



(19)

REPUBLIK
ÖSTERREICH
Patentamt

(10) Nummer:

AT 406 689 B

(12)

PATENTSCHRIFT

(21) Anmeldenummer:

869/98

(51) Int. Cl.⁷: C21B 3/06

(22) Anmeldetag:

20.05.1998

(42) Beginn der Patentdauer:

15.12.1999

(45) Ausgabetag:

25.07.2000

(56) Entgegenhaltungen:

DE 7928208U1 SU 846564A

(73) Patentinhaber:

VOEST-ALPINE INDUSTRIEANLAGENBAU GMBH
A-4020 LINZ, OBERÖSTERREICH (AT).

(72) Erfinder:

PIRKER HERMANN DIPL.ING.
STEYREGG, OBERÖSTERREICH (AT).

(54) VERFAHREN ZUM REGENERIEREN VON ENTSCHWEFELUNGSSCHLACKE

AT 406 689 B

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Regeneration von Entschwefelungsschlacke in einem Verfahren zur Entschwefelung von flüssigem Roheisen, wobei

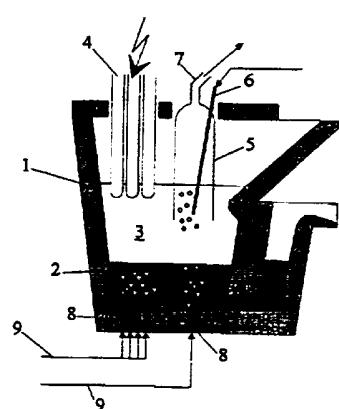
a) flüssiges Roheisen und flüssige Entschwefelungsschlacke in einem Behandlungsgefäß in Kontakt gebracht werden und das flüssige Roheisen entschwefelt wird,

b) das entschwefelte flüssige Roheisen größtenteils aus dem Behandlungsgefäß abgegossen wird, wobei die gesamte Entschwefelungsschlacke flüssig im Behandlungsgefäß verbleibt,

c) die flüssige Entschwefelungsschlacke durch Behandeln mit gasförmigen Oxidationsmitteln regeneriert und das dabei entstehende SO₂ aus der Entschwefelungsschlacke entfernt wird.

Durch die Verwendung einer Tauchglocke für die Regenerierung des Entschwefelungsschlacke kann SO₂-haltiges Abgas unter Vermeidung von Umweltbelastungen kostensparend abgeführt werden.

Fig. 4:



Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Regeneration von Entschwefelungsschlacke in einem Verfahren zur Entschwefelung von flüssigem Roheisen, wobei

- 5 a) flüssiges Roheisen und flüssige Entschwefelungsschlacke in einem Behandlungsgefäß in innigen Kontakt gebracht werden und das flüssige Roheisen entschwefelt wird,
- b) das entschwefelte flüssige Roheisen größtenteils aus dem Behandlungsgefäß abgegossen wird, wobei die Entschwefelungsschlacke im Behandlungsgefäß verbleibt,
- c) die flüssige Entschwefelungsschlacke durch Behandeln mit gasförmigen Oxidationsmitteln regeneriert und SO₂ aus der Entschwefelungsschlacke entfernt wird.

10 Ein solches Verfahren ist beispielsweise aus der EP 0 627 012 B1 bekannt. Das darin offenbarte Verfahren beschreibt die Entschwefelung von Eisenschmelzen, wobei eine synthetische Schlacke in einem kippbaren Ofen mittels Widerstandsheizung aufgeheizt und mit dieser Schlacke eine schwefelhaltige Eisenschmelze entschwefelt und die Eisenschmelze abgegossen wird. Die Schlacke wird kontinuierlich oder diskontinuierlich regeneriert, indem durch eine oder mehrere 15 Lanzentypen Luft, Sauerstoff, Wasserdampf, Eisenoxid, Manganoxid oder Kombinationen davon in die Schlacke eingeblasen werden. Dieses Verfahren weist gegenüber früheren Roheisenentschwefelungsverfahren eine Reihe von Vorteilen auf. Die Entsorgung schwefelhaltiger Schlacke wird vermieden, das Verfahren weist keine Eisenverluste auf, und der Verbrauch an 20 Entschwefelungsmitteln ist praktisch gleich Null, weil die ideal zusammengesetzte Entschwefelungsschlacke immer wieder regeneriert wird und somit erhalten bleibt.

