

(19)



REPUBLIK
ÖSTERREICH
Patentamt

(10) Nummer: **AT 408 450 B**

(12)

PATENTSCHRIFT

(21) Anmeldenummer: 8004/2001
(22) Anmeldetag: 28.01.2000
(42) Beginn der Patentdauer: 15.04.2001
(45) Ausgabetag: 26.11.2001

(51) Int. Cl.⁷: **C21C 5/36**

(56) Entgegenhaltungen:
JP 54-158313A WO 97/46717A1

(73) Patentinhaber:
"HOLDÉRBANK" FINANCIERE GLARUS AG
CH-8750 GLARUS (CH).

(54) VERFAHREN ZUM ENTCHROMEN UND/ODER ENTNICKELN VON FLÜSSIGEN SCHLACKEN

(57) Bei einem Verfahren zum Entchromen und/oder Entnicken von flüssigen Schlacken oder Schlackengemischen, bei welchem die flüssige Schlacke auf ein Metallbad, insbesondere Fe-Bad, aufgegeben und durch Einbringen von Kohlenstoff oder Kohlenstoffträgern reduziert wird, wird der Kohlenstoffeintrag in das Metallbad bis zu einer Abnahme des Cr- und/oder Ni-Oxidgehaltes der Schlacke auf einen Wert zwischen 0,8 Gew.% und 0,2 Gew.% vorgenommen. Bei Erreichen des vorgegebenen Cr-Oxidgehaltbereiches der Schlacke wird Reduktionsmittel mit höherem Reduktionspotential, wie z.B. Al, Ca, Si, Fe-Si oder Ca-Si, zur Absenkung des Cr- und/oder Ni-Oxidgehaltes auf unter 0,15 Gew.%, vorzugsweise unter 0,08 Gew.%, zugesetzt.

AT 408 450 B

Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zum Entchromen und/oder Entnickeln von flüssigen Schlacken oder Schlackengemischen und Stäuben, bei welchem die flüssige Schlacke auf ein Metallbad, insbesondere Fe-Bad, aufgegeben und durch Einbringen von Kohlenstoff oder Kohlenstoffträgern reduziert wird.

Flüssige Stahlwerksschlacken aus der Edelstahl- oder Ferrochromherstellung enthalten je nach ihrer Herkunft und insbesondere je nach dem Anteil und der Zusammensetzung der bei der Stahlherstellung eingesetzten Schrottzusätze in erster Linie relativ hohe Chromoxidgehalte. Auch Manganoxide werden in relativ hoher Menge beobachtet. Bei bestimmten Stahlschlacken werden auch relativ hohe Nickel- und relativ hohe Vanadiumgehalte beobachtet. Im Falle von Stahlschlacken mit relativ hohen Vanadiumgehalten wurde in der EP 770 149 A1 bereits vorgeschlagen nach einem ersten Reduktionsprozeß unter Einsatz von Kohlenstoffträgern in einem gesondert nachgeschalteten Reduktionskonverter Vanadium unter Verwendung von Reduktionsmitteln mit höherem Reduktionspotential rückzugewinnen. Zu diesem Zweck wurde zunächst das gesamte Chrom und Mangan carbothermisch reduziert, wofür die Schlacke über einem Metallbad, in welches Kohlenstoffträger, wie beispielsweise Methangas eingeleitet wurden, über einen längeren Zeitraum behandelt wurde. Ein nicht unerheblicher Anteil des Kohlenstoffeintrages wurde aufgrund der vorgeschlagenen relativ langen Behandlungsdauer zur Aufrechterhaltung der erforderlichen Temperaturen verbraucht.

Die Verwendung eines gesonderten und in der Regel auch gesondert zu beheizenden Reduktionsreaktors für die Abtrennung von Vanadium gestaltet sich naturgemäß nur dann wirtschaftlich, wenn Vanadium in entsprechend hoher Menge vorliegt, sodaß die Wirtschaftlichkeit aus dem Wert des rückgewonnenen Vanadiums resultiert. Wenn in erster Linie ein weitestgehendes Entchromen von Stahlschlacken bezweckt werden soll, ergeben sich bei der bekannten Verfahrensweise relativ lange Behandlungszeiten und dadurch relativ hohe thermische Verluste.

