



Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 5 Absatz 1 des Änderungsgesetzes
zum Patentgesetz

ISSN 0433-6461

(11)

203 072

Int.Cl.³

3(51) C 21 C 5/36

AMT FUER ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP C 21 C/ 2339 228

(22) 08.10.81

(44) 12.10.83

(71) siehe (72)

(72) KORNEMANN, HARALD, OBERING.; SCHWARZ, KARL; KRIESCHE, HORST; KOCH, ERNST, DIPL.-ING.; DD;
AUERBACH, JOCHEN, DR. DIPL.-ING. OEC.; DD;

(73) siehe (72)

(74) VEB MAXHUETTE UNTERWELL-ENBORN IM QUAL.-U.EDEL-STAHLKOMB., ABT. WTR 6806
UNTERWELLENBORN

(54) **VERFAHREN ZUR BEHANDLUNG VON STAHLWERKSSCHLACKEN**

(57) Ziel der Erfindung ist es, durch eine besondere Behandlung von in Konverter-Stahlwerken anfallenden Schlacken eine umfassendere Nutzung der in den Stahlwerksschlacken enthaltenen Wertstoffe und Energiereserven zu ermöglichen. Die technische Aufgabe besteht darin, eine weitgehende Trennung von metallischem Eisen und Stahlwerksschlacke in flüssigem Zustand zu erreichen, durch den Entzug des energiereichen Flüssigstahls die Schlackenabkühlung zu beschleunigen und die weitere Aufbereitung der erstarrten Stahlwerksschlacken zu erleichtern. Die Aufgabe wird dadurch gelöst, daß die Abtrennung der beim Stahlgewinnungsprozeß anfallenden Schlacken vom Flüssigstahl in zwei Stufen erfolgt. Zu diesem Zweck werden in Konverter zunächst in Pfannen abgeschlackt, in denen bei Bedarf Zumischungen von Zusatzstoffen möglich sind. Nach Abgießen des überwiegenden Teiles des in diesen Pfannen enthaltenen Schlackenmaterials werden die Pfannen mit Roheisen aufgefüllt und erneut zur Beschickung der Konverter genutzt. Es werden materialökonomische, kapazitive, umweltschutztechnische und energetische Effekte erzielt. Die Erfindung ist anwendbar in Konverterstahlwerken.

Titel der Erfindung

Verfahren zur Behandlung von Stahlwerksschlacken

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Behandlung von Stahlwerksschlacken in Konverterstahlwerken, insbesondere im Interesse einer maximalen Rückgewinnung des in der Schlacke mitgeführten Anteiles an Flüssigstahl und einer günstigen Beeinflussung der Schlackenbeschaffenheit, wie das bei der Stahlerzeugung aus flüssigem Roheisen angestrebt wird.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Die maximale Verwertung der bei metallurgischen Prozessen anfallenden Schlacken ist sowohl ein materialökonomisches als auch ein umweltschutztechnisches Problem.

In der Vergangenheit wurden in Hüttenwerken erhebliche Mengen an metallurgischen Schlacken aufgehaldet. Während gegenwärtig insbesondere bei Hochofenschlacken eine weitgehende Aufbereitung und Nutzung

für verschiedene nützliche Zwecke festzustellen ist, kann eine derartige Situation bei den Stahlwerksschlacken noch nicht verzeichnet werden. Das betrifft nicht nur den Umfang der einer nachfolgenden Aufbereitung und wirtschaftlichen Nutzung zugeführten Stahlwerksschlacken, sondern auch den Erschließungsgrad der in den Stahlwerksschlacken enthaltenen Wertstoffe oder den zur zielgerichteten Schlackenaufbereitung betriebenen technischen Aufwand.

Für die Realisierung zusätzlicher verfahrenstechnischer Schritte während des unmittelbaren Stahlerzeugungsprozesses im Konverter sind der Schlackenbehandlung Grenzen gesetzt, die im wesentlichen aus den technischen und/oder organisatorischen Anforderungen des jeweiligen metallurgischen Zyklus resultieren.

Es hat deshalb nicht an Versuchen gefehlt, für die vollständige oder erleichterte Aufbereitung und Nutzung von Stahlwerksschlacken geeignete Lösungen zu entwickeln.

