



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 600 07 355 T2 2004.10.07**

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 230 404 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **600 07 355.6**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/NO00/00345**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **00 970 328.1**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 01/029271**

(86) PCT-Anmeldetag: **18.10.2000**

(87) Veröffentlichungstag
der PCT-Anmeldung: **26.04.2001**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **14.08.2002**

(97) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung beim EPA: **17.12.2003**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **07.10.2004**

(51) Int Cl.⁷: **C21C 5/52**
C21C 5/54

(30) Unionspriorität:
995072 18.10.1999 NO

(73) Patentinhaber:
Norsk Hydro ASA, Oslo, NO

(74) Vertreter:
Weickmann & Weickmann, 81679 München

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT,
LI, LU, MC, NL, PT, SE**

(72) Erfinder:
**TUVNES, Petter, N-3960 Stathelle, NO; ENGH,
Abel, Thorvald, N-7027 Trondheim, NO**

(54) Bezeichnung: **VERFAHREN UND GEBRAUCH VON KALZIUMNITRATEN ZUM AUFSCHÄUMEN VON STAHL-SCHLACKEN**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents 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).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Aufschäumen von Stahlherstellungsschlacken und die Verwendung von Calciumnitrat als ein Schlackenschäumungsmittel bei der Stahlherstellung.

[0002] Die Verwendung von Lichtbogenöfen, Konvertern und Pfannen bei der Stahlherstellung sind Verfahren, welche Fachleuten im Bereich der Stahlherstellung gut bekannt sind, vgl. T. Abel Engh: "Principles of Metal Refining", Oxford Science Publications, ISBN 0-19-856337-X (1992).

[0003] Das Lichtbogenverfahren unterscheidet sich von anderen Verfahren der Stahlherstellung in der Verwendung von Schrottstahl als Hauptteil der Beschickung. Der Schrott wird zu Beginn des Verfahrenszyklus in den Ofen gegeben und durch die Leitung von elektrischem Strom durch die Graphitelektroden des Ofens eingeschmolzen. Während des Einschmelzens werden Schlackenbildner zugegeben, um die Schmelze vor der Oxidation zu schützen. An der Oberfläche der Beschickung wird während des ersten Einschmelzens eine Schlacke gebildet, welche während des gesamten Verfahrenszyklus bleibt, bis die Hitze entfernt wird. Die Zusammensetzung der Schlackenschicht hängt von den Fremdbestandteilen in der Schmelze und von weiteren Zugaben zu der Schmelze ab. Nach dem Schmelzen wird der Stahl in Konverter und Pfannen überführt.

[0004] In den letzten Jahren haben Stahlhersteller Anstrengungen unternommen, um gute Verfahren zur Erzeugung von Schaumslag zu erhalten, da diese mehrere Verfahrensvorteile ergeben. Eine Schaumslag stellt bessere Isolierungseigenschaften bereit, was einen geringeren Wärmeverlust aus einem Lichtbogenofen bedeutet. Die feuerfesten Materialien und Elektroden werden vor der Bogenstrahlung geschützt, was eine gesteigerte Lebensdauer bedeutet, und das Geräusch wird gedämpft. Der Lichtbogen wird stabilisiert, und es ist möglich, die zugeführte Leistung zu steigern, was eine erhöhte Produktivität ergibt. So werden in der Literatur verschiedene Schlackenbildungsverfahren und Mittel beschrieben.

[0005] Aus dem U.S.-Patent Nr. 4 528 035 ist ein Verfahren zum Schäumen der Schlacke bekannt, welche in einem Lichtbogenofen zur Stahlherstellung nach dem Einschmelzen des Stahlrohmaterials durch Einbringen eines Schaumbildners, welcher im Wesentlichen Calciumoxid (CaO) und freie Kohlenstoff-(C)-Teilchen umfasst, erzeugt wird, wenn der Anteil der Schlacke auf den geschmolzenen Stahl mindestens 4 Inch tief ist.

[0006] Das U.S.-Patent Nr. 4 447 265 beschreibt eine Schlackenbildende Zusammensetzung und ein Verfahren zur Verwendung in der Stahlerzeugung mit Lichtbogenöfen. Die Zusammensetzungen umfassen von etwa 15 bis 18 Gew.-% einer Kohlenstoffquelle, wobei der Rest im Wesentlichen aus einer Quelle eines Calciumoxids besteht; alternativ umfassen die

Zusammensetzungen von etwa 15 bis 30 Gew.-% einer Kohlenstoffquelle, wobei der Rest im Wesentlichen aus Dolomitkalk besteht. Das Verfahren besteht in der Zugabe im Verlauf der Stahlerzeugung, unter Verwendung eines Lichtbogenofens, der erfindungsgemäßen Additivzusammensetzungen zur Stahlerzeugung zu der Beschickung nach dem ersten Einschmelzen des Schrottstahls.

