

österreichisches
patentamt

(10) **AT 500 697 B1** 2007-02-15

(12)

Patentschrift

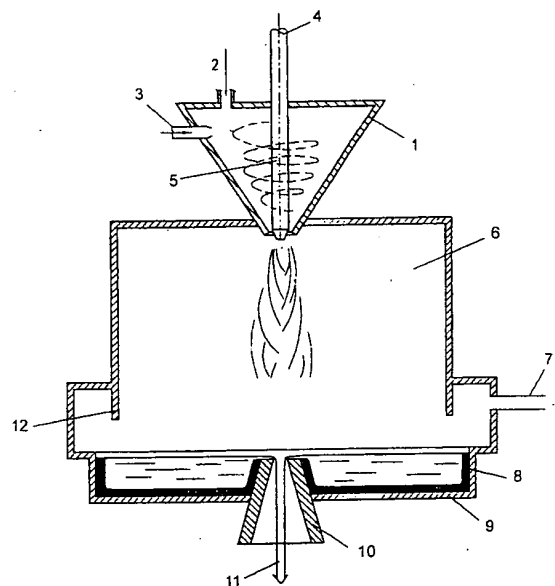
- (21) Anmeldenummer: A 8014/2005 (51) Int. Cl.⁸: **C21B 11/00** (2006.01)
(22) Anmeldetag: 2004-08-09
(43) Veröffentlicht am: 2007-02-15

- (66) Umwandlung von GM 575/2004
(56) Entgegenhaltungen:
AT 411363B (TRIBOVENT
VERFAHRENTWICKLUNG GMBH)
SU 1502937A (DNEPR METAL INST)

- (73) Patentanmelder:
PATCO ENGINEERING GMBH
CH-6300 ZUG (CH)
(72) Erfinder:
EDLINGER ALFRED DIPL.ING.
BARTHOLOMÄBERG (AT)

(54) VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG REINER OXIDISCHER PULVER ODER SCHLACKEN

- (57) Bei einem Verfahren zur Herstellung reiner oxidischer Pulver oder Schlacken, insbesondere Reinigungs- und Homogenisierungsschlacken für die Verwendung in Schlackenumschmelzverfahren, enthaltend als Hauptbestandteile CaF_2 , CaO und Al_2O_3 sowie gegebenenfalls MgO und SiO_2 , wird das Rohmaterial in einen Dosierzyklon eingebracht und mit wasserfreiem Sauerstoff und/oder trockener Heißluft/Heißwind einer Brennkammer zugeführt und dass in die Brennkammer wasserstoff- bzw. wasserfreier Brennstoff über eine Lanze eingestoßen wird, welche die Austragsöffnung des Zyklons durchsetzt.



AT 500 697 B1 2007-02-15

DVR 0078018

Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Herstellung reiner oxidischer Pulver oder Schlacken, insbesondere Reinigungs- und Homogenisierungsschlacken für die Verwendung in Schlackenumschmelzverfahren, enthaltend als Hauptbestandteile CaF_2 , CaO und Al_2O_3 sowie gegebenenfalls MgO und SiO_2 .

5

Für die Herstellung hochreiner Stähle werden in Stahlwerken vorgeschmolzene hochreine Schlacken eingesetzt, wobei derartige vorgeschmolzene Schlacken beispielsweise bei Elektro-Schlacke-Umschmelzverfahren zum Einsatz gelangen. Bei derartigen Elektro-Schlacke-Umschmelzverfahren (ESU-Prozess) wird eine Elektrode aus Stahl oder eine Legierung mit Hilfe einer durch Widerstandserhitzung auf 1700° bis 1900° C erhitzten Schlacke abgeschmolzen. Die Metalltropfen der sich selbst verzehrenden Elektrode werden von dem Schlackenbad raffiniert und fallen in eine Metallsumpf, der sich in der Regel in einer wassergekühlten Kupferkokille befindet, wo er erstarrt. Nach mehrstündigem Umschmelzprozess bildet sich ein neuer Block aus umgeschmolzenen Material, wobei das Gewichtsverhältnis von flüssiger Schlacke zu flüssigem Metallsumpf in der Regel zwischen 1:1 und 2:1 beträgt.