Dieses Regenerationsverfahren weist aber folgenden Nachteil auf: Das bei der oxidativen Regenerierung der Entschwefelungsschlacke mit Luft oder Sauerstoff anfallende SO₂, das aus dem Ofen abgezogen werden muß, ist mit großen Mengen an Falschluft "verunreinigt", welche im Zuge der Absaugung durch Undichtigkeiten oder ohnehin bestehende Ausnehmungen in der 25 Ofenabdeckung in den Ofen eintritt und mitabgesaugt wird. In der Folge werden große Mengen an schwach SO₂-haltigem Gas abgesaugt. Die nachgeschalteten Behandlungseinrichtungen für dieses Gas müssen für große Gasmengen ausgelegt sein und sind daher entsprechend kostenaufwendig zu installieren und zu betreiben. Darüber hinaus kann nie gänzlich vermieden werden, daß SO₂-haltiges Gas durch die erwähnten Undichtigkeiten und Ausnehmungen in der 30 Ofenabdeckung in die Umgebung austritt und eine schwere Belastung für die Umwelt darstellt.

Die gegenständliche Erfindung stellt es sich daher zur Aufgabe, beim Regenerieren von Entschwefelungsschlacke den einer Behandlung zuzuführenden Abgasstrom zu verringern, so daß diese Behandlung apparatechnisch und energetisch mit geringerem Aufwand und somit 35 kostengünstiger durchzuführen ist. Darüber hinaus soll das Austreten von SO₂-haltigem Gas aus dem Ofen verhindert und Umweltbelastungen dadurch vermieden werden.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß die Entschwefelungsschlacke durch Eintauchen einer Tauchglocke unter die Schlackenoberfläche und durch ein innerhalb der Tauchglocke und unterhalb der Schlackenoberfläche erfolgendes Einblasen der gasförmigen Oxidationsmittel regeneriert wird, wobei der untere Rand der Tauchglocke unter der 40 Schlackenoberfläche und über der Grenzfläche Roheisen/Schlacke gehalten wird und wobei das entstehende, hoch SO₂-haltige Abgas aus der Tauchglocke abgezogen wird.

Überraschenderweise hat sich gezeigt, daß durch den Einsatz einer Tauchglocke, welche beispielsweise aus der Stahlherstellung bekannt ist und dort zur Sicherstellung einer schlackefreien Oberfläche und sauerstofffreien Atmosphäre innerhalb der in den Stahl 45 eintauchenden Glocke dient, die erfindungsgemäß gestellte Aufgabe gelöst werden kann.

Im Gegensatz zur Stahlherstellung wird beim erfindungsgemäßen Verfahren die Tauchglocke nicht durch die Schlackenschicht bis in die Eisenschmelze eingetaucht, sondern nur soweit, daß sich der untere Rand der Tauchglocke in der Entschwefelungsschlacke befindet.

Durch den erfindungsgemäßen Einsatz der Tauchglocke wird ein nach oben hin hermetisch 50 abgeschlossener Raum geschaffen, innerhalb dessen die Regenerierung der Entschwefelungsschlacke durchgeführt wird. SO₂ bzw. SO₂-haltiges Abgas kann nur innerhalb der Tauchglocke entstehen und wird in konzentrierter Form aus der Tauchglocke abgezogen. Eine "Verunreinigung" des SO₂ mit Falschluft wird dadurch ausgeschlossen, ebenso wie der Austritt von SO₂-haltigen Gasen in die Umgebung vermieden wird.