So haben vielfältige Entwicklungen zum Ziel, mit Hilfe der Granulierung der Flüssigschlacke solche Effekte zu erreichen, wie die erhöhte Reaktivität bestimmter Schlackenkomponenten, die erleichterte Rückgewinnung metallischen Eisens aus der abgekühlten Schlacke, das Umgehen oder Erleichtern einer nachfolgenden Schlackenzerkleinerung und/oder das direkte Erreichen einer geeigneten Applikationsform (z. B. SU-292296, SU-355116, SU-429038, DE-2157653, DE-2211682).

In der DE-2902914 wird vorgeschlagen, die Entschwefelung und/oder Entphosphorung von geschmolzenem Roheisen mit Alkalikarbonaten vorzunehmen und danach das geschmolzene Roheisen dem Konverterprozeß zuzuführen. In diesem Falle soll die anfallende Stahlwerksschlacke vollständig in den Hochofenprozeß

zurückgeführt werden können.

Außerdem wurde angeregt, zum Zwecke der Sicherung einer Verwendbarkeit von Stahlwerksschlacken als Ausgangsstoff für die Produktion von phosphorhaltigen Düngemitteln für die Landwirtschaft den Phosphatgehalt der Schlacken in Stahlwerken durch die Zugabe von P_2O_5 -haltigen Stoffen zu erhöhen. Als mögliche Wege für die Einführung der gewählten Zusatzstoffe werden genannt:

- die Zugabe von unaufgeschlossenem Rohphosphat als Schlackenbildner im Konverter,
- die Verwendung von Rohphosphaten oder Mischungen aus Rohphosphaten und Aufschlußmitteln während und nach dem Abstich, wobei das Ausmaß der Anreicherung auf Grund des begrenzten Wärmeinhaltes der Stahlwerksschlacken stark eingeschränkt ist sowie
- die Zugabe von unaufgeschlossenen Phosphaten bei der Weiterverarbeitung der erstarrten Schlacke in oder hinter der Schlackenmühle (Stahl und Eisen, 1980 (100.) Nr. 3, S. 118 - 123).

Ein weiterer Versuch zur Lösung des Problems wird dahingehend beschrieben, daß geschmolzene LD-Schlacke durch Koks in einem E-Ofen reduziert wird, um sie in Schlacke und Metall zu trennen. Dadurch soll die weitere zielgerichtete Behandlung von Schlacke und Metall ermöglicht werden, wobei die durch die Reduktion erhaltene Schlacke nach Weiterbehandlung einen frühhochfesten Zement und einen Zement mit einer hohen absoluten Festigkeit ergibt. Das erhaltene Metall wird weiteren Behandlungen ausgesetzt, um einen Eisensandersatz, künstliches Manganerz, Vanadiumpentoxid, Thomas-Düngemittel beziehungsweise Stahl in getrennten Formen zurückzugewinnen (Transaction ISIJ, Vol. 19, 1979, S. 419 - 427).

Schließlich wurde in der DE-2648220 vorgeschlagen, die weitgehende Verwertung basischer Stahlwerks-

- - - - -

schlacken auf folgendem Wege zu erreichen:
Zunächst soll eine Schlacke mit einem $\text{CaO}:\text{SiO}_2$ -
Verhältnis zwischen 1,3 und 1,65 und mit einem
Gehalt an metallischem Eisen in Höhe von 2 bis 8 %
sowie einem Al_2O_3 -Gehalt von 7 bis 18 % durch Mischen
von geschmolzener Hochofenschlacke und Konverter-
schlacke oder sonstigen eisenhaltigen metallurgi-
schen Schlacken mit analoger chemischer Zusammen-
setzung im Verhältnis 1: 1,5 bis 1:9,5 hergestellt
werden. Außerdem wird empfohlen, das enthaltene me-
tallische Eisen durch seine Oxidation zu entfernen,
um eine gleichmäßige Schlackenzusammensetzung zu
erreichen, wobei die Oxidation durch das Windfrischen
mittels Sauerstoff vorgenommen werden soll. Zur
Gewinnung feinteiliger oder grobkörniger Schlacke
soll die Abkühlung langsam oder beschleunigt durch-
geführt werden.