[0007] Aus FR 2 634 787 ist ein Verfahren zur Herstellung einer Schaumslag bekannt, durch Blasen von Sauerstoff nahe der Metall-Schlacken-Grenzfläche und durch die Zugabe eines carbonisierten Materials in die Schlacke, welches zuvor mit einem Carbonatmaterial, wie etwa Kalkstein oder Dolomit, gemischt wurde.

[0008] Aus JP 08041521 ist bekannt, dass das Schäumen einer Schlacke in einer Pfanne erreicht werden kann durch Zugabe von Kalkstickstoff mit einer C-Quelle (CaCN) von oben in die Schmelze, wobei eine Steigerung des Schlackenvolumens auf eine Art und Weise erreicht wird, dass die Abschlackung der Pfanne effizienter ist.

[0009] Edelstahlschlacken sind schwer zu schäumen, und es war erst kürzlich möglich, verlässliche Verfahren zum Erzeugen von Schaumslag im Bogenofen zu entwickeln. Solch ein Verfahren wird von Masucci, P.; Capodilupo, D.; Brascugli, G. (1993) in "Foaming slags for stainless steel smelting in the electric arc furnace", Electric Furnace Proceedings, Seiten 289-24, beschrieben. Kalkstein, CaCO_3 und Koks sind zugefügt worden, um ein Schäumen zu erhalten. Es sind spezielle Ovale verwendet worden, um einen engeren Kontakt zwischen dem Kalkstein und dem Koks zu fördern. Diese sind zusammengesetzt aus einer Mischung von Kalkstein und Hüttenkoks (mit einem C-Gehalt von 87%), wobei die Körner eine Größe von 0,5 bis 1 mm aufweisen und mit Stärke gebunden sind. Das Verhältnis von Graphit und Kalkstein beträgt 50/50. Die Schlackenschäumung wurde erreicht durch Einblasen von großen Mengen an Sauerstoff und Zugabe der Kalkstein-Koks-Ovale.

[0010] Für gegenwärtige Schlackenschäumungsverfahren bei der Erzeugung von Edelstahl muss der Bereich der Zusammensetzung der Schlacke sehr eng sein, um ein richtiges Schäumen zu erreichen. Ein anderer Nachteil ist der, dass eine inakzeptable Menge des Legierungselements Cr zu Cr_2O_3 oxidiert wird und in der Schlacke verloren ist, siehe M. Görnerup, Doktorarbeit "Studies of Slag Metallurgy in stainless Steelmaking", ISBN 91-7170-205-9 (1997).

[0011] Die Aufgabe der Erfindung ist das Finden von anderen effizienten Schaummitteln und insbesondere Mitteln, welche in Edelstahlschlacken einen Schaum erzeugen. Eine andere Aufgabe ist es, die Nachteile von zuvor bekannten Mitteln zu vermeiden.

[0012] Diese und andere Ziele der Erfindung werden erreicht durch das Verfahren, wie es in den Patentansprüchen festgelegt ist.

[0013] Die Erfindung betrifft folglich ein Verfahren

zum Schäumen von Stahlherstellungsschlacken, worin Calciumnitrat der Schlacke zusammen mit Kohlenstoff zugefügt wird. Calciumnitrat und Kohlenstoff können der Schlacke zugefügt werden mit Injektionsgasen, wie etwa Luft, Kohlendioxid oder Inertgasen. Die Feststoffkomponenten können getrennt oder mit derselben Lanze injiziert werden oder als vorge-schmolzene Granalien injiziert werden. Für die Pfannenschlackenbildung wird Calciumnitrat und Kohlenstoff von oben zu der Schmelze zugegeben. Es ist bevorzugt ein Verhältnis von Calciumnitrat und Kohlenstoff im Bereich von 4 : 1 bis 2 : 1 zu verwenden. Zum Schäumen einer Edelstahlschlacke ist es bevorzugt, FeSi, Al oder Mg zuzugeben, ehe Calciumnitrat und Kohlenstoff zugegeben werden oder durch ein Injektionsgas in die Schlacke injiziert werden. Luft, Kohlendioxid oder Inertgase können als Injektionsgase verwendet werden. Die Erfindung betrifft auch die Verwendung von Calciumnitrat als ein Schäumungsmittel für Stahlherstellungsschlacken. Die Erfindung kann verwendet werden zur Schlackenbildung in Lichtbogenöfen und Pfannen.