55 Ebenso wie bei bekannten Verfahren wird beim erfindungsgemäßen Verfahren der Inhalt des

Behandlungsgefäßes während der Entschwefelung des Roheisens, sowie während der Regeneration der Entschwefelungsschlacke durch vom Boden und gegebenenfalls von den Seitenwänden des Behandlungsgefäßes erfolgendes Einblasen von Röhrgasen gerührt.

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird während des Regenerierens der Entschwefelungsschlacke vom Boden des Behandlungsgefäßes - unterhalb der Tauchglocke - ein zusätzliches Röhrgas in Richtung der Tauchglocke in das Behandlungsgefäß eingeblasen.

Während das erstgenannte Einblasen von Röhrgas dazu dient, einen innigen Kontakt zwischen Entschwefelungsschlacke und zu entschwefelndem Roheisen sicherzustellen und das Gesamtvolumen aus Schlacke und Roheisen umzuwälzen, wird durch das nach oben, in Richtung der Tauchglocke gerichtete Einblasen von Röhrgas dafür gesorgt, daß ein ausreichender Stoffaustausch zwischen der Entschwefelungsschlacke innerhalb und außerhalb der Tauchglocke hergestellt wird.

Als Röhrgas wird dabei in an sich bekannter Weise bevorzugterweise Argon und/oder Stickstoff verwendet.

Das beim erfindungsgemäße Verfahren verwendete gasförmige Oxidationsmittel wird in bevorzugter Weise von Luft und/oder Sauerstoff gebildet, wobei die Verwendung von Sauerstoff, beispielsweise von "technischem" Sauerstoff, wie er beispielsweise aus einer Luftzerlegungsanlage erhalten wird, besonders bevorzugt ist.

Die Verwendung von Sauerstoff weist den Vorteil auf, daß die anfallenden Gasmengen besonders gering sind und demzufolge das abgezogene Abgas einen besonders hohen Gehalt an SO₂ aufweist.

Das beim erfindungsgemäßen Verfahren anfallende hoch SO₂-hältige Abgas kann in an sich bekannter und vorteilhafterweise einer Weiterverwertung zugeführt werden.

Nach einer Ausführungsform wird das beim Regenerieren der Entschwefelungsschlacke aus der Tauchglocke abgezogene, hoch SO₂-hältige Abgas einer Gipserzeugung zugeführt. Dies kann beispielsweise in einem herkömmlichen Wäscher durch Umsetzen mit Kalkhydrat durchgeführt werden. Wie bereits weiter oben angeführt wurde, ist es wegen der insgesamt kleineren Abgasmengen möglich, einen solchen Wäscher entsprechend kleiner dimensioniert auszulegen und daher bei seiner Herstellung und seinem Betrieb beträchtliche Kosteneinsparungen zu erzielen.

Alternativ oder zusätzlich zur Gipsherstellung kann das beim Regenerieren der Entschwefelungsschlacke aus der Tauchglocke abgezogene, hoch SO₂-hältige Abgas einer Schwefelsäureerzeugung zugeführt werden.

Der erfindungsgemäße Einsatz der Tauchglocke ist selbstverständlich auch dann durchführbar, wenn die Entschwefelung des Roheisens und die Regenerierung der Entschwefelungsschlacke gleichzeitig durchgeführt werden.

Gegenstand der Erfindung ist auch eine Vorrichtung zur Regeneration von Entschwefelungsschlacke und zur Entschwefelung von flüssigem Roheisen, enthaltend ein Behandlungsgefäß, in dem Schlacke durch Widerstandsheizung mittels eintauchender Elektroden heizbar ist, wobei das Behandlungsgefäß zum Ausgießen von entschwefeltem Roheisen kippbar ist und wobei das Behandlungsgefäß mit einem Siphonausguß versehen ist, welcher in die Roheisenschmelze hineinragt, und wobei im Boden und gegebenenfalls in den Steinwänden des Behandlungsgefäßes ein Mittel, beispielsweise ein oder mehrere Düsensteine, zum Einblasen von Röhrgas angeordnet ist.

Eine solche zur Lösung der erfindungsgemäß gestellten Aufgabe geeignete Vorrichtung ist dadurch gekennzeichnet, daß eine Tauchglocke vorgesehen ist, welche von oben in die Schlackenschmelze eintauchbar ist, wobei in der Tauchglocke Mittel zum Einblasen gasförmiger Oxidationsmittel in die Schlackenschmelze angeordnet sind und wobei die Tauchglocke mit einer Ableitung zum Abziehen hoch SO₂-hältiger Abgase versehen ist.

Eine solche Tauchglocke ist beispielsweise in herkömmlicher Weise aus einem Metallkern und einer Auskleidung bzw. Beschichtung aus feuerfester Hochtonerdegießmasse gefertigt. Auch andere bekannte Feuerfestmaterialien sind verwendbar.

Gemäß einer vorteilhaften Ausgestaltungsform der erfindungsgemäßen Vorrichtung ist im Boden des Behandlungsgefäßes, und zwar unterhalb der Tauchglocke, ein weiteres Mittel,

beispielsweise ein oder mehrere Düsensteine, zum Einblasen von Röhrgas angeordnet, wobei die Blasrichtung des Mittel zum Einblasen von Röhrgas nach oben zur Tauchglocke ausgerichtet ist.

Durch das Zusammenwirken aller im Behandlungsgefäß befindlichen Mittel zum Einblasen von Röhrgas werden einerseits Eisenschmelze und Entschwefelungsschlacke miteinander in innigen Kontakt gebracht und andererseits der Stoffaustausch zwischen regenerierter Entschwefelungsschlacke aus der Tauchglocke und der restlichen im Behandlungsgefäß befindlichen Schlacke bewirkt.

Gemäß einer vorteilhaften Ausführungsform ist als Mittel zum Einblasen gasförmiger Oxidationsmittel in die Schlackenschmelze zumindest eine Blaslanze in der Tauchglocke angeordnet.

Eine solche Blaslanze durchsetzt den Mantel der Tauchglocke vorzugsweise gasdicht, sowie derart, daß bei einer in die Entschwefelungsschlacke getauchten Tauchglocke auch die Blaslanze in die Schlacke eindringt.

Vorzugsweise ist eine solche Blaslanze dabei so angeordnet, daß sie den unteren Rand der Tauchglocke nicht bzw. nicht wesentlich nach unten überragt, also nicht in die Roheisenschmelze hineinragt.

Alternativ oder zusätzlich zu einer oder mehreren Blaslanzen sind als Mittel zum Einblasen gasförmiger Oxidationsmittel ein oder mehrere Düsensteine in der Tauchglocke angeordnet.

Ziel des Einsatzes mehrerer Lanzen und von Düsensteinen ist es, durch eine möglichst große Kontaktfläche des eingeblasenen gasförmigen Oxidationsmittels - in möglichst kleinen Bläschen - eine effektive Entschwefelung der Schlacke sicherzustellen.

Solche Düsensteine sind vorteilhafterweise entlang des unteren Randes der Tauchglocke angeordnet, wobei die Blasrichtung der Düsensteine nach oben und/oder zur Seite, also in Richtung des Tauchglockeninneren, und/oder nach unten ausgerichtet ist.

Die Versorgung der Düsensteine mit gasförmigem Oxidationsmittel erfolgt mittels im Mantel der Tauchglocke geführten Gasleitungen.

Im folgenden werden das erfindungsgemäße Verfahren, sowie die erfindungsgemäße Vorrichtung anhand des in den Figuren 1 bis 4 dargestellten Ausführungsbeispiels näher erläutert.

Fig. 1 zeigt die Beschickung des Behandlungsgefäßes 1 mit flüssigem Roheisen 2. Das Behandlungsgefäß 1 enthält bereits eine flüssige Entschwefelungsschlacke 3. Von oben sind durch die Abdeckung des Behandlungsgefäßes 1 Elektroden 4, sowie eine Tauchglocke 5 geführt, wobei eine Blaslanze 6 den Mantel der Tauchglocke durchsetzt und eine Ableitung 7 zum Abziehen von SO₂-hältigen Gasen an die Tauchglocke 5 oben anschließt.

Am Boden des Behandlungsgefäßes 1 sind hier schematisch angedeutete Düsensteine 8,8' angeordnet, die jeweils mit Röhrgasleitungen 9 verbunden sind.

Fig. 2 stellt die Entschwefelung des Roheisens mit in die Entschwefelungsschlacke 3 eingetauchten und in Betrieb befindlichen Elektroden 4 dar. Durch die Düsensteine 8 eingeblasenes Röhrgas sorgt für eine Umwälzung von Roheisen und Entschwefelungsschlacke 3.

In Fig. 3 wird der größte Teil des entschwefelten Roheisens durch Kippen des Behandlungsgefäßes 1 durch das Ausgußrohr 10 abgegossen, die Entschwefelungsschlacke 3 verbleibt im Behandlungsgefäß 1.

Fig. 4 stellt den Entschwefelungsvorgang der Entschwefelungsschlacke 3 dar, die Elektroden sind wieder in die Entschwefelungsschlacke 3 getaucht und in Betrieb. Die Tauchglocke 5 ist ebenfalls in die Entschwefelungsschlacke 3 getaucht. Über die Lanze 6 wird Sauerstoff in das Schlackenbad geblasen, das entstehende SO₂-hältige Abgas über die Ableitung 7 abgezogen und einer nicht weiter dargestellten Behandlung bzw. Weiterverwertung zugeführt.

Die Erfindung beschränkt sich nicht auf das in den Fig. 1 bis 4 dargestellte Ausführungsbeispiel, sondern umfaßt auch alle dem Fachmann bekannten Mittel, die zur Ausführung der Erfindung herangezogen werden können.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Regeneration von Entschwefelungsschlacke in einem Verfahren zur Entschwefelung von flüssigem Roheisen, wobei

