

Entschwefelungsstrategien für Blasstahlwerke

Dipl.-Ing. Rainer Hüsken

Küttner GmbH & Co. KG

Alfredstrasse 28

45130 Essen, Germany

Phone: 0049 (0) 2017293179

e-mail: r.huesken@kuettner.com

Dr.-Ing. Jürgen Cappel

Cappel Stahl Consulting GmbH

Alfredstrasse 28

45130 Essen, Germany

Phone: 0049 (0) 1722008044

e-mail: juergen.cappel@cappel-consult.com

ZUSAMMENFASSUNG

Die Absenkung des Schwefelgehalts brachte eine der bedeutendsten Verbesserungen der Stahlqualität. Angetrieben wurde diese Entwicklung durch die Einführung der Roheisen- und Stahleentschwefelungstechnologien in integrierten Hüttenwerken. Ein willkommener Nebeneffekt dieses Technologiesprungs war die Eröffnung von Optimierungspotentialen bei der Schlackenzusammensetzung im Hochofen hinsichtlich einer Produktivitätserhöhung und einer damit verbundenen Kostenreduzierung. Dieser Aufsatz beschreibt den Stand der Entschwefelungstechnik, betrachtet die Herkunft des Schwefels in der Roheisen- und Stahlerzeugung sowie die Qualitätsanforderungen der Stahlprodukte. Abschließend werden die unterschiedlichen Entschwefelungstechnologien und –strategien diskutiert.

EINLEITUNG

Stahlhersteller in der ganzen Welt wurden in den letzten Jahrzehnten mit zwei globalen Trends konfrontiert:

1. Die Preiserhöhungsspirale bei Rohmaterialien wie Kohle, Koks, Erz, Schrott, u.a. steigt stetig an und
2. die Anforderungen an die Stahlqualität nehmen kontinuierlich zu.

Diese Trends haben zu niedrigen und niedrigsten Analysegrenzen für Kohlenstoff, Sauerstoff, Silizium, Phosphor, Stickstoff, Begleitelementen (Cu, Cr, Ni, Mo) und natürlich Schwefel geführt.

Insbesondere Stahlprodukte, die in Anwendungen unter hohem Druck bei niedrigsten Temperaturen eingesetzt werden sollen, wie zum Beispiel Großrohrstähle und Pipelinestahl (weite Entfernungen mit großem Durchmesser), erfordern ULS-Güten (Ultra-Low Sulfur) mit Schwefelgehalten < 10 ppm. Der Grund für diese Anforderungen ist, dass Schwefel im Stahl die Neigung zur Rissbildung erhöht und die Kerbschlagzähigkeit reduziert. Zur Vermeidung von Rissbildungen in Endprodukten hochfester Stähle (HSLA) und peritektischer Stähle, sind niedrige Endschwefelgehalte von < 30 ppm einzustellen. Obwohl die meisten anderen Stahlgüten keine erhöhten Anforderungen an den Schwefelgehalt stellen, erfordern selbst LC (Low Carbon), ULC (Ultra-Low Carbon), Elektro- und Weißblech eine Absenkung des Schwefelgehalts auf < 120 ppm. Selbst einfachste Stähle wie Profile, Baustahl oder Draht sind auf < 250 ppm begrenzt.

Abbildung 1 zeigt die steigenden Anforderungen an die Endschwefelgehalte der letzten 50 Jahre [1].

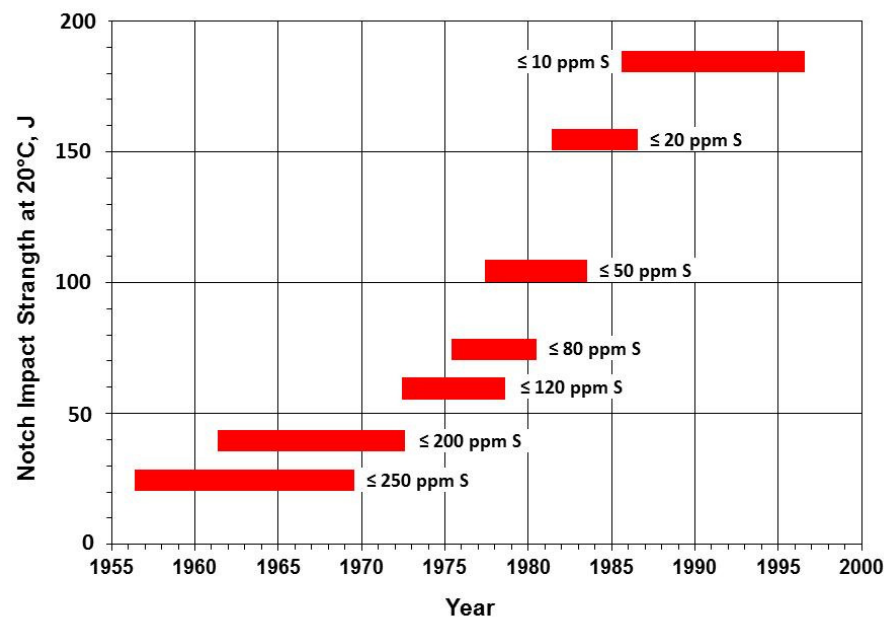


Abbildung 1: Anforderungen an den Endschwefelgehalt und die zugehörige Kerbschlagzähigkeit [1]

Der größte Anteil des gesamten Schwefeleintrags in einem integrierten Hüttenwerk resultiert aus den im Hochofen eingesetzten Primärbrennstoffen und den im Stahlwerk eingesetzten Schrotten. Da der Schwefeleintrag im Allgemeinen viel höher ist als der maximal zulässige Endschwefelgehalt, sind geeignete Maßnahmen zur Entschwefelung unentbehrlich. Die unterschiedlichen Entschwefelungstechnologien, die an verschiedenen Stationen der Stahlherstellung eingesetzt werden, bieten außerdem die Chance einer übergreifenden Kostenoptimierung, indem sie als flexible Instrumente strategisch und gezielt im Hinblick auf die Anforderungen des Endprodukts und der Behandlungskosten, eingesetzt werden.