[0014] Wir haben gefunden, dass Calciumnitrat ein wirksames Schaummittel für Stahlherstellungsschlacken ist, insbesondere für Edelstahl.

[0015] Wenn Gas in eine Schlacke eingebracht wird, werden Blasen gebildet. Blasen oben am Schaum zerreißen und zerfallen. Im Gleichgewichtszustand wird die als ein dünner Film, welcher die Blasen trennt, nach oben getragene Flüssigkeit durch den nach unten gehenden Fluss der Flüssigkeit, welche durch die Zerreißprozesse an der Oberfläche freigesetzt wird, ausgeglichen. Für eine bestimmte Schlacke steigt die Höhe des Schaums mit der Gasfließgeschwindigkeit. Wenn der Gasfluss stoppt, wird der Film dünner, da diese austrocknen. Dann zerreißen die Blasen, wenn eine kritische Filmdicke erreicht wird.

Schäumen von Schlacken von niedrig legiertem Stahl

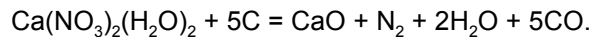
[0016] Für Stahlherstellungsschlacken von niedrig legiertem Stahl wird heutzutage Schaum durch zwei Hauptwege erzeugt, welche beide erfordern, dass Kohlenstoff und Sauerstoff zu CO reagieren:

a) Injizierter Sauerstoff in den Stählen reagiert mit Eisenoxid, welches in der Schlacke verarbeitet wird. In dem folgenden Schritt wird das Eisenoxid durch den injizierten Kohlenstoff reduziert, und das CO-Gas wird gebildet. In dem Stahl gelöster Kohlenstoff kann ebenso zur Gasproduktion beitragen.

b) Kohlenstoff (injiziert in die Schlacke oder gelöst im Stahl) und injizierter Sauerstoff reagieren direkt und bilden CO.

[0017] Zweifellos können andere Gase als CO das Schäumen bewirken. So reagiert Calciumnitrat zusammen mit einem Kohlenstoff bei Stahlherstellungs-

temperaturen wie folgt:



[0018] Aufgrund des hohen Partialdrucks von Sauerstoff und der Gegenwart von Eisen und CaO wird eine Fe_2O_3 -CaO-Schlacke gebildet.

[0019] Die Verwendung von Calciumnitrat als ein Mittel zur Erzeugung einer Schaumschlacke im Lichtbogen dient dem dreifachen Ziel der Zugabe von Kalk, um die Basizität der Schlacke zu erhöhen (zur Entfernung von P und S), dem Bereitstellen der gasförmigen Komponenten N_2 und H_2O , um das Schäumen zu fördern, und von O_2 zur Reaktion mit dem injizierten Kohlenstoff, was CO ergibt, welches das Schäumen auch fördert. Das Calciumnitrat, gemischt mit Kohlenstoff, kann durch Schütten zugegeben werden oder durch ein Gas oder Luft durch eine Lanze in die Schlacke injiziert werden. Das Calciumnitrat kann mit oder ohne verschiedene Mengen von Kristallwasser $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_x$ (wobei $x = 0-3$) verwendet werden. Es können auch verschiedene kleine Mengen an anderen Elementen, z.B. Ammonium usw., enthalten sein.

[0020] Calciumnitrat ist besonders interessant in Fällen, bei denen Stickstoff im Stahl vorteilhaft ist, wie etwa in austenitischem Edelstahl, wobei es die Grübchentragfähigkeit und Festigkeit verbessert. Auch in einigen unlegierten/niedriglegierten Stählen steigert Stickstoff die Festigkeit und Härtebarkeit.

Schäumen einer Edelstahlschlacke

[0021] Normalerweise enthält ein Edelstahl 12 bis 30% Cr und andere Elemente, wobei Ni und Mo am wichtigsten sind. Die Notwendigkeit der Entfernung von Kohlenstoff auf einen geringen Gehalt in Gegenwart von Chrom bestimmt den speziellen Charakter der Edelstahlherstellung.

[0022] Der am meisten gebräuchliche Weg zur Edelstahlherstellung ist heute, niedriglegierten Stahlschrott oder Edelstahlschrott und Ferro-Legierungen in einem Lichtbogenofen zu schmelzen. Die Entkohlung, Gewinnung von Cr aus der oberen Schlacke durch Reduktion, Schwefelentfernung und Einstellung der Stahlzusammensetzung wird in einem Konverter durchgeführt.