20

Die Qualität der eingesetzten Schlacke hat entscheidenden Einfluss auf die Qualität des umgeschmolzenen Blockes. Insbesondere der Boden des umgeschmolzenen Blockes kann von Verunreinigungen der Schlacke an Schwermetallen, wie Blei und Wismut, und oxidierenden Stoffen, wie Eisenoxyd und Manganoxyd, ebenso wie vom Phosphorgehalt der Schlacke und dem Kohlenstoffgehalt der Schlacke stark beeinflusst werden. Ein entsprechendes Sortiment an vorgeschmolzenen Schlacken wird für spezielle Zwecke angeboten, wobei mit Rücksicht auf die geforderte Reinheit der Schlacke qualitativ hochwertige Schlacken überaus teuer sind. Aus Kostengründen werden daher derartige Schlacken nur in geringem Umfang eingesetzt. Besonders bevorzugt ist für das Elektro-Schlacke-Umschmelzverfahren sogenannte Drittelschlacke, welche sich aus Fluss-Spat, Brandtkalk und Tonerde zusammensetzt. Neben klassischen Zusammensetzungen, bei welchen diese drei Hauptbestandteile in Mengen zwischen 30 und 35 Gew.% vorliegen, gibt es Variationen dieser Zusammensetzung, bei welchen die Zusammensetzung optimiert wird und beispielsweise zum Zwecke einer Schmelzpunktserniedrigung Magnesiumoxyd oder SiO_2 zu den Hauptbestandteilen zugesetzt wird. Die für ein erfolgreiches Elektro-Schlacken-Umschmelzverfahren erforderliche Reinheit der Rohstoffe bedeutet mit anderen Worten, dass Blei in Mengen von 20 bis 50 ppm vorliegen darf, Wismut maximal 2 ppm, Schwefel maximal 0,03%, Phosphor maximal 0,005%, Kohlenstoff maximal 0,06%, H_2O maximal 0,03%, TiO_2 maximal 0,2% und FeO maximal 0,2%. Um derartige Bedingungen zu erfüllen, können nur hochreine Rohstoffe bzw. synthetisch hergestellter Fluss-Spat eingesetzt werden, wodurch das gewünscht Produkt entsprechend teuer wird. Die jeweils verwendeten Ausgangsstoffe werden homogen gemischt und dann gut getrocknet, um eine Pyrohydrolyse, bei welcher $\text{CaF}_2 + \text{H}_2\text{O}$ zu $\text{CaO} + 2 \text{HF}$ umgesetzt würde, zu vermeiden. Die Aufheizung erfolgt für die Herstellung der Schlacke zumeist im Elektroofen, und insbesondere induktiv oder konduktiv (Lichtbogen) oder aber in einem Plasmaschmelzverfahren, wobei anschließend eine trockene Granulation vorgenommen wird. Das Granulat kann in der Folge auf Korngrößen von unter 8mm gebrochen werden, wobei jedenfalls eine bestimmte Granulometrie immer einzuhalten ist. Derartige Drittelschlacken werden im Elektro-Schlacken-Umschmelzverfahren in schmelzflüssiger Form als Reinigungs- und Homogenisierungsmittel zur Herstellung von qualitativ hochwertigen homogenen Spezialstählen sowie von Nickel-Basis-Legierungen und Cobalt-Basis-Legierungen eingesetzt.

45

Die Erfindung zielt nun darauf ab, ein Verfahren der eingangs genannten Art zu schaffen, bei welchem wesentlich geringere Anforderungen an die Reinheit der Rohstoffe gestellt werden und dennoch das Ziel einer hochreinen Schlacke bzw. hochreiner oxidischer Pulver ohne weiteres erreicht werden kann.

50

Zur Lösung dieser Aufgabe besteht das erfindungsgemäße Verfahren im Wesentlichen darin, dass das Rohmaterial in einen Dosierzyklon eingebracht wird und mit wasserfreiem Sauerstoff und/oder trockener Heißluft/Heißwind ($600 - 1100^\circ\text{C}$) einer Brennkammer zugeführt wird und

55

dass in die Brennkammer wasserstoff- bzw. wasserfreier Brennstoff über eine Lanze eingestoßen wird, welche die Austragsöffnung des Zyklons durchsetzt. Im Gegensatz zu den bekannten Verschlackungsverfahren, welche durchwegs kostenintensiven elektrischen Strom benötigen, gelingt es mit dem erfindungsgemäßen Verfahren eine oxidierende und wasserfreie Flammenreaktion einzustellen, bei welcher die geringe Wärmeleitfähigkeit des Rohmaterials nicht mehr relevant ist und die Gefahr von punktuellen Wärmeeinbringen in ein Rohgut mit niedriger spezifischer Oberfläche vermieden wird. Eine hohe spezifische Pulveroberfläche erlaubt es den Wärmeübergang vom Heißgas zum Pulver entscheidend zu verbessern. Es wird somit auch beim Einsatz von natürlich vorkommenden Fluss-Spat, welcher üblicher Weise einen gewissen Anteil von Blei und Wismut aufweist, in der oxidierend betriebenen Brennkammer eine Abtrennung von flüchtigen Blei- und Wismutfluoriden mit dem Abgas ermöglicht. Ebenso wird in der Brennkammer Schwefel zu gasförmigem SO_2 umgesetzt und gegebenenfalls mit dem Rohmaterial eingebrachtes Eisenoxyd unter oxidischen Bedingungen als FeF_2 verflüchtigt. Prinzipiell ist, nach entsprechender Aufbereitung beispielsweise durch Mahlen, auch die Regeneration von gebrauchten Drittschlacken möglich. Unter Zugabe von CaO und Al_2O_3 können Cr, Mo, W, Ni und Fe als leichtflüchtige Fluoride abgetrennt und aus dem Heißgas der Brennkammer z.B. durch Pyrohydrolyse wiederum rückgewonnen werden. Es gelingt somit aus nicht vorgereinigten Rohmaterialien eine hochreine Drittschlackenschmelze herzustellen, welche dann in herkömmlicher Weise trockengranuliert werden kann, wobei primär kristallines Granulat anfällt. Die gleichzeitig gewonnene Abwärme kann beispielsweise zur Rohmaterialvorwärmung oder dgl. benutzt werden. Aus dem Abgas kann gleichfalls Abwärme rückgewonnen werden, wobei die gasförmigen Fluoride von Blei, Wismut, Eisen sowie gegebenenfalls entstandenes SO_2 entsprechend üblichen Verfahren aus dem Abgas abgetrennt werden können. Durch die Verwendung des Dosierzyklons und die damit verbundene rotierende Bewegung des eingebrachten Materials wird gleichzeitig auch der Vorteil erreicht, dass die Schlackenschmelze bzw. die jeweils gebildeten Tröpfchen nicht mit dem Feuerfest-Material in Berührung gelangen. Auf Grund des niedrigen Wärmeleitwertes der gebildeten Schlackenschmelze bildet sich am Boden der Brennkammer bzw. an der Schlackenauslaufdüse ein schützender Schlackenpelz aus.

Das erfindungsgemäße Verfahren zeichnet sich somit neben den geringeren Anforderungen an die Reinheit der Rohmaterialien durch wesentlich niedrigeren Energiebedarf und auch durch geringere Investitionskosten aus. Insgesamt ergibt sich damit eine bessere Umweltbilanz, wobei für die niedrigen Produktionskosten auch die wesentlich geringeren Feuerfestverschleißraten, die naturgemäß bei fluoridhaltigen Schmelzen besonders hoch sind, von Bedeutung sind.

Gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren wird die Verbrennung in der Brennkammer in vorteilhafter Weise oxidierend geführt. Auf diese Weise wird sichergestellt, dass auch Eisenoxyde als Eisenfluoride verflüchtigt werden. Um eine entsprechende rotierende Bewegung des in den Dosierzyklon eingebrachten Rohmaterials zu gewährleisten, wird mit Vorteil so vorgegangen, dass der Sauerstoff tangential und quer zum Rohmaterial in den Dosierzyklon eingestoßen wird.

Um zu verhindern, dass das Endprodukt hohe Feuchtigkeitsgehalte aufweist, wird mit Vorteil die gebildete Schlacke trocken granuliert. Im Falle von phosphorhaltigem Rohmaterial können die Schlacken vor der Granulation über einem kohlenstoffhaltigen Eisenbad reduziert werden. Wie bereits erwähnt, können gasförmige Fluoride von Blei, Wismut, Eisen sowie gegebenenfalls SO_2 aus dem Abgas mit konventionellen Verfahren abgetrennt werden.

Das erfindungsgemäße Verfahren ist nicht nur zur Herstellung von Drittschlacken unterschiedlicher Zusammensetzung besonders vorteilhaft. Auch für hochreine Schweißpulver sowie für die Herstellung von Stranggusspulver, wie sie für Spezialstahlstrangguss zum Einsatz gelangen, hat das erfindungsgemäße Verfahren auf Grund seiner geringen Anforderungen an die Reinheit des Rohmaterials besondere Vorteile. Zur Herstellung von feinen Schlackenpulvern wird die Schmelze mit trockenem Gas, wie beispielsweise Luft- oder Schutzgas, mikrogranuliert.

Die Erfindung wird nachfolgend anhand eines in der Zeichnung dargestellten Ausführungsbeispiels einer für die Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens geeigneten Vorrichtung näher erläutert. In der Zeichnung ist mit 1 ein Dosierzyclon angedeutet, in welchen über eine Leitung 2 Rohmaterial aufgegeben wird. Tangential über die Leitung 3 erfolgt ein Einstoß von wasserfreiem Sauerstoff. Im Dosierzyclon 1 kann hierbei ein leichter Unterdruck herrschen, sodass feinkörniges Rohmaterial angesaugt wird. Über die Leitung 4 wird Wasserstoff bzw. wasserfreier Brennstoff einer Lanze 5 zugeführt und im Inneren einer Brennkammer 6 verbrannt. Die heißen Verbrennungsgase werden über die Leitung 7 bei Temperaturen zwischen 1500° und 1650° C wieder abgezogen. Am Boden des Sumpfes lagert sich ein Schlackenpelz 8 ab, welcher den Sumpfboden 9 entsprechend schützt. Mit 10 ist eine wassergekühlte Schlackenauslaufdüse angedeutet, über welche die Schlackenschmelze 11 zu einem Trockengranulator ausgetragen wird. Mit 12 schließlich sind Abgasumlenkeinrichtungen angedeutet, welche der Tröpfchenabscheidung aus dem Abgas dienen. Die Brennkammer wird oxidierend betrieben, sodass die Schlackenschmelzen keinen Restkohlenstoffgehalt aufweisen. Beim Einsatz derartiger Schlacken bei einem Elektro-Schlacken-Umschmelzverfahren besteht somit keine Gefahr einer Aufkohlung des zu reinigenden Produktes.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung reiner oxidischer Pulver oder Schlacken, insbesondere Reinigungs- und Homogenisierungsschlacken für die Verwendung in Schlackenumschmelzverfahren, enthaltend als Hauptbestandteile CaF_2 , CaO und Al_2O_3 sowie gegebenenfalls MgO und SiO_2 , *dadurch gekennzeichnet*, dass das die gewünschten Bestandteile enthaltende Einsatzgut als Rohmaterial in einen Dosierzyclon eingebracht wird und mit wasserfreiem Sauerstoff einer Brennkammer zugeführt wird und dass in die Brennkammer Wasserstoff bzw. wasserfreier Brennstoff über eine Lanze eingestoßen wird, welche die Austragsöffnung des Zyclons durchsetzt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, *dadurch gekennzeichnet*, dass die Verbrennung in der Brennkammer oxidierend geführt wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, *dadurch gekennzeichnet*, dass der Sauerstoff tangential und quer zum Rohmaterial in den Dosierzyclon eingestoßen wird.
4. Verfahren nach Anspruch 1, 2 oder 3, *dadurch gekennzeichnet*, dass die gebildete Schlacke trocken granuliert wird.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, *dadurch gekennzeichnet*, dass im Falle von P-haltigem Rohmaterial die Schlacken vor der Granulation über einem C-hältigen Eisenbad reduziert werden.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, *dadurch gekennzeichnet*, dass gasförmige Fluoride von Pb, Bi, Fe sowie gegebenenfalls SO_2 aus dem Abgas abgetrennt werden.

Hiezu 1 Blatt Zeichnungen