Den bekannten Verfahren zur Behandlung von Stahl-
werksschlacken mit dem Ziel einer vollständigeren
Schlacken-Nutzung aus materialökonomischer oder um-
weltschutztechnischer Sicht haften mehrere Mängel an.
Diese bestehen einerseits bei nahezu allen vorgeschla-
genen Lösungen im erforderlichen erheblichen materiell
technischen Aufwand und andererseits in zusätzlichen
organisatorischen, materialökonomischen und/oder ener-
getischen Belastungen der metallurgischen Prozeßfüh-
rung. Darüber hinaus werden bei einer Vielzahl der
entwickelten Verfahren die tatsächlich in den Stahl-
werksschlacken enthaltenen Wertstoffe und der Energie-
inhalt nur unzureichend genutzt. Nicht zuletzt sind
die verfügbaren Lösungen überwiegend auch dadurch
gekennzeichnet, daß sie zur Erzielung wirtschaftli-
cher Effekte nennenswerte Rekonstruktionsmaßnahmen
erfordern, die in bestehenden Stahlerzeugungsanlagen
zu zeitweilig erheblichen Produktionsbeeinträchtigun-
gen führen können.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist die Behandlung von Stahlwerksschlacken, die eine umfassendere Nutzung der in den Stahlwerksschlacken enthaltenen Wertstoffe ermöglicht und bei Vermeidung der den bekannten Verfahren überwiegend anhaftenden Mängel auch in bereits produzierenden Stahlerzeugungsanlagen die Erzielung organisatorischer, materialökonomischer umweltschutztechnischer und energetischer Vorteile ermöglicht.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, möglichst ohne Behinderung des Stahlerzeugungsprozesses eine weitgehende Trennung von metallischem Eisen und Stahlwerksschlacke im flüssigen Zustand zu erreichen, durch den Entzug des energiereichen Flüssigstahls die Schlackenabkühlung zu beschleunigen und die weitere Aufbereitung der erstarrten Stahlwerksschlacken zu erleichtern.

Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß die Abtrennung der beim Stahlgewinnungsprozeß anfallenden Schlacken vom Stahlbad in zwei Stufen erfolgt.

Überraschenderweise wurde gefunden, daß es vorteilhafterweise möglich ist, vor der Übergabe des schmelzflüssigen Stahles vom Konverter in nachfolgende Einrichtungen, beispielsweise Gießpfannen, das Abschlacken unter Inkaufnahme des Mitführens mehr oder weniger großer Stahlanteile nicht in übliche Schlackentransporteinrichtungen oder in Anlagen zur Schlackengranulierung sondern in Schlacke-/Roheisenpfannen vorzunehmen. In diesen Schlacke-/Roheisenpfannen kann nach gegebenenfalls besonderen Maßnahmen zur

zur Behandlung der Schlacke diese zur weiteren Verwertung oder zur Deponie, beispielsweise durch die Anwendung von an sich bekannten Pfannen-Kippeinrichtungen, unabhängig vom unmittelbaren Konverterbetrieb sicher vom Flüssigstahl getrennt und Schlacken-Transportpfannen und/oder nachgeordneten Granulationseinrichtungen zugeführt werden. Die Schlacke-/Roheisenpfannen werden mit den verbliebenen Stahl- und Schlackenanteilen nach dem Entleeren der überwiegenden Anteile an Flüssigschlacken mit flüssigem Roheisen aufgefüllt und zeitweilig zur Beschickung der Konverter verwendet.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann besonders effektiv in der Form angewendet werden, daß die eingesetzten Schlacke-/Roheisenpfannen für das aufeinanderfolgende Abschlacken mehrerer Konverter genutzt werden, bevor nach dem Abgießen des überwiegenden Gehaltes an Flüssigschlacke die Schlacke-/Roheisenpfannen erneut zum Beschicken der Konverter mit Roheisen eingesetzt werden.