[0023] Bei Edelstahl war es erst kürzlich möglich, verlässliche Verfahren zum Erzeugen einer geeigneten Schaumschlacke in Lichtöfen zu entwickeln. Die Gründe scheinen einige feine Effekte zu sein, welche durch den Cr_2O_3 -Gehalt der Schlacke verursacht werden. Das Cr_2O_3 besitzt eine geringe Löslichkeit in Lichtbogenofenschlacken, und etwas davon verbleibt als eine feste zweite Phase. Dieses Chromoxid reagiert sehr langsam mit Kohlenstoff und ergibt CO und regeneriert das Cr.

[0024] Da Cr_2O_3 in einer Schaumschlacke unerwünscht ist, wird vorgeschlagen, dass das CO-Schäumen in einer Edelstahlschlacke so erzeugt

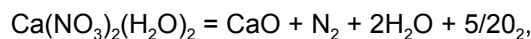
wird, dass die Metallphase so wenig wie möglich betroffen wird. Zuerst sollten FeSi oder Al oder Mg zugegeben werden, um die Oxidation von Cr zu verhindern und um den Cr_2O_3 -Gehalt in der Schlacke zu verringern, und danach sollten Calciumnitrat und Kohlenstoff vorsichtig in die Schlacke injiziert werden. Die Feststoffkomponenten werden getrennt oder mit der gleichen Lanze injiziert, oder als vorge-schmolzene Granalien injiziert.

[0025] Die Erfindung wird durch die folgenden Beispiele veranschaulicht:

[0026] Das auf dem Markt erhältliche Calciumnitrat mit technischer Qualität (z.B. Nitcal® von Norsk Hydro ASA) besitzt eine chemische Zusammensetzung von nahezu $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2(\text{NH}_4\text{NO}_3)_{0,2}(\text{H}_2\text{O})_2$ und weist die Form von Granalien mit einem Durchmesser von etwa 2 – 4 mm auf. Wenn sie mit einer Kohlenstoffquelle gemischt wird, sollte diese Quelle die Form eines Pulvers aufweisen. Das Mischungsverhältnis von Calciumnitrat und Kohlenstoff sollte im Bereich von 4 : 1 bis 2 : 1 liegen.

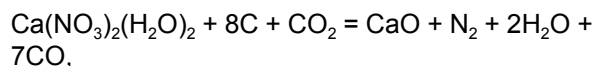
[0027] Es sind verschiedene Verfahren möglich:

1. Zugabe von Calciumnitrat alleine oder durch Injektion mittels Gas (Inertgas, Luft oder CO_2), welches die Schlacke bewegt. Calciumnitrat wird hauptsächlich zu CaO-Schlacke und O_2 , N_2 , H_2O -Gasen abgebaut:



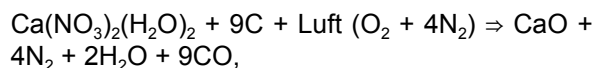
d.h. 5,5 Mol Gas. 1 kg Calciumnitrat (ca. 5 Mol) ergibt etwa 27,5 Mol Gas = 0,616 Nm^3 Gas.

2. Injektion von Calciumnitrat + C durch CO_2 ergibt eine CaO-Schlacke und N_2 , H_2O , CO-Gase:



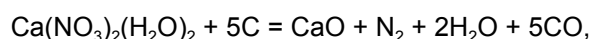
d.h. 10 Mol Gas. 1 kg Calciumnitrat + 0,48 kg C + 0,22 kg $\text{CO}_2 \Rightarrow$ 50 Mol Gas = 1,1 Nm^3 -Gas.

3. Injektion von Calciumnitrat + C durch Luft ergibt eine CaO-Schlacke und N_2 , H_2O , CO-Gase:



d.h. 15 Mol Gas. 1 kg Calciumnitrat + 0,54 kg C + 0,72 kg Luft $\Rightarrow$ ca. 75 Mol Gas = 1,7 Nm^3 -Gas.

4. Injektion von Calciumnitrat + C durch Stickstoff oder Inertgas ergibt eine CaO-Schlacke und N_2 , H_2O , CO-Gase:



d.h. 8 Mol Gas. 1 kg Calciumnitrat + 0,3 kg C $\Rightarrow$ ca. 40 Mol Gas = 0,9 Nm^3 -Gas. Ca. 0,05 kg (0,04 Nm^3) Stickstoff pro kg Calciumnitrat ist als Injektionsgas notwendig.