HERKUNFT DES SCHWEFELS IN DER ROHEISEN- UND STAHLERZEUGUNG

Bei der Stahlerzeugung nach der Verfahrensrouten integrierter Hüttenwerke (Hochofen – Konverter) stammt der Schwefel im Roheisen (RE) aus den Einsatzstoffen der Hochofenmöllerung wie Kalkstein und Erz sowie den primären Brennstoffen Koks, Kohle, Öl und staubförmiger Einblaskohle, **Tabelle 1** [2, 3].

Sulphur Input (100 %)		Sulphur Output (100 %)	
Sinter	5.1 %	Hot Metal	12.6 %
Pellets	1.0 %	Slag	82.4 %
Fluxes	0.1 %	Top Gas	3.6 %
Coke	60.2 %	Flue Dust	0.7 %
Oil, Coal and Pulverized Coal, Natural Gas	33.6 %	Sludge from Gas Cleaning	0.5 %
		Cast House Dust	0.2 %

Tabelle 1: Schwefelbilanz eines deutschen Hochofens (4.4 kg S pro t_{RE}) [2, 3]

Wie man sieht, sind Koks, Öl und Kohle die bei weitem größten Schwefelquellen. Koks und Kohle enthalten 0.8 - 1.2 % Schwefel, Öl und Schweröl 1.3 - 2.0 %. In Summe verursachen die Primärbrennstoffe ca. 95 % des gesamten Schwefeleintrags in den Hochofen. Aufgrund der reduzierenden Atmosphäre während des

Hochofenprozesses, können mehr als 80 % des Schwefels über die Schlacke, den Staub und das Gichtgas entfernt werden. Es verbleibt also ein Rest von ca. 13 % der als Schwefel im Roheisen verbleibt. In der Bilanz aus **Tabelle 1** entspricht dies einem Schwefelgehalt im Roheisen von 0.0550 %, der als repräsentativer Durchschnittswert für die heutige Hochofenfahrweise angesehen werden kann. Normale Schwankungen in den Roheisenanalysen dieser Aggregate, resultieren natürlich auch in schwankenden Schwefelgehalten. In der Praxis muss daher von einer effektiven Bandbreite von 0.0350 % bis 0.0850 % ausgegangen werden, die im nachfolgenden Stahlwerk behandelt werden muss.

ANFORDERUNGEN AN DEN ENDSCHWEFELGEHALT IM STAHL

Aufgrund seines negativen Einflusses auf zahlreiche Stahleigenschaften wie Umformbarkeit, Schlagfestigkeit insbesondere bei niedrigen Temperaturen, Korrosionsbeständigkeit und Schweißbarkeit, wird Schwefel im Stahl gemeinhin als schädliche Verunreinigung angesehen. In den meisten Stahlsorten ist der zulässige Endschwefelgehalt daher auf unterschiedliche Niveaus begrenzt. Die normale Spezifikation für einfachen Kohlenstoffstahl wie Baustahl, Profile und Draht ist < 0.0250 %. Spezielle Güten wie LC (Low Carbon), ULC (Ultra Low Carbon), Elektroblech, Weißblech und die meisten Langprodukte, haben Spezifikationen im Bereich < 0.0050 % bis max. 0.0100 %. Im Fall von ULS (Ultra Low Sulfur), liegt der erforderliche Endschwefelgehalt bei < 0.0010 % oder sogar darunter. Diese Güten sind hauptsächlich HIC (Hydrogen Induced Cracking) und Hochfeste Stähle für Panzerplatten oder Bleche für LNG (Liquid Natural Gas) Tanks, etc.

Ein positiver Nebeneffekt durch eine sekundärmetallurgische Entschwefelungsbehandlung ist ein niedriger Oxidationsgrad des Stahls und ein hoher Oxidationsgrad der Schlacke. Hierdurch wird der Reinheitsgrad des Stahls erheblich verbessert. Häufig werden sogar extra niedrigere interne Schwefelgrenzen von < 0.0060 % verwendet, um einen hohen Reinheitsgrad des Stahls sicher zu erreichen. Auch bei hochfesten Stählen, insbesondere bei niedrig-legierten und peritektischen Stählen mit 0.09 - 0.12 % C, ist der Schwefelgehalt auf < 0.0030 % limitiert, um eine Rissbildung während des Biegens beim Vergießen oder der späteren Formgebung zu vermeiden.

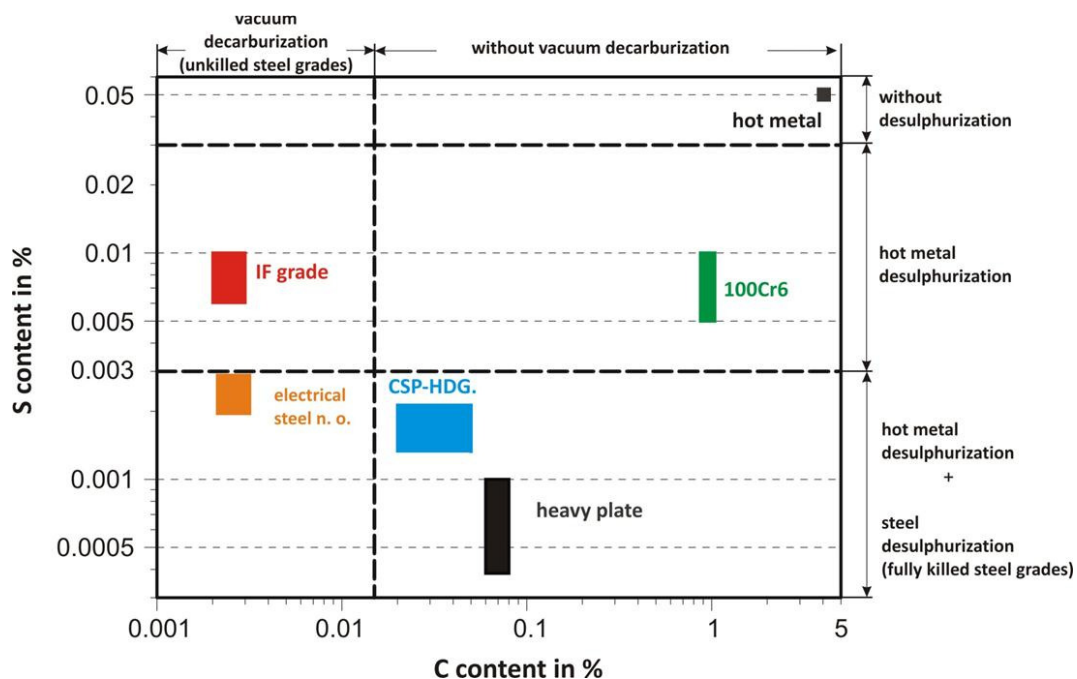


Abbildung 2: Anforderungen an Kohlenstoff- und Schwefelgehalte für verschiedene Stahlgüten [4]

Abbildung 2 zeigt die unterschiedlichen Anforderungen an Kohlenstoff- und Schwefelgehalte für fünf exemplarische Stahlgüten [4]. IF-Stahl (Interstitial Free) ist eine ULC-Güte für Tiefziehanwendungen, die in den meisten Fällen durch Feuerverzinkung oberflächenbehandelt wird. Am bekanntesten dürften die Anwendungen für die Automobilindustrie sein, wobei die kritischsten Anwendungen hierbei Stähle sind, die für exponierte Teile verwendet werden. Durch einen erhöhten Siliziumgehalt im Stahl lassen sich elektrische Verluste minimieren. Derartige Stähle, z.B. Elektroblech, sind weitere Vertreter der ULC-Güten, die für die Transformatoren- und Generatorenfertigung verwendet werden. CSP®-Stähle (Compact Strip Production) haben grundsätzlich niedrige Kohlenstoffgehalte und werden für unterschiedlichste Konstruktionsanwendungen wie Räder, Zylinder, geschweißte Rohre, etc. eingesetzt. Das Grobblech aus **Abbildung 2** ist hier ein HIC-beständiger Stahl für Pipelinerohre mit großen Durchmessern. 100Cr6 ist der klassische hoch-kohlenstoffhaltige hochfeste Stahl, z.B. für Wälzlager. Um die mechanische Bearbeitbarkeit dieses Stahls zu verbessern, wird der Schwefelgehalt sogar auf ein bestimmtes Niveau angehoben.

Es zeigt sich also, dass alle Stahlsorten unterschiedliche Endschwefelspezifikationen haben und deshalb individuell angepasste Behandlungen erforderlich sind, die den jeweiligen Anforderungen Rechnung tragen.

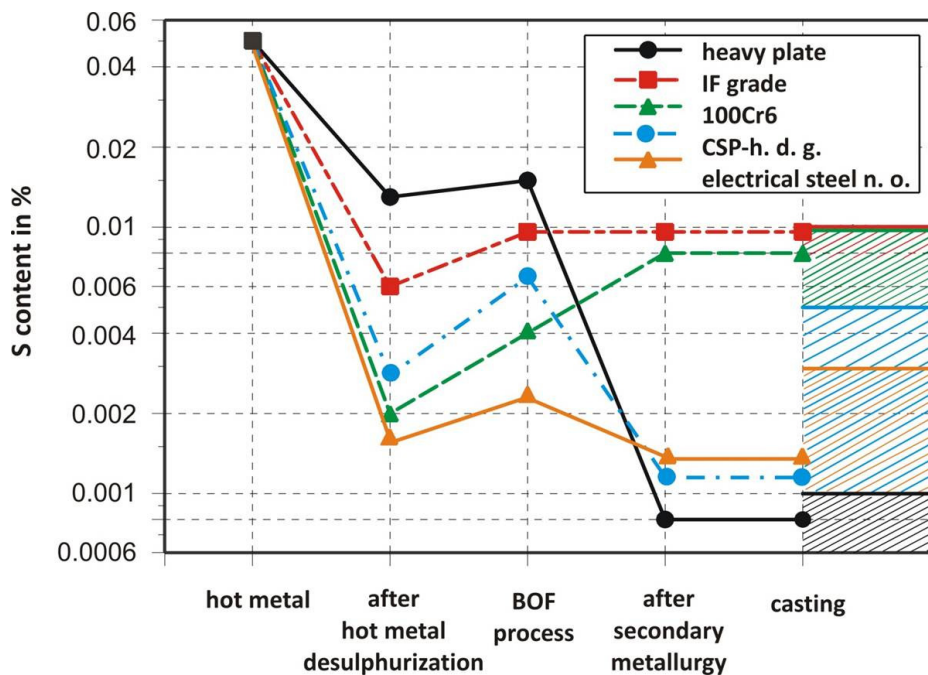


Abbildung 3: Verlauf des Schwefelgehalts während der verschiedenen Schritte der Stahlherstellung für verschiedene Güten [4]

Abbildung 3 zeigt den Verlauf und die Entwicklung des Schwefelgehalts während der verschiedenen Behandlungsschritte der Stahlherstellung für fünf exemplarische Güten [4]. Man sieht, wie die gesamte erforderliche Entschwefelungsarbeit auf die einzelnen Stationen aufgeteilt wird. Im Wesentlichen sind dies die Stationen:

- Roheisenentschwefelung (Hot Metal Desulphurization),
- Konverter (Basic Oxygen Furnace (BOF)) und
- Pfannenbehandlung in der Sekundärmetallurgie (Secondary Metallurgy)

Wie **Abbildung 3** ebenfalls zeigt, ist der Schwefelgehalt beim Konverterabstich höher als nach der vorangegangenen Roheisenentschwefelung. Dies ist ein normaler und allgemein bekannter Effekt im

Konverterbetrieb, der zwar minimiert aber nicht vollständig eliminiert werden kann. Die Hauptgründe hierfür sind:

- Schwefeleintrag durch Schrott, insbesondere bei suboptimaler Schrottsortentrennung oder der Verwendung von schwefelhaltigem Recyclingschrott
- Mangelnde Sorgfältigkeit beim Entfernen der Schlacke nach der Roheisenentschwefelung

Bei entsprechend hohem Aufwand bei der Roheisenentschwefelung und der Verwendung von schwefelfreiem Stahlschrott ist der niedrigste im Konverter erreichbare Schwefelgehalt etwa 25 ppm. Selbst hierfür ist im Fall von Elektroblech immer noch eine nachgeschaltete Stahlentschwefelung erforderlich. Aufgrund der Reaktionskinetik ist eine Entschwefelung von einem bereits niedrigen Schwefelgehalt auf einen noch niedrigeren schwieriger und damit weniger effektiv, als von einem höheren Schwefelgehalt auf einen niedrigen. Dies ist der Grund für den recht großen Schwefelabbau in der Stahlentschwefelung im Fall von Grobblech. Bei dieser Arbeitsweise wird in der Roheisenentschwefelung nur sehr moderat auf 0.0500% bis 0.0150% entschwefelt, der Rest der Entschwefelungsarbeit wird in der sowieso erforderlichen Stahlentschwefelung erledigt.

Bei LC-, ULC- und Elektroblechgüten ist die Situation anders. Hier wird eine tiefe Entschwefelung des Roheisens vorgenommen, um einerseits überhaupt die niedrigen geforderten Endschwefelgehalte erreichen zu können aber andererseits auch um die negativen Eigenschaften der Stahlentschwefelung auf die Analytik hinsichtlich Si und C zu vermeiden. Insbesondere im Fall von IF-Stählen ist eine Minimierung oder sogar Vermeidung der Stahlentschwefelung erforderlich, da IF-Stahl niedrigste Grenzwerte für Silizium und Kohlenstoff hat:

- Kohlenstoffaufnahme (im Fall, dass CaC_2 eingeblasen wird) bzw.
- Siliziumaufnahme (im Fall von Metall-Schlacke-Reaktionen und dem Einblasen von CaSi).

Eine Ausnahme bilden die Wälzlagerstähle mit erhöhten Endschwefelgehalten. Die Prozessstrategie zur Herstellung dieser Stähle besteht aus einem Entschwefeln des Roheisens auf definierte Gehalte, um dann in einem nachgeschalteten Prozessschritt den Schwefelgehalt durch kontrolliertes Zulegieren von FeS auf den Zielgehalt einzustellen.

ENTSCHWEFELUNGSTECHNOLOGIEN

Eine Schmelze durchläuft auf ihrem Weg durch die verschiedenen Verfahrensschritte der Stahlherstellung (**Abbildung 4**) mehrere Stationen, die unterschiedlich geeignete Möglichkeiten zur Entfernung des Schwefels bieten. Die sogenannte Entschwefelungsleistung (oder auch Wirkungsgrad der Entschwefelung) η_s nach **Formel 1**, fasst die Prozessergebnisse einer Entschwefelung zusammen und erlaubt so vergleichende Gegenüberstellungen.

$$S = \frac{(S_{\text{initial}} - S_{\text{final}})}{S_{\text{initial}}} * 100\% \quad (1)$$

S_{initial} : Anfangs-Schwefelgehalt im Roheisen oder Stahl vor der Behandlung
 S_{final} : End-Schwefelgehalt im Roheisen oder Stahl nach der Behandlung

Die Entschwefelungsleistung im Hochofen ist typischerweise mit 85 - 90 % recht hoch, wie auch die Daten aus **Tabelle 1** belegen [5, 6, 7]. Eine weitere Erhöhung der Entschwefelungsleistung im Hochofen kann sogar noch durch Variation verschiedener Prozessparameter erreicht werden, die in **Tabelle 2** zusammengefasst sind. Auf der anderen Seite ist aber auch ersichtlich, dass die meisten Maßnahmen einen höheren Koksverbrauch und eine geringere Produktivität des Ofens zur Folge haben. Eine Anhebung der Schlackenbasizität verbessert zwar die Entschwefelungsleistung, hat aber einen starken negativen Einfluss auf die Alkalibilanz. Dieses Problem ist als sehr kritisch einzustufen, da es zu einem Zusammenbruch der

Wärmebilanz des Hochofens führen kann und damit ein Einfrieren droht. Ein essentieller Unterschied zwischen der Roheisen- und der Stahlerzeugung ist, dass Maßnahmen am Hochofen die Flüssigseisenausbringung und damit Gesamtproduktion beeinflussen. Die Stahlerzeugung ist hingegen ein Batch-Prozess, der es gestattet, verschiedene angepasste Maßnahmen umzusetzen, ohne die Gesamtproduktion negativ zu beeinflussen. Natürlich sind auch den technischen Möglichkeiten im Stahlwerk Grenzen gesetzt.

Parameter	Change	[%S]	(%K ₂ O)
Sulphur in Coke	+ 1kg/t _{HM}	+ 0.014	
Sulphur in Coal/Oil/NG	+ 1kg/t _{HM}	+ 0.007	
K ₂ O in Burden	+ 1kg/t _{HM}		+0.210
Productivity	+ 0.1 t/m ³ x 24 h	+ 0.001	- 0.004
Basicity (%CaO/%SiO ₂)	+ 0.1	- 0.008	- 0.127
Hot Metal Temperature	+ 10 °C	- 0.006	- 0.005
Slag Volume	+ 10 kg	- 0.002	- 0.013
Slag (%MgO)	+ 1 %	- 0.003	+ 0.022

Tabelle 2: Einflussfaktoren zur Berechnung des Schwefelgehalts im Roheisen nach dem Hochofenabstich [5, 6, 7]

Die **Roheisenentschwefelung** ist einer der gebräuchlichsten Batch-Prozesse in integrierten Hüttenwerken. Das Roheisen wird in Chargierpfannen unter Verwendung verschiedenster Entschwefelungsmittel und Technologien entschwefelt [8]. Als Entschwefelungsmittel kommen Fließkalk, Kalziumkarbid und metallisches Magnesiumgranulat zum Einsatz. Gängige Technologien sind die Zugabe während mechanischen Rührens oder durch pneumatisches Einblasen.

Eine Entschwefelung mit flüssiger künstlicher Schlacke ist ebenfalls möglich, wird aber selten praktiziert, da es schwierig ist Schlackenbildner bei den niedrigen Roheisentemperaturen aufzuschmelzen. Ein Vorschmelzen der Schlackenbildner scheidet aus sowohl aus energetischen Gründen wie auch aus Kostengründen aus. Ein weiterer Grund, der gegen diese Technologie spricht ist, dass die Schlackenmenge so gering wie möglich sein sollte, um das Abschlacken nach erfolgter Behandlung zu erleichtern. Von dem Erfolg des Abschlackens hängt maßgeblich der Erfolg der Behandlung ab, da verbleibende Restschlacke zu einer Rückschwefelung im Konverter führt.

Das Einspulen von CaSi-Draht oder von Fülldraht mit CaC₂-Pulver ist ebenfalls problematisch, da die Aufschmelzdauer bei den geringen Roheisentemperaturen recht lang ist.

Typische Entschwefelungsleistung von Roheisenentschwefelungen liegen bei 70 – 95 %. Hierbei können Schwefelgehalte von 0.0020 % sicher im täglichen Betrieb erreicht werden.

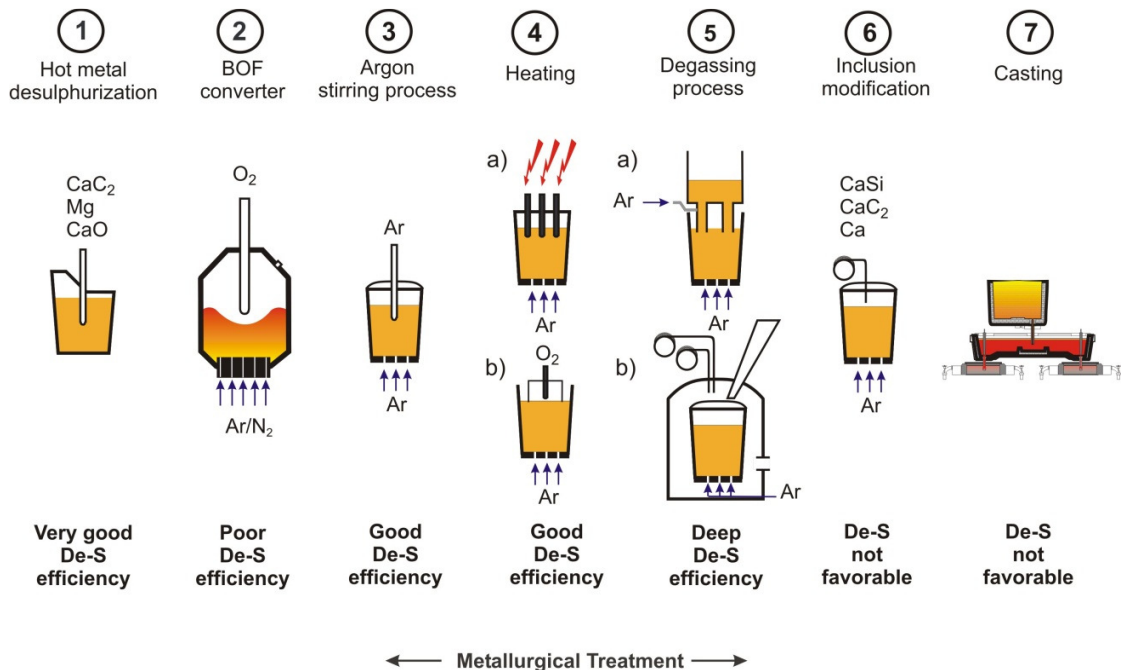


Abbildung 4: Mögliche Entschwefelungsbehandlungen während der Verfahrensrouten zur Blasstahlerzeugung

Aufgrund der stark oxidierenden Atmosphäre während des Blasens ist die Effizienz einer **Entschwefelung im BOF Konverter** sehr gering. Auch aufgrund der heute üblichen Fahrweise mit möglichst geringen Schlackemengen ist der Konverter als Entschwefelungsaggregat eher ungeeignet. Beim Einsatz von nicht oder nur moderat entschwefeltem Roheisen werden im Konverter Entschwefelungsleistungen von 20 – 50 % erreicht. Wie bereits diskutiert, muss beim Einsatz von tiefentschwefeltem Roheisen mit einer signifikanten Schwefelaufnahme gerechnet werden [9].

Abbildung 5 zeigt die Häufigkeitsverteilungen der Schwefelgehalte eines europäischen Stahlwerks an verschiedenen Stationen der Verfahrensrouten. Das linke Diagramm zeigt den Fall mit entschwefeltem Roheisen, das rechte Diagramm den Fall ohne vorgeschaltete Roheisenentschwefelung.

Ausgehend von einem mittleren Schwefelgehalt im Roheisen ab Hochofen von 0.0400 %, wird der Schwefelgehalt durch die Roheisenschwefelung auf 0.0070 % in Mittel reduziert. Beim Konverterabstich ist der Schwefelgehalt auf 0.0150 % angestiegen, d.h. mehr als doppelt so hoch wie zuvor. Unter der Annahme eines Roheisen/Schrott-Verhältnisses von 830 kg Roheisen zu 240 kg Schrott, kann der durchschnittliche Schwefelgehalt im Schrott mit 0.0350 % abgeschätzt werden, was selbst für Recyclingschrott recht hoch ist. Diese grobe Abschätzung zeigt, dass es neben dem Schrott noch andere Schwefelquellen geben muss, die das Ergebnis beeinflussen. Eine mögliche Quelle kann ein unzureichendes Abschlacken nach der Roheisenentschwefelung sein.

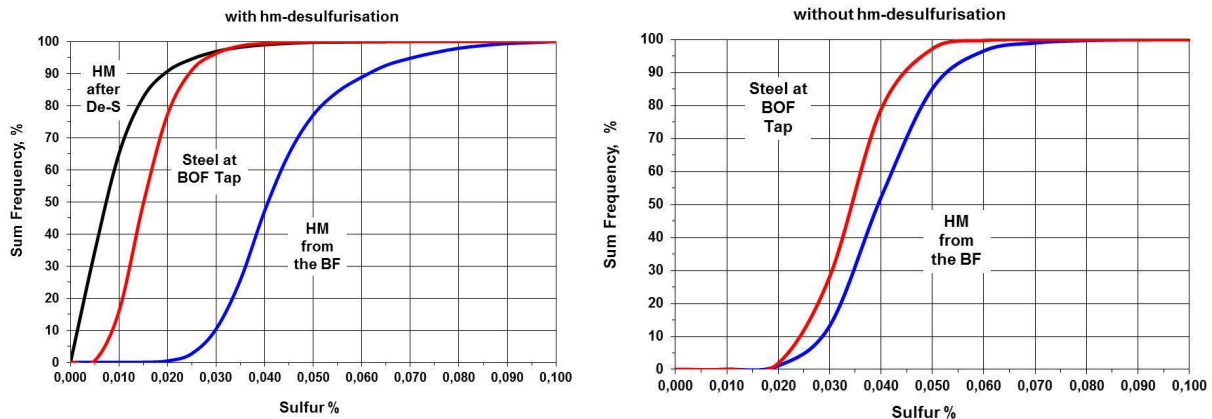
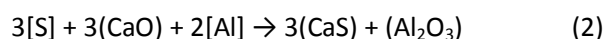


Abbildung 5: Entschwefelungsergebnisse während der Blasstahlerzeugung in einem europäischen Stahlwerk

Ein anderes Bild zeigt das rechte Diagramm der **Abbildung 5**. In diesem beträgt der Schwefelgehalt im Roheisen ab Hochofen ebenfalls 0.0400 %. Abgestochen wird der Stahl aus dem Konverter dann mit 0.0350 %. Bei einem angenommenen Schwefelgehalt im Schrott von 0.0200 %, setzt sich die Entschwefelung im Konverter aus den 0.0050 % Differenz von Roheisen und Stahl und weiteren 0.0050 % theoretischer Schwefelaufnahme aus dem Schrott zusammen. Die Entschwefelungsleistung des Konverters η_s berechnet sich in diesem Beispiel zu 22%.

Die **Stahleentschwefelung in der Pfannenmetallurgie** basiert auf Metall-Schlacke-Reaktionen, dem Einblasen pulverförmiger Entschwefelungsmittel und dem Einspulen von Fülldraht [10]. Die verwendeten Entschwefelungsmittel sind hoch-basische flüssige Schlacken, CaSi- oder CaC₂-Pulver und CaSi-Fülldraht. Die Wirksamkeit dieses Prozesses ist mit Entschwefelungsleistungen von 70 – 95 % ähnlich hoch wie die der Roheisenentschwefelung. Bei einer Stahlehtgasung in einem Vakuumtank werden sogar 98 % erreicht. Elementare Voraussetzung für eine gute Entschwefelungsleistung ist eine Tiefdesoxidation der Schmelze, wie bereits zuvor ausgeführt wurde.

Eines der Hauptanliegen bei Ende der sekundärmetallurgischen Behandlungen ist, sicherzustellen, dass bei Abgabe des Flüssigstahls an die Gießanlage die Entschwefelungsreaktion komplett beendet ist. Wie aus der **Formel 2** ersichtlich ist, läuft bei der Pfannenbehandlung zur Stahlehtschwefelung eine kombinierte Reaktion von Schwefel, Kalk und Aluminium ab. Metallisches Aluminium wird als Reduktionsmittel für den Kalk benötigt, um Kalzium für die Abbindung des Schwefels zur Verfügung zu stellen. Als Nebenprodukt entstehen Tonerdepartikel, die fein verteilt in der Schmelze schwimmen und durch intensives Rühren in die Schlacke abgeschieden werden müssen. Falls die Entschwefelungsreaktion nicht komplett beendet ist, besteht die Gefahr, dass diese Partikel in der verbleibenden Zeit zwischen dem Ende der Flüssigstahlbehandlung und der Erstarrung in der Gießanlage nicht mehr rechtzeitig ausgeschwemmt werden können. Verstopfungen an der Gießanlage, Gießabbrüche und nicht-metallische Einschlüsse (Non-Metallic Inclusions) können die Folge sein.



Dieses Reaktionschema mit Kalk als Entschwefelungsmittel kann jedoch nur bei Aluminium-beruhigten Stählen angewendet werden. Silizium-beruhigte Stähle bilden während der Desoxidation Silicate, die den für die Entschwefelung benötigten freien Kalk binden. Außerdem sind die erreichbaren Desoxidationsgrade bei Silizium-beruhigten Schmelzen deutlich geringer als bei Aluminium-beruhigten.

Das Einblasen von pulverförmigen Entschwefelungsmitteln oder das Einspulen von Fülldraht ist auch an Pfanenöfen eine weitverbreitete Methode zur Entschwefelung [11]. **Abbildung 6** zeigt die bessere Wirksamkeit des Pulvereinblasens gegenüber dem Einsatz flüssiger Schlacke als Entschwefelungsmittel. Das Grundprinzip der Einblastechnologie ist die Reaktion des Entschwefelungsmittels mit der Schmelze, möglichst ohne Beteiligung der Schlacke. Daher wird das Ausschwemmen und Abbinden des Reaktionsprodukts CaS zum kritischen Erfolgsfaktor. Ferner ist, wie bereits erläutert, der Einsatz von CaSi oder CaC₂ immer mit einer entsprechenden Aufnahme von Silizium oder Kohlenstoff verbunden, was für einige Stahlgüten ebenfalls ein kritischer und limitierender Faktor ist.

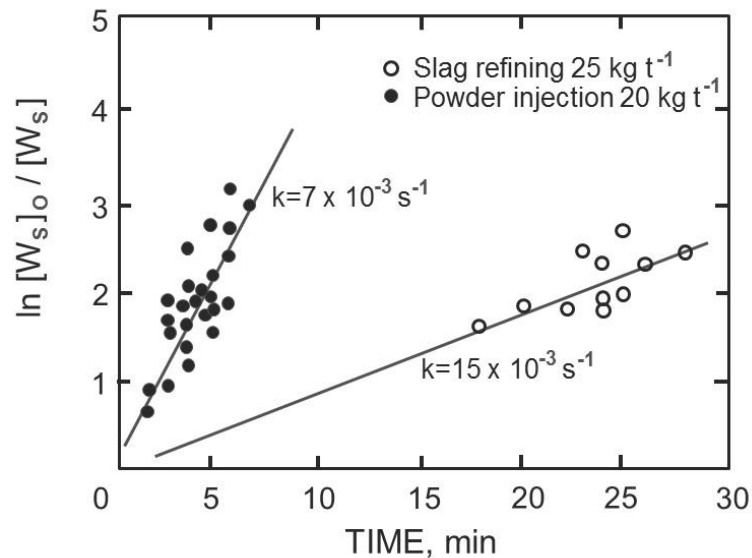


Abbildung 6: Wirksamkeiten der verschiedenen Entschwefelungstechnologien [11]

Prinzipiell haben auch Metall-Schlacke-Reaktionen das gleiche Problem. Um eine Tiefstdesoxidation sicher zu erreichen, wird mit einer Überdosierung an Aluminium gearbeitet, wodurch teilweise auch die Pfannenschlacke reduziert wird. Dies führt zu einer Aufnahme von Silizium, Phosphor, Chrom und ggf. auch Titan aus der Schlacke. Aufgrund des für die Metall-Schlacke-Reaktionen erforderlichen starken Rührens, wird insbesondere bei ULC-Stählen auch der Kohlenstoff aus der Ausmauerung gelöst, was zu Problemen bei der Pfannenhaltbarkeit führen kann.

ENTSCHWEFELUNGSKOSTEN

Die Kosten für die verschiedenen Entschwefelungstechnologien wurden bereits vielfach berechnet und in der einschlägigen Literatur veröffentlicht. **Abbildung 7** zeigt exemplarisch die Kostenaufteilung einer Roheisenentschwefelung. Generell steigen die Entschwefelungskosten mit zunehmendem Anfangsschwefelgehalt und abnehmendem Zielschwefelgehalt im Roheisen. Dies ist leicht nachvollziehbar, da in diesem Fall der Verbrauch an Entschwefelungsmitteln steigt. Aber auch weitere Nebenkosten, wie Wartungskosten, Kosten für Entschwefelungslanzen, Stickstoffverbrauch, Kosten zur Kompensation der Temperaturverluste und Roheisenverluste steigen entsprechend [12].

Die Gesamtkosten für die Roheisenentschwefelung können somit exemplarisch für eine Entschwefelung von 0.0600 % auf 0.0140 % mit ungefähr 6.00 US\$/t_{RE} angegeben werden, wobei 50 % durch den Verbrauch an Entschwefelungsmitteln, 25 % durch Roheisenverluste und 25% durch andere Nebenkosten verursacht werden. Ungefähr 2.50 US\$/t_{RE} müssen hierzu noch an Arbeitslohn und Kapitalkosten hinzu gerechnet werden.

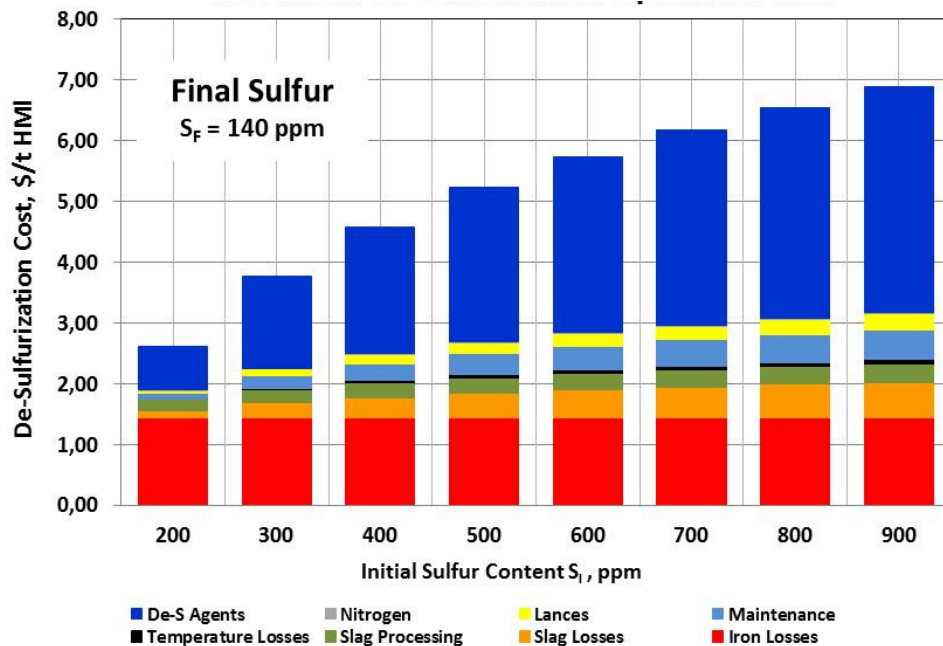


Abbildung 7: Kostenstruktur der Roheisenentschwefelung [12]

Eine vergleichende Gegenüberstellung der Entschwefelungskosten im Hochofen, in der Roheisen- und in der Stahleentschwefelung ist in **Tabelle 3** für eine Erhöhung des Schwefelabbaus um 0.0100% gegeben. Im Hochofen wird die Entschwefelung vor allem durch eine Anhebung der Basizität und der Schlackenmenge über die Möllierung erreicht. Aufgrund der größeren Schlackenmenge erhöht sich ebenfalls der notwendige Kokssatz und ggf. die Menge an Einblaskohle. Die Gesamtkosten betragen 1.44 US\$/t_{RE} für 0.0100 % zusätzlichem Schwefelabbau. Ein geringeres Ausbringen an Flüssigeisen aufgrund der größeren Schlackenmenge bleibt bei dieser Betrachtung unberücksichtigt.

Bei der Roheisenentschwefelung müssen zur Leistungssteigerung größere Mengen an Entschwefelungsmitteln eingeblasen werden. Dies resultiert in einer Zunahme der Betriebskosten um 0.82 US\$/t_{RE}, wie in **Tabelle 3** dargestellt. Es wurde hierbei unterstellt, dass sich die Roheisenverluste nicht signifikant ändern.

Für den Fall der Stahleentschwefelung wurde davon ausgegangen, dass zur Erhöhung des Schwefelabbaus kein zusätzlicher Schlackenbildner (Kalk) erforderlich ist, sondern eine Verlängerung der Spülphase und eine leichte Erhöhung des Aluminiumeinsatzes ausreichend sind. Eine Minute Spülen mit Argon kostet ca. 0.21 US\$/min an Argon und Lanzasverschleiß. Die gesamte Kostenveränderung bei der Stahleentschwefelung summiert sich somit auf 0.60 US\$/t_{RE}.

Cost factor	Blast Furnace US\$/t _{HM}	Hot Metal De-S US\$/t _{HM}	Steel De-S US\$/t _{HM}
Fluxes	+ 0.48		0.00
Fuel	+ 1.01		
Granulated slag	- 0.05		
De-S agents		0.048	
Consumables		0.070	
Maintenance		0.070	
Transport		0.066	
Slag and yield losses		0.129	
Argon stirring			0.48
Aluminum consumption			0.12
Total [US\$/t_{HM}]	1.44	0.82	0.60

Tabelle 3: Gegenüberstellung der Entschwefelungskosten für eine Erhöhung des Schwefelabbau um 0.0100 %

Unter den genannten Voraussetzungen ist die Stahlentschwefelung die preiswerteste Methode zur Reduzierung des Schwefelgehalts. Neben den bereits beschriebenen Einschränkungen hinsichtlich Silizium- und Kohlenstoffaufnahme, ist in der Sekundärmetallurgie die Behandlungszeit knapp und ein teures Gut. Die komplexe Logistik des Sequenzgießens erfordert die Einhaltung eines straffen Zeitplans mit wenigen Zeitpuffern. Auch Umplanungen sind nur begrenzt möglich und reduzieren in jedem Fall die Produktivität. Die Folgen verstärken sich naturgemäß noch in Werken mit nur einer Gießanlage. Aus diesem Grund ist die Entschwefelung von Roheisen vor dem Einsatz im Konverter der bestmögliche Kompromiss.

ZUSAMMENFASSUNG UND SCHLUSSFOLGERUNGEN

In den meisten Fällen ist Schwefel eine schädliche Verunreinigung im Stahl mit einer Fülle an negativen Auswirkungen auf seine Eigenschaften. Hauptquelle für den Schwefeleintrag im Hochofen sind die Primärbrennstoffe Koks, Kohle, Öl und Gas. Da ein Schwefeleintrag unvermeidbar ist, ist das Thema Entschwefelung eines der essentiellen Themen in der Eisen- und Stahlerzeugung. Reduktions- oder Schmelzaggregate wie Hochöfen, Blaskonverter und Elektrolichtbogenöfen können jeweils nur Teillösungen für das Problem der Entschwefelung beitragen. Außerdem führt eine übermäßige Nutzung dieser Aggregate zu Entschwefelungszwecken zu Performanceeinbußen und damit zwangsläufig zu höheren Produktionskosten.

In den letzten Jahren und Jahrzehnten wurden spezielle Entschwefelungstechnologien entwickelt, die den chemischen und thermodynamischen Restriktionen des Entschwefelungsprozesses angepasst wurden und als Batchprozesse den individuellen Schwefelanforderungen des Endprodukts Rechnung tragen. Für unterschiedliche Stahlsorten bieten sich unterschiedliche Verfahrensrouten und insbesondere optimierte Nutzungen der zur Verfügung stehenden Aggregate für die Entschwefelung an. Die eingesetzten Technologien umfassen das Einblasen von pulverförmigen Reaktionsmitteln, das Einspulen von Fülldraht und Metall-Schlacke-Reaktionen in den verschiedenen Phasen der Stahlherstellung. Kalk, CaC₂, CaSi und metallisches Magnesium haben sich als Entschwefelungsmittel bewährt. Ein Großteil der Entschwefelungskosten entfällt auf den Verbrauch an diesen Entschwefelungsmitteln. Ein sorgfältiges Entfernen der Schlacke nach der Behandlung ist von außerordentlich großer Bedeutung um eine Rückschwefelung zu vermeiden und die Verluste an Roheisen zu minimieren.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] Mannesmann Röhrenwerke, Company brochure, Düsseldorf, 2000
- [2] Altland, R., Beckmann, B., Stricker, K.-P.: „Verfahrensoptimierung am Hochofen durch kontrollierte Alkali- und Schlackenbedingungen“, Stahl & Eisen 119(1999) No. 11
- [3] AISI Steel Foundation, Pittsburgh, PA: „The Making Shaping and Treating of Steel“, 11th edition, 1998
- [4] Bannenberg, N., „Recent developments in Steelmaking and Casting“, Vortrag Stahl 2000
- [5] Yamagata, C; Kajiwara, Y.; Suyama, S.: “Mass Transfer Model for De-Sulfurization in the Lower Part of the Blast Furnace”, Transaction ISIJ, Vol. 28(1988),
- [6] Ivanov, O., „Metallurgische Grundlagen zur Optimierung von Hochofenschlacken mit Bezug auf die Alkalikapazität“, Dissertation, TU Bergakademie Freiberg, November 2002
- [7] Kurunov, I., Titov, V., Arsamascev, A., Basov, V., Tikhonov, D., “Analysis of alkali removal influenced by blast furnace operating conditions”, 13th session, Metec InSteelCon, Düsseldorf/Germany, 2011
- [8] Iwamasa, P. K., Fruehan, R. J., “Effect of FeO in the Slag and Silicon in Metal on the Desulphurization of Hot Metal”, Metallurgical and Materials Transactions, Volume 28B, February 1997
- [9] Kalla, U., Kreutzer, H. W., Reichenstein, E. , „Verfahrenstechnische Möglichkeiten zur Einstellung definierter Schwefelgehalte im Stahl“, Stahl und Eisen 97 (1977), Nr. 8
- [10] Bannenberg, N., Bernsmann, G., Delhey, H.M., Florin, W., Hees, E., Hausen, P., Küppersbusch, H.: „Schlackenführung und –optimierung von der Roheisenentschwefelung bis zum Konverterabstich“, Stahl und Eisen 111(1991), Nr. 1, Seite 119-124
- [11] Ghosh, A., „Secondary Steelmaking – Principles and Applications“, CRC Press, 2001
- [12] „Treatment of Hot Metal, Steel, and Slag“, Küttner Company Brochure, 2011