In weiterer Ausgestaltung des Verfahrens ist es auch möglich, daß das Abschlacken der Konverter bereits vor nach den bekannten Verfahren gegebenenfalls erforderlichen Maßnahmen zur Erzielung einer bestimmten Schlackenbeschaffenheit durchgeführt wird. Derartige Verfahrensschritte, beispielsweise die Zugabe von SiO_2 -reichen Stoffen zur Verbesserung der Löslichkeit des in bestimmten Stahlwerksschlacken enthaltenen P_2O_5 , können weitgehend unabhängig vom Konverterbetrieb während des Aufenthaltes der Flüssigschlacken in den Schlacke-/Roheisenpfannen vorgenommen werden. Auf diese Weise lassen sich unter bestimmten Voraussetzungen Verkürzungen der Chargenzeiten im Konverterbetrieb erzielen, ohne daß es zum Entfall von erforderlichen Behandlungsschritten

- - - - -

zur Gewährleistung einer bestimmten Schlacken-Beschaffenheit kommen muß.

Eine vorteilhafte Variante des erfindungsgemäßen Verfahrens läßt sich dadurch realisieren, daß den Schlacke-/Roheisenpfannen vor oder nach dem Abschlacken der Konverter reduzierende und/oder düngewirksame Zusatzstoffe, wie kohlenstoffhaltige Braun- und/oder Steinkohlen-Verbrennungsrückstände, Makro- und/oder Mikronährstoffe enthaltende Roh- und Industrieanfallstoffe, zugesetzt werden. Die Zugabe reduzierend wirkender Stoffe führt dabei nicht nur zur Umwandlung von nichtmetallischen Fe-Verbindungen in metallisches Eisen und eisenfreie Schlackenbestandteile sondern bewirkt gleichfalls infolge starker Gasbildung eine ausreichende Eigenbewegung des Inhaltes der Schlacke-/Roheisenpfannen im Interesse einer innigen Durchmischung der Stahlwerksschlacken mit zugesetzten Zusatzstoffen.

Es ist prinzipiell auch möglich, düngewirksame Zusatzstoffe während des Ausgießens der Flüssigschlacke aus den Schlacke-/Roheisenpfannen zuzusetzen. Bei dieser Variante wird in zweckdienlicher Weise neben der innigen Durchmischung der Stahlwerksschlacken mit qualitätsverbessernden Zusatzstoffen das beschleunigte Abkühlen der Stahlwerksschlacken bewirkt, was eine Entlastung des Bedarfes an Granuliermedium, Flüssigschlacken-Transportbehältern und/oder Stapelkapazität zur Folge haben kann.

Schließlich erlaubt das erfindungsgemäße Verfahren auch, daß die in den Schlacke-/Roheisenpfannen entstehenden Schlackenschalen durch das Einfüllen gegebenenfalls überhitzten Roheisens beseitigt werden, sofern durch das Einsetzen normaltemperierten Roheisens ein ausreichender Abschmelzeffekt nicht erreicht wird.

- 2 -

Die Vorzüge des erfindungsgemäßen Verfahrens resultieren insbesondere daraus, daß zunächst für den unmittelbaren Stahlgewinnungsprozeß Erleichterungen durch den prinzipiell möglichen Entfall von Behandlungsschritten zur ausschließlichen Beeinflussung der Schlackenbeschaffenheit und durch das zu beschleunigende Abschlacken zu erzielen sind. Eventuell größere Anteile des beim Abschlacken mitgeführten Flüssigstahls können sich günstig auf die Qualität der beim Vergießen des Flüssigstahls erzeugten Produkte auswirken, ohne mit bisher üblichen Material- und/oder Energieverlusten verbunden zu sein.

Darüber hinaus werden neben organisatorischen Vereinfachungen des Abschlackens infolge des Einsatzes einer veränderten Behältertechnik für die Aufnahme der Schlackenchargen prinzipiell neue technologische Voraussetzungen für die Behandlung der Flüssigschlacke unabhängig vom Konverterbetrieb erreicht. Schließlich ergibt sich ein weiterer Vorzug des erfindungsgemäßen Verfahrens daraus, daß nicht nur maximale Anteile des beim Abschlacken in der Schlacke mitgeführten Flüssigstahles und des in der Schlacke gebundenen Eisens im flüssigen Zustand zurückgehalten und ohne nennenswerten Energieeinsatz erneut dem Stahlgewinnungsprozeß zugeführt werden können, sondern daß der weiteren Schlackenverarbeitung eine weitgehend eisenfreie Stahlwerksschlacke bereitgestellt werden kann. Diese Tatsache kann zu erheblichen Vereinfachungen bei der eventuellen Flüssigschlackengranulierung, bei der Zerkleinerung der erstarrten Schlacke hinsichtlich Zerkleinerungsleistung und Verschleiß der Aufbereitungstechnik, bei der Enteisung sowie bei der sogenannten Schalenaufbereitung führen. Nicht zuletzt sei die verbesserte Abkühl- und Erstarrungseigenschaft der Stahlwerksschlacke infolge vorangegangenen Entzugs der vergleichsweise energiereichen Flüssigstahlanteile genannt.

Die Erfindung soll nachstehend mit einem Ausführungsbeispiel näher erläutert werden.

Ausführungsbeispiel

In einem Hüttenwerk sind Hochofenbetrieb, Konverter-Stahlwerk und Gießhalle in einer Linie angeordnet. Die Beschickung der Konverter mit Roheisen erfolgt mittels Roheisenpfannen, die am Roheisenmischer oder durch das direkte Umfüllen von Roheisen aus Pfannen des Hochofenbetriebes gefüllt werden. Nach dem Abschlacken der Konverter wird der Flüssigstahl jeder Charge in Gießpfannen entleert. Der Gießpfannenwagen wird auf einer Gleisbahn bewegt, die bisher von Schlackenwagengleisen in den Achsen jedes Konverters gekreuzt wurde. Nun wird auf der Gleisbahn des Gießpfannenwagens zusätzlich ein Pfannenwagen angeordnet, in den neben dem Roheisenmischer eine heiße Roheisenpfanne des Stahlwerkes eingesetzt wird. Danach passiert der Pfannenwagen eine Station, an der in die Pfanne der für die zu erwartende Schlackenmenge von drei Konverterchargen benötigte SiO_2 -Anteil in Form von Quarzsand eingeleitet wird, damit die erforderliche Löslichkeit des P_2O_5 der anfallenden P-reichen Stahlwerksschlacken gewährleistet wird. Die vorbereitete Schlacke-/Roheisenpfanne wird daraufhin unter dem Konverter bereitgestellt, der als nächster für das Abschlacken vorgesehen ist. Die für das Abschlacken jeder Charge benötigte Zeit verringert sich um 25 Sekunden. Die gesamte Chargenzeit vermindert sich unter Berücksichtigung des beim Konverterprozeß nicht mehr erforderlichen Setzens von SiO_2 -reichen Zuschlägen um nahezu 60 Sekunden. Indem die Schlacke-/Roheisenpfanne jeweils vor dem Anstellen einer Gießpfanne noch die Schlackenmengen

von weiteren zwei Produktionschargen aufnimmt, ist sie mit flüssiger Stahlwerksschlacke gefüllt, die einen Anteil von etwa 25 m-% Flüssigstahl aufweist. Mit Hilfe des Pfannenwagens wird die gefüllte Schlacke-/Roheisenpfanne in die Nähe des Roheisenmischers transportiert und dort in einen Kippstuhl eingesetzt. Der Pfannenwagen wird erneut mit einer leeren und heißen Roheisenpfanne des Stahlwerkes bestückt und nach entsprechender Vorbereitung für das Abschlacken der Konverter bereitgestellt.

Mit Hilfe des Kippstuhles werden zwischen 80 und 90 m-% des in der gefüllten Schlacke-/Roheisenpfanne enthaltenen Flüssigschlacken-Anteiles in Schlacken-Transportpfannen überführt und zur mechanischen Aufbereitung abtransportiert. Das für die Aufbereitung zu hochwirksamen P/Ca-Düngemitteln bereitgestellte Schlackenmaterial enthält nahezu kein metallisches Eisen mehr. Es kühlt deutlich schneller ab als traditionell gewonnene Stahlwerksschlacke, was sich in einer um 0,5 % erhöhten Löslichkeit des P_2O_5 in 2 %-iger Zitronensäure niederschlägt.

In die vom Überwiegenden Teil der Schlacke befreite Schlacke-/Roheisenpfanne wird am Roheisenmischer für eine neue Konvertercharge bis zur erforderlichen Menge Roheisen nachgefüllt, so daß für die folgende Konvertercharge ein Gemisch aus Roheisen, Stahl und Stahlwerksschlacke bereitgestellt wird. Unter den Bedingungen der rechnergestützten Führung des Konverterprozesses werden durch den Gehalt der annähernd bekannten Stahl- und Stahlwerksschlackenmengen keine spürbaren Qualitätsbeeinträchtigungen verursacht.

Die bisher zu verzeichnenden Kapazitätsreserven im Konverterstahlwerk infolge unzureichender Roheisenbereitstellung können durch die unmittelbare Rückführung des beim Abschlacken ausgetragenen Flüssigstahles in den Stahlgewinnungsprozeß teilweise erschlossen werden.

Erfindungsanspruch

1. Verfahren zur Behandlung von Stahlwerksschlacken bei der Gewinnung von Stahl mittels Konvertern, gekennzeichnet dadurch, daß vor der Übergabe des schmelzflüssigen Stahles vom Konverter in nachfolgende Einrichtungen, beispielsweise Gießpfannen, das Abschlacken unter Inkaufnahme des Mitführens mehr oder weniger großer Stahlanteile in Schlacke-/Roheisenpfannen erfolgt, worauf nach gegebenenfalls besonderen Maßnahmen zur Behandlung der Schlacke diese zur weiteren Verwertung oder zur Deponie beispielsweise durch die Verwendung von an sich bekannten Pfannen-Kippeinrichtungen unabhängig vom unmittelbaren Konverterbetrieb sicher vom Flüssigstahl getrennt und Schlacken-Transportpfannen und/oder nachgeordneten Granulationseinrichtungen zugeführt wird, wobei die Schlacke-/Roheisenpfannen nach dem Entleeren der überwiegenden Anteile an Flüssigschlacken zeitweilig mit flüssigem Roheisen aufgefüllt und zur Beschickung der Konverter verwendet werden.

2. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß die eingesetzten Schlacken-/Roheisenpfannen

für das aufeinanderfolgende Abschlacken mehrerer Konverter genutzt werden, bevor die Schlacke-/Roheisenpfannen nach dem Abgießen des überwiegenden Gehaltes an Flüssigschlacke erneut zum Beschicken der Konverter mit Roheisen eingesetzt werden.

3. Verfahren nach Punkt 1 und 2, gekennzeichnet dadurch, daß das Abschlacken der Konverter bereits vor nach den bekannten Verfahren gegebenenfalls erforderlichen Maßnahmen zur Erzielung einer bestimmten Schlackenbeschaffenheit durchgeführt wird und derartige Maßnahmen, beispielsweise die Zugabe von SiO_2 -reichen Stoffen zur Verbesserung der Löslichkeit des in den Schlacken enthaltenen P_2O_5 , weitgehend unabhängig vom Konverterprozeß während des Aufenthaltes der Flüssigschlacke in den Schlacke-/Roheisenpfannen vorgenommen werden.
4. Verfahren nach Punkt 1 bis 3, gekennzeichnet dadurch, daß den Schlacke-/Roheisenpfannen vor oder nach dem Abschlacken der Konverter reduzierende und/oder düngewirksame Zusatzstoffe, wie kohlenstoffhaltige Braun- und/oder Steinkohlenverbrennungsrückstände, Makro- und/oder Mikronährstoffe enthaltende Roh- und Industrieanfallstoffe, zugesetzt werden.
5. Verfahren nach Punkt 1 bis 4, gekennzeichnet dadurch, daß düngewirksame Zusatzstoffe während des Ausgießens der Flüssigschlacke aus den Schlacke-/Roheisenpfannen zugesetzt werden.
6. Verfahren nach Punkt 1 bis 5, gekennzeichnet dadurch, daß die in den Schlacke-/Roheisenpfannen entstehenden Schlackenschalen durch das Einfüllen überhitzten Roheisens beseitigt werden.