Beispiel

[0028] Es sind Demonstrationsuntersuchungen durchgeführt worden. Etwa 1,5 kg Edelstahl Typ AISI 302 wurden in einem Tiegel mittels einer Gasflamme geschmolzen. Nach dem Schmelzen wurden etwa 0,3 kg Calciumnitrat, Nitcal® oben auf die Schmelze gegossen. Die hohe Temperatur der Schmelze und des Tiegels bewirkten, dass das Calciumnitrat schmolz, sich zersetzte und unter Entwicklung von Gasen reagierte, welche aus dem geschmolzenen Calciumnitrat blubberten und einen Schaum erzeugten. Der Zersetzungszeitraum betrug etwa 2 Minuten, nachdem das Calciumnitrat zugegeben wurde, und wandelte das Calciumnitrat zu einer Schaumsubstanz mit etwa einer 2–3-fachen Volumensteigerung um.

[0029] Es wurde eine Untersuchung von Nitcal® in einem EAF in großtechnischem Maßstab durchgeführt mit dem Zweck, das Verhalten und Schaumpotenzial von Nitcal® zu beobachten. Bis zu 300 kg Nitcal® pro Schmelze (3,5 kg Nitcal®/Tonne Stahl) wurde gleichzeitig mit einer getrennten Kohlenstoffinjektion durch Luft in die Schmelze injiziert. Es traten trotz des Kristallwassergehalts in Nitcal® keine dramatischen Reaktionen auf. Diese Untersuchungen zeigten, dass Nitcal® leicht zu handhaben ist und durch eine einfache und standardmäßige Injektionsausrüstung in die Schmelze eines EAF injiziert werden kann. Es wurde eine Gasbildung und Reaktion mit C beobachtet. Die Injektion durch Luft ergibt oxidierende Bedingungen, welche die Menge an Cr_2O_3 in der Schlacke steigern. Die Injektion von Nitcal® zusammen mit C auf eine solche Art und Weise, dass der Sauerstoff in Nitcal® mit C zu CO reagiert, steigert nicht die NO_x -Menge aus dem EAF. Das Ergebnis der Untersuchungen in dem EAF zeigte, dass Nitcal® durch Stickstoff zusammen mit einer ausreichenden Menge an Kohlenstoff (1 kg Nitcal® erfordert 0,3 kg C) in die Schmelze injiziert werden sollte, um reduzierende Bedingungen und einen verringerten Verlust von Cr in der Schlacke zu erreichen.

[0030] Die erwünschte Gesamtschaumhöhe kann erreicht werden durch Zugabe von verschiedenen Mengen an Calciumnitrat. Verglichen mit der gegenwärtigen Praxis müssen etwa 10 kg Calciumnitrat pro Tonne Stahlbeschickung zugegeben werden, um die gleiche Menge der Gasbildung zu erreichen, wie sie für gegenwärtige Verfahren typisch ist.

Patentansprüche

1. Verfahren zum Schäumen von Stahlherstellungsschlacken, worin Calciumnitrat der Schlacke allein oder zusammen mit Kohlenstoff zugefügt wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, worin Calciumnitrat allein oder gemischt mit Kohlenstoff mit einem Injektionsgas in die Schlacke injiziert wird.

3. Verfahren nach Anspruch 2, worin das Injektionsgas aus Luft, Stickstoff, Kohlendioxid und Inertgasen ausgewählt ist.

4. Verfahren nach Anspruch 2 oder 3, worin die Feststoffkomponenten getrennt injiziert werden.

5. Verfahren nach Anspruch 2 oder 3, worin die Feststoffkomponenten mit der gleichen Lanze injiziert werden.

6. Verfahren nach Anspruch 2 oder 3, worin die Feststoffkomponenten als vorgeschmolzene Granalien injiziert werden.

7. Verfahren nach Anspruch 1, worin Calciumnitrat allein oder gemischt mit Kohlenstoff der Schmelze von oben zugefügt wird.

8. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, worin das Verhältnis von Calciumnitrat zu Kohlenstoff im Bereich von 4 : 1 bis 2 : 1 liegt.

9. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, worin der Stahl Edelstahl ist und FeSi, Al oder Mg zugefügt wird, bevor der Schlacke Calciumnitrat und Kohlenstoff zugefügt oder mittels eines Injektionsgases in sie injiziert werden.

10. Verwendung von Calciumnitrat als ein Schäumungsmittel für Stahlherstellungsschlacken.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen