit einem Mangangehalt von weniger als 0,2% Phosphor-Endgehalt nach dem Frischen von 0,005% und weniger erreicht werden können. Dies wird ermöglicht ohne dass Nachteile entstehen, die bekannten Verfahren anhaften.

In der Fachwelt herrschte bislang die Auffassung, dass Mangangehalte in der Grössenordnung von 0,4 bis 0,8% im eingesetzten Roheisen erforderlich sind, um ein Blasverfahren durchführen zu können. Mit diesen Mangangehalten im Roheisen sollte verhindert werden, dass sich überhöhte Eisengehalte in der Schlacke bei Blasende von mehr als im Mittel 20% einstellen. Infolge des erfindungsgemäss im Roheisen auf 0,2% begrenzten Mangangehaltes lässt sich der zugesetzte Kalk jedoch überraschenderweise, durch eine frühzeitige Eisenoxidation begünstigt, aktivieren und damit die Phosphoroxidation aus der Schmelze beschleunigen und die gebildete Phosphorsäure (P_2O_5) frühzeitig in der Schlacke stabil abbinden.

Der Einsatz von Roheisen mit abgesenktem Mangangehalt kann durch die Verwendung von kostengünstigen Erzen mit geringem Mangangehalt im Hochofen und durch den Verzicht des Wiedereinsatzes von manganhaltigen Stahlwerksschlacken im Hochofenmüller ohne Schwierigkeiten und ohne Kosten erreicht werden.

Als Vorteil des erfindungsgemässen Verfahrens wird es insbesondere angesehen, dass die niedrigen Phosphor-Endgehalte in einem einzigen Verfahrensschritt eingestellt werden können. Das heisst, dass man auf eine separate Vorentphosphorung verzichten kann.

Wird das Roheisen nach einer bevorzugten Ausführung des erfindungsgemässen Verfahrens mit einem Siliziumgehalt von 0,15 bis 0,35 Massengehalt in %, vorzugsweise von weniger als 0,30 Massengehalt in %, eingesetzt, so ergibt sich ein weiterer Vorteil im Hinblick auf eine Verringerung

der erforderlichen Kalkmenge, die 20 bis 40 kg/t Rohstahl beim Frischen betragen kann. Auch hierdurch ergibt sich eine Verringerung der anfallenden Schlackenmenge. Die geringere Kalkmenge entspricht dem niedrigeren Siliziumgehalt im angegebenen Bereich.

Das Roheisen kann also mit niedrigem Silizium- und Mangangehalt, wie es aus dem Hochofenprozess stammt, unmittelbar anschliessend in einem einzigen Blasvorgang ohne vorgeschaltetes Entphosphorn und ohne Schlackenwechsel auf niedrige Kohlenstoff-, Schwefel- und insbesondere Phosphorgehalte gefrischt werden. Bei dem erfindungsgemässen Frisch-Verfahren in einem metallurgischen Gefäss, insbesondere in einem Konverter, wird technisch reiner Sauerstoff mittels einer Lanze von oben auf die Schmelzbadoberfläche geblasen. Gleichzeitig wird ein inertes Rührgas von unten in die Schmelze eingeblasen. Das kann vom Beginn des Sauerstoff-Aufblasens an ständig oder zeitweise bis zum Abstechen des gefrischten Stahls erfolgen. Im Falle zeitweisen bzw. unterbrochenen Einblasens des Rührgases ist es wichtig, das Gas während der ersten und des letzten Drittels der gesamten Behandlungszeit einzublasen.

Die Erfindung wird anhand der folgenden Beispiele näher erläutert. Die Prozentangaben entsprechen Massengehalte in %.

Beispiel 1

Bei diesem erfindungsgemässen Ausführungsbeispiel wurden 330 t Roheisen mit einer Temperatur von 1344 °C und einer Zusammensetzung von: 4,60% C, 0,08% P, 0,17% Mn, 0,018% S, 0,35% Si, Rest Fe in einen Konverter zusammen mit 96 t Schrott eingesetzt. Als Frischgas wurde wieder technisch reiner Sauerstoff verwendet, der von oben auf die Roheisenschmelze aufgeblasen wurde. Die zugesetzte Kalkmenge betrug 51 kg/t Rohstahl.

Von Beginn des Sauerstoff-Aublasens an bis zum Abstich des fertigen Stahles wurde Argon als Rührgas in einer Menge von im Mittel 0,03 Nm³/t min von unten in die Roheisenschmelze eingeblasen. Die Blasendtemperatur betrug 1640 °C. Eine bei Blasende genommene Probe hatte die nachfolgende Zusammensetzung:

0,029 % C	0,005 % P
0,07 % Mn	0,010 % S
	Rest Fe

Die Schlackenmenge belief sich auf 99 kg/t Rohstahl, bei einem Eisengehalt der Schlacke von $Fe_{ges} = 16,9\%$.

Beispiel 2

Bei diesem weiteren erfindungsgemässen Ausführungsbeispiel wurden 316 t Roheisen mit einer Temperatur von 1300 °C und einer Zusammensetzung von:

4,68 % C	0,08 % P
0,16 % Mn	0,019 % S
0,24 % Si	Rest Fe

in einen Konverter zusammen mit 95 t Schrott eingesetzt.

Als Frischgas wurde wieder technisch reiner Sauerstoff verwendet, der von oben auf die Roheisenschmelze aufgeblasen wurde. Die zugesetzte Kalkmenge betrug 31 kg/t Rohstahl.

Von Beginn bis zum Ende des Sauerstoff-Aufblasens wurde Argon als Rührgas von unten in die Roheisenschmelze eingeblasen, im Mittel 0,03 Nm³/t. min. Die Temperatur der Schmelze bei Blasende betrug 1630 °C. Eine bei Blasende genommene Probe hatte folgende Zusammensetzung:

0,025 % C	0,004 % P
0,08 % Mn	0,017 % S
	Rest Fe

Die Schlackenmenge belief sich auf 79 kg/t Rohstahl bei einem Eisengehalt der Schlacke $Fe_{ges} = 17,9\%$.

Beispiel 3

Bei diesem nicht unter die Erfindung fallenden Vergleichsbeispiel wurden 305 t Roheisen mit einer Temperatur von 1340 °C und einer Zusammensetzung von:

4,60 % C	0,10 % P
0,61 % Mn	0,019 % S
0,55 % Si	Rest Fe

in einen Konverter zusammen mit 105 t Schrott eingesetzt.

Als Frischgas wurde technisch reiner Sauerstoff verwendet, der von oben auf die Roheisenschmelze aufgeblasen wurde. Die zugesetzte Kalkmenge betrug 54 kg/t Rohstahl.

Von Beginn des Sauerstoff-Aufblasens an bis zum Abstich des fertigen Stahles wurde Argon als Rührgas in einer Menge von 0,03 Nm³/t·min von unten in die Roheisenschmelze eingeblasen. Die Blasdauer betrug 18 min. Die Blasendtemperatur der Schmelze betrug 1625 °C. Eine bei Blasende genommene Probe der Schmelze hatte die nachfolgende Zusammensetzung:

0,026 % C	0,011 % P
0,22 % Mn	0,011 % S
	Rest Fe

Die Schlackenmenge belief sich auf 111 kg/t Rohstahl bei einem Eisengehalt von $Fe_{ges} = 18,50\%$.

Eine Gegenüberstellung der Ergebnisse aus dem Vergleichsbeispiel mit den erfindungsgemässen Ausführungsbeispielen 1 und 2 zeigt, dass bei Einsatz von Roheisen mit Mangangehalten von unter 0,20% in den Konverter die Phosphor-Endgehalte bei etwa gleichen Phosphor-Ausganggehalten von 0,005% und weniger erniedrigt werden können. Eine erhöhte Eisenverschlackung oder sonstige Verfahrensnachteile

treten dabei nicht auf. Die eingesetzten Kalkmengen können darüber hinaus bei Absenken des Si-Gehaltes im Roheisen weiter verringert werden, s. Beispiel 2. Dadurch verringert sich die anfallende Schlackenmenge. Ein weiterer Vorteil gegenüber dem Vergleichsbeispiel ist darin zu sehen, dass der Blasprozess ruhig verläuft und der bekannte Auswurf von Schlacke und Stahl weitgehendst beseitigt ist.

Das erfindungsgemässe Verfahren ist geeignet zum Frischen von phosphorarmem Roheisen mit einem Anfangs-Phosphorgehalt von bis zu 0,2%, vorzugsweise bis zu 0,15%.

Der Kalk wird in stückiger Form (8 bis 40 mm) zu Beginn des Blasverfahrens zugesetzt. Die zugesetzte Kalkmenge bei Durchführung des erfindungsgemässen Verfahrens hängt im wesentlichen vom Siliziumgehalt ab und ist nicht grösser als bei Durchführung des gattungsgemässen Verfahrens ohne die erfindungsgemässen Massnahmen.

Die Blasendtemperatur sollte höchstens 1650 °C betragen.

Bei dem erfindungsgemässen Verfahren werden der Schlacke keine Flussmittel, wie Flusspat oder Tonerde, zugesetzt.

Patentansprüche

1. Verfahren zum Erzeugen von Stahl mit niedrigem Phosphorgehalt aus Roheisen mit einem Anfangs-Phosphorgehalt von bis zu 0,2 Massengehalt in %, bei dem das Roheisen wie es aus dem Hochofenprozess stammt unmittelbar anschliessend in einem einzigen Blasvorgang ohne vorgeschaltetes Entphosphorn, Entsilizieren und ohne Schlackenwechsel in einem metallurgischen Gefäss, bei dem ein überwiegend oder vollständig aus technisch reinem Sauerstoff bestehendes Frischgas von oben auf die Schmelze aufgeblasen und ein inertes Rührgas von unten in die Schmelze eingeblasen werden, gleichzeitig entkohlt und entphosphort wird, und bei dem das Roheisen mit einem Mangangehalt von weniger als 0,2 Massengehalt in % eingesetzt, dann Kalk zugesetzt und das Frischen bis zu einem Phosphor-Endgehalt im Stahl bei Blasende von 0,005 Massengehalt in % oder weniger durchgeführt wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass ein Roheisen mit einem Siliziumgehalt von 0,15 bis 0,35 Massengehalt in % eingesetzt und 20 bis 40 kg Kalk pro t Rohstahl beim Frischen zugesetzt wird.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass der Kalk in stückiger Form zu Beginn des Blasverfahrens zugesetzt wird.

4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass Roheisen mit einem Anfangs-Phosphorgehalt von bis zu 0,15 Massengehalt in % behandelt wird.

Revendications

1. Procédé pour l'obtention d'acier à faible teneur en phosphore à partir de fonte brute ayant une teneur en phosphore de départ allant jusqu'à

0,2% en masse, dans lequel la fonte brute telle qu'elle provient du traitement de haut-fourneau est immédiatement après décarburée et déphosphorée dans un récipient métallurgique sans déphosphoration, désiliciage préalable et sans échange de scorie en une seule phase de soufflage, dans lequel un gaz frais constitué de manière prépondérante ou totalement d'oxygène techniquement pur est soufflé d'au-dessus sur la masse fondue et un gaz d'agitation inerte est injecté d'en-dessous dans la masse fondue, et dans lequel on charge de la fonte brute avec une teneur en manganèse inférieure à 0,2% en masse, on ajoute ensuite de la chaux et on effectue l'affinage jusqu'à une teneur finale en phosphore de l'acier à la fin du soufflage de 0,005% en masse ou moins.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait qu'on charge de la fonte brute ayant une teneur en silicium de 0,15 à 0,35% en masse et on ajoute de 20 à 40 kg de chaux par t. d'acier brut lors de l'affinage.

3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé par le fait que la chaux est ajoutée sous forme de pierres au début du processus de soufflage.

4. Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait qu'on traite de la fonte brute ayant une teneur en phosphore de départ allant jusqu'à 0,15% en masse.

Claims

1. A process for producing steel having a low

5

10

15

20

25

30

phosphorus content from pig iron with an initial phosphorus content of up to 0.2% by weight, in which the pig iron, as it is derived from the blast furnace process, is subsequently simultaneously decarbonized and dephosphorized directly in a single blowing process in a metallurgical vessel without interposing dephosphorization and desiliconization and without slag changing by top blowing onto the melt with a refining gas consisting mainly or wholly of commercially pure oxygen and bottom blowing with an inert stirring gas and in which pig iron having a manganese content of less than 0.2% by weight is charged followed by an addition of lime and refining is carried out down to a final phosphorus content in the steel on the termination of blowing of 0.005% or less by weight.

2. A process according to Claim 1, characterized in that a pig iron with a silicon content of 0.15 to 0.35% by weight is charged and 20 to 40 kg of lime per tonne of raw steel is added during refining.

3. A process according to Claim 1 or 2, characterized in that the lime is added in lump form at the beginning of the blowing process.

4. A process according to Claim 1, characterized in that pig iron having an initial phosphorus content of up to 0.15% by weight is treated.