Die Erfindung zielt nun darauf ab, ein Verfahren der eingangs genannten Art dahingehend zu verbessern, daß auch dann, wenn wirtschaftliche Gutschriften durch Rückgewinnung von teuren metallischen Rohstoffen nicht erzielt werden können, eine sichere Entchromung unter gleichzeitiger Herabsetzung der gesamten Behandlungszeit erzielt werden kann. Zur Lösung dieser Aufgabe besteht das erfindungsgemäße Verfahren im wesentlichen darin, daß der Kohlenstoffeintrag in das Metallbad bis zu einer Abnahme des Cr- und/oder Ni-Oxidgehaltes der Schlacke auf einen Wert zwischen 0,8 Gew.% und 0,2 Gew.% vorgenommen wird und daß bei Erreichen des vorgegebenen Cr-Oxidgehaltbereiches der Schlacke Reduktionsmittel mit höherem Reduktionspotential, wie z.B. Al, Ca, Si, Fe-Si oder Ca-Si, zur Absenkung des Cr- und/oder Ni-Oxidgehaltes auf unter 0,15 Gew.%, vorzugsweise unter 0,08 Gew.%, zugesetzt wird. Das erfindungsgemäße Verfahren wird somit unter Verwendung lediglich eines Konverters durchgeführt, wobei dadurch, daß die carbothermische Reduktion unter Einsatz von Kohlenstoffträgern, wie z.B. Kohlenwasserstoffen bereits zu einem Zeitpunkt abgebrochen wird, zu welchem die Schlacke noch einen relativ hohen und in der Regel inakzeptablen Chrom- oder Ni-Oxidgehalt aufweist, sodaß derartige Schlacken nicht unmittelbar als Zementzumahlstoffe eingesetzt werden können, wird die Behandlungszeit bis zu diesem Zeitpunkt wesentlich herabgesetzt und dadurch, daß bei Erreichen eines derartig vordefinierten relativ hohen Chrom- und/oder Ni-Oxidgehaltes nunmehr unmittelbar im gleichen Konverter Reduktionsmittel mit höherem Reduktionspotential zugesetzt werden, gelingt es das Verfahren in relativ kurzer Zeit abzuschließen und den Chrom- und/oder Ni-Oxidgehalt sicher unter die vorgegebenen Grenzwerte zu führen. Mit einer derartigen stufenweisen Reduktion gelingt es naturgemäß auch andere Edelstahlbegleitelemente, wie z.B. Mo oder Vanadium, auf unkritische Werte in den Schlacken abzusenken.

Mit Vorteil wird im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens hierbei so vorgegangen, daß der Fe-Si-Zusatz in Mengen zwischen 3 und 15 kg/t Schlacke, vorzugsweise 6 bis 10 kg/t Schlacke, erfolgt. Sofern weitere mit derartigen Reduktionsmitteln reduzierbare Substanzen in der Schlacke enthalten waren, wie beispielsweise Vanadiumoxid, Manganoxid, Nickeloxid oder Molybdänoxid, werden diese naturgemäß in dieser Verfahrensstufe gleichzeitig in das Bad reduziert.

Die im Anschluß an die carbothermische Reduktion entstandene reduzierte Schlacke reagiert mit dem anschließend eingebrachten Reduktionsmittel relativ langsam, wobei die Geschwindigkeit der Reaktion und insbesondere die Reduktionskinetik dadurch wesentlich verbessert werden kann, wenn, wie es einer bevorzugten Weiterbildung des Verfahrens entspricht, das Bad nach der

Zugabe der Reduktionsmittel mit höherem Reduktionspotential mit Inertgas gespült wird. Durch die Rührwirkung des eingebrachten Inertgases, welches beispielsweise Stickstoff oder Argon sein kann, wird die Reaktion wesentlich beschleunigt, sodaß mit überaus kurzen Behandlungszeiten zur Erzielung der gewünschten Chromoxidendgehalte das Auslangen gefunden werden kann.

5 Insgesamt wird in besonders vorteilhafter Weise so vorgegangen, daß die erste carbothermische Reduktion über einen Zeitraum von 15 bis 30 min. und die zweite Reduktion über einen Zeitraum von 3 bis 10 min. durchgeführt wird.

Die Erfindung wird nachfolgend anhand eines Ausführungsbeispiels näher erläutert.

Ausführungsbeispiel

10 In einem Konverter wurde auf 10 t Roheisen 3 t einer Schlacke mit der nachfolgenden Richtanalyse im flüssigen Zustand chargiert:

Stahlschlacke	
	Gew. %
CaO	47,8
SiO ₂	26,3
Al ₂ O ₃	5,9
20 MgO	8,9
TiO ₂	1,3
FeO	1,7
MnO	1,4
25 Cr ₂ O ₃	6,7

Die Metalloxidgehalte wurden anschließend durch gleichzeitiges Einbringen von Kohle und Sauerstoff auf die nachfolgenden Gehalte abgesenkt:

Metalloxidgehalte nach carbothermischer Reduktion	
	Gew. %
FeO	1,1
MnO	0,8
35 Cr ₂ O ₃	0,3

40 Im Anschluß erfolgte die Zugabe von 30 kg Ferrosilizium und die Spülung des Bades mit 55 Nm³ Stickstoff über einen Zeitraum von 5 min. Die Reduktionswirkung des im Eisenbad gelösten Siliziums ergab folgende Schlackenendzusammensetzung:

Schlacke nach starker Reduktion	
	Gew. %
45 CaO	41,6
SiO ₂	35,1
Al ₂ O ₃	12,8
MgO	7,5
50 TiO ₂	1,1
FeO	0,8
MnO	0,4
55 Cr ₂ O ₃	0,07

Die gesamte zweistufige Reduktion konnte in einem Konverter durchgeführt werden, wobei ausgehend von einem Chromoxidgehalt von 6,7 Gew.% am Ende der carbothermischen Reaktion ein Chromoxidgehalt von 0,3 Gew.% nach einer Behandlungsdauer von 20 min. gefunden wurde. Bei der anschließenden silikothermischen Reduktion über einen Zeitraum von 5 min. gelang es den Chromoxidgehalt von 0,3 Gew.% auf 0,07 Gew.% abzusenken. Aufgrund der relativ kurzen Behandlungsdauer konnten die thermischen Verluste wesentlich herabgesetzt werden und der Einsatz an Kohlenstoffträgern in höherem Maße zur Reduktion genützt werden.

10

PATENTANSPRÜCHE:

15

20

25

1. Verfahren zum Entchromen und/oder Entnickeln von flüssigen Schlacken oder Schlackengemischen, bei welchem die flüssige Schlacke auf ein Metallbad, insbesondere Fe-Bad, aufgegeben und durch Einbringen von Kohlenstoff oder Kohlenstoffträgern reduziert wird, dadurch gekennzeichnet, daß der Kohlenstoffeintrag in das Metallbad bis zu einer Abnahme des Cr- und/oder Ni-Oxidgehaltes der Schlacke auf einen Wert zwischen 0,8 Gew.% und 0,2 Gew.% vorgenommen wird und daß bei Erreichen des vorgegebenen Cr-Oxidgehaltbereiches der Schlacke Reduktionsmittel mit höherem Reduktionspotential, wie z.B. Al, Ca, Si, Fe-Si oder Ca-Si, zur Absenkung des Cr- und/oder Ni-Oxidgehaltes auf unter 0,15 Gew.%, vorzugsweise unter 0,08 Gew.%, zugesetzt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Fe-Si-Zusatz in Mengen zwischen 3 und 15 kg/t Schlacke, vorzugsweise 6 bis 10 kg/t Schlacke, erfolgt.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Bad nach der Zugabe der Reduktionsmittel mit höherem Reduktionspotential mit Inertgas gespült wird.
4. Verfahren nach Anspruch 1, 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß die erste carbothermische Reduktion über einen Zeitraum von 15 bis 30 min. und die zweite Reduktion über einen Zeitraum von 3 bis 10 min. durchgeführt wird.

30

KEINE ZEICHNUNG

35

40

45

50

55