- a) flüssiges Roheisen und flüssige Entschwefelungsschlacke in einem Behandlungsgefäß in innigen Kontakt gebracht werden und das flüssige Roheisen entschwefelt wird,
- b) das entschwefelte flüssige Roheisen größtenteils aus dem Behandlungsgefäß abgegossen wird, wobei die Entschwefelungsschlacke im Behandlungsgefäß verbleibt,
- 5 c) die flüssige Entschwefelungsschlacke durch Behandeln mit gasförmigen Oxidationsmitteln regeneriert und SO₂ aus der Entschwefelungsschlacke entfernt wird; **dadurch gekennzeichnet, daß**
- 10 die Entschwefelungsschlacke durch Eintauchen einer Tauchglocke unter die Schlackenoberfläche und durch ein innerhalb der Tauchglocke und unterhalb der Schlackenoberfläche erfolgendes Einblasen der gasförmigen Oxidationsmittel regeneriert wird, wobei der untere Rand der Tauchglocke unter der Schlackenoberfläche und über der Grenzfläche Roheisen/Schlacke gehalten wird und wobei das entstehende, hoch SO₂-hältige Abgas aus der Tauchglocke abgezogen wird.
- 15 2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei der Inhalt des Behandlungsgefäßes während der Entschwefelung des Roheisens, sowie während der Regeneration der Entschwefelungsschlacke durch vom Boden und gegebenenfalls von den Seitenwänden des Behandlungsgefäßes erfolgendes Einblasen von Rührgasen gerührt wird, **dadurch gekennzeichnet, daß** während des Regenerierens der Entschwefelungsschlacke vom Boden des Behandlungsgefäßes - unterhalb der Tauchglocke - ein zusätzliches Rührgas 20 in Richtung der Tauchglocke in das Behandlungsgefäß eingeblasen wird.
- 25 3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, daß** als Rührgas Argon und/oder Stickstoff verwendet wird.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, daß** als gasförmiges Oxidationsmittel Luft und/oder Sauerstoff, bevorzugterweise Sauerstoff, verwendet wird.
- 25 5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, daß** das beim Regenerieren der Entschwefelungsschlacke aus der Tauchglocke abgezogene, hoch SO₂-hältige Abgas einer Gipserzeugung zugeführt wird.
- 30 6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, daß** das beim Regenerieren der Entschwefelungsschlacke aus der Tauchglocke abgezogene, hoch SO₂-hältige Abgas einer Schwefelsäureerzeugung zugeführt wird.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Verfahrensschritte a) und c) gleichzeitig durchgeführt werden.
- 35 8. Vorrichtung zur Regeneration von Entschwefelungsschlacke (3) und zur Entschwefelung von flüssigem Roheisen (2), enthaltend ein Behandlungsgefäß (1), in dem Schlacke durch Widerstandsheizung mittels eintauchbarer Elektroden (4) heizbar ist, wobei das Behandlungsgefäß (1) zum Ausgießen von entschwefeltem Roheisen kippbar ist und wobei das Behandlungsgefäß (1) mit einem Siphonausguß (10) versehen ist, welcher in die Roheisenschmelze hineinragt, und wobei im Boden und gegebenenfalls in den Seitenwänden des Behandlungsgefäßes (1) ein Mittel (8), beispielsweise ein oder mehrere Düsensteine, zum Einblasen von Rührgas angeordnet ist, **dadurch gekennzeichnet, daß** eine Tauchglocke (5) vorgesehen ist, welche von oben in die Schlackenschmelze (3) eintauchbar ist, wobei in der Tauchglocke (5) Mittel (6) zum Einblasen gasförmiger Oxidationsmittel in die Schlackenschmelze (3) angeordnet sind und wobei die Tauchglocke (5) mit einer Ableitung (7) zum Abziehen hoch SO₂-häliger Abgase versehen ist.
- 40 9. Vorrichtung nach Anspruch 8, **dadurch gekennzeichnet, daß** im Boden des Behandlungsgefäßes - unterhalb der Tauchglocke (5) - ein weiteres Mittel (8'), beispielsweise ein oder mehrere Düsensteine, zum Einblasen von Rührgas angeordnet ist, wobei die Blasrichtung des Mittels (8') zum Einblasen von Rührgas nach oben zur Tauchglocke (5) ausgerichtet ist.
- 45 10. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 8 oder 9, **dadurch gekennzeichnet, daß** – als Mittel (6) zum Einblasen gasförmiger Oxidationsmittel in die Schlackenschmelze (3) - zumindest eine Blaslanze in der Tauchglocke (5) angeordnet ist.

11. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 8 bis 10, **dadurch gekennzeichnet, daß – als Mittel (6) zum Einblasen gasförmiger Oxidationsmittel in die Schlackenschmelze (3) -ein oder mehrere Düsensteine in der Tauchglocke (5) angeordnet sind.**

5

Hiezu 2 Blatt Zeichnungen

10

15

20

25

30

35

Fig. 1:

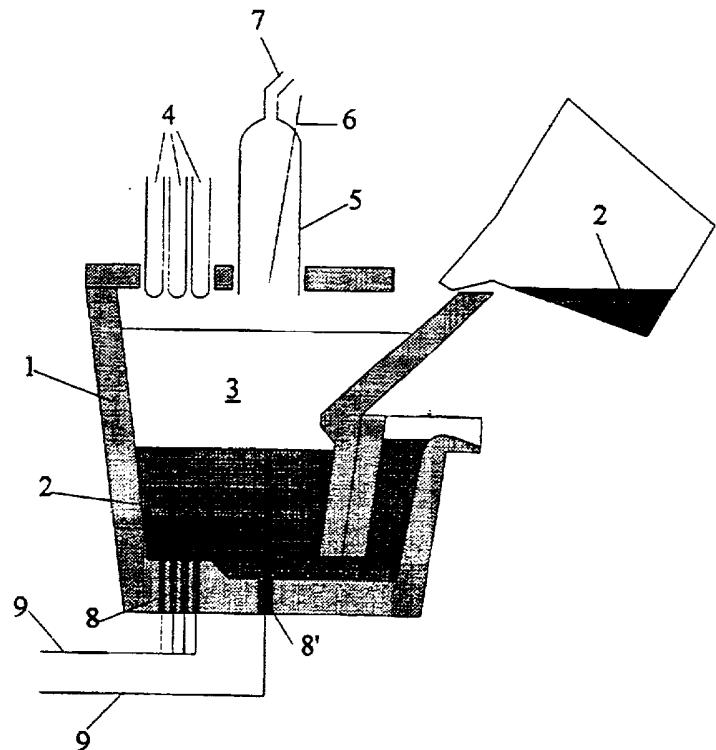


Fig. 2:

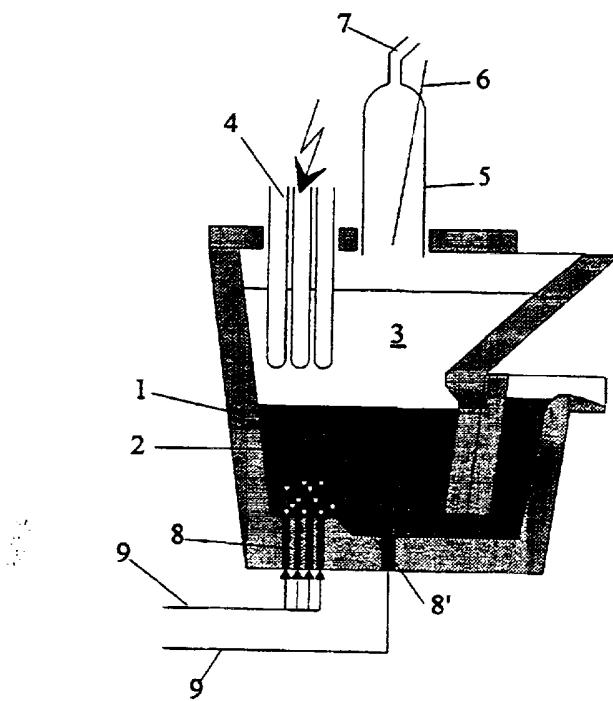


Fig. 3:

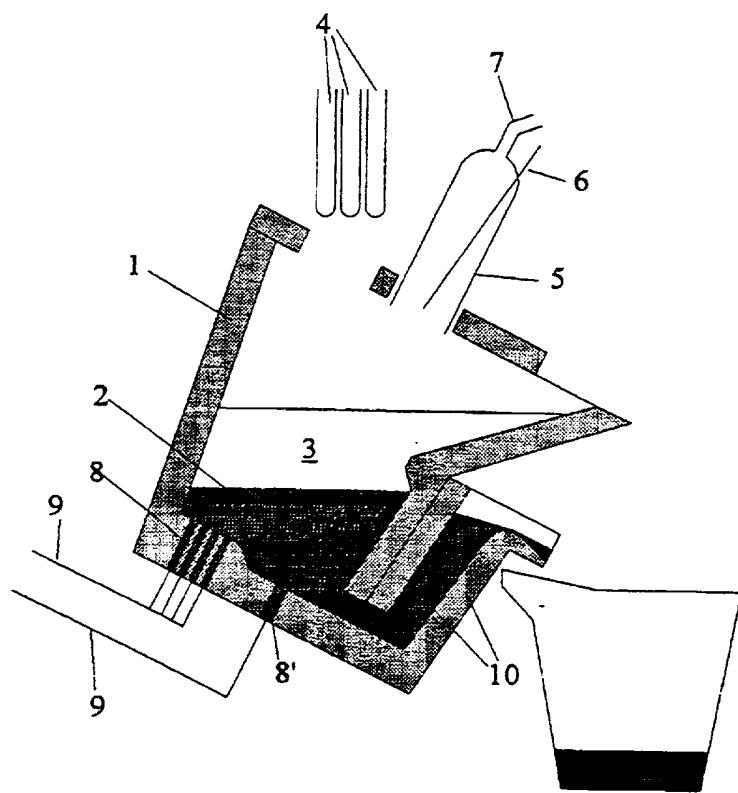


Fig. 4:

