

(12)

# PATENTSCHRIFT

(21) Anmeldenummer: 8018/97

(51) Int.Cl.<sup>6</sup> : **C21C 1/04**

(22) Anmeldetag: 10. 9.1996

(42) Beginn der Patentdauer: 15.12.1997

(45) Ausgabetag: 27. 7.1998

(56) Entgegenhaltungen:

CH 681726A5 GB 1102971B US 4925488A US 4334925A

(73) Patentinhaber:

''HOLDERBANK'' FINANCIERE GLARUS AG  
CH-8750 GLARUS (CH).

(54) VERFAHREN ZUM ENTKUPFERN VON EISENREICHEN SCHMELZEN

(57) Zum Entkupfern von eisenreichen Schmelzen, wie z.B. Roheisen oder Stahlschmelzen, wird vorgeschlagen, in oder auf das Schmelzbad Schwefel in bezogen auf Cu wenigstens stöchiometrischer Menge ein- oder aufzubringen und die gebildete flüssige Cu<sub>2</sub>S-(Kupferstein)Phase abzuziehen. Im Falle von kohlenstoffreichen Schmelzen kann in einer ersten Verfahrensstufe eine Phasentrennung in eine Cu-reiche und eine Fe-reiche Fraktion vorgenommen werden.

Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zum Entkupfern von eisenreichen Schmelzen, wie z.B. Roheisen oder Stahlschmelzen.

Im Zuge der Aufarbeitung von Müll bzw. von metalloxidhaltigen Verbrennungsrückständen oder Schlacken sind bereits Reinigungsverfahren vorgeschlagen worden, bei welchen die Schlacken unter Ausbildung eines Eisenbades oder unter Einsatz eines Eisenbades gereinigt werden. Derartige, als Roheisenbad anfallende Schmelzen enthalten je nach Zusammensetzung der Ausgangsschlacken mehr oder weniger große Kupferanteile. Kupfer im Roheisen, und insbesondere im Stahl, stellt aber ein metallurgisches Problem dar. Kupfer stört bei der Herstellung von Flachprodukten, wie beispielsweise Tiefziehblechen. Stahlwerke verarbeiten zumeist nur Stahlqualitäten, die einen Kupfergehalt von kleiner als 0,1 % aufweisen müssen. Für Langprodukte, beispielsweise Träger, Baustähle oder Schienen sind zwar geringfügig höhere Kupfergehalte zulässig. Auch hier ist die Obergrenze bei dem Kupfergehalt jedoch zumeist kleiner als 0,4 Gew.%. Kupfer wird auch in Stahlherstellungsprozessen durch Schrott zugeführt, und die Kupfermenge im Stahl steigt mit der steigenden Schrottreyclingquote.

Aus der EP 707 083 A1 ist bereits ein Verfahren zum Aufarbeiten von Müll oder von metalloxidhaltigen Metallverbrennungsrückständen bekannt geworden, bei welchem nach zumindest teilweiser Oxidation der Schmelze zu Schlacke unter Abscheidung eines Metallbades nachfolgend eine Reduktion vorgenommen wurde. Im Zuge der Reduktion, wie sie beispielsweise durch Einblasen von Kohlenmonoxid/Kohlendioxid erfolgen kann, wird Kupfer in das Eisenbad gebracht, wobei Buntmetalle in der Folge in Form von Rohbronze ausseigern können. Nach dem Ausseigern von Rohbronze bei einer Temperatur von ca 1500 °C wurde in der Regel ein Rohkupfer mit einem Eisengehalt etwa 4 Gew.% gebildet, wobei jedoch weiterhin relativ hohe Kupfergehalte im Eisenbad verbleiben. Die verbleibende Eisenlegierung enthält hierbei typischerweise etwa 8 Gew.% Kupfer.

Aus der WO 96/24696 A1 ist ein Verfahren zur Herstellung von Roheisen oder Stahl- und Zementklinker aus Schlacken bekannt geworden, bei welchem eine Ferritschlacke gebildet wird und gleichfalls in einem Reduktionsreaktor unter Ausbildung eines Eisenbades und in der Sinterphase unter Verbrennung von Kohlenstoff reduziert wird. Ebenso wie bei dem erstgenannten Verfahren kann das Roheisenbad in der Folge gefrischt werden, wobei im Stahl Kupfergehalte verbleiben können, welche für eine Reihe von weiteren Verwendungen zu hoch sind. Auch spezifisch für die Veredelung von Schlacken eingesetzte Eisenbäder, und insbesondere Roheisenbäder, enthalten je nach Vorgeschichte der Schlacken mehr oder minder hohe Kupfergehalte.

Die Erfindung zielt nun darauf ab, derartige, mit Kupfer belastete Schmelzen, insbesondere Roheisen oder Stahlschmelzen, in einfacher und effizienter Weise zu entkupfern und ein Verfahren vorzuschlagen, bei welchem die eingesetzten Materialien weitestgehend im Kreislauf geführt werden, oder in eine Form übergeführt werden können, in welcher sie sinnvoll verwendet werden können. Zur Lösung dieser Aufgabe besteht das erfindungsgemäße Verfahren im wesentlichen darin, daß in oder auf das Bad Schwefel in bezogen auf Cu wenigstens stöchiometrischer Menge ein- oder aufgebracht wird und daß die gebildete flüssige  $\text{Cu}_2\text{S}$ -(Kupferstein) Phase abgezogen wird. Dadurch, daß in oder auf das Bad Schwefel ein- oder aufgebracht wird, wird Kupferstein gebildet und kann abgezogen werden. Die im Zuge des Aufbringens oder Einbringens von Schwefel eingebrachte Schwefelmenge in das Roheisen oder die Stahlschmelze kann in der Folge durch konventionelles Entschwefeln wiederum entfernt werden, wobei sich insbesondere bei der Herstellung von puzzolanischen Schlacken oder Klinkern hier zusätzlich synergistische Effekte erzielen lassen.

Wie bereits in der EP 707 083 A1 beschrieben, gelingt es, im Falle von kohlenstoffreichen Roheisenschmelzen in einer ersten Stufe eine Phasentrennung vorzunehmen. Mit Rücksicht auf die in der eisenreichen und kupferarmen Phase verbleibenden Kupfermengen ist es in diesen Fällen ausreichend, die eisenreiche Phase mit Schwefel zu versetzen, um auf diese Weise das Gesamteinbringen von Schwefel zu reduzieren. Mit Vorteil wird daher das erfindungsgemäße Verfahren so durchgeführt, daß die eisenreichen Schmelzen mit Kohlenstoff gesättigt oder als Roheisenbad eingesetzt werden, worauf in einer ersten Verfahrensstufe eine Phasentrennung in eine eisenreiche und Cu in Mengen von 0,5 bis 2 Gew.% enthaltende Phase und eine Cu-reiche, Resteisen geringer als 10 Gew.% enthaltende Phase erfolgt, worauf die eisenreiche Phase mit Schwefel versetzt wird und die aufschwimmende  $\text{Cu}_2\text{S}$ -Phase abgezogen wird.

Das Schwefeleinbringen kann in besonders einfacher Weise in Form von Schwefeldampf erfolgen. Mit Vorteil wird das erfindungsgemäße Verfahren so durchgeführt, daß S in Form von S-Dampf in einer überstöchiometrischen Menge bezogen auf Cu eingebracht wird, wodurch vorzugsweise S-Dampf in einer die stöchiometrische Menge bezogen auf Cu um einen Faktor 1,5 bis 2,5 übersteigenden Menge eingesetzt wird.

Das Entschwefeln des Eisen- oder Stahlbades nach dem Abstich der Kupfersulfid-Phase kann in einfacher Weise so vorgenommen werden, daß  $\text{CaC}_2$  und/oder MgO zum Entschwefeln des Metallbades

eingesetzt wird. Mit Vorteil wird jedoch zur Entschwefelung Klinker oder puzzolanische Schlacke eingesetzt, wobei eine derartige Vorgangsweise den Vorteil hat, daß der Klinker bzw. die puzzolanische Schlacke den Schwefel aus dem Roheisenbad praktisch quantitativ in das Klinkergefüge einbindet. Eine derartige Vorgangsweise ist zementtechnologisch von Vorteil, da der Gipszusatz bei der Zementherstellung dadurch reduziert werden kann.

In besonders einfacher Weise kann der Schwefel über Unterbaddüsen eingebracht werden.

Die Zugabe von elementarem Schwefel zu Stahl, welche, wie eingangs erwähnt, bevorzugt stöchiometrisch bezogen auf den Cu-Gehalt des Stahls erfolgen soll, führt zur Ausbildung von  $\text{Cu}_2\text{S}$ -Tröpfchen. Derartige Kupfersteintröpfchen flotieren, da sie leichter als die Stahlschmelze sind, auf die Oberfläche der Stahlfläche auf. Kupferstein kann somit in flüssiger Form leicht abgezogen werden, wobei der im flüssigen Stahl verbleibende, restliche flüssige Kupferstein sich im erstarrten Stahl als Mikroinhomogenität ausscheidet. Derartige Mikroinhomogenitäten zeigen in der Folge beim Tiefziehen keine negativen Effekte und bilden auch keine elektrochemischen Lokalelemente, sodaß die Stahlkorrosion verringert wird. Beim Entschwefeln von Stahl ist es allerdings erforderlich, Temperaturen in der Größenordnung von  $1650^\circ\text{C}$  aufrechtzuerhalten, wohingegen nach einem Aufkochen bzw. nach einem Einsatz von Roheisen ein entsprechend niedrigeres Temperaturniveau gewählt werden kann. Für die Entschwefelung von Roheisen ist ein Temperaturniveau von etwa  $1500^\circ\text{C}$  zu Beginn ausreichend. Kohlenstoff setzt die Löslichkeit des flüssigen Kupfers im flüssigen Roheisen herab, wodurch bereits eine zweiphasige Schmelze bei entsprechend hohem Kohlenstoffgehalt gebildet werden kann. Bei entsprechend hohem Kohlenstoffgehalt kann eine eisenreiche Phase mit etwa 1 Gew.% Kupfer und eine kupferreiche Phase mit etwa 6 Gew.% Eisen gebildet werden, wobei durch Dekantieren bei ca.  $1500^\circ\text{C}$  die beiden Phasen leicht voneinander getrennt werden können. Roheisenfraktionen, wie sie im Zuge der vorliegenden Erfindung zum Einsatz gelangen können, enthalten typischerweise Cu-Gehalte zwischen 0,1 und 8 Gew.%.

Die abgezogene kupferreiche Fraktion kann mit einem Deckungsbeitrag an eine Primär-Kupferhütte abgegeben werden. Die eisenreiche Fraktion kann in der Folge durch Schwefeln entkupfert werden, wobei eisenhaltiges Kupfersulfid auf das Roheisenbad flotiert und abgezogen werden kann. Auch dieses Kupfersulfid kann prinzipiell an eine Primärhütte mit geringem Deckungsbeitrag abgegeben werden.

Das zurückgebliebene Roheisen weist in der Regel einen relativ hohen Schwefelgehalt in der Größenordnung von einigen Gewichtsprozenten auf. Ein typischer Schwefelgehalt liegt hier bei etwa 2 Gew.%. Ein Entschwefeln gelingt hier in konventioneller Weise unter basischen und reduzierenden Bedingungen beispielsweise mit Kalziumkarbid oder Magnesium, worauf anschließend ein Frischen zu Stahl erfolgen kann. Wenn für die Entschwefelung des Roheisenbades Klinker oder puzzolanische Schlacken eingesetzt werden, lassen sich ohne weiteres Schwefelgehalte von kleiner als 60 ppm im Roheisen erzielen.

Für den Schwefelungsprozeß können in der Sekundärmetallurgie übliche Einrichtungen wie gespülte Pfannen sowie RH- oder DH-Verfahren eingesetzt werden. Das Einleiten von Schwefeldampf kann in einfacher Weise über Unterbaddüsen erfolgen.

Insbesondere unter Verwendung von Klinkerphasen bzw. flüssigen puzzolanischen Schlacken wird neben einer Entschwefelung des Roheisenbades gleichzeitig auch eine Verbesserung der zementtechnologischen Eigenschaften erzielt, da die Schwefelbindung im Klinker, wie oben erwähnt, mit einer Reihe von Vorteilen verbunden ist.

### Patentansprüche

1. Verfahren zum Entkupfern von eisenreichen Schmelzen wie z.B. Roheisen oder Stahlschmelzen, **dadurch gekennzeichnet**, daß in oder auf das Bad Schwefel in bezogen auf Cu wenigstens stöchiometrischer Menge ein- oder aufgebracht wird und daß die gebildete flüssige  $\text{Cu}_2\text{S}$ - (Kupferstein) Phase abgezogen wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß die eisenreichen Schmelzen mit Kohlenstoff gesättigt oder als Roheisenbad eingesetzt werden, worauf in einer ersten Verfahrensstufe eine Phasentrennung in eine eisenreiche und Cu in Mengen von 0,5 bis 2 Gew.% enthaltende Phase und eine eisenreiche, -Resteisen geringer als 10 Gew.% enthaltende Phase erfolgt, worauf die eisenreiche Phase mit Schwefel versetzt wird und die aufschwimmende  $\text{Cu}_2\text{S}$ -Phase abgezogen wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß S in Form von S-Dampf in einer überstöchiometrischen Menge bezogen auf Cu eingebracht wird.

## AT 404 023 B

4. Verfahren nach Anspruch 1, 2 oder 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß S-Dampf in einer die stöchiometrische Menge bezogen auf Cu um einen Faktor 1,5 bis 2,5 übersteigenden Menge eingesetzt wird.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 2 bis 4, **dadurch gekennzeichnet**, daß das nach dem Abstich der  $\text{Cu}_2\text{S}$ -Phase verbleibende Roheisenbad entschwefelt wird.
6. Verfahren nach Anspruch 5, **dadurch gekennzeichnet**, daß  $\text{CaC}_2$  und/oder  $\text{MgO}$  zum Entschwefeln des Metallbades eingesetzt wird.
- 10 7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet**, daß zur Entschwefelung des Metallbades nach dem Abtrennen des  $\text{Cu}_2\text{S}$  Klinker oder puzzolanische Schlacken eingesetzt werden.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Schwefel über Unterbaddüsen eingebracht wird.

15

20

25

30

35

40

45

50

55