

FREIBERGER  
FORSCHUNGSHEFTE

**B 43**

EISENHÜTTENWESEN

WERNER FIEDLER

**Über die Anwendung eines Kalk-Eisenoxyd-Sinters  
beim basischen Siemens-Martin-Verfahren**



FFH  
B43  
b

AKADEMIE-VERLAG BERLIN

1960

XVI 1142<sup>B43</sup><sub>b</sub>

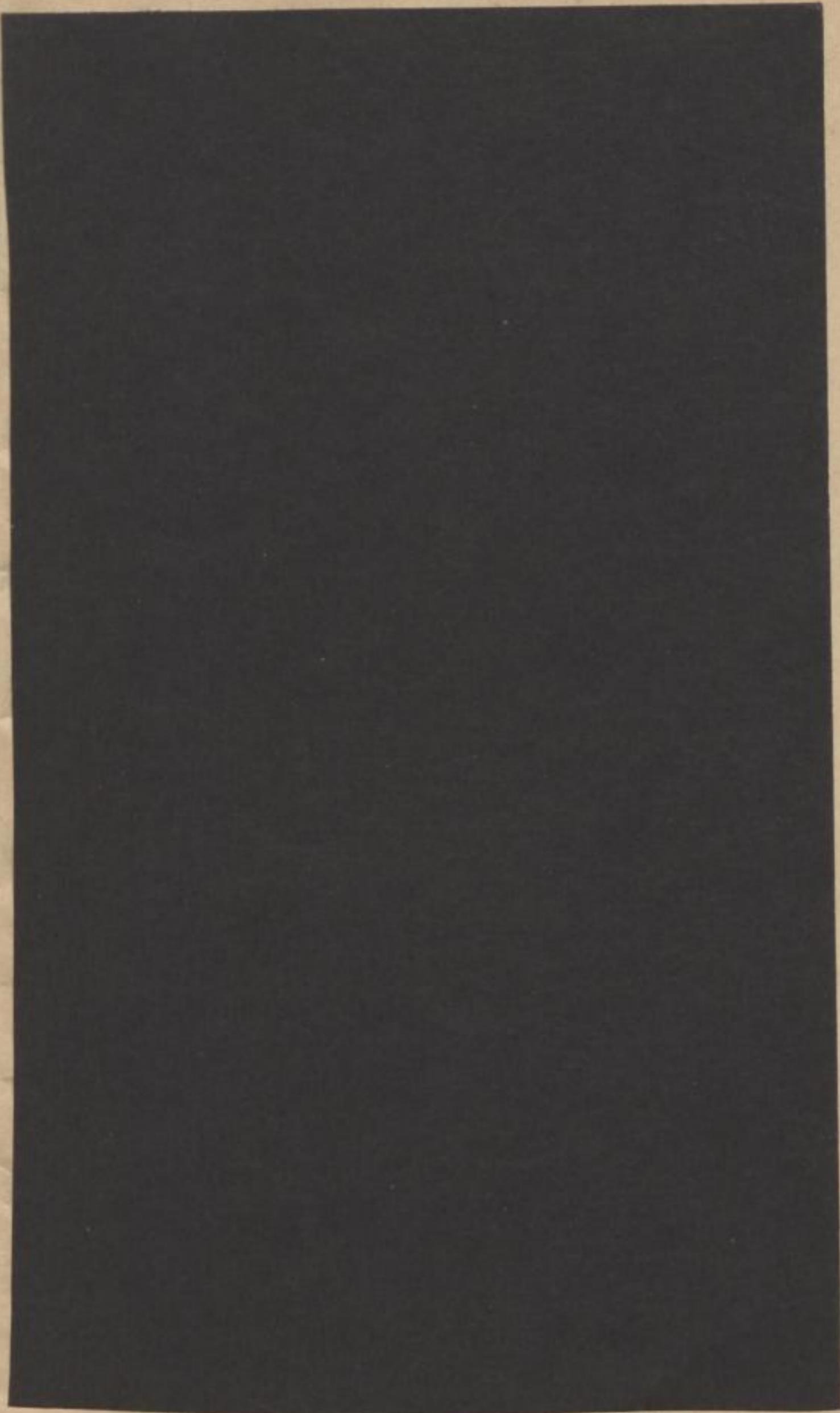
Bücherei  
Bergakademie  
Freiberg i. Sa.



TU BERGAKADEMIE FREIBERG



XU XVI 1142 . B43B





FREIBERGER FORSCHUNGSHEFTE

B 43



# FREIBERGER FORSCHUNGSHEFTE

Herausgegeben vom Rektor der Bergakademie Freiberg

**B 43**

EISENHÜTTENWESEN

## Über die Anwendung eines Kalk-Eisenoxyd-Sinters beim basischen Siemens-Martin-Verfahren

Von WERNER FIEDLER



A k a d e m i e - V e r l a g · B e r l i n

Freib. Forsch.-H.	B 43	S. 1—64	22 Bilder	18 Tabellen	Berlin, September 1960
-------------------	------	---------	-----------	-------------	------------------------



III 1142 <sup>(B43)</sup> b

0

Das Manuskript wurde am 14. 5. 1960 zur Veröffentlichung eingereicht.

„Freiberger Forschungshefte“, Schriftenreihe für alle Gebiete der Montanwissenschaften. Herausgeber: Der Rektor der Bergakademie Freiberg, Prof. Dr.-Ing. habil. O. Oelsner. — Chefredakteur: Dipl.-Ing. R. Wendler, Freiberg, Klubhaus der Bergakademie, A.-Bebel-Str. 5 (Ruf 2497). — Verlag: Akademie-Verlag GmbH, Berlin W 1, Leipziger Str. 3—4 (Ruf 220441), Postscheckkonto 350 21. — Die Freiberger Forschungshefte erscheinen in zwangloser Folge in den Reihen A, B, C und D. Ausführliches Verzeichnis aller lieferbaren Hefte von der Redaktion der Bergakademie oder dem Akademie-Verlag. — Preis dieses Heftes: 6,— DM. Bestell-Nr. 2062/B 43. — Vertrieb: Für das Gebiet der Deutschen Demokratischen Republik durch den Buchhandel; für das Gebiet Westdeutschland durch den Buchhandel (Auslieferung KUNST UND WISSEN, Erich Bieber, Stuttgart S, Wilhelmstraße 4—6); für das gesamte Ausland durch eine Importbuchhandlung, den Deutschen Buch-Export und -Import GmbH, Leipzig C 1, Postschließfach 276, oder den Verlag.

Gesamtherstellung: Druckwerkstätten Stollberg VOB, Stollberg (Erzgeb.), A.-Bebel-Str. 16 - VOB UNION - III/6/50 1 960 (668). — Veröffentlicht unter der Lizenz-Nr. 202·100/642/60 des Ministeriums für Kultur, HV Verlagswesen, der Deutschen Demokratischen Republik. — Printed in Germany. — Alle Rechte vorbehalten. — ES 20 F 6.

(60.2272)



## INHALT

Einleitung . . . . .	7
Das Zweistoffsystem $\text{CaO}-\text{Fe}_2\text{O}_3$ . . . . .	9
Kalziumferrite in basischen Schlacken . . . . .	10
Die Bildungsform der Kalkferrite und ihre Beständigkeit in basi- schen Schlacken . . . . .	10
Der Flüssigkeitsgrad von Kalkferritschlacken . . . . .	12
Die Entphosphorung mit Kalkferritschlacken . . . . .	15
Die Herstellung eines Kalk-Eisenoxyd-Sinters . . . . .	18
Die Erzeugung von Sinter . . . . .	18
Saugzugsintern . . . . .	18
Sintern im Drehrohfen . . . . .	22
Eigene Versuche zur Herstellung eines Kalk-Eisenoxyd-Sinters . . . . .	25
Beschreibung der Versuchsanlage . . . . .	26
Das Pelletisieren der Kalkhydrat-Walzsinter-Mischung . . . . .	27
Das Sintern der Grünpellets im Lepol-Drehrohfen . . . . .	30
Die Anwendung von Kalk-Eisenoxyd-Sinter im SM-Stahlwerk . . . . .	32
Eigene Versuche mit Kalk-Eisenoxyd-Sinter im Stahlwerk . . . . .	35
Beschreibung der verwendeten Schmelzaggregate und der Arbeits- bedingungen . . . . .	35
Auswertung der Versuche . . . . .	37
Die Schmelzleistung . . . . .	37
Die Entphosphorung bei den Versuchsschmelzen . . . . .	39
Die Entschwefelung bei den Versuchsschmelzen . . . . .	49
Der Verbrauch von Kalk und Eisen-Sauerstoffverbindungen . . . . .	54
Weitere Anwendungsmöglichkeiten von Kalk-Eisenoxyd-Sinter . . . . .	58
Zusammenfassung . . . . .	60
Literatur . . . . .	63

Tabelle

Faint, illegible text, likely a table or list of contents, spanning the majority of the page.

### Einleitung

Beim Schrott-Roheisen-Verfahren im basischen Siemens-Martin-Ofen macht es sich im allgemeinen erforderlich, Eisen-Sauerstoffverbindungen in Form von Erz, Walzsinter und ähnlichen Stoffen in den Ofen mit einzusetzen. Diese Eisen-Sauerstoffverbindungen haben die Aufgabe, gemeinsam mit den oxydierenden Flammgasen schon während der Einschmelzperiode eine Oxydation des Kohlenstoffes zu bewirken. Diese Entfernung des Kohlenstoffes aus dem Stahlbad soll während des Einschmelzens schon so weit erfolgen, daß zum Zeitpunkt der beginnenden Auskochperiode ein für das Auskochen der Schmelze optimaler Kohlenstoffgehalt im Bad vorhanden ist. Des weiteren haben Eisen-Sauerstoffverbindungen, gemeinsam mit Kalk in den Einsatz gegeben, die Aufgabe, die Entphosphorung des Stahlbades bereits während des Einschmelzens einzuleiten.

Üblicherweise werden die Eisen-Sauerstoffverbindungen und der Kalk getrennt in den Ofen gegeben. Bekanntlich hat aber gebrannter Kalk einen Schmelzpunkt, der weit über 2000 °C, also wesentlich über den im Siemens-Martin-Ofen herrschenden Arbeitstemperaturen, liegt. Die Auflösung des Kalkes kann also nur durch Infiltration von Flußmitteln relativ langsam vor sich gehen. Dies wirkt sich zweifellos nachteilig auf die Schmelzleistung und auf die erstrebenswerte frühzeitige Bildung einer reaktionsfähigen Schlacke aus.

Eisenoxyd ist ein sehr wirksames Flußmittel und erniedrigt stark den Schmelzpunkt von Kalziumoxyd. Demzufolge liegt es nahe, Kalk mit Eisenoxyd im innig gemischten, am besten im gesinterten Zustand zu verwenden, wobei das Verhältnis Kalk zu Eisenoxyd entsprechend den günstigsten thermodynamischen und metallurgischen Bedingungen zu wählen ist.

Die Auswirkungen zu untersuchen, die der Einsatz eines Kalk-Eisenoxyd-Sinters im basischen Siemens-Martin-Ofen zur Folge hat, war Hauptaufgabe dieser Arbeit.

Index

Faint, illegible text, likely bleed-through from the reverse side of the page.

### Das Zweistoffsystem CaO—Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Die von S. HILBERT und E. KOHLMAYER [1, S. 83] erstmalig mit modernen Hilfsmitteln durchgeführten Untersuchungen am System CaO—Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> brachten im Ergebnis die Existenz von 4 Kalkferriten im System. In der Folgezeit konnte nur das Auftreten von 2 Kalkferriten bestätigt werden, so daß das von HILBERT und KOHLMAYER entworfene Diagramm eine weitgehende Umgestaltung erforderte [2, S. 83]. H. KÜHL [2, S. 83] und F. KÖRBER und W. OELSEN [3, S. 950] vertreten die Ansicht, daß das von R. B. SOSMANN und H. E. MERWIN [4, S. 83] aufgestellte Zustandsschaubild, das von mehreren Forschern bestätigt wurde, unseren heutigen Vorstellungen entspricht. H. KÜHL macht allerdings im Gegensatz zu F. KÖRBER und W. OELSEN darauf aufmerksam, daß das Diagramm von R. B. SOSMANN und H. E. MERWIN durch B. TAVASCI eine Erweiterung erfahren habe. B. TAVASCI [5, S. 84] stellte durch Beobachtungen an Planschliffen im reflektierten Licht das Auftreten eines Monokalziumdiferrits der Formel CaO · 2 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fest. Auch J. O. EDSTRÖM [6, S. 113] hat die Existenz dieses dritten Kalkferrits nachgewiesen, das aber nur zwischen 1120 °C und 1230 °C beständig ist. Über 1230 °C zerfällt es peritektisch in Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und Schmelze und unter 1120 °C eutektoidisch in CaO · Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. In diesem Zusammenhang ist darauf hinzuweisen, daß die Aufstellung thermischer Zustandsschaubilder, an denen Eisenoxyd beteiligt ist, auf besondere Schwierigkeiten stößt, weil sich das Eisenoxyd im Bereich der in Betracht kommenden Temperaturen bereits teilweise unter Sauerstoffabgabe in Eisenoxyduloxyd umwandelt.

Bei den folgenden Betrachtungen soll das Zustandsschaubild CaO—Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nach R. B. SOSMANN und H. W. MERWIN mit der Erweiterung nach B. TAVASCI und J. O. EDSTRÖM zugrunde gelegt werden (Bild 1). Es handelt sich bei dem vorliegenden System um ein Schaubild mit verdeckten Maxima. Es existieren entsprechend der obigen Aussage 3 Kalkferrite, und zwar Dikalziumferrit 2 CaO · Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> unterhalb 1436 °C, Monokalziumferrit CaO · Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> unterhalb 1216 °C und Monokalziumdiferrit in dem oben angegebenen Temperaturbereich. Man erkennt aus dem Schaubild, daß sich die drei Ferrite unterhalb ihrer Schmelzpunkte bereits zersetzen, und zwar 2 CaO · Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in CaO + Schmelze, CaO · Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in 2 CaO · Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + Schmelze und CaO · 2 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + Schmelze. Außerdem bilden die beiden Kalziumferrite CaO · Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und CaO · 2 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ein Eutektikum bei 1203 °C mit einer Zusammensetzung von 23 Gew.-% CaO und 67 Gew.-% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Dem Schaubild kann entnommen werden, daß das Eisenoxyd ein ebenso wirksames Flußmittel zur Erzielung hochbasischer Schlacken ist wie Eisenoxydul, Tonerde und Flußpat. Die Kalkferrite schmelzen bereits bei ziemlich niedrigen Temperaturen und sind selbst unter ihren günstigsten Bildungsbedingungen, besonders die Verbindung CaO · Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, wenig beständig [3, S. 950].

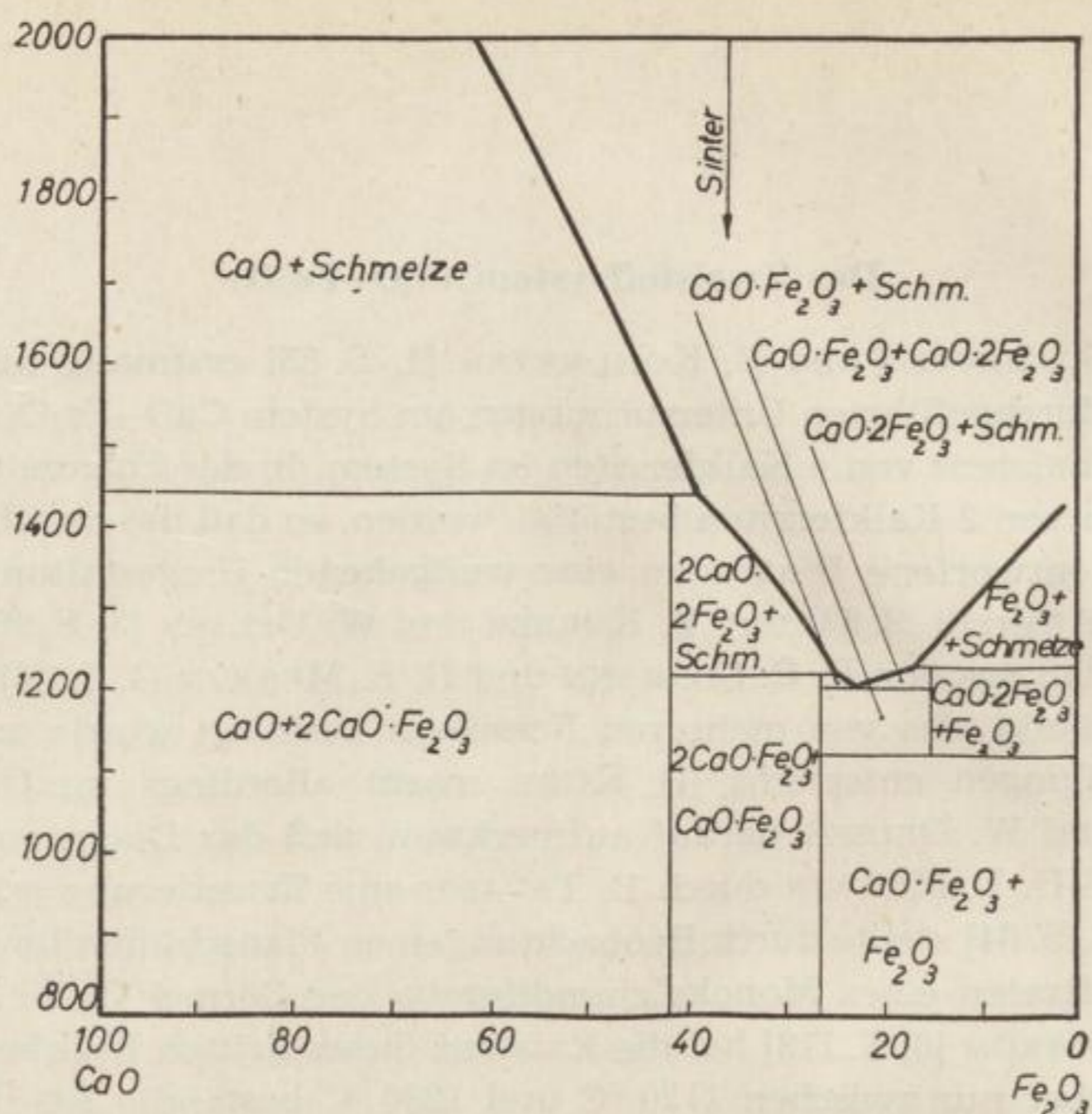


Bild 1. Zustandsschaubild CaO—Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (nach R. B. SOSMANN und H. E. MERWIN, J. Wash. Acad. Sci. 6 (1916) S. 532, berichtigt nach B. TAVASCI und J. O. EDSTRÖM)

### Kalziumferrite in basischen Schlacken

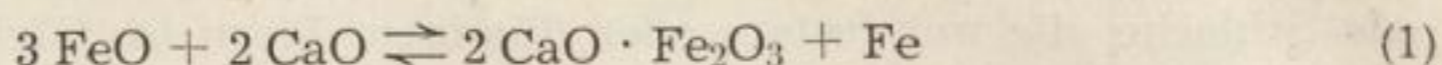
#### Die Bildungsform der Kalkferrite und ihre Beständigkeit in basischen Schlacken

Zur Frage des Auftretens von Kalziumferriten in basischen Schlacken haben verschiedene Forscher im Zusammenhang mit der Frage des „freien Eisenoxyduls“ Ausführungen gemacht. So haben J. H. WHITENEY [7, S. 26] und T. P. COLCLOUGH [8, S. 26] die Ansicht vertreten, daß die in basischen Schlacken enthaltenen Eisenoxyde in gewissem Umfang durch Kalk abgebunden sein müßten. Hierbei nimmt T. P. COLCLOUGH an, daß Eisenoxyd in Form eines nicht näher definierten Kalkferrits gebunden sei, da kaum anzunehmen ist, daß Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oder Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> in freier Form dem reduzierenden Einfluß des flüssigen Eisens standhält. Zur Unterstützung dieser Ansicht wird noch die Tatsache vermerkt, daß eine auch dem Praktiker bekannte schlechtere Oxydationsfähigkeit der Schlacken mit steigendem Kalkgehalt bei gleichem Gesamteisengehalt auftritt.

In Erweiterung zu den auf Seite 9 beschriebenen Kalkferriten im System CaO—Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bestehen nach H. SCHENCK [9, S. 27] in Gegenwart von flüssigem Eisen Kalziumferroferrite der Formel (CaO)<sub>m</sub> (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>)<sub>n</sub>, wobei einschränkend festgestellt wird, daß Werte für  $n > 1$  nicht in Betracht kommen, so daß also Verbindungen der Form (CaO)<sub>m</sub> · Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> wahrscheinlich sind.



im Eisentiegel bei etwa 1400 °C umgeschmolzen wurde. Dabei konnte festgestellt werden, daß von dem im  $2 \text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$  enthaltenen  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  71 % zu  $\text{FeO}$  reduziert wurde und 29 %  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  bestehen blieb. In der Reaktionsgleichung



läuft also im festen Zustand unter Bildung von Kalkferrit die Reaktion nach rechts ab, während das Gleichgewicht für den flüssigen Zustand weit auf der linken Seite liegt.

Bei den höheren Temperaturen der Stahlerzeugungsverfahren und bei Gegenwart von Stahlschmelzen, die außerdem noch andere Reduktionsmittel enthalten, dürfte nach W. OELSEN [10, S. 179] mit einer Beständigkeit der Ferrite auch in kalkreichen Schlacken noch weniger zu rechnen sein. Er vertritt die Ansicht, daß sich wohl durch die oxydierenden Flammengase in den oberen Schichten der Schlacke höhere Eisenoxyde bilden können, die dann die Rolle der Übertragung der Oxydationswirkung der Gase über die Schlacke auf das Bad übernehmen, daß aber an der unmittelbaren Berührungsfläche Schlacke – Bad auf Grund des fast vollständigen Gleichgewichtes mit dem Eisen höhere Oxydstufen nicht bestehen können. W. OELSEN ist weiterhin der Auffassung, daß sich die Hauptmenge der Ferrite, die man im Anschliff erstarrter Schlacken feststellt, erst nach der Erstarrung aus dem Eisenoxydul gemäß Formel (1) bildet. Hierbei wird die Schlacke durch das sich abscheidende Eisen ferromagnetisch.

#### Der Flüssigkeitsgrad von Kalkferritschlacken

Der Flüssigkeitsgrad einer Schlacke bei gegebener Temperatur ist von außerordentlicher Bedeutung für den Ablauf der metallurgischen Reaktionen. Leider ist die Bestimmung der Viskositäten schmelzflüssiger Schlacken schon im Laboratorium äußerst schwierig. So haben C. H. HERTY jr. und Mitarbeiter [11, S. 464] bei der Untersuchung des Flüssigkeitsgrades im System  $\text{CaO} - \text{SiO}_2$  die Feststellung getroffen, daß nicht die Konzentration eines binären Eutektikums einem Mindestwert des Flüssigkeitsgrades entspricht. Sie finden vielmehr einen ausgeprägten Mindestwert für Schlacken der Zusammensetzung  $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ , die im System ein Schmelzpunktmaximum aufweisen.

Zu völlig anderen Ergebnissen im gleichen System kommen K. ENDELL, G. HEIDTKAMP und L. HAX [12, S. 87]. Bei ihren Untersuchungen finden sie bei Messungen an 3 Schmelzen mit 45, 49 und 54 %  $\text{CaO}$  bei Temperaturen von 1550, 1600 und 1650 °C eine stetige Abnahme der Zähigkeit mit steigendem Kalkgehalt. Die Zähigkeit von Schlacken eutektischer Zusammensetzung ist bei diesen Untersuchungen also geringer als die des Kalziummetasilikates  $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ . Die vorstehenden Bemerkungen wurden für erforderlich gehalten, da man glaubte, an Hand der von C. H. HERTY jr. und Mitarbeitern gefundenen Ergebnisse verallgemeinern zu können, daß Schlacken der Zusammensetzung binärer Eutektika nicht den höchsten Flüssigkeitsgrad bei gegebener Temperatur haben.

Der Kalk-Eisenoxyd-Sinter für die Versuche des Verfassers sollte im Hinblick auf das Erzielen einer möglichst dünnflüssigen, basischen Schlacke bei möglichst niedrigen Temperaturen in eutektischer Mischung der Komponenten her-



gestellt werden. Die Untersuchungen der Flüssigkeitsgrade von K. ENDELL und Mitarbeitern im System  $\text{CaO}-\text{Fe}_2\text{O}_3$  brachten im Ergebnis auch in diesem System eine Verminderung der Zähigkeit, je mehr sich die Konzentration der eutektischen Zusammensetzung nähert (Bild 3) [12, S. 88]. Es müßte demnach für die

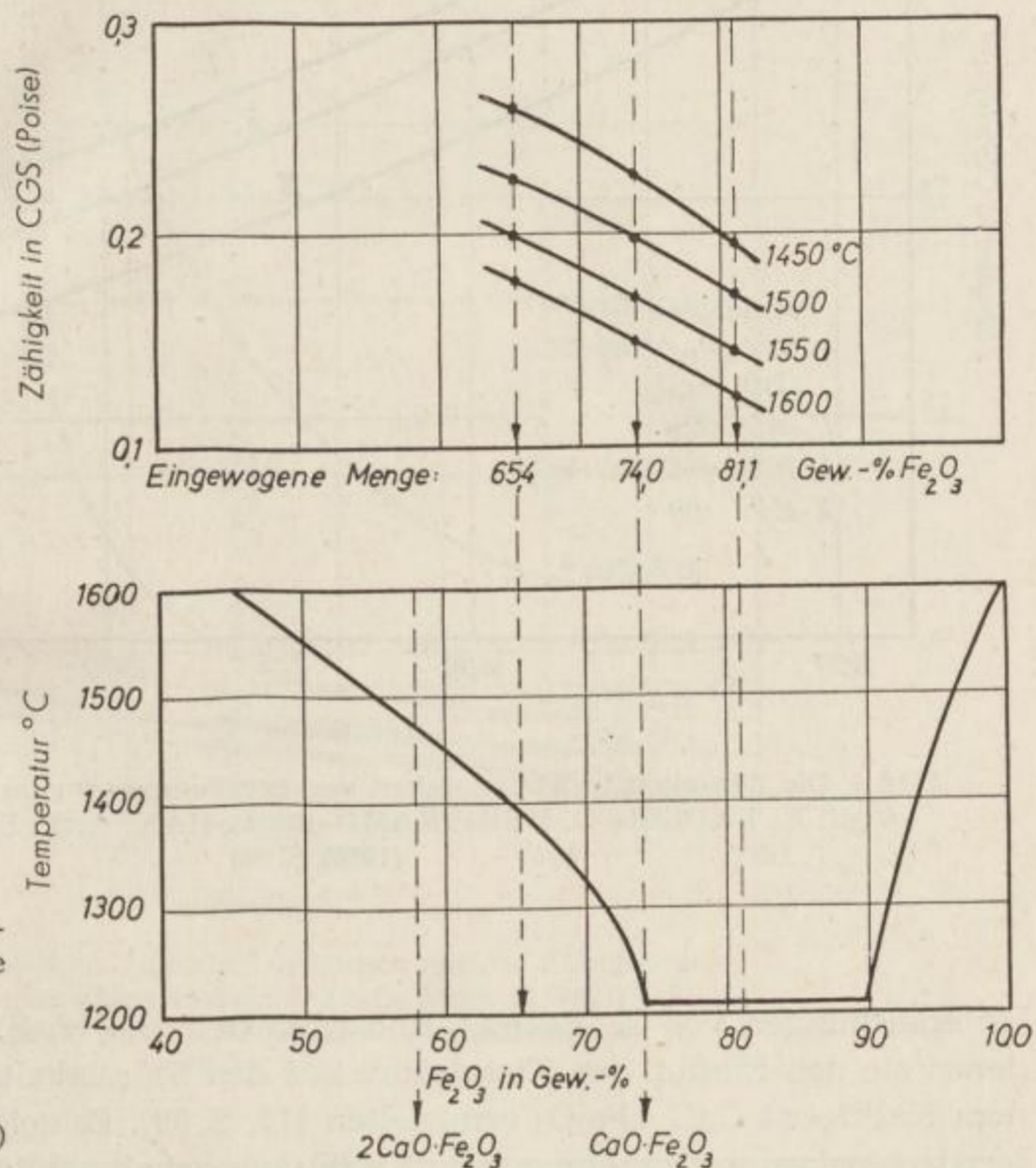


Bild 3. Zähigkeitsisothermen und Schmelzpunkte im System  $\text{CaO}-\text{Fe}_2\text{O}_3$  (nach K. ENDELL, G. HEIDTKAMP und L. HAX, Arch. Eisenhüttenwes. 10 (1936) S. 88)

Erzeugung eines niedrig schmelzenden Sinters bei gutem Flüssigkeitsgrad die eutektische Zusammensetzung des Sinters angestrebt werden. Dabei ist es für die Praxis sehr wesentlich, daß die absoluten Werte der Zähigkeit mit steigendem  $\text{CaO}$ -Gehalt nur wenig zunehmen. Im Bild 4 kommt diese Tatsache besonders zur Geltung. Betrachtet man die Schlacken mit 34,6, 26,0 und 18,9%  $\text{CaO}$  bei 1450 °C, so sind trotz des fast doppelt so hohen  $\text{CaO}$ -Gehaltes der ersten Schlacke gegenüber der dritten die Zähigkeiten nur von etwa 0,2 Poise auf 0,26 Poise gestiegen. Auch die Temperaturabhängigkeit der Zähigkeitswerte ist im System  $\text{CaO}-\text{Fe}_2\text{O}_3$  gegenüber beispielsweise dem System  $\text{CaO}-\text{SiO}_2$  gering. Dies dürfte auf die außerordentliche Dünnschmelzbarkeit von Kalkferriten im allgemeinen zurückzuführen sein.

Da bei der Herstellung von Kalk-Eisenoxyd-Sinter mit technischen Grundstoffen eine Verunreinigung mit Kieselsäure zu erwarten war, sind die weiteren

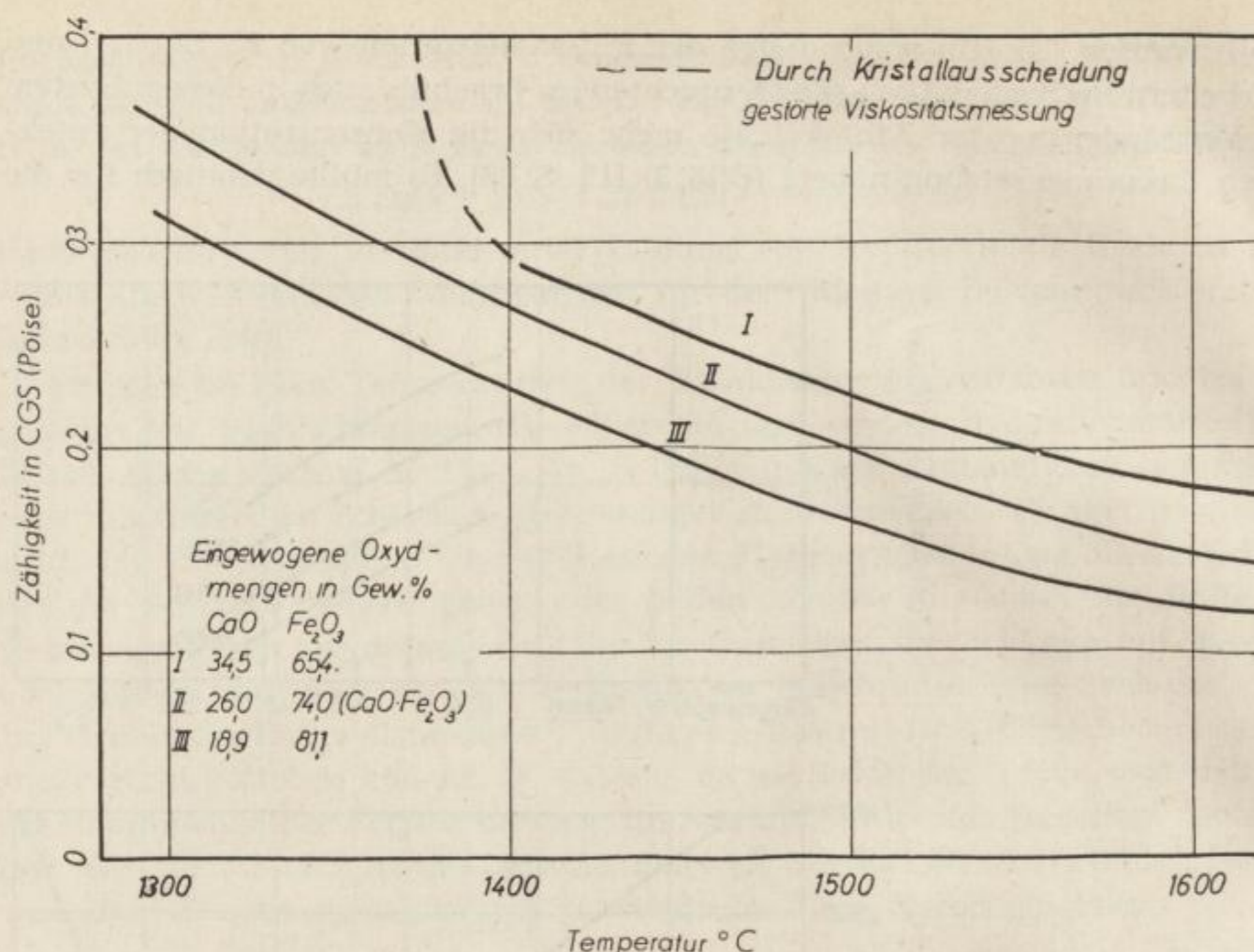


Bild 4. Die Zähigkeit in Abhängigkeit von der Temperatur im System CaO—Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  
(nach K. ENDELL, G. HEIDTKAMP und L. HAX, Arch. Eisenhüttenwes. 10  
(1936) S. 88)

Untersuchungen von K. ENDELL und Mitarbeitern [12, S. 89] von Interesse, bei denen sie den Einfluß der Kieselsäure auf den Flüssigkeitsgrad von geschmolzenem Kalkferrit CaO · Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ermittelten [12, S. 89]. Es zeigte sich, daß die Kalkferritschmelzen mit zunehmendem Kieselsäuregehalt zähflüssiger werden. Hierbei ist der Einfluß des SiO<sub>2</sub>-Gehaltes bis 10 % verhältnismäßig gering (Bild 5). Die schließlich von den gleichen Autoren [12, S. 90] bestimmten Zähigkeitswerte an basischen Siemens-Martin-Schlacken bringen im Ergebnis sehr unterschiedliche Werte und gelten nur für die Versuchsbedingungen der Verfasser. Sie sollen aber trotzdem in diesem Zusammenhang erwähnt werden, um eine Vorstellung von der Dünnschmelze der Kalkferritschlacken zu erhalten. Während die Zähigkeit bei reinen Kalkferriten in der Größenordnung von 0,15 bis 0,25 Poise bei Temperaturen von 1600 bis 1400 °C liegt, wird die Zähigkeit bei einem SiO<sub>2</sub>-Zusatz von 10 % um etwa 0,08 Poise erhöht. Die Viskositäten von basischen Siemens-Martin-Schlacken sind aber nach K. ENDELL und Mitarbeitern unterhalb 1450 °C nicht mehr exakt bestimmbar, da bei dieser Temperatur schon die Ausscheidung von Kristallen vor sich gegangen ist, wobei der Beginn der ersten Kristallbildung mit 1530 °C angegeben wird. Bei 1470 °C beträgt die Zähigkeit dieser Schlacken etwa 1,0 Poise, um bei 1600 °C auf 0,3 bis 0,5 Poise abzusinken.

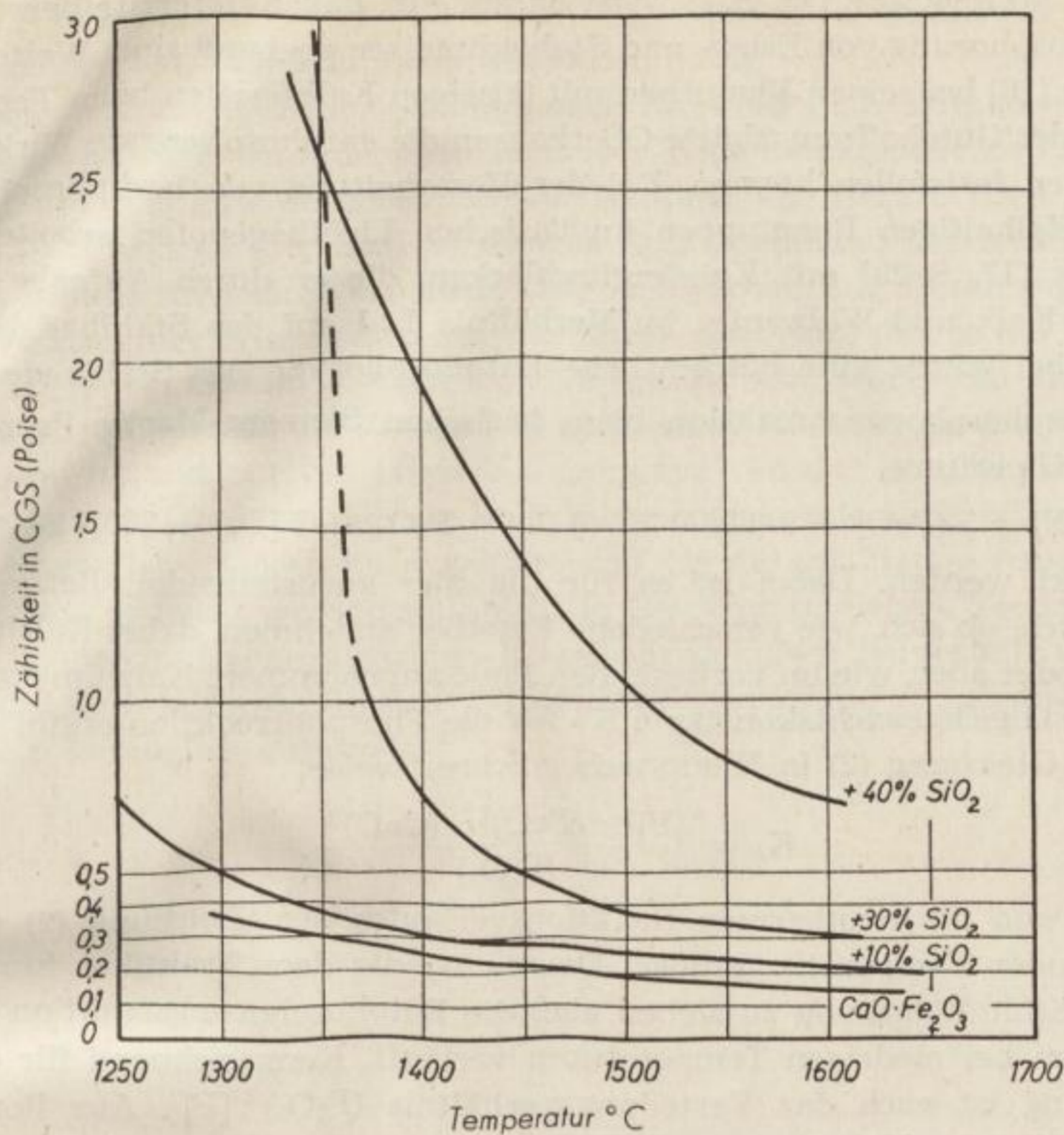


Bild 5. Einfluß steigender SiO<sub>2</sub>-Mengen auf die Zähigkeits-temperatur. Beziehung von CaO·Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (nach K. ENDELL, G. HEIDTKAMP und L. HAX, Arch. Eisenhüttenwes. 10 (1936) S. 89)

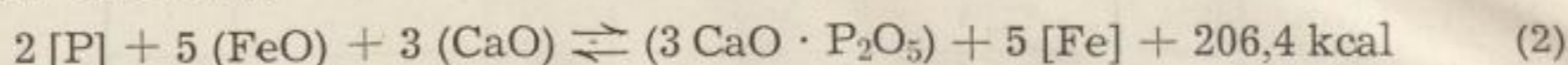
### Die Entphosphorung mit Kalkferritschlacken

Über die Entphosphorung des Stahlbades äußern sich G. TRÖMEL und W. OELSEN [13, S. 497] dahingehend, daß der Phosphor oxydiert werden muß und sein Oxyd an eine in hinreichender Menge verfügbaren und genügend starken Base, den Kalk, zu binden ist. Durch die niedrigen Schmelztemperaturen der Kalkferrite wird bei den Arbeitstemperaturen im Siemens-Martin-Ofen eine sehr dünnflüssige, reaktionsfähige Schlacke aus Eisen-Sauerstoffverbindungen und Kalk erzeugt. Dies sind geradezu ideale Bedingungen für die Entphosphorung des Stahlbades.

Auf die entphosphorende Wirkung von synthetisch hergestellten Kalk-Eisen-oxyd-Schlacken wird schon von M. PERRIN hingewiesen [14, S. 165]. Bei seinem Verfahren kommen Schlacken der Zusammensetzung von 60 % CaO, 25 % Eisen-oxyden und 10 % CaF<sub>2</sub> bei 3 % SiO<sub>2</sub> zur Anwendung. Zur Gewährleistung des notwendigen hohen Flüssigkeitsgrades machte sich ein Flußspatzusatz erforder-

lich. Auch M. PASCHKE [15, S. 2] weist darauf hin, daß Kalkferrite hervorragend zur Entphosphorung von Eisen- und Stahlschmelzen geeignet sind. Weiterhin hat O. LELLEP [16] bei seinen Versuchen mit flüssigen Kalkferriten beim Thomasverfahren in der Gutehoffnungshütte Oberhausen die entphosphorende Wirkung von Kalkferriten feststellen können. Bei der Verarbeitung von hochphosphor- und hochschwefelhaltigen Rennluppen im basischen Lichtbogenofen arbeitete K. F. LÜDEMANN [17, S. 29] mit Kalkferritschlacken, die er durch Aufgabe von gebranntem Kalk und Walzsinter im Verhältnis 1 : 1 auf das Stahlbad herstellte. Auch hierbei wurde eine beträchtliche Entphosphorung des Stahlbades erzielt.

Die Entphosphorungsreaktion beim basischen Siemens-Martin-Prozeß kann durch die Gleichung



ausgedrückt werden. Dabei ist es für die hier anzustellenden Betrachtungen unwesentlich, ob sich, wie verschiedene Forscher annehmen, dabei Kalziumtetraphosphat oder aber, wie im vorliegenden Falle angenommen, Kalziumtriphosphat bildet. Die Gleichgewichtskonstante  $K_P$  für die Phosphorreaktion ergibt sich entsprechend Gleichung (2) in NERNSTscher Schreibweise:

$$K_P = \frac{[P]^2 \cdot (FeO)^5 \cdot (CaO)^3}{(P_2O_5)} \quad (3)$$

Auf Grund des exothermen Reaktionsverlaufes der Gleichung (2) wird  $K_P$  mit steigender Temperatur größer. Daraus ist die dem Praktiker hinreichend bekannte Schlußfolgerung zu ziehen, daß die Entphosphorungsreaktion am vorteilhaftesten bei niedrigen Temperaturen verläuft. Kennzeichnend für die Entphosphorung ist auch das Verteilungsverhältnis  $(P_2O_5) : [P]^2$ . Aus Formel (3) ergibt sich für das Verteilungsverhältnis:

$$\frac{(P_2O_5)}{[P]^2} = \frac{(FeO)^5 \cdot (CaO)^3}{K_P} \quad (4)$$

Demzufolge läßt sich der Phosphor um so weitgehender aus dem Stahlbad entfernen, je höher der Anteil an Eisenoxyden und Kalk in der Schlacke ist [18]. Dabei ist es für diese Betrachtungen bedeutungslos, ob der Phosphor in der 2. Potenz oder, wie u. a. Ed. MAURER, W. BISCHOFF und H. SCHENCK vorschlagen, in der 1. Potenz in die Gleichung (3) und (4) eingesetzt wird.

Die Entphosphorung bei möglichst niedrigen Temperaturen durchzuführen, kann aber nur dann besonders erfolgreich sein, wenn bei diesen Temperaturen gleichzeitig eine flüssige, reaktionsfähige, kalkhaltige Schlacke vorliegt, die in der Lage ist, das bei der Oxydation des Phosphors gebildete Phosphorpentoxyd abzubinden. Diese Forderung, neben einem hohen Anteil an Eisenoxyden, die in Wechselwirkung mit dem Stahlbad die Phosphoroxydation bewirken, erfüllen Kalkferritschlacken in vorbildlicher Weise. Auf die zum Erreichen sehr niedriger Phosphorgehalte im Stahlbad notwendigen hohen Eisenoxydulgehalte der Schlacke weist auch K. F. LÜDEMANN [17, S. 25] hin, wobei er die quantitative Aussage macht, daß der FeO-Gehalt der Schlacke über 40 % betragen müsse, um im mit Sauerstoff gefrischten Duplex-Vormetall für den Lichtbogenofen auf

0,015% P zu kommen. Dieser FeO-Gehalt liegt bei Kalkferritschlacken, zumindest kurz nach der Verflüssigung, noch wesentlich höher.

Neben den aufgeführten Bedingungen für eine gute Entphosphorung des Stahlbades ist noch besonders ein niedriger Kieselsäuregehalt der Schlacke zu nennen. Um eine gute entphosphorende Wirkung von Kalkferriten zu erzielen, fordert M. PASCHKE [15, S. 2] in diesem Zusammenhang bei technisch hergestellten Kalkferriten ein Verhältnis  $\text{CaO} : \text{SiO}_2 > 25$ . Zur Erklärung der negativen Wirkung der Kieselsäure auf die Entphosphorung dürfte die Vorstellung von T. B. WINKLER und J. CHIPMAN [19] gültig sein, wobei die Meinung vertreten wird, daß der an die Kieselsäure gebundene Kalk für die Entphosphorung unwirksam ist und nur das „freie Kalziumoxyd“ an der Entphosphorungsreaktion Anteil hat. Ob dabei der als Kalksilikat vorliegende Kalk völlig der Reaktion entzogen ist, ist noch nicht geklärt und für die qualitative Aussage, die an dieser Stelle gemacht werden soll, nicht in Betracht zu ziehen. Technische Kalkferrite können mit sehr niedrigen Kieselsäuregehalten hergestellt werden und sind somit auch in dieser Hinsicht für die Entphosphorung von Eisen- und Stahlschmelzen vorzüglich geeignet.

## Die Herstellung eines Kalk-Eisenoxyd-Sinters

Für die Herstellung eines Kalk-Eisenoxyd-Sinters galt es ein Verfahren zu finden, das nicht nur zuläßt, einen für die metallurgischen Belange des basischen Siemens-Martin-Prozesses brauchbaren Sinter zu erzeugen. Von großer Wichtigkeit und was letzten Endes über die Anwendung eines solchen Sinters bei den Stahlherstellungsverfahren überhaupt entscheidet, war die Frage der Wirtschaftlichkeit. Das Verfahren muß also die wirtschaftliche Herstellung eines Kalk-Eisenoxyd-Sinters so gewährleisten, daß die Erzeugungskosten pro Tonne Stahl nicht ungünstig beeinflußt werden. Unter Berücksichtigung dieser Belange sollen deshalb einige Fragen der Sintererzeugung behandelt werden.

### Die Erzeugung von Sinter

Bei der Verhüttung von Eisenerz im Hochofen ist man bei den heutigen Abmessungen der Öfen in der Lage, nur einen gewissen Anteil an Feinerzen ohne Störungen des Ofenganges zu verarbeiten. Aus diesem Grunde macht es sich erforderlich, feinkörnige Erze in Stückform zu bringen. Dies geschieht im allgemeinen durch Brikettieren oder Sintern der Feinerze. Auf Grund verschiedener Nachteile beim Brikettieren kommt man heute von diesem Verfahren ab und geht zum Sintern über [20, S. 37] [21, S. 27]. Für das Sintern von Eisenerzen kommen nach dem heutigen Stand dieser Verfahrenstechnik drei Verfahren in Frage. Es sind dies die Pfannensinterung und das Bandsintern, beides Saugzugsinterverfahren, sowie das Drehrohrofensintern.

#### *Saugzugsintern*

Die gebräuchlichsten Verfahren der Saugzugsinterring sind das schwedische AIB-Sinterverfahren, das von der Gutehoffnungshütte Oberhausen/Rhld. zum GHH-AIB-Verfahren weiterentwickelt wurde, und das Greenawald-Sinterverfahren. Neben diesen Pfannensinterverfahren sind die kontinuierlich arbeitenden Lurgi- und Dwight-Lloyd-Verfahren zu nennen. Sowohl bei der Pfannensinterring als auch beim Bandsintern ist der Sintervorgang im Prinzip der gleiche. Das Stückigmachen von Feinerz, Walzsinter, Gichtstaub, Kiesabbränden, Schlichen und ähnlichen Eisen-Sauerstoffverbindungen wird so durchgeführt, daß man Erz mit Brennstoff unter Wasserzusatz mischt und das Gemenge locker auf einen Rost aufgibt. Die Mischung wird dann von der Oberfläche aus gezündet, so daß die Verbrennung durch die durch den Rost gesaugte Luft nach unten fortschreiten kann, so daß die gesamte Schicht bis zum Rost nach Ablauf der Verbrennung im gesinterten Zustand vorliegt.

Von besonderem Einfluß auf den Ablauf der Sinterung und die Güte des Sinters sind nach H. KOSMIDER, E. BERTRAM und H. SCHENCK [22, S. 862] die

Feuchtigkeits- und Brennstoffwerte sowie der Gehalt an Zusätzen, wie Kalk, Dolomit und Dachstaub, die unmittelbar die Krümelbildung und damit die Luftdurchlässigkeit verbessern. Einen ebenfalls entscheidenden Einfluß auf die Luftdurchlässigkeit üben Korngröße und Art der Körnung aus.

Übereinstimmung ist über die besondere Wichtigkeit des Feuchtigkeitsgehaltes der Erzmischung im Schrifttum festzustellen. H. POHL [23, S. 664] gibt als optimalen Feuchtigkeitswert etwa 14,5 % des Mischungsgewichtes an, wobei festgestellt wurde, daß der Bestwert für jedes Erz unterschiedlich sein kann und zweckmäßigerweise experimentell festzulegen ist. Diese Unterschiedlichkeit des Bestwertes der Feuchtigkeit bei verschiedenen Erzen geht besonders aus den Untersuchungen von H. KOSMIDER und Mitarbeitern hervor [22, S. 862].

Die Bestwerte für den Wassergehalt schwanken zwischen 6 % für Walzsinter und 26 % für jugoslawische Abbrände. Verschiedentlich findet man auch die Meinung vertreten, daß die Verwendung von heißem an Stelle von kaltem Wasser von Vorteil sei. So haben diesbezügliche Untersuchungen von K. HEYDEN [24, S. 870] gezeigt, daß durch die Zugabe von heißem Wasser eine bessere Benetzung des Mischgutes zu erzielen ist.

R. BAAKE [25, S. 1281] untersuchte den Einfluß der Korngröße auf die Gasdurchlässigkeit der Sintermischung. Dabei war zu beobachten, daß mit steigender Korngröße die Gasdurchlässigkeit wächst (Bild 6). Aus der Darstellung ist außerdem zu entnehmen, daß die Winddurchlässigkeit angefeuchteter Sintermischung gegenüber trockener wesentlich besser ist. Den überragenden Einfluß des Kornanteiles unter 0,2 mm auf die Sinterleistung stellten B. WEILANDT und W. STORS-

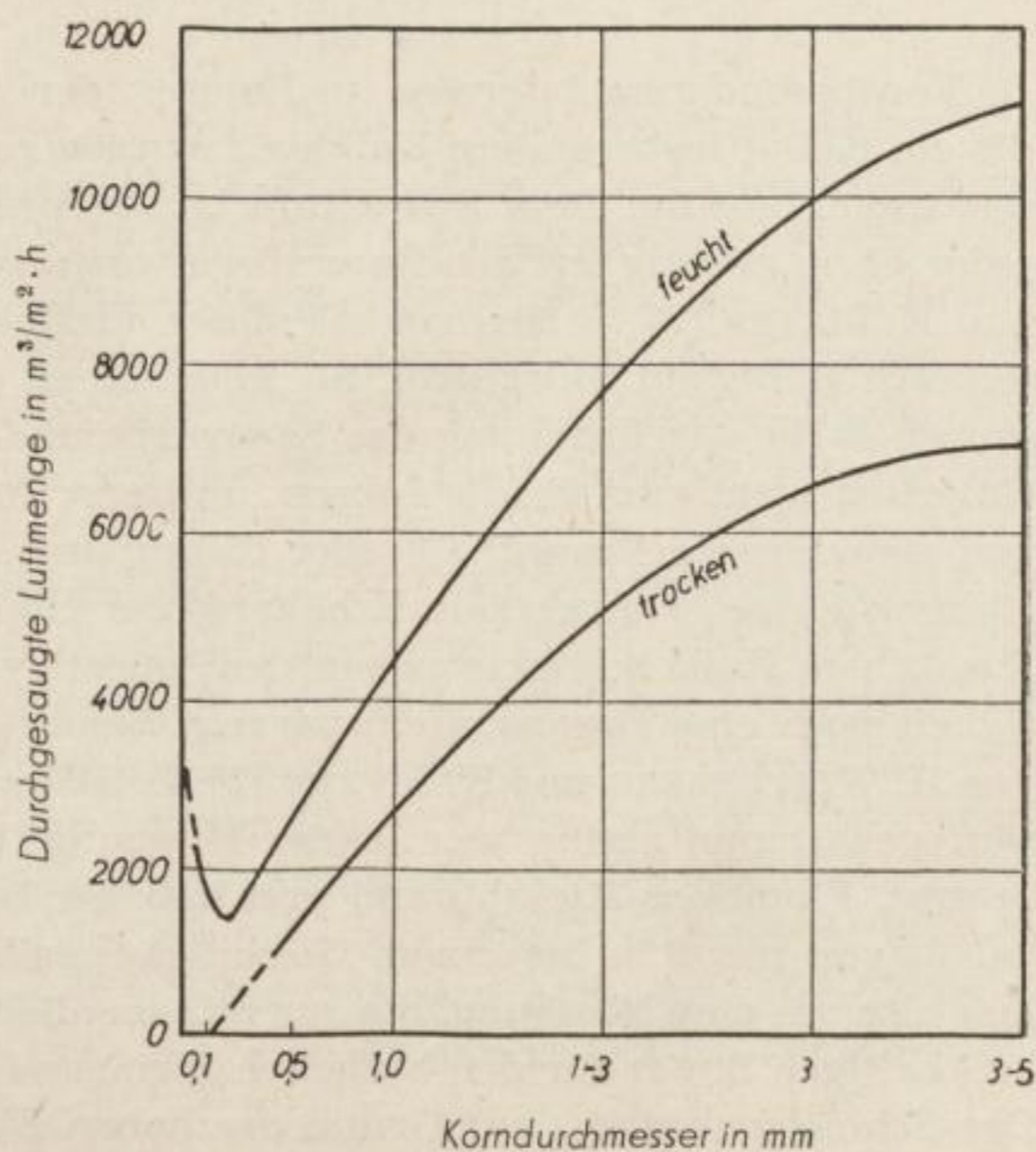


Bild 6. Gasdurchlässigkeit in Abhängigkeit von der Korngröße (nach R. BAAKE, St. u. E. 15 (1931) S. 1281)

BERG [26, S. 871] heraus. Die Abhängigkeit der Abnahme des Sinterausbringens vom Anteil der Korngröße unter 0,2 mm in einer Sintermischung mit 60% Gichtstaub ist im Bild 7 dargestellt. Es zeigt sich, daß eine starke Abnahme des Sinterausbringens oberhalb eines Anteiles von 40% der Korngrößen  $< 0,2$  mm auftrat.

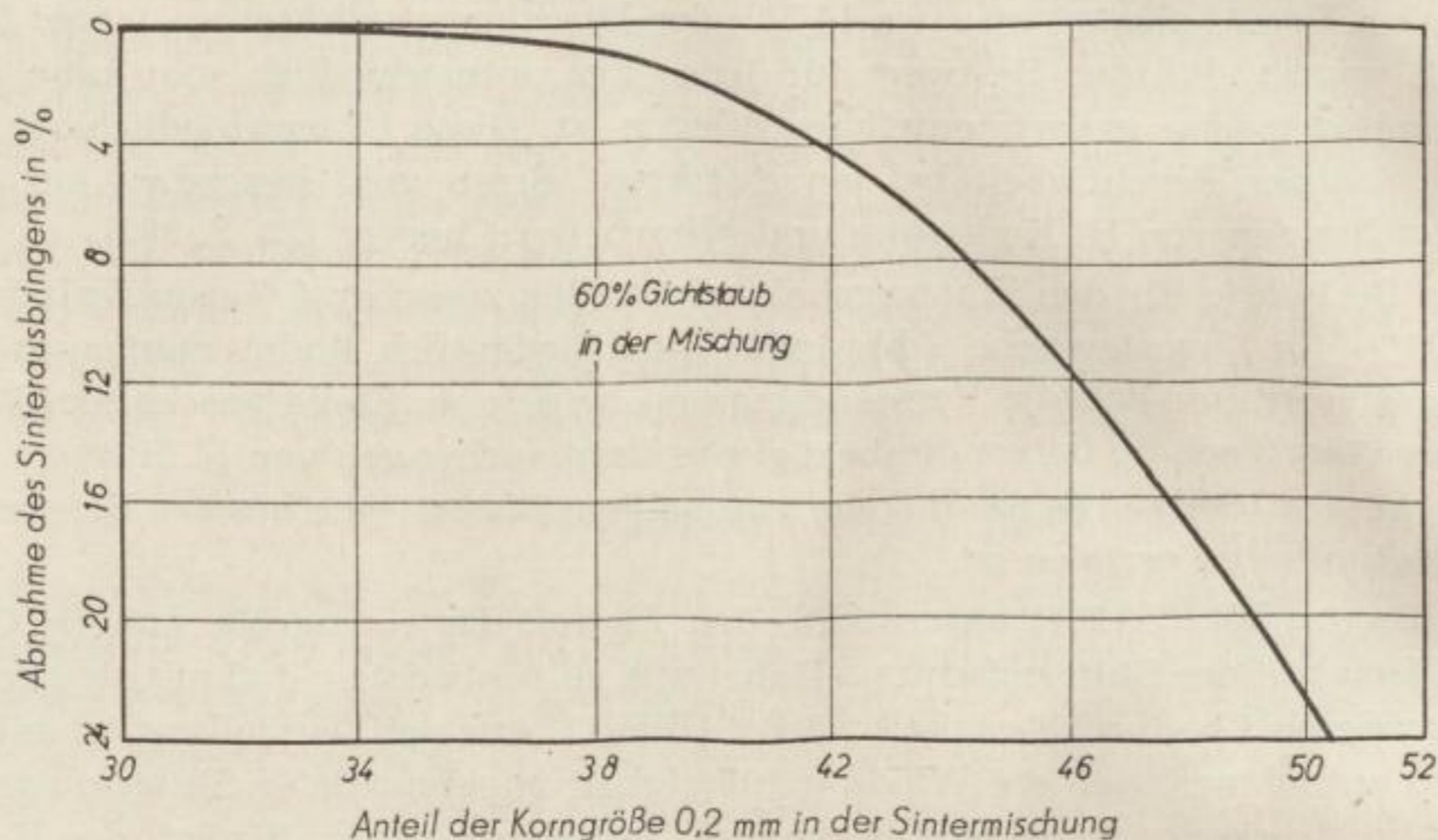


Bild 7. Abnahme des Sinterausbringens, abhängig von der Korngröße einer Sintermischung (nach B. WEILANDT und W. STORSBERG, St. u. E. 76 (1956) S. 871)

Von besonderem Interesse im Rahmen der Arbeit waren die Auswirkungen, die ein Kalk-, insbesondere Kalkhydratzusatz zu Sintermischungen, auf den Sintervorgang ausübt. Dem Schrifttum ist zu entnehmen, daß sich Kalkzusätze in jeder Form günstig auf die Sintervorgänge auswirken. So haben H. WITTENBERG und K. MEYER [27, S. 864] vor allem den Einfluß eines Kalkzusatzes auf die Sintergeschwindigkeit untersucht. Sie kommen zu dem Ergebnis, daß vor allem bei sauren Erzen die Erhöhung des Saugzuges und Anwendung der Zweischichten-sinterung nicht zum Erfolg führen, und erst durch Zuschlag von Kalk in Form von gemahlenem Branntkalk oder Kalkhydrat oder von Branntkalk und Kalksteinmehl eine weitgehende Erhöhung der Sinterleistung zu erreichen ist. Der Zusatz von Kalk bewirkte neben dem günstigen Einfluß auf gute Gasdurchlässigkeit noch eine Brennstoffeinsparung. Bemerkenswert sind die Sinterversuche von H. WITTENBERG und K. MEYER [27, S. 845] mit einer Mischung, deren Kieselsäuregehalt nur gering war. Diese Mischung, bestehend aus Kriwoi-Rog-Konzentrat, Flotations-Kiesabbrand und kalkiger Minette, hatte einen Kieselsäuregehalt von nur 5% bei einem Gesamteisengehalt von 60,86%. Es handelt sich hier also um eine Mischung, die aus rein oxydischen Erzen bestand und für einen kalkhaltigen Sinter für den basischen Siemens-Martin-Prozeß gut geeignet wäre. Der Schmelzpunkt lag auf Grund des hohen Eisenoxydgehaltes so hoch, daß er



wahrscheinlich nicht durch die auf dem Sinterband übliche Temperatur erreicht werden konnte. Schon durch geringe Zusätze von Kalkhydrat war eine außerordentliche Steigerung der Sinterleistung zu verzeichnen. Eine ebensolche Leistungssteigerung war beim Sintern von Kriwoi-Rog-Magnetkonzentrat durch Kalkhydratzuschlag erzielbar. Auf die Überlegenheit von Kalkhydrat gegenüber

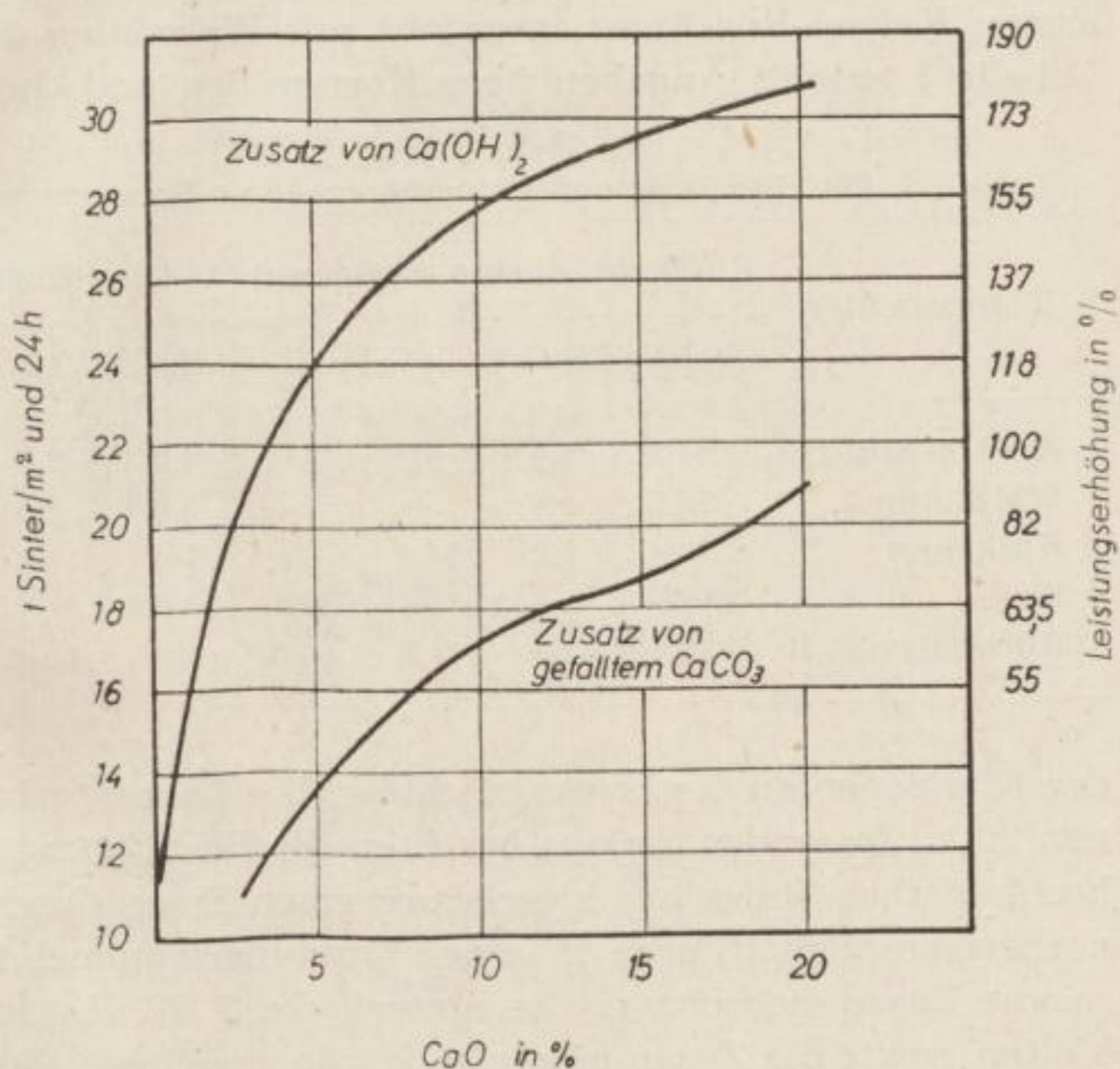


Bild 8. Sinterleistung in Abhängigkeit vom Kalkzusatz bei Kriwoi-Rog-Konzentrat (nach H. WITTENBERG und K. MEYER, St. u. E. 63 (1943) S. 845)

Kalziumkarbonat sei besonders hingewiesen (Bild 8). Nach H. WITTENBERG und K. MEYER ist die Leistungssteigerung durch Kalkzusätze darauf zurückzuführen, daß neben der Steigerung der Krümfähigkeit und besonders der Bindefestigkeit der hohe Schmelzpunkt der Eisenoxyde erniedrigt wird. Dadurch kann die Sinterung schon bei niedrigen Temperaturen einsetzen und in kürzerer Zeit durchgeführt werden. Auch W. OELSEN [10, S. 176] sieht in der verflüssigenden Wirkung des Kalkes auf die Eisenoxyde den Grund für die großen Vorteile beim Sintern von Eisenerz.

Neben diesen bedeutsamen Feststellungen von H. WITTENBERG und K. MEYER weisen insbesondere auch H. KOSMIDER und Mitarbeiter [22, S. 862], B. WEILANDT und W. STORSBERG [26, S. 373] sowie J. KLÄRDING [28] auf den außerordentlich günstigen Einfluß von Kalkzusätzen zu Sintermischungen hin. Die Größenordnung der Kalkzuschläge ist von der Art der Eisenerze bzw. von der Zusammensetzung der Sintermischung abhängig. Im allgemeinen werden Kalkzuschläge in Höhe von 4 bis 6 % zur Erzielung des gewünschten Effektes zugegeben. Extremwerte sind für gewisse Erzsarten nach unten 2 % und nach oben 10 % Kalkzuschlag, wobei ein Kalksatz von 10 % nur von einigen Forschern bei Versuchssinterungen überschritten wurde.

Kalk-Eisenoxyd-Sinter für den basischen Siemens-Martin-Prozeß soll einen Kalkgehalt über 20 % haben. Umfassende Untersuchungen mit einem solch hohen Kalkzuschlag zu Sintermischungen für Saugzugsinterung liegen nicht vor. Es haben aber I. W. RASPOPOW und Mitarbeiter [29, S. 307] bei ihren Versuchen zur Erzeugung eines hochbasischen SM-Sinters auf Saugzugsintergeräten einige Erfahrungen gemacht. Ihre Sintermischung bestand aus eisenreichen, kieselsäurearmen Kriwoi-Rog-Erzen, gemischt mit Walzsinter und Elenowsker Kalkstein. Tabelle 1 enthält Angaben über Korngrößen und chemische Zusammensetzung

Tabelle 1. Die chemische und korngrößenmäßige Zusammensetzung der Sintermischung

Komponenten	Chem. Zusammensetzung in %					Korngr. in mm u. Anteile in %				
	Fe	SiO <sub>2</sub>	CaO	C	H <sub>2</sub> O	10	5—10	3—5	1—3	0—1
Kriwoi-Rog-Erz	64,3	6,4	0,3	—	4,0	2,6	6,8	10,4	18,6	61,6
Walzsinter	72,3	1,0	—	—	3,0	2,6	5,6	15,3	36,5	40,0
Kalkstein	—	1,2	53,1	—	1,0	—	0,5	18,4	37,5	43,6
Koks	—	—	—	84,1	4,0	—	—	12,9	46,1	41,0
Rückgut	38,8	3,9	41,8	0,6	—	41,0	22,6	14,2	12,0	10,2

der Komponenten der Sintermischung. Die Laboratoriumsversuche in einer kleinen 20 kg fassenden Anlage brachten die Bestätigung, daß ein genügend fester, hochbasischer Sinter aus kieselsäurearmen Erzen durch einmaliges Sintern nach vorherigem Pelletisieren in einer Granuliertrommel herzustellen ist. Die chemische Zusammensetzung des Sinters, die J. W. RASPOPOW und Mitarbeiter erhielten, sowie die Zusammensetzung der jeweiligen Sintermischungen gehen aus Tabelle 2 hervor.

Die großtechnische Herstellung hochbasischen SM-Sinters gestaltete sich schwieriger als zu erwarten war. Neben der erforderlichen sorgfältigen Überwachung der Dosierung der Komponenten und der Zündung der Mischung traten Schwierigkeiten durch Anbacken an die Roststäbe sowie Schwierigkeiten infolge Durchbläser und nicht durchgesinterter Schichten auf. Diese Unzulänglichkeiten waren aber hauptsächlich auf nicht zweckmäßige oder fehlende Anlagen für die Vorbereitung der Sintermischung zu suchen, so daß die Meinung vertreten wird, daß ein hochbasischer Sinter bei entsprechenden Einrichtungen großtechnisch auf Saugzugsintergeräten herstellbar ist.

#### *Sintern im Drehrohfen*

Neben den Saugzugsintergeräten eignen sich für das Sintern von Eisenerzen auch Drehrohfen. Welchem der beiden Verfahren der Vorzug zu geben ist, ist von verschiedenen Faktoren abhängig. Dem Schrifttum ist zu entnehmen, daß dies in erster Linie eine Frage der zur Verfügung stehenden Erzsorten und der vorhandenen Brennstoffe und ihrer Kosten ist. Die dem Drehrohrofensinter auf Grund seiner Feinporigkeit zugeschriebene schwere Reduzierbarkeit gegenüber

Tabelle 2. Zusammensetzung des Sinters der Versuchssinterung im Laboratorium

Nr. des Versuches	Anteil der Komponenten in %						Schicht- höhe in mm	Zusammensetzung des Sinters in %				CaO SiO <sub>2</sub>	Aus- bringen %
	Erz	Walz- sinter	Kalk	Koks	Rück- gut	H <sub>2</sub> O		Fe	FeO	SiO <sub>2</sub>	CaO		
1	40,4	23,0	—	3,6	27,0	6,0	250	66,6	23,4	7,0	0,5	—	74,5
2	25,7	—	24,7	5,6	37,0	7,0	300	43,1	15,4	7,0	32,2	4,6	90,5
3	24,5	—	27,0	4,0	37,5	7,0	300	41,8	10,6	6,1	33,6	5,5	87,8
4	17,7	—	32,0	7,8	35,0	7,5	300	36,5	12,4	5,6	42,7	7,6	84,0
5	10,1	11,0	42,5	6,9	23,0	6,5	300	31,9	11,3	4,4	49,4	11,2	80,5
6	12,3	12,3	62,0	6,4	—	7,0	300	28,3	6,4	3,8	52,4	13,8	69,5

Erzeugung von Sinter

dem Bandsinter veranlaßte viele Werke zum Bau von Bandsinteranlagen. Dies ist eine Frage, die für die Herstellung von Hochofensinter von Bedeutung, in Zusammenhang mit der Herstellung von kalkhaltigen SM-Sinter aber weniger bedeutsam ist und im Rahmen dieser Arbeit nicht weiter behandelt werden soll.

Eine große Drehrohrofen-Sinteranlage wurde im lothringisch-luxemburgischen Gebiet errichtet. Wie J. PAQUET [30, S. 983] berichtete, wurde die ursprünglich nur für das Sintern von Minette-Gichtstaub vorgesehene Anlage auch zum Sintern von Minette-Feinerz mit gutem Erfolg eingesetzt. Die Entscheidung zugunsten der Drehrohrofen war in erster Linie durch die Brennstofffrage bedingt.

Da die luxemburgischen Hüttenwerke keine eigenen Kokereien besitzen und demzufolge Versorgungsschwierigkeiten mit dem für die Bandsinterung notwendigen Koksgrus zu erwarten waren, andererseits aber Gichtgas im Überschuß zur Verfügung stand, entschied man sich für das Drehrohrofen-Sinterverfahren. Diese Entscheidung wurde auch durch die erfolgreichen Versuche über den Sintervorgang im Drehrohrofen und das Verhalten dieses Sinters im Hochofen von J. PAQUET und M. STEFFES [31, S. 626] möglich. Beim Sintern im Drehrohrofen haben J. PAQUET und M. STEFFES folgende Erfahrungen gemacht:

Der 60 m lange Drehrohrofen wird in 3 Abschnitte unterteilt, in die Vorwärmzone, die Zwischenzone und die eigentliche Sinterzone. Der Ofenmantel ist mit Schamottesteinen ausgemauert. Der Verbrauch an feuerfestem Material, festgestellt im Zeitraum von 11 Jahren, betrug im Mittel 0,7 kg/t Sintergut. Die am hinteren Ende des Ofens aufgebene Beschickung wandert infolge der Drehbewegung und der nach vorn geneigten Ofenachse in Richtung Sinterzone und wird dabei fortwährend aufgelockert. Eine unangenehme Begleiterscheinung beim Sintern im Drehrohrofen ist die Ansatzbildung vorzugsweise in der Sinterzone. Nach J. PAQUET und M. STEFFES bereitet es aber keine Schwierigkeiten, das an die Ofenwände angebackene Gut zu entfernen. Um den unerwünschten, zu Betriebsstörungen führenden Ansatz, der sich nicht ganz vermeiden läßt, während des Betriebes entfernen zu können, werden in regelmäßigen Zeitabständen von mindestens 2 Stunden die Ansätze mittels wassergekühlter, stähler Bohrstrangen weitgehend entfernt. Weiterhin kann durch fachkundige Ofenführung ein Anhaften des Gutes vermindert werden.

Auch S. G. THYRRE [32, S. 141] weist auf die nachteilige Ansatzbildung beim Sintern von Feinerzen hin. So mußte eine der ersten amerikanischen Drehrohrofen-Sinteranlagen infolge zunehmender Schwierigkeiten, die hauptsächlich in übermäßiger Ansatzbildung bestanden, stillgelegt werden. Bei diesen 40 m langen Öfen mit einem Durchmesser von 3,3 m war die Ansatzbildung so stark, daß es zu häufigen Verstopfungen und damit zu empfindlichen Betriebsstörungen kam. Die Vermeidung solcher Störungen beim Sintern in Drehrohrofen konnte erfolgreich durch Begrenzung der Sinterzone auf verhältnismäßig kurzem Raum in unmittelbarer Nähe des Ofenkopfes erreicht werden. Dadurch war es möglich, die nicht völlig vermeidbaren Ansätze während des Betriebes zu entfernen. Auch eine Veränderung der Form der Öfen dergestalt, daß das Rohr bis zum Anfang der Sinterzone stufenweise erweitert wurde und in der Sinterzone, also am un-

teren Ende des Ofens, sich wieder verengte, verminderte das Festbacken des Sinters an der Ofenwand. Ebenso wie J. PAQUET und M. STEFFES [31, S. 627] weist auch S. G. THYRRE auf die Notwendigkeit des Anbringens von wassergekühlten Bohrstangen zur Entfernung des Ansatzes ohne Stilllegung der Anlage hin.

Zur Frage der zur Anwendung zu bringenden Brennstoffe im Drehrohrofen werden im Schrifttum Hochofengas, Koksgas, Generatorgas, Naturgas, Kohlenstaub und Öl genannt [30, S. 983] [31, S. 626] [32, S. 141].

Hierbei ist erwähnenswert, daß die Verwendung von Gichtgas zum einwandfreien Sintern von Feinerz eine Zugabe von 2 bis 3 % Kohlenstoff in der Beschickung oder aber eine Vorwärmung der Verbrennungsluft und des Gichtgases auf je 500 °C erfordert [30, S. 141] [32, S. 984]. Bei hochwertigen Brennstoffen sind diese Maßnahmen nicht erforderlich.

In Zusammenfassung der Vorteile neuzeitlicher Drehrohrofen-Sinterverfahren gibt S. G. THYRRE [32, S. 141] folgendes an:

1. Erzeugung eines gleichmäßigen, porigen, festen Sintergutes mit geringem Staubanteil;
2. Anpassungsfähigkeit an veränderliche Beschickungsverhältnisse;
3. geringer Wärmeverbrauch und Verwendbarkeit billiger Brennstoffe;
4. niedriger Kraftverbrauch von 7 bis 8 KWh/t Sinter;
5. wenig Wartung (3 Mann je Schicht);
6. begrenzte Staubverluste;
7. mäßige Unterhaltungskosten.

Über die Herstellung eines hochkalkhaltigen SM-Sinters in Drehrohrofen ist im Schrifttum nichts erschienen. Es ist dies offensichtlich darauf zurückzuführen, daß das Drehrohrofen-Sinterverfahren gegenüber dem Saugzugsinterverfahren stark zurücktritt und deswegen weniger untersucht sein dürfte. Aber auch beim Sintern im Drehrohrofen dürfte die schmelzpunktniedrigende Wirkung des Kalkes auf die Eisenoxyde vorteilhaft für den Sintervorgang sein.

#### Eigene Versuche zur Herstellung eines Kalk-Eisenoxyd-Sinters

Für die Sinterung eines für den Einsatz in den basischen Siemens-Martinofen geeigneten kalkhaltigen Sinters wurde das Drehrohrofenverfahren gewählt. Für das Verfahren sprach vor allem die Tatsache, daß bereits großtechnisch in dem VEB Chemische Werke Buna in Lepol-Drehrohrofen Sinterkalk aus Kalkhydrat, einem Produkt, das bei der Karbidgewinnung anfällt und in großen Mengen zur Verfügung steht, hergestellt wird. Dieser Sinterkalk findet schon teilweise in den Stahlwerken Verwendung. Die Vorstellungen gingen nun dahin, Eisen-Sauerstoffverbindungen beim Sintern von Stahlwerkalk mit einzubinden. Auf diese Art und Weise wäre ein außerordentlich billiger Kalk-Eisenoxyd-Sinter zu erzeugen.

Für das Sintern im Drehrohrofen sprach weiter die Tatsache, daß in diesem Aggregat ein Sinter erzeugt werden kann, der weitgehend frei von Verunreini-

gungen wie Kieselsäure, Schwefel und Phosphor ist. Im Gegensatz dazu hat der auf Saugzugeräten hergestellte Sinter auf Grund des bei diesem Verfahren notwendigen Brennstoffzusatzes im allgemeinen höhere Gehalte dieser unerwünschten Verunreinigungen aufzuweisen. Des weiteren kann im Drehrohrofen ein gleichmäßigerer Sinter mit hohem Oxydationsgrad hergestellt werden. Es wurde bereits darauf hingewiesen, daß J. W. RASPOPOW und Mitarbeiter [29] Schwierigkeiten bei der Herstellung von hochbasischem Sinter auf dem Sinterband wegen der erforderlichen genauen Einhaltung der Sinterbedingungen hatten. Auch hier ist also das Drehrohrofenverfahren anpassungsfähiger.

Die Durchführung von Sinterversuchen zur Herstellung eines hochbasischen Sinters war aber in der Anlage der Buna-Werke nicht möglich, da die kontinuierliche Zuführung des Kalkhydrates direkt aus der Karbidfabrik mittels abgedeckter Bänder zu den Granuliertrommeln nicht zuließ, Eisen-Sauerstoffverbindungen an irgendeiner Stelle zuzugeben. Des weiteren sind Eisenoxyde in dem Sinterkalk, der in den Buna-Werken weiterverarbeitet wird, unerwünscht, so daß man sich aus diesem Grunde nicht zu einem Versuch entschließen konnte.

Der VEB Zementanlagenbau Dessau erklärte sich freundlicherweise bereit, in dem in der Versuchsanstalt des Werkes vorhandenen kleinen Lepol-Drehrohrofen die Versuchssinterung durchzuführen.

#### Beschreibung der Versuchsanlage

Die Gesamtansicht der Versuchsanlage ist im Bild 9 dargestellt. Die Rohmaterialien Kalkhydrat von den Buna-Werken und Walzsinter, der als Eisen-Sauerstoffverbindung in Anwendung kam, werden aus je einem Silo gleichmäßig in dem gewünschten Mischungsverhältnis unter entsprechendem Wasserzusatz auf einen Granulierteller (1) aufgegeben. Der Versuchs-Granulierteller hat einen Durchmesser von 1200 mm und ist in der Drehzahl, seiner Neigung und in der Aufgabemenge sehr gut regelbar. Die auf diesem Teller gebildeten Grünpellets

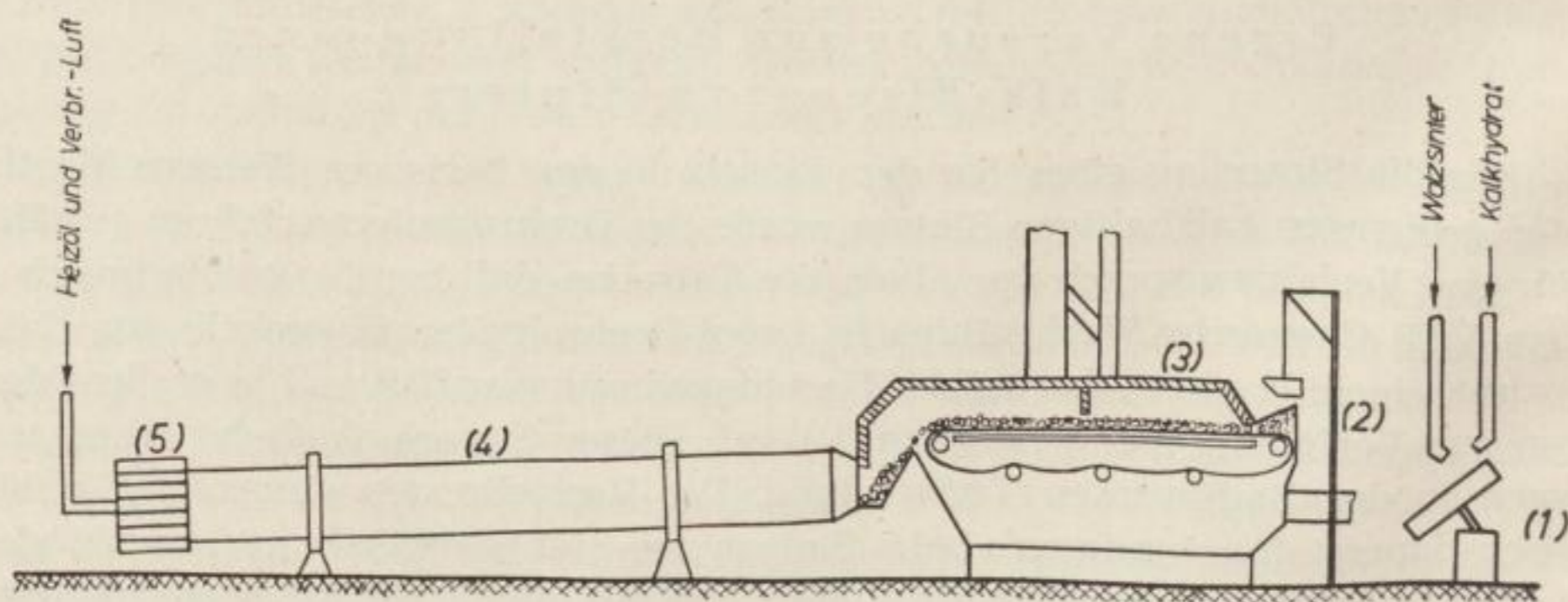


Bild 9. Schema des Versuchs-Lepol-Drehrohrofens

- |                   |                |
|-------------------|----------------|
| 1 Granulierteller | 4 Drehrohrofen |
| 2 Aufzug          | 5 Röhrenkühler |
| 3 Rostkammer      |                |

werden mittels eines Aufzuges (2) in den Ofen gegeben. Hierbei kommen die Pellets nicht sofort in das Rohr des Ofens, sondern werden erst auf ein wanderrostartiges Kettenband, den Lepol-Rost, in gleichbleibender Schichthöhe aufgegeben. Dieses Kettenband ist mit einem vollkommen staubdichten Blechgehäuse verkleidet. Die heißen Abgase des Ofens werden mit Hilfe eines Lüfters durch die Granulierschicht und das Kettenband gesaugt, so daß bereits auf dem sehr langsam laufenden Lepol-Rost eine weitgehende Trocknung und ein teilweises Austreiben des gebundenen Wassers erzielt werden kann. Die Beheizung des Ofens erfolgt mit Braunkohlen-Teeröl mit einem Heizwert von 9600 kcal/kg. Die Temperaturen der Abgase betragen bei Eintritt in die Rostkammer (3) etwa 800 bis 900 °C, während sie mit etwa 100 °C das Ofensystem verlassen. Die vorgetrockneten Granalien treten anschließend in den eigentlichen Drehrohrofen (4) ein. Dieser hat eine Länge von 10 m und einen Durchmesser von 1 m. Die feuerfeste Auskleidung besteht in der Sinterzone am Ofenkopf aus Chrommagnetsteinen und in den thermisch weniger beanspruchten Teilen aus Schamottesteinen. Der Austrag des Sintergutes erfolgte nicht direkt, sondern über Röhrenkühler (5) mit 10 Kühlrohren, wovon 5 Rohre direkt austragen und 5 Rohre mit Rücklauf arbeiten. Die Temperatur des Sintergutes nach Verlassen des Kühlers beträgt ca. 180 °C.

#### *Das Pelletisieren der Kalkhydrat-Walzsinter-Mischung*

Wie schon erwähnt, sollte der Kalk-Eisenoxyd-Sinter möglichst eutektische Zusammensetzung haben. Das Eutektikum im Zweistoffsystem  $\text{CaO}-\text{Fe}_2\text{O}_3$  hat eine Kalkkonzentration von 23 % und einen Eisenoxydgehalt von 77 %. Unter Berücksichtigung der immer vorhandenen Verunreinigungen bei technischem Kalk und Eisen-Sauerstoffverbindungen wurden die Prozentzahlen bei der Berechnung der Sintermischung auf die Summe  $\text{CaO} + \text{Fe}_2\text{O}_3$  bezogen, ohne die Begleitelemente zu berücksichtigen. Entsprechend der in Tabelle 3 aufgeführten

Tabelle 3. Chemische Zusammensetzung der Komponenten der Sintermischung und des Sinters

Walzsinter		Kalkhydrat		Kalk-Eisenoxyd-Sinter	
	%		%		%
FeO	44,33	CaO	59,96	Fe <sub>met.</sub>	6,40
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	51,31	SiO <sub>2</sub>	2,96	FeO	4,41
Fe <sub>ges.</sub>	70,32	MgO	0,10	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	49,40
SiO <sub>2</sub>	0,29	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,40	CaO	36,10
S	0,08	Fe	0,60	SiO <sub>2</sub>	2,56
		S	0,49	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,66
		C(CaC <sub>2</sub> )	4,78	MgO	Sp.
		Glv.	28,45	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,14
				S	0,33

chemischen Zusammensetzung der Rohstoffe beträgt der CaO-Gehalt des Kalkhydrates 60 % und der auf  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  umgerechnete Eisengehalt des Walzsinters praktisch 100 %, so daß die erforderliche Zusammensetzung der Mischung für das Pelettisieren mit 1 Gewichtsteil Kalkhydrat und 2 Gewichtsteilen Walzsinter zu wählen war. Es zeigte sich aber, daß ein einwandfreies Pelletisieren mit dieser Mischung nicht möglich war. Der plättchenförmige Walzsinter ließ sich nur schwer einbinden, so daß sich die Granalien gegenseitig abrieben. Dies war auf die Körnung der Mischung zurückzuführen.

Für ein erfolgreiches Pelletisieren von Eisenerzen ist seine Korngröße und seine natürliche Bindefähigkeit ausschlaggebend. So geben K. MEYER [33, S. 533] und G. v. STRUVE [34, S. 38] an, daß sich Eisenerze mit einer Korngröße 0,15 bzw. 0,20 mm besonders gut für das Pelletisieren eignen. G. v. STRUVE hat aber bei seinen Untersuchungen feststellen können, daß diese Korngrößen nicht in jedem Falle erforderlich sind. So hat er bei den hydroxydischen Badelebener Erzen, die bis zu 10 % Tonerde enthalten, also eine gute natürliche Bindefähigkeit besitzen, gute Pelletisierbarkeit bei Korngrößen von 0 bis 10 mm, wobei 52 % 2 mm waren, festgestellt. Die Siebanalyse des bei den Versuchen des Verfassers wegen der außerordentlich hohen Reinheit zur Verwendung gekommenen Walzsinters ist aus Tabelle 4 zu ersehen. Die Körnung ist also fast durchweg größer als 0,2 mm,

Tabelle 4. Siebanalyse von Walzsinter und Kalkhydrat

Korngrößen mm	Kornanteile in %	
	Walzsinter	Kalkhydrat
> 4,0	0,5	—
3,0—4,0	1,1	—
2,0—3,0	7,1	—
1,5—2,0	12,9	6,68
1,0—1,5	29,0	3,53
0,6—1,0	21,7	8,79
0,2—0,6	21,3	17,29
0,1—0,2	5,0	16,70
0,06—0,1	2,0	30,34
< 0,06	0,4	16,68

wobei die Hauptanteile zwischen 0,6 und 2 mm liegen. Die Bindefähigkeit ist dabei außerordentlich schlecht.

Unter Berücksichtigung dieser Schwierigkeit und der Tatsache, daß der Kalkgehalt des Sinters bei eutektischer Zusammensetzung zu niedrig war, um ohne zusätzliche Kalkzugaben beim Einsetzen im SM-Ofen auszukommen, wurde der Kalkhydratanteil für die Pelletisiermischung erhöht. Durch mehrere Versuche mit steigendem Kalkhydratzusatz konnte als optimale Mischung das Gewichtsverhältnis 1 Teil Kalkhydrat zu 1 Teil Walzsinter gefunden werden. Dies bedeu-



tet einen theoretischen Gehalt von 37,5 % CaO und 62,5 % Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, bezogen auf die Summe CaO + Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Durch diese Verschiebung nach höheren CaO-Gehalten war ein Sinter, bestehend aus den Kalkferriten CaO · Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und 2 CaO · Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, zu erwarten. Mit dem Verzicht auf die eutektische Zusammensetzung der Mischung war zwar eine gewisse Erhöhung des Schmelzpunktes des Sinters verbunden, andererseits kann man aber mit dieser Zusammensetzung, wie später noch gezeigt wird, auf eine zusätzliche Kalkzugabe beim Chargieren des SM-Ofens verzichten sowie einen einwandfreien Pelletisiervorgang erzielen.

Der für die Pelletisierung notwendige Wasserzusatz ist sehr stark von der Art der zu granulierenden Erzsorte oder Mischung abhängig. Wie G. v. STRUVE [34, S. 43] nachweisen konnte, gibt es für jede Erzsorte oder Mischung einen optimalen Feuchtigkeitsgehalt. Bei dem Pelletisieren der Mischung aus Walzsinter und Kalkhydrat konnte ein günstigster Wassergehalt von 18,4 % ermittelt werden.

Die optimale Neigung des Granuliertellers wurde mit 37° bei 25 Umdrehungen pro Minute ermittelt. Die Leistung des Tellers betrug hierbei 594 kg/h. Bild 10 zeigt die so erzielten Grünpellets. Die Korngrößen der Granalien lagen zwischen 8 und 30 mm.

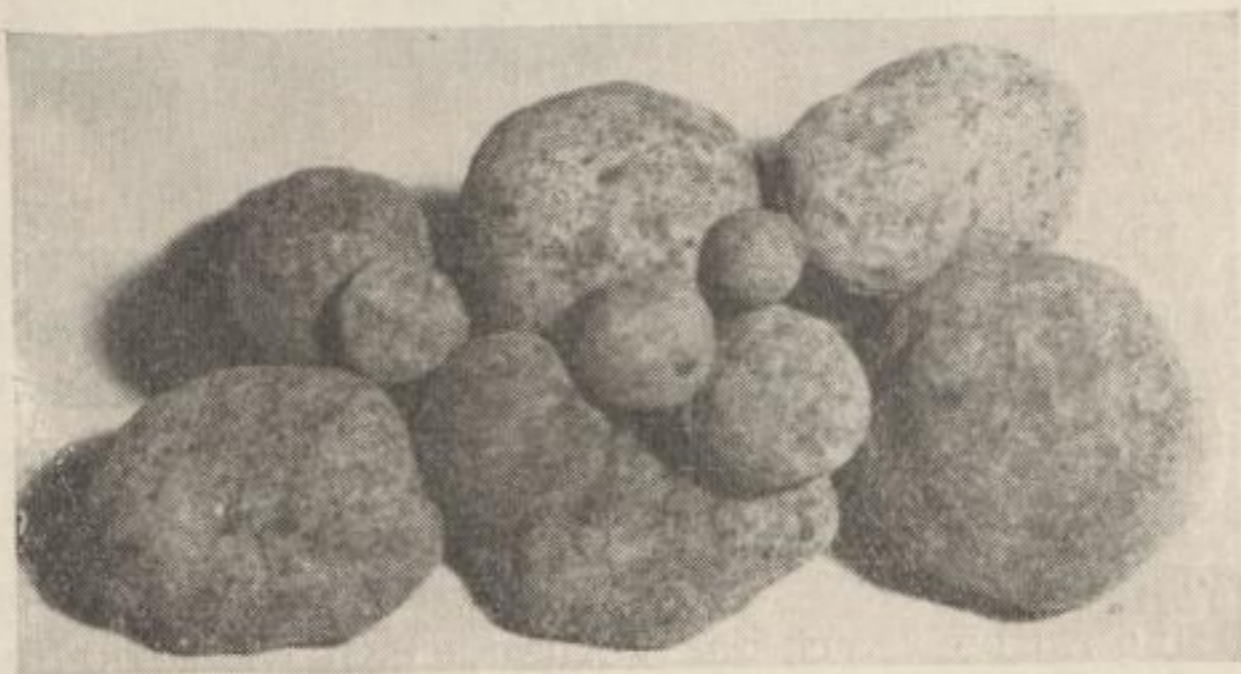


Bild 10. Grünpellets aus Kalkhydrat und Walzsinter

#### *Das Sintern der Grünpellets im Lepol-Drehrohrofen*

Die auf dem Granulierteller der Versuchsanlage hergestellten Grünpellets wurden anschließend im Lepol-Drehrohrofen gesintert. Das Brennen hatte die Aufgabe, das anhaftende und gebundene Wasser der Granalien zu entfernen, da für den Siemens-Martin-Prozeß bekanntlicherweise Wasser in den Zuschlägen aus Qualitätsgründen schädlich ist.

Des weiteren sollte durch entsprechende Einstellung der Ofenatmosphäre ein hoher Oxydationsgrad des Sinters und vor allem die Bildung der Kalkferrite erzielt werden. Der Sintervorgang selbst verlief ohne größere Schwierigkeiten. Bei den Versuchen zur Ermittlung der günstigsten Sintertemperatur wurden die Temperaturen in der Sinterzone von 1100 bis 1350 °C variiert. Bei Temperaturen über 1250 °C trat verstärkte Flußbildung auf, so daß innerhalb kurzer Zeit ein starker Ansatz am Ofenfutter entstand, der während des Betriebes nicht entfernt

werden konnte. Bei der gefundenen optimalen Sintertemperatur von 1100 bis 1150 °C verlief der Sintervorgang einwandfrei. Die Ansatzbildung in der Sinterzone war gering und konnte während des Betriebes in tragbaren Grenzen gehalten werden. Das Anbacken von Sintergut an der Ofenauskleidung völlig zu vermeiden, gelang nicht. Während des Sintervorganges war zu beobachten, daß die kleineren Granalien zusammensinterten, so daß ein verhältnismäßig gleichmäßig stückiges Sintergut, wie dies Bild 11 zeigt, ausgetragen wurde.

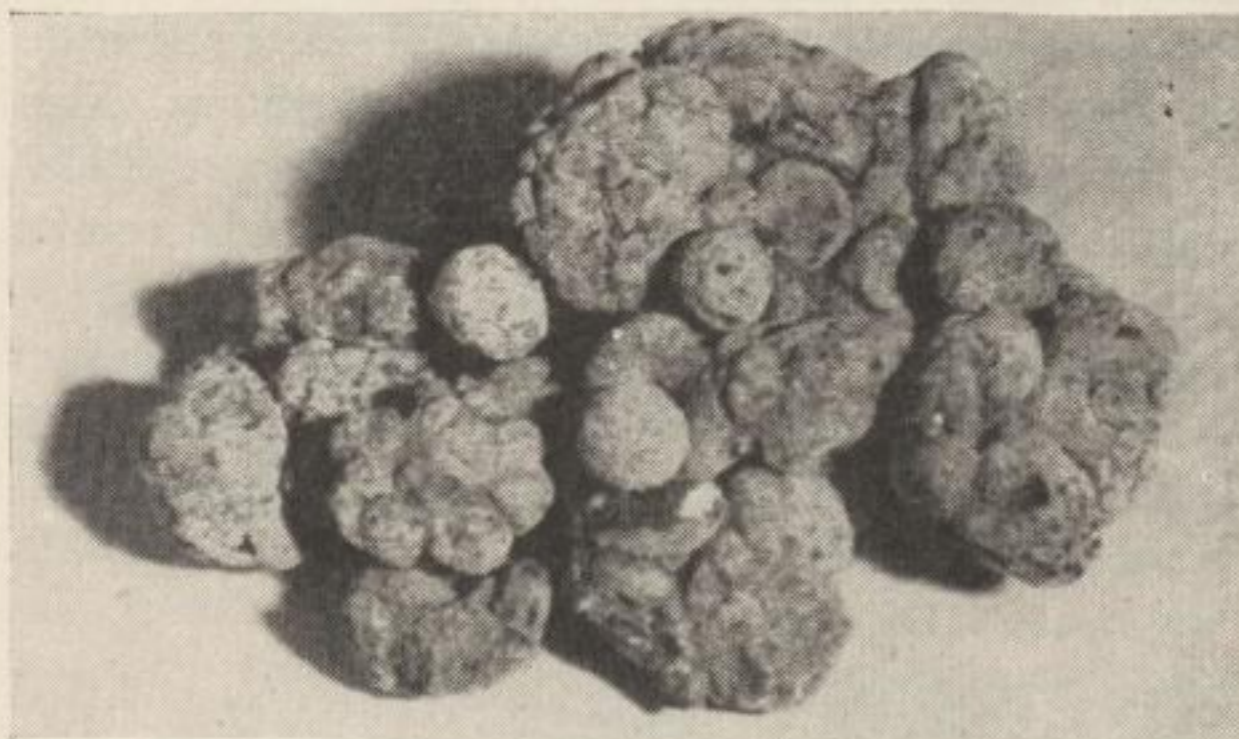


Bild 11  
Kalk-Eisenoxyd-Sinter

Die chemische Zusammensetzung des so hergestellten Kalk-Eisenoxyd-Sinters ist aus Tabelle 3 zu ersehen. Bei der vergleichenden Betrachtung der Oxydationsstufen des verwendeten Walzsinters und des Kalk-Eisenoxyd-Sinters ist festzustellen, daß der Oxydationsgrad des Kalk-Eisenoxyd-Sinters bei weitem höher liegt. Dies deutet auf die in der oxydierenden Atmosphäre des Drehrohrofens vor sich gegangene Bildung von Kalkferriten entsprechend der Reaktionsgleichung (1) hin. Auch das Vorhandensein von metallischem Eisen ist nach Ansicht des Verfassers nicht auf normale Reduktionsvorgänge beim Sintern zurückzuführen, sondern ein weiterer Beweis für die vonstatten gegangene Kalkferritbildung, bei der metallisches Eisen entsteht. Es konnte dabei beobachtet werden, daß der Kalk-Eisenoxyd-Sinter leicht ferromagnetisch ist. Rechnet man den Gesamteisengehalt auf  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  um und setzt den analytisch gefundenen CaO-Gehalt ein, erhält man 64,22 %  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  und 36,10 % CaO. Dies sind fast die gleichen Werte, wie sie bei der Zusammensetzung der Pelletisiermischung errechnet wurden. Bezieht man nun diese Konzentrationen auf das Zweistoffsystem  $\text{CaO}-\text{Fe}_2\text{O}_3$ , so erkennt man, daß die Kalkferrite  $2\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$  und  $\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ , also Dikalziumferrit und Monokalziumferrit, in dem erzeugten Kalk-Eisenoxyd-Sinter vorliegen dürften. Die Lage des Sinters im System ist in Bild 1 eingezeichnet.

Besonderer Erwähnung bedarf noch, daß richtig gebrannter Kalk-Eisenoxyd-Sinter praktisch nicht hydratisiert. Dadurch können Verluste infolge Zerfallserscheinungen fast völlig vermieden werden.

Nachdem die Frage der Herstellung eines brauchbaren Kalk-Eisenoxyd-Sinters geklärt war, wurden nach der geschilderten Arbeitsvorschrift in der Versuchsanstalt des VEB Zementanlagenbau Dessau 120 t Sinter hergestellt. Dieser kalkhaltige Sinter wurde für die Durchführung von Betriebsversuchen in basischen Siemens-Martin-Öfen verwendet.

### Die Anwendung von Kalk-Eisenoxyd-Sinter im SM-Stahlwerk

Über die Anwendung von stückiggemachten Feinerzen oder Konzentraten mit und ohne Kalkzusatz beim Siemens-Martin-Prozeß wird in jüngster Zeit vor allem in der Fachliteratur der Sowjetunion berichtet. Das Stückigmachen erfolgt dabei durch Brikettieren, Pelletisieren und Sintern. So berichten M. T. BULSKY und Mitarbeiter [35, S. 303] über die Verwendung von kalkhaltigen Erzbriketts bei der Verarbeitung von hochphosphorhaltigem Roheisen. Die Briketts wurden aus eisenreichen, kieselsäurearmen Feinerzen unter Zumischung von gemahlenem Kalkstein hergestellt und an Stelle von Kalkstein und Eisenerz vor der Zugabe des flüssigen Roheisens in den Ofen zugesetzt. Gegenüber der üblichen Arbeitsweise erhielt man dadurch schon frühzeitig eine eisenoxydul- und kalkreiche Schlacke und erzielte eine bedeutende Verbesserung der Entphosphorung. Außerdem wurde eine wesentliche Verkürzung der Gesamtschmelzzeit nachgewiesen, wobei die Zeiteinsparung vor allem im Zeitabschnitt zwischen Zugabe des flüssigen Roheisens und Beginn des reinen Kochens erzielt wurde. Interessant ist hierbei die Tatsache, daß auch durch eine innige Mischung von Kalk und Eisenerz, wie es das Brikettieren darstellt, der gewünschte Effekt erzielt werden kann. Allerdings vertritt hierzu der Verfasser die Meinung, daß bei gesintertem Material der Effekt noch größer sein wird, da hier die zusätzlich wärmeverbrauchenden Vorgänge der  $\text{CO}_2$ -Entfernung und der Kalkferritbildung nicht den SM-Ofen belasten, wobei die im gleichen Sinne wirkenden Feuchtigkeits- bzw. Bindemittelgehalte der Briketts nicht erörtert werden können, da hierüber Angaben fehlen.

An Stelle von Briketts verwenden J. W. RASPOPOW und Mitarbeiter [29, S. 306] bei ihren Versuchen mit flüssigem, phosphorreichem Roheisen auf dem Sinterband hergestellten kalkhaltigen Sinter im Einsatz. Sie vertreten die Ansicht, daß sich der Kalkstein des Einsatzes erst unter Wärmeverbrauch zersetzt und das entstehende Kalziumoxyd mit einem Schmelzpunkt von weit über  $2000^\circ\text{C}$  sich nur langsam löst, so daß eine Erhöhung der Zähigkeit der Schlacke bei den anfangs noch relativ niedrigen Temperaturen erfolgt. Dadurch werden die Bedingungen für die Entphosphorung verschlechtert. Diese Nachteile treten bei der Anwendung leichtschmelzenden, kalkhaltigen Eisenoxyd-sinters nicht auf. Die Schmelztemperatur des technisch hergestellten, kalkhaltigen Sinters, dessen chemische Zusammensetzung im Mittel etwa bei 40 % Fe, 10 % FeO, 35 % CaO und 5 bis 6 %  $\text{SiO}_2$  liegt, schwankt je nach Kalk- und Kieselsäuregehalt zwischen  $1150$  und  $1250^\circ\text{C}$ . Demzufolge konnte J. W. RASPOPOW schon kurz nach Zugabe des Materials in den Ofen eine dünnflüssige Schlacke beobachten. Die Bedingungen bei flüssigem Roheiseneinsatz gestatteten es im Gegensatz zu den Verhältnissen bei festem Einsatz, schon frühzeitig Schlackenproben zu entnehmen. Hierbei finden J. W. RASPOPOW und Mitarbeiter bei Verwendung von kalkhaltigem Sinter zum Zeitpunkt kurz nach der Zugabe des flüssigen Roheisens einen um 10 % höheren

FeO-Gehalt und einen um 8 bis 10 % höheren CaO-Gehalt der Schlacke gegenüber den zu gleichem Zeitpunkt gewonnenen Proben bei normaler Arbeitsweise mit Kalkstein und Erz. Bis zum Zeitpunkt der ersten Probenahme haben sich dann bei beiden Methoden die Konzentrationen des CaO und FeO praktisch angeglichen. Auf Grund der Vorteile, die sich bei der Verwendung von kalkhaltigem Sinter ergeben, weisen J. W. RASPOPOW und Mitarbeiter nach, daß sich neben der Einsparung von hochwertigen Stückerzen durch Verwendung von Feinerzen für den Sinter unter den Bedingungen der Autoren eine Leistungssteigerung der SM-Öfen um 9 % ergab.

In den bisher besprochenen Arbeiten wurde die Wirkung von kalkhaltigen Briketts bzw. kalkhaltigem Sinter bei der Verarbeitung hochphosphorhaltigen Roheisens im Siemens-Martin-Ofen untersucht. Den Einfluß von kalkhaltigem Sinter und Erzbriketts beim Roheisen-Erzverfahren unter Verwendung normalen flüssigen Roheisens untersuchten A. G. DERFEL und Mitarbeiter [36, S. 401]. Die Versuchsschmelzen wurden vorwiegend an 370-t-SM-Öfen durchgeführt. Der Sinter bzw. die Briketts wurden in den Einsatz gegeben und hatten im Mittel etwa 40 bis 50 % Fe und 16 bis 20 % CaO. Der Sinter unterschied sich in der chemischen Zusammensetzung von den Briketts im wesentlichen nur im Kieselsäuregehalt. Während die Briketts einen  $\text{SiO}_2$ -Gehalt von 3 bis 6 % hatten, lag dieser bei dem Sinter zwischen 10 und 13 %. Rechnet man den Eisengehalt auf  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  um, so kann man feststellen, daß die Autoren bestrebt waren, das eutektische Verhältnis von CaO und  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  in der Zusammensetzung der Briketts und des Sinters zu erhalten. Das Ergebnis der Versuchsschmelzen, von denen 76 Schmelzen mit Sinter, 36 Schmelzen mit Briketts durchgeführt und 90 vergleichbaren Chargen mit normaler Arbeitsweise gegenübergestellt wurden, war wiederum eindeutig. Neben der auch bei dieser Untersuchung festgestellten frühzeitigen Bildung einer dünnflüssigen, reaktionsfähigen Schlacke und ihrer Vorteile konnte vor allem eine Leistungssteigerung der 370-t-Öfen um 6 bis 7 % erreicht werden.

Bei Verwendung von Sinter mit Kalkgehalten von 9,91 und 14,07 % erzielte W. F. AGAPOW [37, S. 48] eine Verkürzung der Einsatz- und Durchwärmzeit des festen Einsatzes beim Roheisen-Erz-Verfahren. Neben einem höheren Basizitätsgrad im Einlauf und höheren FeO-Gehalten der Schlacke wurde eine bessere Entphosphorung bei gleichzeitiger Erhöhung der Schmelzleistung um 4,9 % erzielt. Neben den Versuchen mit kalkhaltigem Sinter hat W. F. AGAPOW noch Versuche mit kalkfreiem Sinter durchgeführt und findet dabei, daß schon bei Verwendung eines solchen Sinters vorteilhafte Schmelzbedingungen bestehen. Es sollen deshalb auch noch die Ergebnisse gestreift werden, die verschiedene Verfasser bei der Verwendung von kalkfreiem Sinter erzielten.

Der Anlaß zur Herstellung von Agglomeraten aus Feinerzen war in erster Linie der Mangel an für den Siemens-Martin-Prozeß geeigneten Stückerzen.

Über die Anwendung von Sinter ohne Kalk im SM-Ofen berichten N. A. WETSCHER und Mitarbeiter [38, S. 18], K. F. MARTSCHENKO [39, S. 313], A. J. PASTUCHOW [40, S. 48] und B. G. PETUCHOW [41, S. 15] übereinstimmend, so daß

man die erzielten Ergebnisse wie folgt zusammenfassen kann: Auf Grund des etwas geringeren Oxydationsgrades des Sinters gegenüber Erz ist der Verbrauch um 7 bis 10 % höher. Die Schlackenmenge erhöht sich um 5 bis 10 %, aber die Schlackenbildung setzt früher ein als beim Arbeiten mit Erz. Trotz der größeren Schlackenmenge sind ein geringerer Kalkstein- und Bauxitverbrauch sowie niedrigerer Phosphorgehalt der Einlaufprobe und eine Schmelzzeitverkürzung bei der Anwendung von Sinter gefunden worden. Es wurde bereits betont, daß die Zugabe von Sinter ausschließlich während des Einsetzens erfolgte. Über die Eignung als Frischmittel in der Kochperiode sind keine umfassenden Untersuchungen angestellt worden. Lediglich A. G. DERFEL und Mitarbeiter [36, S. 407] weisen darauf hin, daß kalkhaltiger Sinter auch erfolgreich in der Kochperiode an Stelle von Kalk und Erz verwendet werden kann.

## Eigene Versuche mit Kalk-Eisenoxyd-Sinter im Stahlwerk

Zur Klärung des erzielbaren Effektes bei der Anwendung von Kalk-Eisenoxyd-Sinter im basischen Siemens-Martin-Ofen beim Arbeiten mit festem Einsatz wurden in den SM-Werken des VEB Stahl- und Walzwerk Riesa und des VEB Stahl- und Walzwerk Gröditz Versuchsschmelzen durchgeführt. Die Durchführung von zwei Versuchsreihen in zwei verschiedenen Stahlwerken wurde vom Verfasser deswegen für notwendig erachtet, damit ein klares Bild über die Auswirkungen bei der Anwendung von Kalk-Eisenoxyd-Sinter auch bei unterschiedlichen Betriebsverhältnissen erhalten wird. Eine möglichst vollkommene Klarstellung der Verhältnisse war auch insofern notwendig, als für eine eventuelle Einführung dieser Arbeitsweise in den Stahlwerken der DDR Investitionen für den Bau von Sinteraggregaten für die Herstellung des Kalk-Eisenoxyd-Sinters notwendig sind, sofern die Herstellung nicht auf schon vorhandenen Sintergeräten möglich ist, eine Frage, die durch den Verfasser noch nicht geklärt werden konnte. Leider war es dabei nicht möglich, neben den für die Versuchsschmelzen in beiden Siemens-Martin-Werken gewählten 40-t-Öfen die Versuche auch noch an größeren Öfen durchzuführen, da nur die verhältnismäßig kleine Menge von 120 t Kalk-Eisenoxyd-Sinter zur Verfügung stand.

### Beschreibung der verwendeten Schmelzaggregate und der Arbeitsbedingungen

Mit den zuerst in dem Versuchs-Lepol-Drehrohrofen des VEB Zementanlagenbau Dessau hergestellten 50 t Kalk-Eisenoxyd-Sinter wurde im Siemens-Martin-Werk 2 des VEB Stahl- und Walzwerk Riesa die 1. Versuchsreihe durchgeführt. Als Versuchsofen wurde ein 40-t-Maerzofen mit Silikagewölbe gewählt. Das Ofenalter, ausgedrückt durch die Chargenzahl der einzelnen Bauelemente, betrug zu Beginn der Versuche 489 Chargen für den Herd und die Kammern und 74 Chargen für Gewölbe und Köpfe. Die Beheizung erfolgte mit Braunkohlen-Generatorenengas und Teeröl-Karburierung in den Kammern. Der feste metallische Einsatz betrug bei diesem Ofen im Mittel 48 t bei einem Roheisensatz von 42 %. Die Richtanalyse für das aus dem EKS stammende Roheisen war:

$$\begin{aligned} C &= 3,5 - 4,0 \% ; \quad Si = 0,5 - 0,8 \% ; \quad Mn = 1,5 - 2,0 \% ; \\ P &= 0,2 - 0,35 \% ; \quad S = 0,03 - 0,05 \% . \end{aligned}$$

Als Zuschläge wurden beim normalen Verfahren entweder 900 kg gebrannter Kalk oder 1200 kg Kalkstein sowie 800 kg Walzsinter als Sauerstoffträger in den Einsatz gegeben.

Bei sonst gleichen Einsatzbedingungen wurden bei den Versuchschargen Kalk und Walzsinter durch Kalk-Eisenoxyd-Sinter, in der Folge kurz mit Sinter be-

zeichnet, ersetzt. Testversuche hatten ergeben, daß für einen optimalen Kohlenstoffgehalt in der Einlaufanalyse 2,5 t Sinter im Einsatz notwendig waren. Dabei ist zu bemerken, daß fast ausschließlich weiche Kohlenstoffstähle im Schmelzprogramm des Ofens vorgesehen waren. Die Einsatzfolge wurde so gewählt, daß zuerst 6 bis 8 t leichter Schrott auf den Herd chargiert wurden. Darauf erfolgte die Zugabe der Hälfte des Sinters, gleichmäßig verteilt durch alle drei Arbeitstüren. Auf den Sinter wurden 10 t Roheisen und anschließend 10 t Schrott gegeben. Nachdem die zweite Hälfte des Sinters wiederum durch alle drei Arbeitstüren zugegeben war, chargierte man die restlichen 10 t Roheisen und 10 t schweren Schrott. Der Sinter wurde also jeweils unter das Roheisen gesetzt, da die Vorstellungen dahin gingen, daß das schmelzende Roheisen so am besten mit dem flüssigen Sinter in Berührung kommt und die gewünschten Reaktionen, wie z. B. die Entphosphorung, frühzeitig und intensiv vonstatten gehen können. Aber auch die Bildung einer sehr sauren Erstschlacke und ihre angreifende Wirkung auf den basischen Dolomit-Herd sollte dadurch vermieden werden.

Im Hinblick auf eine möglichst exakte Erfassung der Auswirkungen beim Arbeiten mit Sinter wurde für den Versuchszeitraum der Rhythmus der Chargenfolge so gewählt, daß wechselweise eine Schmelze mit Sinter und eine Schmelze mit normalem Einsatz gefahren wurde. Auf diese Art und Weise wurden 16 Versuchschargen mit Sinter im Einsatz und dazu 16 Vergleichschargen durchgeführt und gegenübergestellt.

Für die 2. Versuchsreihe, durchgeführt im Siemens-Martin-Werk 1 des VEB Stahl- und Walzwerk Gröditz standen 70 t Sinter zur Verfügung. Als Versuchsofen wurde ebenfalls ein 40-t-SM-Ofen der Bauart Maerz mit Silikagewölbe gewählt. Das Ofenalter dieses Ofens betrug zu Beginn der Versuche 205 Chargen für Kammern und Herd und 23 Chargen für Köpfe und Gewölbe. Unterschiedlich zu dem Riesaer Versuchsofen erfolgte die Beheizung mit Fern- und Braunkohlen-Generatorgas unter Zusatz von Öl. Der metallische Einsatz entsprach vollkommen den Riesaer Verhältnissen. Im Gegensatz zu der 1. Versuchsreihe wurden in Gröditz hauptsächlich mittelharte Qualitäten erschmolzen. Nach den üblichen Arbeitsvorschriften erfolgte bei diesen Qualitäten ein Zuschlag von 800 kg Erz und 900 kg Kalk in den Einsatz. Diese Kalk- und Erzmengen wurden bei den Versuchsschmelzen durch 2 t Sinter ersetzt, wobei sonst die gleichen Bedingungen wie bei den normalen Schmelzen zur Anwendung kamen. Entsprechend den zu erschmelzenden härteren Stahlmarken war also bei der 2. Versuchsreihe ein um 500 kg geringerer Sintersatz anzuwenden. Die Einsatzfolge wurde genau wie bei der 1. Versuchsreihe gewählt.

Im Hinblick auf die doch etwas andere Arbeitsweise bei der Verwendung von Sinter und die Gewöhnung der Schmelzer an diese Bedingungen wurden bei der 2. Versuchsreihe erst alle Versuchsschmelzen geschmolzen und anschließend die entsprechenden Vergleichsschmelzen. In dieser Form wurden 34 Versuchschargen mit Sinter und 28 Vergleichschargen geschmolzen und verglichen. Die geringere Zahl der Vergleichsschmelzen war durch eine Reparatur des Ofens bedingt.



### Auswertung der Versuche

Bei der rein visuellen Beobachtung des Einschmelzens und Kochens, konnte im Vergleich zu normalen Chargen schon sehr früh ein intensives Kochen beobachtet werden. Auffällig war außerdem, daß die Schlacke während des Einschmelzens sehr dünnflüssig war, aber bis zum Zeitpunkt der 1. Probe zunehmend dickflüssiger wurde. Ansonsten konnten keine Unterschiede zu den normalen Chargen während des Schmelzverlaufes durch Beobachtungen festgestellt werden. Über die Auswirkungen des Sinters konnte deshalb nur die Auswertung der kennzeichnenden Daten des Schmelzverlaufes Aufschluß geben.

Für die Auswertung wurden sämtliche Leistungsdaten, die chemische Zusammensetzung des Stahles und der Schlacke zum Zeitpunkt der 1. Probe, die Basizität der Schlacke, Phosphor- und Schwefelverteilung, Entkohlungs-, Entschwefelungs- und Entphosphorungsgeschwindigkeit, der Frischmittel- und Kalkverbrauch während der Kochperiode sowie die erzielte Endanalyse des Stahles, insbesondere seine Phosphor- und Schwefelwerte, der Chargen mit Sinter und der Vergleichschargen ermittelt und gegenübergestellt.

#### Die Schmelzleistung

Bei der vergleichenden Betrachtung der Schmelzleistungen der Versuchsschargen mit Sinter und der normalen Chargen ergibt sich bei beiden Versuchsreihen eine höhere Schmelzleistung in t/h für die Schmelzen mit Sinter. Wie aus Tabelle 5 ersichtlich, beträgt das arithmetische Mittel der Schmelzleistungen bei

Tabelle 5. Mittlere Leistungsdaten der Versuchsschmelzen

		Versuchsreihe 1		Versuchsreihe 2	
		Schmelzen mit Sinter	Vergleichsschmelzen	Schmelzen mit Sinter	Vergleichsschmelzen
Einschmelzzeit	h	5,63	5,30	5,08	5,67
Kochzeit	h	2,33	2,76	2,77	3,00
Gesamtschmelzzeit	h	7,96	8,06	7,85	8,67
Flüssiges Ausbringen	t	46,60	45,80	44,50	45,10
Einschmelzleistung	t/h	8,29	8,64	8,76	7,96
Kochleistung	t/h	20,01	16,60	16,03	15,05
Schmelzleistung	t/h	5,86	5,68	5,67	5,20
Leistungssteigerung		0,18 t/h = 3,2 %		0,47 t/h = 9 %	

der Versuchsreihe 1 bei Verwendung von Sinter 5,86 t/h gegenüber 5,68 t/h bei den Vergleichschargen. Bei der Versuchsreihe 2 betragen diese Werte bei der Anwendung von Sinter 5,67 t/h gegenüber 5,20 t/h. Dies bedeutet eine Erhöhung der mittleren Schmelzleistung um 3,2 % bei der Versuchsreihe 1 und um 9 % bei der Versuchsreihe 2. Dies ist ein außerordentlich bedeutsames und in dieser Höhe unerwartetes Ergebnis. Um die Schmelzleistungen der einzelnen Chargen, die aus den Tabellen 6 und 7 zu ersehen sind, zu verdeutlichen, wurden diese in

Tabelle 6. Schmelzleistungen der Versuchsreihe 1

Schmelzen-Nr.	Schmelzen mit Sinter	Vergleichsschmelzen
	t/h	t/h
1	6,32	6,00
2	5,57	5,61
3	6,38	5,61
4	6,21	5,41
5	6,02	5,74
6	6,94	6,13
7	5,78	6,08
8	5,82	5,67
9	6,58	6,46
10	5,63	5,68
11	6,25	6,07
12	5,28	5,54
13	5,38	4,82
14	5,23	4,78
15	5,25	6,04
16	5,81	5,78

Form von Häufigkeitskurven dargestellt (Bild 12). Dem Bild ist zu entnehmen, daß beim Arbeiten mit Sinter im Gegensatz zu den normalen Schmelzen Schmelzleistungen kleiner als 5,2 t/h im Falle der Versuchsreihe 1 und kleiner als 4,8 t/h bei der Versuchsreihe 2 nicht auftreten, während bei den Vergleichsschmelzen immerhin 12,5% bzw. 18% unter diesen Werten liegen. Betrachtet man die Werte über 6,0 t/h, so wird ersichtlich, daß auch hier bei beiden Versuchsreihen die Chargen mit Sinter prozentual überwiegen.

Für die Untersuchung, welcher Schmelzabschnitt für die erhöhte Schmelzleistung maßgebend ist, erfolgte eine Trennung der Gesamtschmelzzeit in Einschmelzzeit, worunter der Zeitraum vom Beginn des Einsetzens bis zur 1. Probe zu verstehen ist, und Kochzeit, dem Zeitraum zwischen 1. Probe und Abstich.

Tabelle 7. Schmelzleistungen der Versuchsreihe 2

Schmelzen-Nr.	Schmelzen mit Sinter	Vergleichsschmelzen	Schmelzen-Nr.	Schmelzen mit Sinter	Vergleichsschmelzen
	t/h	t/h		t/h	t/h
1	6,28	5,25	18	5,62	5,85
2	4,43	5,38	19	5,60	5,86
3	5,63	4,35	20	5,87	5,51
4	5,05	3,78	21	4,40	5,25
5	4,90	4,70	22	5,62	6,06
6	5,35	5,34	23	4,73	5,55
7	5,00	4,60	24	6,12	5,63
8	6,32	5,18	25	5,74	5,23
9	6,05	4,35	26	5,58	5,47
10	6,18	5,29	27	4,70	5,36
11	6,40	4,37	28	5,03	5,38
12	6,27	4,17	29	5,58	
13	6,25	4,85	30	5,80	
14	5,02	5,03	31	5,40	
15	5,35	5,15	32	5,23	
16	5,72	6,05	33	4,63	
17	6,15	6,50	34	5,27	

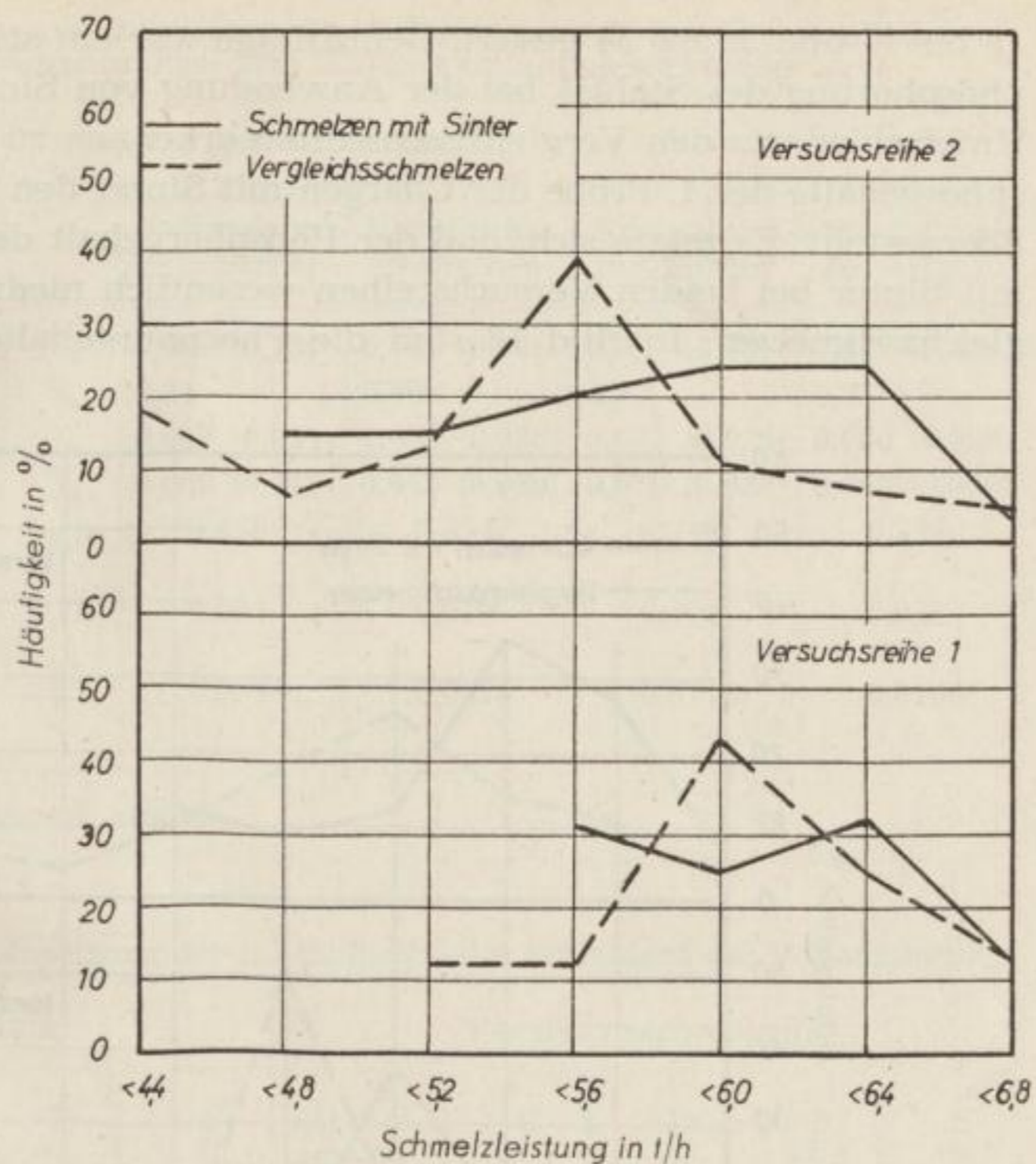


Bild 12. Schmelzleistungen

Dabei ergibt sich, wiederum einheitlich für beide Versuchsreihen, daß die Kochzeiten bei Anwendung von Sinter wesentlich kürzer sind als bei den normalen Schmelzen (Tabelle 5). Bei der Versuchsreihe 1 beträgt die mittlere Kochleistung bei den Chargen mit Sinter 20,01 t/h gegenüber 16,60 t/h bei den Vergleichsschmelzen. Bei der Versuchsreihe 2 sind die Werte 16,03 t/h bei Verwendung von Sinter und 15,05 t/h bei den normalen Chargen. Keine Eindeutigkeit besteht bei der Einschmelzzeit bzw. Einschmelzleistung. Bei der Versuchsreihe 1 weisen die Sinterchargen mit 8,29 t/h eine niedrigere Einschmelzleistung gegenüber den Vergleichschargen mit 8,64 t/h auf, während bei der Versuchsreihe 2 beim Arbeiten mit Sinter die Einschmelzleistung 8,76 t/h und bei den Vergleichsschmelzen 7,96 t/h beträgt.

Es kann also zusammenfassend für die Beurteilung der beiden Schmelzabschnitte gesagt werden, daß bei der Versuchsreihe 1 ausschließlich die Kochleistung und bei der Versuchsreihe 2 Einschmelz- und Kochleistung für die Erhöhung der Gesamtschmelzleistung bei der Anwendung von Sinter ausschlaggebend waren. Weitere Aufschlüsse konnte nur die Untersuchung der metallurgischen Vorgänge geben.

#### Die Entphosphorung bei den Versuchsschmelzen

Grundsätzliches über die Entphosphorungsreaktionen im allgemeinen und die Entphosphorung durch Kalkferrite im besonderen wurde bereits auf den Seiten

15 bis 17 und 32 bis 34 gesagt. Demzufolge war ein starker Einfluß auf die Entphosphorung des Stahles bei der Anwendung von Sinter zu erwarten. Um hier Unterschiede zu den Vergleichsschmelzen erkennen zu können, wurden die Phosphorgehalte der 1. Probe der Chargen mit Sinter den normalen Chargen gegenübergestellt. Es zeigte sich, daß der Phosphorgehalt der 1. Probe beim Arbeiten mit Sinter bei beiden Versuchsreihen wesentlich niedriger lag als bei den Vergleichsschmelzen. In Bild 13 sind die Phosphorgehalte der 1. Probe unter Zu-

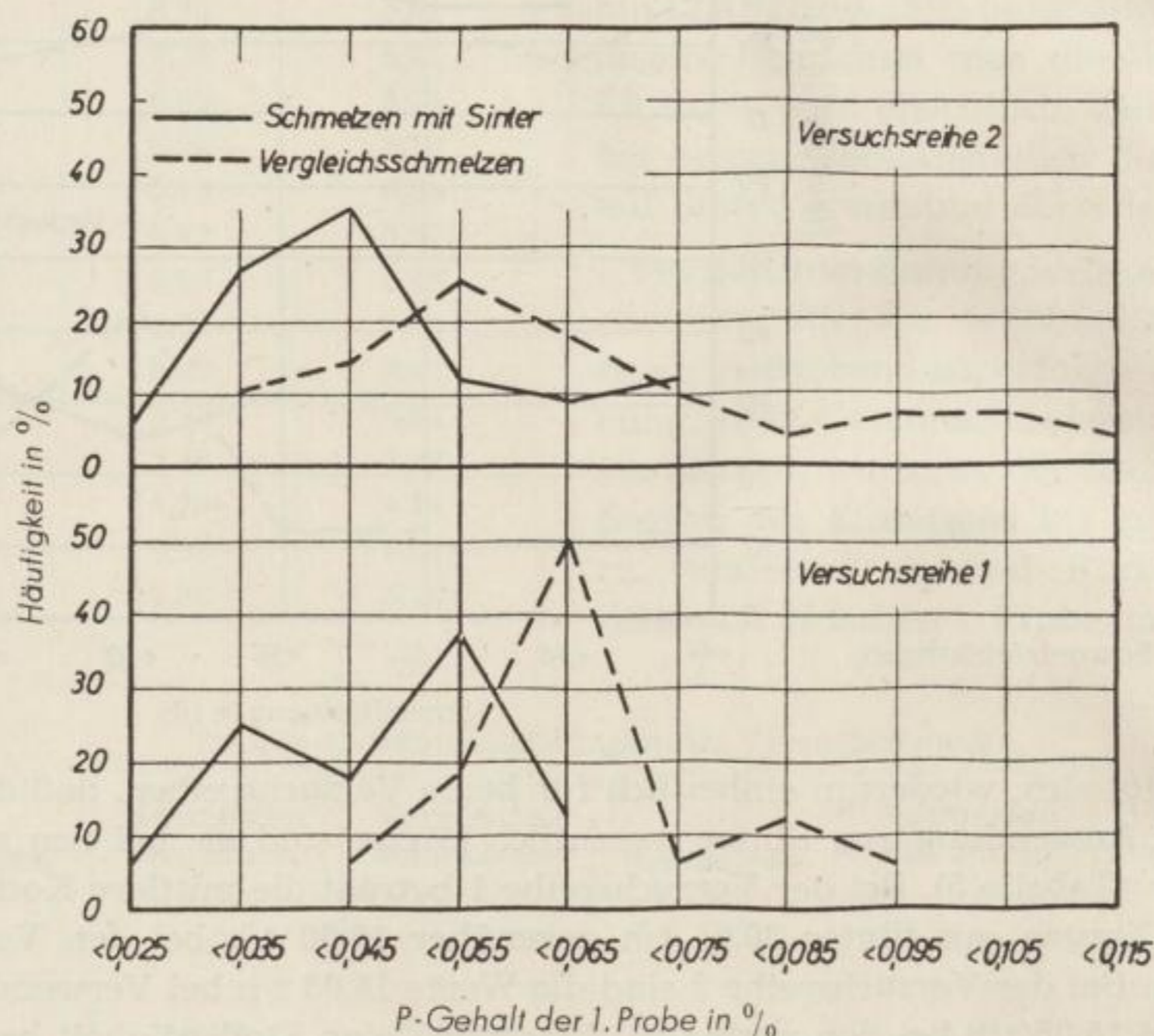


Bild 13. Phosphorgehalte der 1. Probe

sammenfassung in Klassengrenzwerte als Häufigkeitskurven dargestellt. Dem Bild ist zu entnehmen, daß sowohl bei Versuchsreihe 1 als auch bei Versuchsreihe 2 eine starke Verschiebung der Kurven der Versuchschargen zu niedrigeren Phosphorwerten eingetreten ist. Kennzeichnend sind auch die arithmetischen Mittelwerte der Phosphorgehalte der Chargen mit Sinter und der Vergleichschargen. Bei der Versuchsreihe 1 beträgt der mittlere Phosphorgehalt 0,043 ‰ beim Arbeiten mit Sinter gegenüber 0,062 ‰ bei den normalen Chargen; bei Versuchsreihe 2 sind die Werte 0,042 ‰ gegenüber 0,060 ‰ bei den Vergleichschargen (Tabelle 8). Die Einzelwerte dazu sind den Tabellen 9 und 10 zu entnehmen.

Eine noch bessere Aussagekraft im Hinblick auf die Entphosphorung hat das Verteilungsverhältnis  $(P_2O_5) : [P]$ . Zur Errechnung dieser Werte wurden die  $P_2O_5$ -Gehalte der Schlacken zum Zeitpunkt der 1. Stahlprobe bestimmt und mit dem Phosphorgehalt des Stahlbades ins Verhältnis gesetzt (Tabellen 11 und 12). Das

Tabelle 8. Mittlere Stahlzusammensetzung zum Zeitpunkt der 1. Probe und mittlere Entkohlungs-, Entphosphorungs- und Entschwefelungsgeschwindigkeit

		Versuchsreihe 1		Versuchsreihe 2	
		Schmelzen mit Sinter	Vergleichsschmelzen	Schmelzen mit Sinter	Vergleichsschmelzen
C	%	0,60 (0,18)*	0,78 (0,18)	0,98 (0,32)	1,09 (0,38)
Mn	%	0,34	0,36	0,33	0,34
P	%	0,043 (0,031)	0,062 (0,036)	0,042 (0,025)	0,060 (0,026)
S	%	0,066 (0,042)	0,065 (0,039)	0,070 (0,038)	0,068 (0,036)
Entkohlungs- geschwindigkeit	%/h	0,258	0,254	0,248	0,237
Entphosphorungs- geschwindigkeit	%/h	0,007	0,010	0,006	0,011
Entschwefelungs- geschwindigkeit	%/h	0,0094	0,0075	0,0116	0,0106

\* Die Endgehalte sind in Klammern gesetzt

Tabelle 9. Chemische Zusammensetzung der 1. Stahlprobe der Schmelzen der Versuchsreihe 1

Schmelzen mit Sinter					Vergleichsschmelzen				
Schmelzen-Nr.	C %	Mn %	P %	S %	Schmelzen-Nr.	C %	Mn %	P %	S %
1	0,72	0,40	0,038	0,068	1	0,61	0,30	0,038	0,064
2	1,12	0,52	0,058	0,068	2	0,88	0,33	0,064	0,070
3	1,73	0,28	0,048	0,068	3	1,13	0,48	0,046	0,060
4	0,52	0,33	0,056	0,062	4	0,76	0,35	0,062	0,064
5	0,89	0,29	0,054	0,058	5	1,22	0,45	0,070	0,070
6	0,45	0,34	0,054	0,060	6	0,90	0,32	0,058	0,060
7	0,63	0,38	0,052	0,060	7	0,94	0,30	0,060	0,076
8	0,76	0,32	0,050	0,080	8	0,62	0,31	0,050	0,060
9	0,47	0,40	0,054	0,062	9	0,58	0,34	0,058	0,078
10	0,10	0,20	0,030	0,054	10	0,66	0,28	0,058	0,060
11	0,60	0,29	0,022	0,068	11	0,35	0,37	0,056	0,060
12	0,65	0,35	0,028	0,064	12	0,58	0,25	0,089	0,076
13	0,83	0,39	0,044	0,074	13	1,12	0,54	0,080	0,060
14	0,22	0,27	0,034	1,070	14	0,85	0,28	0,080	0,066
15	0,28	0,30	0,038	0,080	15	0,50	0,40	0,058	0,058
16	0,59	0,33	0,030	0,052	16	0,57	0,42	0,053	0,052

arithmetische Mittel der jeweils 16 Werte für das Verteilungsverhältnis beträgt im Falle der Versuchsreihe 1 für die normalen Schmelzen 40,6 und für die Versuchsschmelzen mit Sinter 68,2. Für die Versuchsreihe 2 steht der Wert 37,3 bei den normalen Schmelzen dem von 63,0 bei der Verwendung von Sinter gegen-

Tabelle 11. Einzelwerte der Schlackenauswertung, Versuchsreihe 1

Schmelzen mit Sinter					Vergleichsschmelzen				
Schmelzen-Nr.	$\frac{\text{CaO}}{\text{SiO}_2}$	$\frac{(\text{P}_2\text{O}_5)}{[\text{P}]}$	$\frac{(\text{S})}{[\text{S}]}$	$K_{\text{Mn}}$	Schmelzen-Nr.	$\frac{\text{CaO}}{\text{SiO}_2}$	$\frac{(\text{P}_2\text{O}_5)}{[\text{P}]}$	$\frac{(\text{S})}{[\text{S}]}$	$K_{\text{Mn}}$
1	2,24	85,6	7,2	0,47	1	1,75	49,5	2,8	0,27
2	2,36	58,0	4,0	0,35	2	1,60	37,4	2,1	0,23
3	1,73	48,8	2,5	0,27	3	1,30	47,2	8,2	0,29
4	1,90	52,2	5,6	0,36	4	1,75	42,1	10,0	0,36
5	1,71	62,6	5,5	0,28	5	1,35	37,3	2,3	0,26
6	2,47	48,9	5,0	0,39	6	1,17	17,5	3,3	0,18
7	1,78	41,0	5,0	0,51	7	2,25	34,7	6,2	0,36
8	2,48	48,0	6,9	0,53	8	1,50	59,0	11,3	0,18
9	2,18	39,8	6,6	0,49	9	2,33	45,9	6,8	0,34
10	2,73	72,4	12,4	0,42	10	1,96	43,4	4,0	0,13
11	2,88	154,0	9,4	0,52	11	2,27	63,1	3,3	0,20
12	2,57	97,2	12,5	0,46	12	2,37	29,4	1,6	0,23
13	2,57	73,4	10,5	0,39	13	2,06	32,8	3,3	0,81
14	1,87	86,2	8,4	0,26	14	1,65	38,7	2,6	0,16
15	2,28	86,9	2,5	0,31	15	1,72	44,5	1,4	0,59
16	3,03	56,3	4,8	0,46	16	1,50	27,2	4,2	0,38

über. Es können also für beide Versuchsreihen übereinstimmend bei Anwendung von Sinter bedeutend höhere Werte für das Verteilungsverhältnis des Phosphors, gleichbedeutend mit einer besseren Entphosphorung, festgestellt werden (Tabelle 13).

In Bild 14 erfuhren die Einzelwerte des Verteilungsverhältnisses wiederum — unter Zusammenfassung in Klassengrenzwerte — eine Darstellung als Häufigkeitskurven. Sowohl bei der Versuchsreihe 1 als auch im Falle der Versuchsreihe 2 sind die Kurven der Werte mit Sinter wesentlich nach rechts, also zu höheren Werten, für das Verteilungsverhältnis verschoben. Die bedeutend höheren Werte für das Verteilungsverhältnis  $(\text{P}_2\text{O}_5) : [\text{P}]$  sowie die wesentlich niedrigeren Phosphorgehalte der 1. Probe beim Arbeiten mit Sinter, festgestellt bei beiden Versuchsreihen, berechtigen zu der Aussage, daß die Entphosphorungsreaktionen während des Einschmelzens bedeutend günstiger ablaufen und eine weitgehendere Entphosphorung in diesem Zeitabschnitt möglich ist als beim normalen Verfahren, bei dem Kalk und Eisenoxyde getrennt in den Einsatz gegeben werden.

Die Entphosphorung des Stahlbades während der Kochzeit kann durch die Entphosphorungsgeschwindigkeit gekennzeichnet werden. Bei der Betrachtung der mittleren Entphosphorungsgeschwindigkeiten der Versuchschargen und der Vergleichschargen fällt auf, daß übereinstimmend bei beiden Versuchsreihen eine geringere Entphosphorungsgeschwindigkeit beim Arbeiten mit Sinter zu verzeichnen ist (Tabelle 8). Dies berechtigt aber keineswegs zu der Schlußfolge-

Tabelle 10. Chemische Zusammensetzung der 1. Stahlprobe der Schmelzen der Versuchsreihe 2

Schmelzen mit Sinter										Vergleichsschmelzen									
Schmelzen-Nr.	C %	Mn %	P %	S %	Schmelzen-Nr.	C %	Mn %	P %	S %	Schmelzen-Nr.	C %	Mn %	P %	S %	Schmelzen-Nr.	C %	Mn %	P %	S %
1	0,92	0,29	0,034	0,058	18	1,01	0,39	0,036	0,063	1	0,94	0,28	0,034	0,067	18	1,30	0,36	0,095	0,063
2	1,03	0,29	0,023	0,059	19	1,20	0,34	0,032	0,078	2	1,08	0,35	0,036	0,062	19	1,72	0,28	0,110	0,055
3	0,74	0,25	0,033	0,079	20	0,94	0,27	0,040	0,071	3	0,83	0,46	0,040	0,067	20	1,01	0,31	0,072	0,067
4	0,96	0,30	0,018	0,059	21	0,86	0,37	0,045	0,070	4	1,22	0,54	0,041	0,059	21	1,45	0,33	0,060	0,064
5	0,42	0,25	0,040	0,075	22	0,86	0,29	0,055	0,069	5	0,81	0,51	0,030	0,069	22	1,23	0,21	0,047	0,060
6	0,92	0,42	0,030	0,071	23	1,08	0,42	0,050	0,070	6	1,20	0,44	0,060	0,059	23	0,95	0,35	0,055	0,065
7	1,04	0,64	0,063	0,067	24	0,95	0,37	0,077	0,067	7	1,20	0,37	0,070	0,058	24	0,93	0,29	0,090	0,080
8	0,80	0,25	0,030	0,065	25	1,36	0,29	0,038	0,079	8	0,80	0,32	0,050	0,073	25	0,81	0,27	0,075	0,079
9	1,05	0,40	0,065	0,061	26	1,00	0,34	0,045	0,070	9	0,39	0,25	0,050	0,085	26	1,05	0,36	0,100	0,082
10	1,28	0,43	0,076	0,058	27	1,50	0,33	0,035	0,080	10	1,16	0,29	0,040	0,063	27	1,44	0,20	0,048	0,055
11	0,64	0,27	0,035	0,070	28	0,80	0,37	0,040	0,073	11	0,83	0,41	0,060	0,072	28	1,36	0,29	0,052	0,079
12	1,01	0,34	0,030	0,057	29	0,85	0,22	0,058	0,088	12	0,98	0,38	0,030	0,077					
13	0,80	0,27	0,030	0,070	30	0,86	0,30	0,037	0,075	13	1,34	0,42	0,049	0,067					
14	0,73	0,22	0,040	0,090	31	0,90	0,33	0,043	0,073	14	1,19	0,30	0,034	0,075					
15	0,95	0,32	0,036	0,087	32	0,71	0,27	0,033	0,065	15	0,96	0,26	0,051	0,055					
16	1,00	0,29	0,050	0,067	33	0,94	0,50	0,074	0,069	16	1,00	0,37	0,090	0,073					
17	1,23	0,29	0,033	0,070	34	0,95	0,28	0,040	0,073	17	1,15	0,38	0,070	0,065					

Verlagsgesellschaft  
Freiburg i. Br.

Tabelle 12. Einzelwerte der Schlackenauswertung, Versuchsreihe 2

Schmelzen mit Sinter										Vergleichsschmelzen									
Schmelzen-Nr.	CaO SiO <sub>2</sub>	(P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ) [P]	(S) [S]	K <sub>Mn</sub>	Schmelzen-Nr.	CaO SiO <sub>2</sub>	(P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ) [P]	(S) [S]	K <sub>Mn</sub>	Schmelzen-Nr.	CaO SiO <sub>2</sub>	(P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ) [P]	(S) [S]	K <sub>Mn</sub>	Schmelzen-Nr.	CaO SiO <sub>2</sub>	(P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ) [P]	(S) [S]	K <sub>Mn</sub>
1	1,89	80,5	7,4	0,25	18	1,86	67,0	8,1	0,26	1	1,59	65,0	5,1	0,22	18	1,43	12,0	6,7	0,13
2	1,97	62,6	6,9	0,37	19	1,70	64,3	5,8	0,31	2	1,26	24,0	3,9	0,26	19	1,15	5,5	7,4	0,07
3	1,59	59,5	4,9	0,24	20	1,57	63,0	5,6	0,27	3	1,33	53,4	3,6	0,35	20	1,49	3,8	6,0	0,12
4	2,30	114,9	8,3	0,28	21	1,72	74,1	6,7	0,24	4	1,52	52,0	5,9	0,45	21	1,56	11,4	6,6	0,13
5	1,65	56,8	5,9	0,21	22	1,48	45,5	6,4	0,17	5	1,40	73,0	3,6	0,45	22	1,45	41,5	6,3	0,09
6	1,71	63,1	6,2	0,37	23	1,82	59,8	6,9	0,29	6	1,37	40,8	4,2	0,29	23	1,46	37,5	4,6	0,17
7	1,50	11,6	5,8	0,31	24	1,50	34,2	7,0	0,18	7	—	—	—	—	24	1,17	7,6	3,4	0,14
8	1,74	35,3	8,0	—	25	1,63	90,1	5,7	0,22	8	1,58	39,8	4,8	0,26	25	1,27	24,2	5,2	0,12
9	1,42	32,5	6,6	0,17	26	1,56	57,5	6,4	0,22	9	1,61	38,8	3,6	0,27	26	1,25	13,1	4,3	0,16
10	1,40	16,6	6,6	0,17	27	1,72	81,2	5,5	0,31	10	1,42	45,8	5,2	0,20	27	1,43	47,3	5,5	0,12
11	1,77	86,8	5,7	0,23	28	2,11	68,2	6,7	0,37	11	1,32	41,7	4,2	—	28	1,73	47,7	6,2	0,22
12	1,80	82,4	7,2	0,25	29	1,38	38,0	5,5	0,14	12	1,88	62,7	5,1	0,35					
13	1,87	74,5	7,3	0,27	30	1,65	100,0	5,7	0,20	13	1,56	54,7	5,8	0,28					
14	1,65	72,2	5,0	0,19	31	1,68	60,8	6,7	0,20	14	1,47	61,5	4,5	0,38					
15	1,79	83,8	5,1	0,24	32	2,19	77,0	7,7	0,28	15	2,00	55,8	6,9	0,21					
16	1,65	49,8	5,8	0,25	33	1,48	24,2	6,7	0,21	16	1,14	22,8	4,1	0,21					
17	1,98	74,3	7,3	0,29	34	1,53	73,0	7,4	0,25	17	1,34	17,6	5,9	0,17					

Bergakademie  
- Bücherei -  
Freiberg i. Sa.

Bergakademie  
- Bücherei -  
Freiberg i. Sa.



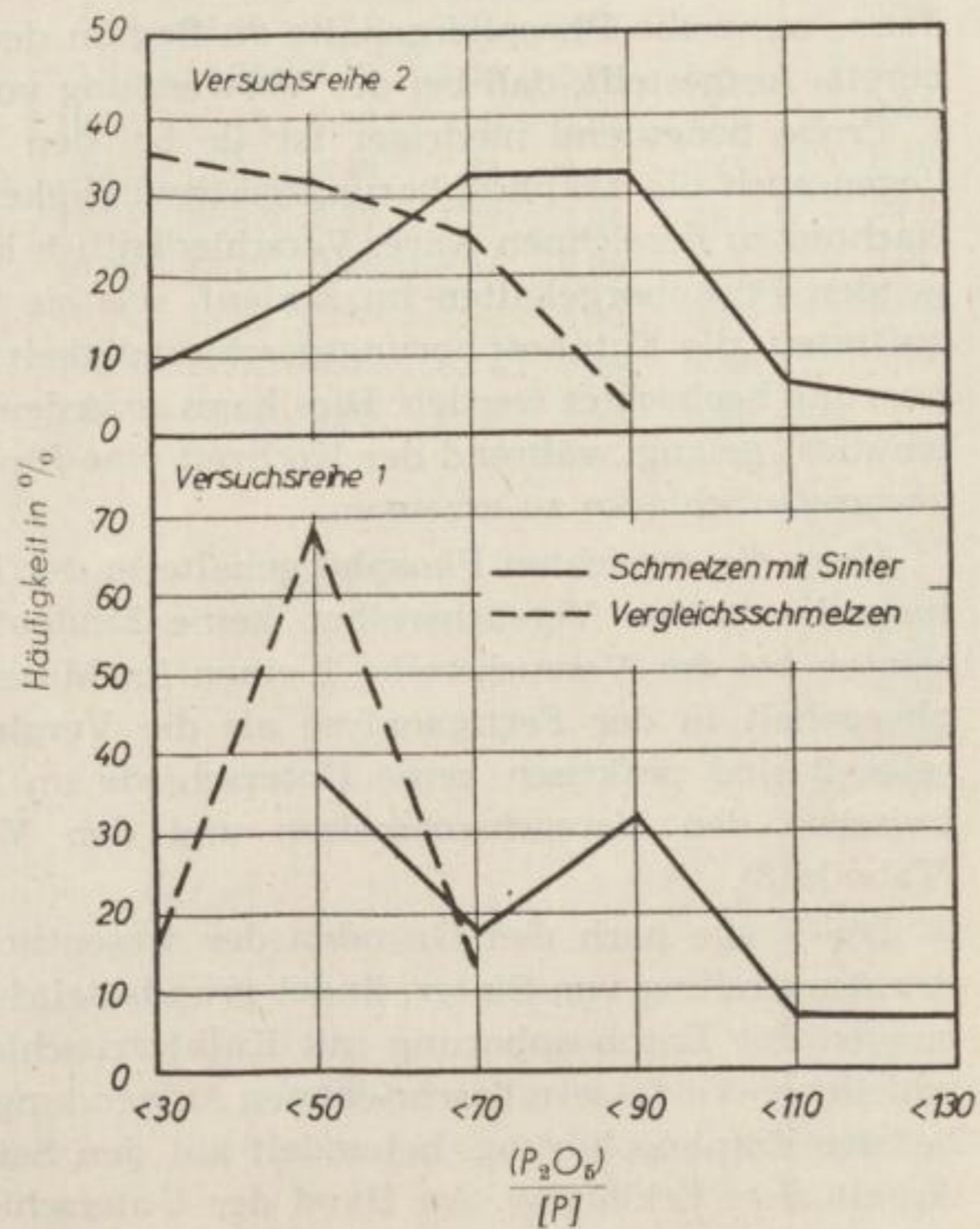
Tabelle 13. Auswertung der Einlaufschlacken (Mittelwerte)

		Versuchsreihe 1		Versuchsreihe 2	
		Schmelzen mit Sinter	Vergleichsschmelzen	Schmelzen mit Sinter	Vergleichsschmelzen
CaO	%	40,53	38,64	39,43	36,38
SiO <sub>2</sub>	%	18,05	22,38	23,58	25,58
FeO	%	11,09	8,99	7,53	7,31
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	%	2,89	1,70	2,22	1,92
FeO <sub>ges.</sub>	%	13,37	10,33	9,53	9,06
MnO	%	11,15	12,92	12,40	13,70
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	%	4,85	3,04	4,73	4,22
MgO	%	7,90	9,79	7,22	8,48
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	%	2,68	2,42	2,43	1,81
S	%	0,44	0,30	0,45	0,34
$\frac{\text{CaO}}{\text{SiO}_2}$		2,30	1,78	1,68	1,42
$\frac{(\text{P}_2\text{O}_5)}{[\text{P}]}$		68,20	40,60	63,00	37,30
$\frac{(\text{S})}{[\text{S}]}$		6,88	4,59	6,49	5,13
K <sub>Mn</sub>		0,41	0,31	0,25	0,22

rung, daß bei den Schmelzen mit Sinter während der Kochzeit eine schlechtere Entphosphorung vor sich geht. Bekanntlich verlaufen metallurgische Reaktionen, im vorliegenden Falle die Entphosphorung, mit geringer werdender Konzentration der Reaktionspartner immer langsamer, um allmählich einem Grenzwert, dem Gleichgewicht, zuzustreben. Dies bedeutet speziell für den vorliegenden Fall, daß mit geringer werdendem Phosphorgehalt der 1. Probe die Entphosphorung während der Kochzeit langsamer verläuft (Bild 15). Es ist demzufolge die

Bild 14

Verteilungsverhältnis  $\frac{(\text{P}_2\text{O}_5)}{[\text{P}]}$   
zum Zeitpunkt der 1. Probe



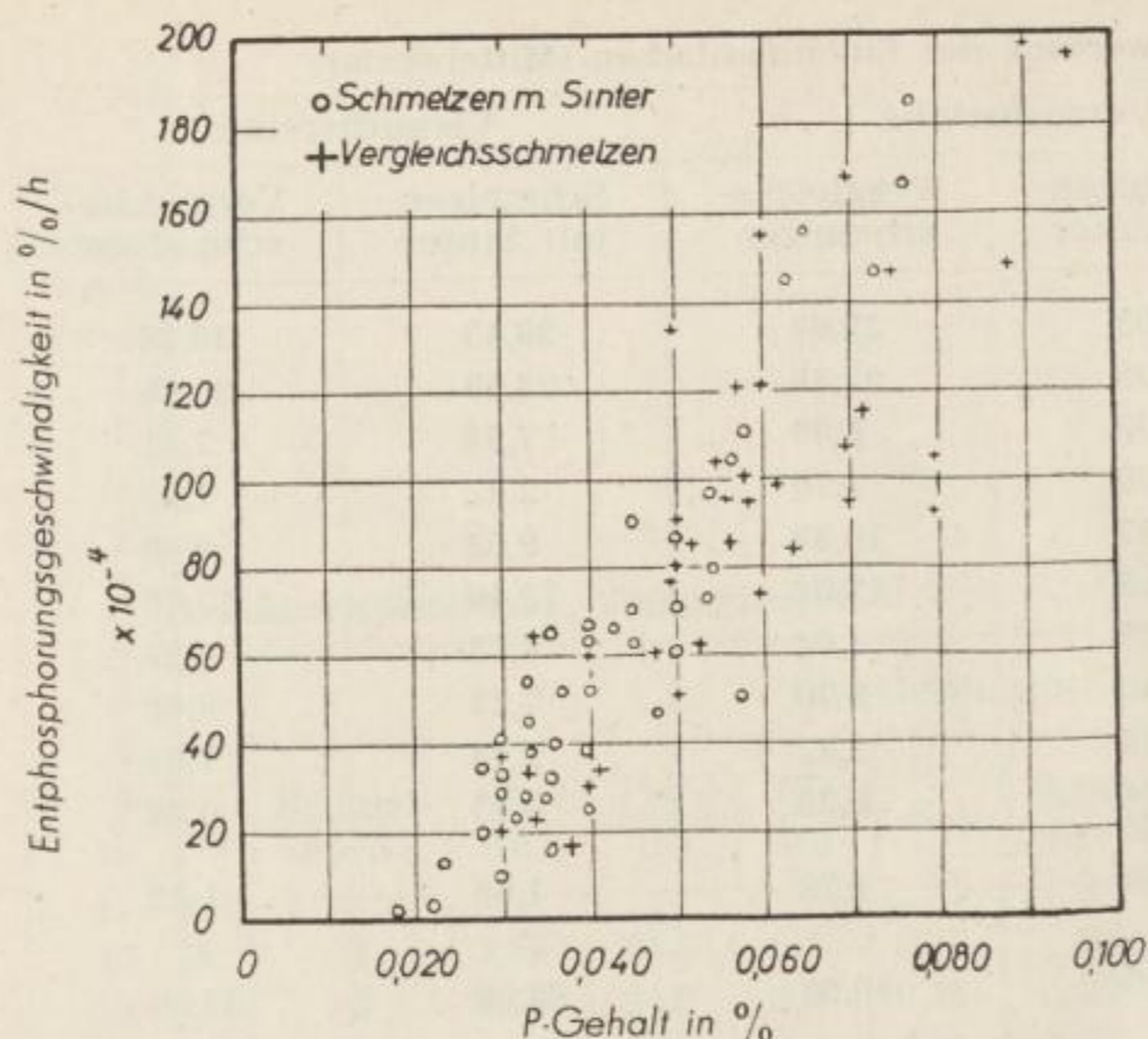


Bild 15  
Entphosphorungsgeschwindigkeit in Abhängigkeit vom Phosphorgehalt der 1. Probe

anfangs getroffene Feststellung dahingehend zu ergänzen, daß die Entphosphorung des Stahlbades während der Kochzeit nur dann durch die Entphosphorungsgeschwindigkeit gekennzeichnet ist und mit anderen Chargen verglichen werden kann, wenn die Phosphorgehalte zu Beginn der Kochzeit gleich sind. Es wurde bereits festgestellt, daß bei der Verwendung von Sinter der Phosphorgehalt der 1. Probe bedeutend niedriger ist als bei den Vergleichschargen. Entsprechend liegen auch die Entphosphorungsgeschwindigkeiten niedriger, ohne daß dies als Nachteil zu bezeichnen wäre. Verschiedentlich konnte sogar bei sehr niedrig liegenden Phosphorgehalten im Einlauf, wie sie bei der Verwendung von Sinter auftreten, die Entphosphorungsgeschwindigkeit 0 oder sogar geringe Rückphosphorung beobachtet werden. Dies kann so gedeutet werden, daß es in diesen Fällen nicht gelang, während der Kochzeit eine für diese niedrigen Phosphorgehalte geeignete Schlacke zu erzeugen.

Über die erreichten Phosphorgehalte in der Fertiganalyse ergab die Auswertung der beiden Versuchsreihen keine Eindeutigkeit. Die Chargen mit Sinter zeigten bei der Versuchsreihe 1 einen im Mittel um 0,005 % niedrigeren Phosphorgehalt in der Fertiganalyse als die Vergleichschargen. Bei der Versuchsreihe 2 sind praktisch keine Unterschiede im Phosphorgehalt der Fertigprobe zwischen den Versuchsschmelzen und den Vergleichsschmelzen festzustellen (Tabelle 8).

Die Frage nach den Gründen der wesentlich besseren Entphosphorung bei der Anwendung von Sinter, findet grundsätzlich durch die theoretischen Erörterungen der Entphosphorung mit Kalkferritschlacken sowie durch die von verschiedenen Verfassern beschriebenen Anwendungsmöglichkeiten von Kalkferriten bei der Entphosphorung, behandelt auf den Seiten 15 bis 17 und 32 bis 34 der Arbeit, ihre Erklärung. An Hand der Unterschiede der chemischen Zusammen-

Tabelle 14. Chemische Zusammensetzung der Einlaufschlacken, Versuchsreihe 1

Schmelzen-Nr.	Schmelzen mit Sinter										Schmelzen-Nr.	Vergleichsschmelzen									
	CaO %	SiO <sub>2</sub> %	FeO %	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> %	FeO <sub>ges</sub> %	MnO %	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> %	MgO %	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> %	S %		CaO %	SiO <sub>2</sub> %	FeO %	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> %	FeO <sub>ges</sub> %	MnO %	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> %	MgO %	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> %	S %
1	38,08	17,01	12,80	3,16	15,65	13,37	6,09	4,54	3,25	0,49	1	34,18	19,54	14,08	2,77	16,58	18,23	—	7,26	1,88	0,18
2	41,13	17,37	7,54	—	7,54	11,33	12,44	7,51	2,20	0,27	2	36,46	22,76	12,05	—	12,05	17,22	—	8,15	2,39	0,15
3	38,82	22,43	11,15	—	11,15	11,42	3,91	9,86	2,34	0,17	3	36,77	28,40	6,01	1,50	7,36	12,39	—	11,34	2,17	0,48
4	36,16	18,99	9,85	5,63	14,92	13,66	6,89	4,81	2,92	0,35	4	33,55	19,19	14,52	1,75	16,10	15,81	0,97	10,14	2,61	0,64
5	34,98	20,51	12,34	2,26	14,38	14,71	2,90	7,34	3,38	0,32	5	39,87	29,59	5,33	1,56	6,73	11,49	—	9,16	2,61	0,16
6	45,65	18,45	8,84	2,66	11,24	9,80	3,30	7,92	2,64	0,30	6	36,12	30,92	7,01	0,11	7,10	12,66	2,37	8,94	1,03	0,20
7	40,44	22,74	8,67	1,45	9,97	7,41	—	12,41	2,13	0,30	7	48,67	21,63	6,01	2,61	8,36	6,88	2,27	8,53	2,08	0,47
8	40,30	16,21	8,38	3,87	11,86	9,82	4,10	6,46	2,40	0,55	8	39,14	25,78	6,47	0,71	7,11	12,08	4,02	8,46	2,95	0,68
9	42,92	19,69	9,31	3,27	12,26	7,46	9,80	4,12	2,15	0,41	9	41,64	17,90	8,88	1,19	9,95	9,89	3,41	11,33	2,66	0,53
10	38,00	13,92	18,19	2,88	20,78	9,91	6,90	6,25	2,17	0,67	10	43,86	22,33	5,30	—	5,30	11,52	2,20	10,85	2,52	0,24
11	42,79	14,86	10,54	4,25	14,37	8,01	3,58	10,89	3,39	0,64	11	42,64	18,78	5,58	1,52	6,95	12,96	0,94	13,23	3,53	0,20
12	43,66	16,97	11,18	2,92	13,81	10,46	6,81	4,05	2,72	0,80	12	41,98	17,65	9,95	1,58	11,37	12,51	0,41	12,92	2,61	0,12
13	44,41	17,23	10,97	0,82	11,71	11,63	—	9,59	3,23	0,78	13	40,62	19,72	10,38	2,18	12,34	8,25	9,68	5,63	2,62	0,20
14	37,02	19,81	14,20	1,00	15,10	15,50	0,70	7,30	2,93	0,59	14	34,02	20,62	8,56	2,17	10,52	18,10	3,91	8,85	3,09	0,17
15	43,69	19,19	8,21	4,05	11,86	11,37	0,16	9,52	3,30	0,20	15	31,49	18,28	14,84	3,17	17,70	11,95	5,71	11,46	2,58	0,08
16	40,49	13,35	15,28	3,25	17,31	12,46	0,32	13,47	1,69	0,25	16	37,30	25,00	8,86	1,02	9,77	14,82	0,60	10,32	1,44	0,22

Tabelle 15a. Chemische Zusammensetzung der Einlaufschlacken der Schmelzen mit Sinter, Versuchsreihe 2

Schmelzen-Nr.	CaO %	SiO <sub>2</sub> %	FeO %	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> %	FeO <sub>ges</sub> %	MnO %	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> %	MgO %	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> %	S %	Schmelzen-Nr.	CaO %	SiO <sub>2</sub> %	FeO %	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> %	FeO <sub>ges</sub> %	MnO %	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> %	MgO %	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> %	S %
1	40,91	21,60	8,06	3,08	10,83	12,40	4,42	6,64	2,73	0,43	18	41,77	22,52	5,61	2,31	7,69	11,57	6,65	6,10	2,41	0,51
2	42,89	21,80	9,01	3,85	12,47	9,79	2,85	5,34	1,44	0,41	19	39,57	23,24	9,70	1,82	11,34	12,36	3,87	5,97	2,06	0,45
3	37,11	23,24	9,64	3,15	12,47	12,90	4,12	7,42	1,96	0,39	20	34,67	22,06	9,83	2,80	12,35	12,36	3,59	10,93	2,52	0,40
4	43,75	19,00	8,57	2,80	11,09	12,02	2,76	5,92	2,68	0,49	21	38,47	22,34	8,00	1,68	9,51	14,72	4,86	5,32	3,33	0,47
5	38,71	23,38	8,44	2,52	10,71	12,67	4,28	6,66	2,27	0,44	22	39,32	26,54	4,79	2,31	6,87	11,69	3,87	8,07	2,50	0,44
6	39,32	23,00	7,31	1,96	9,07	10,28	2,38	7,40	1,89	0,44	23	41,04	22,50	6,43	2,24	8,45	12,18	3,31	6,50	2,99	0,48
7	41,16	27,50	3,90	0,98	4,78	9,75	7,12	8,96	0,73	0,39	24	34,45	26,24	4,66	1,54	6,04	12,50	5,10	7,02	2,63	0,47
8	32,20	22,56	—	—	—	—	—	7,51	1,06	0,52	25	38,47	23,60	7,69	2,10	9,58	12,36	4,35	7,11	3,44	0,45
9	38,85	27,36	4,60	1,54	5,98	14,45	3,71	7,31	2,11	0,40	26	39,82	25,50	5,29	2,94	7,93	12,44	4,06	6,98	2,59	0,45
10	37,97	27,18	4,28	1,26	5,41	13,96	7,12	7,40	1,26	0,39	27	38,10	22,20	10,00	1,47	11,32	12,06	4,63	7,66	2,84	0,44
11	39,69	22,44	8,44	2,38	10,58	12,45	4,50	7,06	3,04	0,40	28	42,87	20,24	7,56	3,36	10,58	10,69	4,06	7,33	2,73	0,49
12	39,69	22,02	7,06	2,66	9,45	12,67	4,38	7,78	2,47	0,41	29	37,00	26,84	6,17	1,40	7,43	11,57	4,86	8,92	2,20	0,48
13	40,67	21,80	9,20	2,94	11,85	11,87	3,67	4,87	2,23	0,51	30	36,75	22,34	8,95	0,98	9,83	14,41	4,63	6,96	3,71	0,43
14	39,20	23,78	8,44	2,24	10,46	12,22	2,46	8,51	2,89	0,45	31	40,67	24,32	6,43	1,40	7,69	12,90	3,78	6,28	2,61	0,49
15	39,45	22,04	7,69	2,24	9,71	12,86	3,36	7,78	3,02	0,44	32	41,65	19,00	9,40	2,87	11,98	11,53	3,59	8,09	2,54	0,50
16	39,69	24,02	8,06	2,66	10,45	11,91	4,33	6,84	2,49	0,39	33	37,25	25,22	4,91	1,26	5,95	14,53	6,05	8,00	1,79	0,46
17	39,81	20,82	9,83	3,22	12,51	12,51	5,03	6,53	2,45	0,51	34	35,77	23,36	9,89	1,61	11,34	12,90	4,39	8,07	2,91	0,54

setzung der Schlacken zum Zeitpunkt der 1. Stahlprobe bei der Verwendung von Sinter im Einsatz gegenüber der normalen Arbeitsweise sollen noch einige Gedanken hierzu geäußert werden. Für die Versuchsreihe 1 sind die Schlackenzusammensetzungen aus Tabelle 14, für die Versuchsreihe 2 aus den Tabellen 15a und 15b zu ersehen. Die arithmetischen Mittelwerte für beide Versuchsreihen gehen aus Tabelle 13 hervor.

Tabelle 15b. Chemische Zusammensetzung der Einlaufschlacken der Vergleichsschmelzen, Versuchsreihe 2.

Schmelzen-Nr.	CaO %	SiO <sub>2</sub> %	FeO %	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> %	FeO <sub>ges</sub> %	MnO %	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> %	MgO %	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> %	S %
1	40,01	25,20	7,37	2,08	9,25	12,00	3,78	7,11	2,21	0,34
2	32,86	26,04	7,84	2,73	10,30	13,68	3,27	10,97	1,34	0,24
3	33,08	24,98	9,36	3,12	12,17	15,97	1,70	8,54	2,13	0,24
4	33,76	22,18	10,41	3,48	13,54	16,36	2,93	7,02	2,13	0,35
5	36,26	25,82	8,78	1,95	10,53	11,80	3,12	8,74	2,18	0,25
6	30,82	22,46	10,24	2,21	12,23	19,36	1,75	10,72	2,45	0,25
7	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
8	37,96	24,10	7,72	2,28	9,77	12,22	3,12	9,76	1,99	0,35
9	36,26	22,50	11,70	1,82	13,34	12,22	2,93	8,87	1,94	0,31
10	36,94	26,02	7,14	2,41	9,31	13,26	2,46	8,56	1,83	0,33
11	33,97	25,60	10,06	1,56	11,46	—	3,93	7,80	2,50	0,30
12	40,01	21,38	9,59	2,99	12,28	13,30	—	7,02	1,88	0,39
13	37,85	24,06	8,07	1,17	9,12	13,89	3,31	7,58	2,68	0,39
14	31,16	21,14	13,69	4,55	17,79	14,04	—	9,02	2,09	0,34
15	40,90	20,44	8,66	2,34	10,76	13,05	3,87	7,75	2,82	0,38
16	30,26	26,60	8,13	1,76	9,71	16,95	3,49	8,76	2,05	0,30
17	36,49	27,36	4,56	1,69	6,08	13,93	5,39	8,00	1,23	0,38
18	40,45	28,36	3,04	1,17	4,09	11,51	5,20	8,62	1,14	0,42
19	35,12	30,44	3,10	0,98	3,98	16,84	4,16	8,47	0,60	0,41
20	42,15	28,28	3,04	1,43	4,33	11,10	4,35	7,64	0,27	0,40
21	40,45	25,90	3,45	1,24	4,57	11,20	7,93	8,49	0,68	0,42
22	38,07	26,36	4,86	1,11	5,86	13,44	4,25	8,18	1,95	0,38
23	38,18	26,08	5,38	0,98	6,26	13,26	5,39	7,64	2,06	0,30
24	34,56	29,42	5,38	0,98	6,26	12,63	6,84	9,50	0,68	0,27
25	34,23	27,00	6,03	1,04	6,96	15,34	5,84	8,76	1,82	0,41
26	36,60	29,38	4,62	1,11	5,62	13,02	5,61	8,15	1,31	0,35
27	35,80	25,02	7,25	1,50	8,60	13,83	4,25	9,36	2,27	0,30
28	40,23	23,28	7,25	2,15	9,18	11,93	4,73	7,24	2,59	0,49

Bei der Betrachtung der mittleren CaO- und SiO<sub>2</sub>-Werte ist festzustellen, daß bei den Schmelzen mit Sinter übereinstimmend bei beiden Versuchsreihen gegenüber den Vergleichsschmelzen ein höherer Kalkgehalt und ein niedrigerer Kieselsäuregehalt vorliegt. Es ist dies bei der Versuchsreihe 1 ein um rund 2% höherer CaO-Gehalt und ein um 4,3% niedrigerer SiO<sub>2</sub>-Gehalt, bei der Versuchsreihe 2 etwa 3% mehr CaO und 2% weniger SiO<sub>2</sub> in den Einlaufschlacken vorhanden.

Demzufolge liegen auch die Werte für die Basizität der Schlacke, worunter das Verhältnis  $\text{CaO} : \text{SiO}_2$  zu verstehen ist, zum Zeitpunkt der 1. Probe erheblich höher als bei der normalen Arbeitsweise. Dies ist ein wesentlicher Faktor für die weitgehende Entphosphorung des Stahlbades bei Verwendung von Sinter. Betrachtet man die mittleren Werte für die Basizität (Tabelle 13), so kann man im Falle der Versuchsreihe 1 schon im Einlauf bei einem Basengrad von 2,30 von einer mittelbasischen Schlacke sprechen, während die Schlacken der Vergleichsschmelzen mit einem mittleren Basengrad von 1,78 an der oberen Grenze der Schlacken mit sauerem Charakter liegen. Bei der Versuchsreihe 2 liegen die absoluten Werte für den Basengrad nicht so hoch. Aber auch hier ist die Basizität der Schlacken bei Verwendung von Sinter mit 1,68 beträchtlich höher als bei den normal gefahrenen Schmelzen mit 1,42 im Mittel. Für die bildliche Darstellung der Unterschiede in den Basengraden wurden wiederum Häufigkeitskurven gewählt (Bild 16). Aus dem Kurvenverlauf sind die höheren Basizitäten der Schlacke beim Arbeiten mit Sinter im Einsatz bei beiden Versuchsreihen ersichtlich. Die Stoffbilanz für Kalk und Eisen-Sauerstoffverbindungen, über die in einem weiteren Abschnitt noch zu berichten sein wird, zeigt, daß die höheren Basizitäten bei der Anwendung von Sinter im allgemeinen nicht auf höhere Kalkanteile im

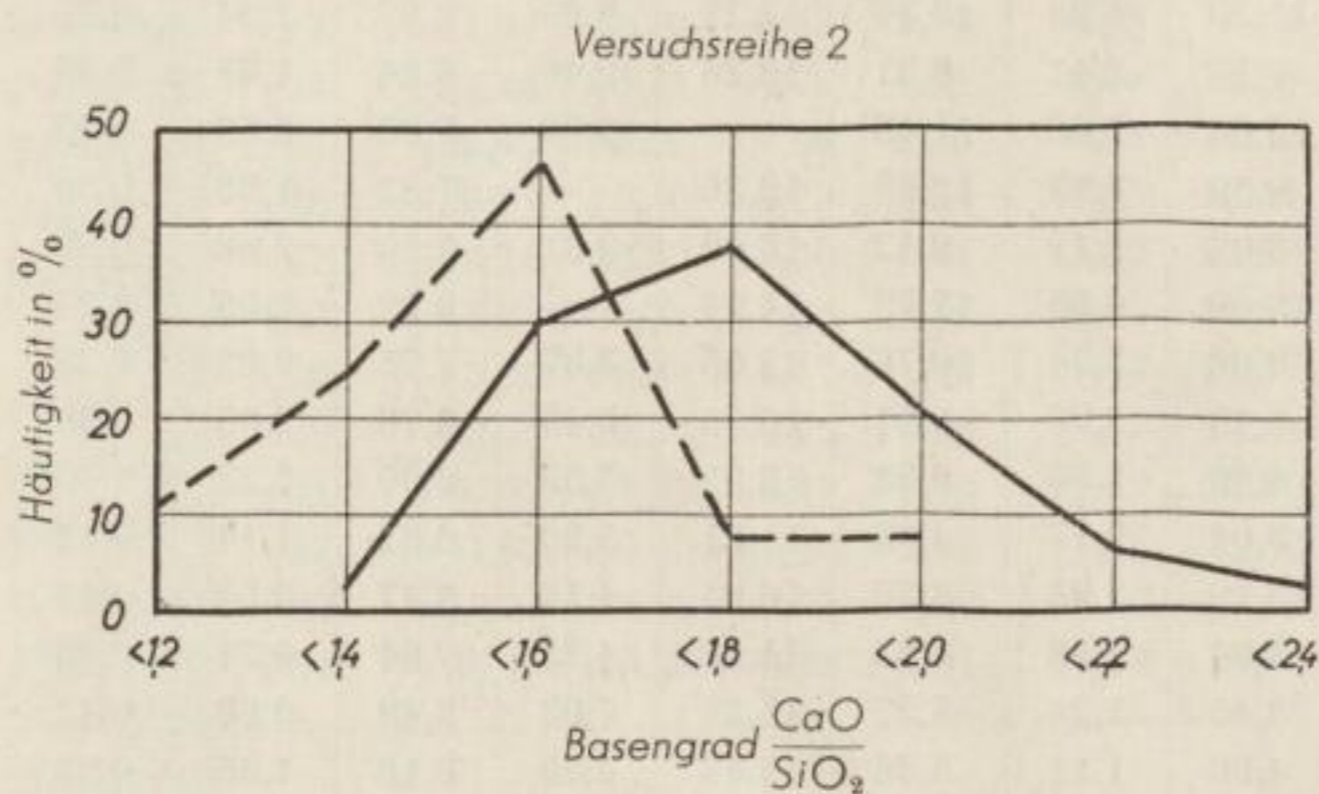


Bild 16a

Basengrad  $\frac{\text{CaO}}{\text{SiO}_2}$   
zum Zeitpunkt der 1. Probe

— Schmelzen mit Sinter  
- - - Vergleichsschmelzen

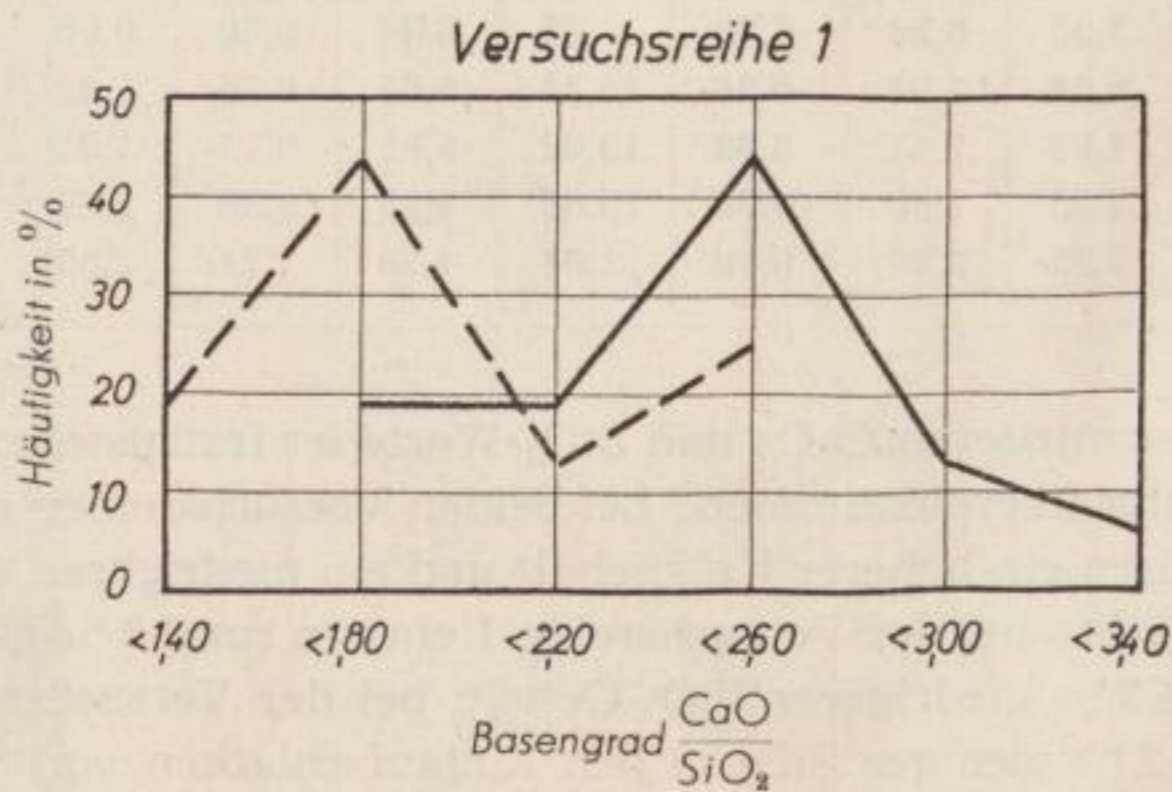


Bild 16b.

Basengrad  $\frac{\text{CaO}}{\text{SiO}_2}$   
zum Zeitpunkt der 1. Probe

— Schmelzen mit Sinter  
- - - Vergleichsschmelzen

Einsatz zurückzuführen sind. Dies beweist vor allem die Versuchsreihe 2, bei der gleiche Kalksätze bei den Versuchschargen und bei den Vergleichschargen zur Anwendung kamen. Im Falle der Versuchsreihe 1 dürften die wesentlich höheren Basizitäten der Schlacken beim Arbeiten mit Sinter zum Teil auf die größere Sintermenge und den damit eingebrachten höheren Kalkanteil zurückzuführen sein.

Bedeutenden Anteil an der Entphosphorung hat bekanntlich auch der FeO-Gehalt der Schlacke. Für die vergleichende Gegenüberstellung erfolgte die Umrechnung des Eisenoxyds auf Eisenoxydul, so daß für die Betrachtung der Gesamteisenoxydulgehalt der Schlacke herangezogen wurde. Die Errechnung von  $(\text{FeO})_{\text{ges.}}$  erfolgte nach der Formel:

$$(\text{FeO})_{\text{ges.}} = \% (\text{FeO})_{\text{anal.}} + 0,90 \cdot \% (\text{Fe}_2\text{O}_3). \quad (5)$$

An Hand der Auswertung der Mittelwerte für  $\text{FeO}_{\text{ges.}}$  ist übereinstimmend bei beiden Versuchsreihen im Falle der Verwendung von Sinter ein höherer Gesamteisenoxydulgehalt der Schlacke zum Zeitpunkt der 1. Probe festzustellen (Tabelle 13). Bei der Versuchsreihe 1 ist dies stärker ausgeprägt als bei der Versuchsreihe 2; dabei sind auch die absoluten Werte für  $\text{FeO}_{\text{ges.}}$  niedriger als bei der Versuchsreihe 1. Leider kann über die bekanntlich starke Temperaturabhängigkeit des Eisengehaltes der Schlacke nichts ausgesagt werden, da im Rahmen der Versuche keine Temperaturmessungen durchgeführt werden konnten. Auf jeden Fall kann man der Schlacke der Sinterchargen auch auf Grund des höheren Gesamteisenoxydulgehaltes bessere Entphosphorungseigenschaften zusprechen.

Über die Auswirkung des Magnesiumoxyds in basischen Schlacken auf die Entphosphorung wird in der Diskussion zum Vortrag von G. TRÖMEL und W. OELSEN [13, S. 506] berichtet, daß diese mit steigendem MgO-Gehalt verschlechtert wird. Allgemein wird auch von F. KÖRBER und W. OELSEN [3, S. 925] vermerkt, daß MgO in der Schlacke auf Grund seines hohen Schmelzpunktes und seiner geringen Löslichkeit die Sättigung der Schlacke an CaO verhindert. Auch durch Erhöhung der Viskosität der Schlacke durch MgO wird die Reaktionsfähigkeit der basischen Schlacke verschlechtert. Es ist also für einen guten Ablauf metallurgischer Reaktionen im allgemeinen ein möglichst niedriger MgO-Gehalt der Schlacke anzustreben. Deshalb ist es besonders vorteilhaft, daß bei der Verwendung von Sinter ein niedrigerer MgO-Gehalt der Schlacken zu erzielen ist als bei der üblichen Arbeitsweise. Dieses außerordentlich bedeutsame Ergebnis wird im Bild 17 veranschaulicht. Wie zu erkennen ist, liegen die Häufigkeitsmaxima bei den Chargen mit Sinter übereinstimmend bei beiden Versuchsreihen nach links, also zu niedrigeren MgO-Gehalten, verschoben. Besonders deutlich wird dies im Falle der Versuchsreihe 2, wo der untere Klassengrenzwert der Vergleichschargen mit dem Maximum der MgO-Gehalte der Schlacken bei Anwendung von Sinter zusammenfällt. Entsprechende Werte weisen auch die mittleren MgO-Gehalte auf. Diese betragen bei Versuchsreihe 1 7,90 % und 9,79 % und bei Versuchsreihe 2 7,22 % und 8,48 %, wobei die niedrigeren Werte jeweils den Schmelzen mit Sinter zuzuordnen sind (Tabelle 13).

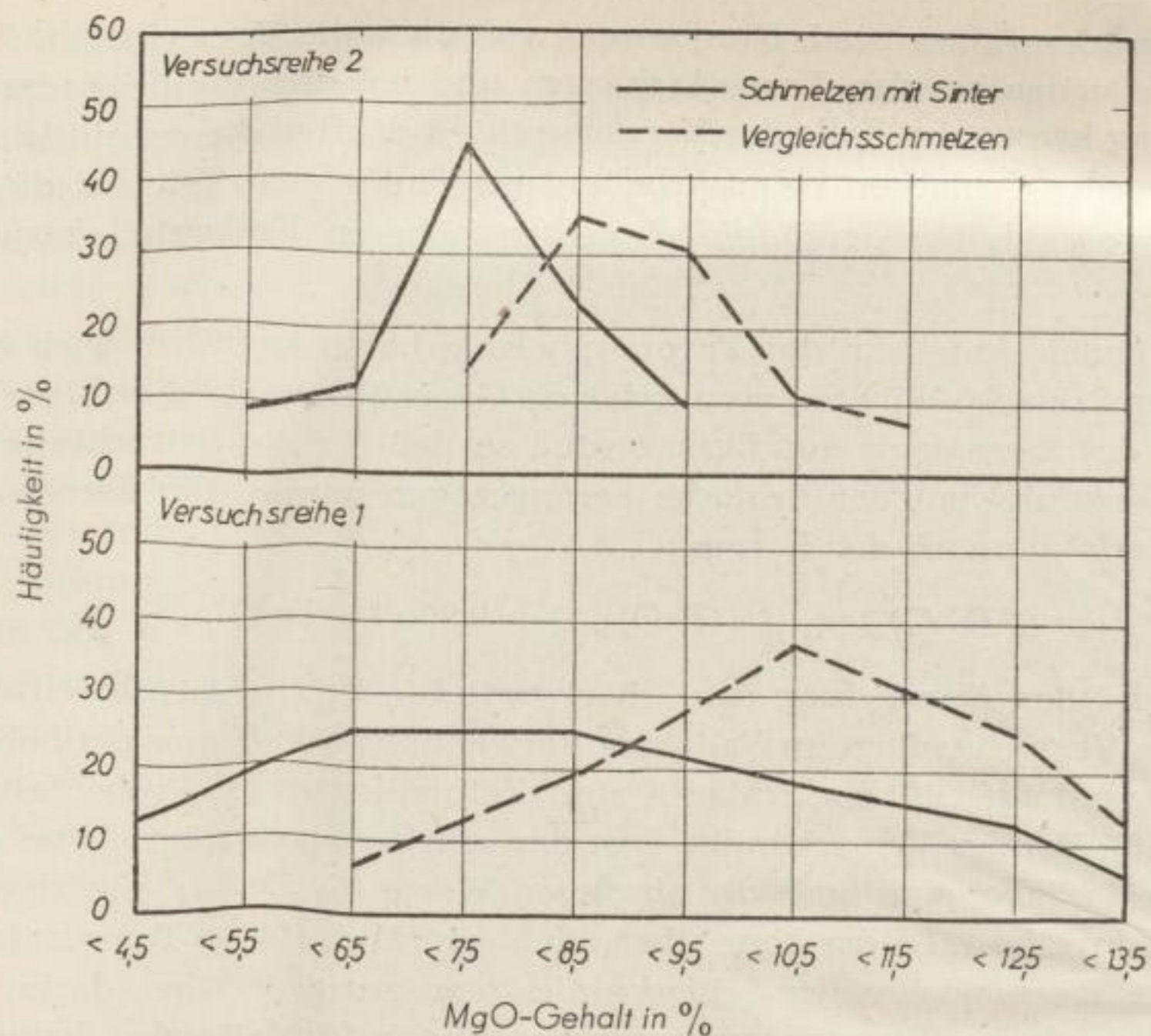


Bild 17. MgO-Gehalte der Einlaufsschlacken

Die Tatsache der niedrigeren MgO-Gehalte in der Schlacke beim Arbeiten mit Sinter wirkt sich nicht nur im verbesserten Ablauf der Entphosphorung bzw. der metallurgischen Reaktionen allgemein aus. Man kann daraus auch folgern, daß die während des Einschmelzens gebildete Erstschlacke basischer ist als bei Zusatz von reinem Kalk und demzufolge den Dolomitherd weniger angreift. Dazu ist folgende Erklärung zu geben: Im Falle des Einsatzes von Kalk neben Eisen-Sauerstoffverbindungen erfolgt die Lösung des Kalkes bei den zu Anfang im SM-Ofen herrschenden niedrigen Temperaturen relativ langsam und kann nur durch Infiltration von Flußmitteln vor sich gehen. Das bei Temperaturen um 1300 °C erfolgte Schmelzen des Roheisens hat durch Verschlacken des Siliziums die Bildung einer saueren Erstschlacke zur Folge. Der Kalk ist zu diesem Zeitpunkt und bei diesen Temperaturen nicht oder nur wenig gelöst und reaktionsfähig und kann demzufolge zur Erhöhung der Basizität der Schlacke nur wenig beitragen. Infolgedessen liegt eine saure Erstschlacke vor, die zerstörend auf den basischen Herd einwirken kann. Ganz anders verläuft die Bildung der Erstschlacke bei Verwendung von Sinter im Einsatz. Infolge des niedrigen Schmelzpunktes des Sinters von etwa 1250 °C steht schon bei sehr niedrigen Temperaturen eine kalkhaltige, reaktionsfähige Schlacke zur Verfügung, die die entstehenden sauren Oxyde abbindet und somit die basische Auskleidung des Herdes weitgehend vor einem Angriff schützt. Die niedrigeren MgO-Gehalte der Schlacken zum Zeitpunkt der 1. Stahlprobe bei Anwendung von Sinter dürften



dafür ein Beweis sein. Die im vorstehenden behandelten Ergebnisse, die bei der Anwendung von Sinter beim basischen Siemens-Martin-Prozeß erzielt wurden, lassen die Aussage zu, daß durch Verwendung von Sinter, an Stelle von Kalk und Eisen-Sauerstoffverbindungen in den Einsatz gegeben, die Entphosphorung des Stahlbades vor allem in der Einschmelzperiode verbessert wird.

#### Die Entschwefelung bei den Versuchsschmelzen

Unter der Annahme gleicher Schwefelmengen im Einsatz, gleicher Schlackenmengen und gleicher Bedingungen für die Auf- und Entschwefelung durch die Gasphase bei den Versuchs- und Vergleichschargen wurden zur Kennzeichnung der Entschwefelung während des Einschmelzens die Werte der 1. Stahlprobe und des Verteilungsverhältnisses  $\eta_s = (S) : [S]$  zum Zeitpunkt der 1. Probe verglichen. Die mittleren Schwefelgehalte der Einlaufproben bei den Schmelzen mit Sinter weisen gegenüber denen der Vergleichschargen praktisch keine Unterschiede auf (Tabelle 8). Dies geht auch aus Bild 18 hervor, in dem für beide Versuchsreihen

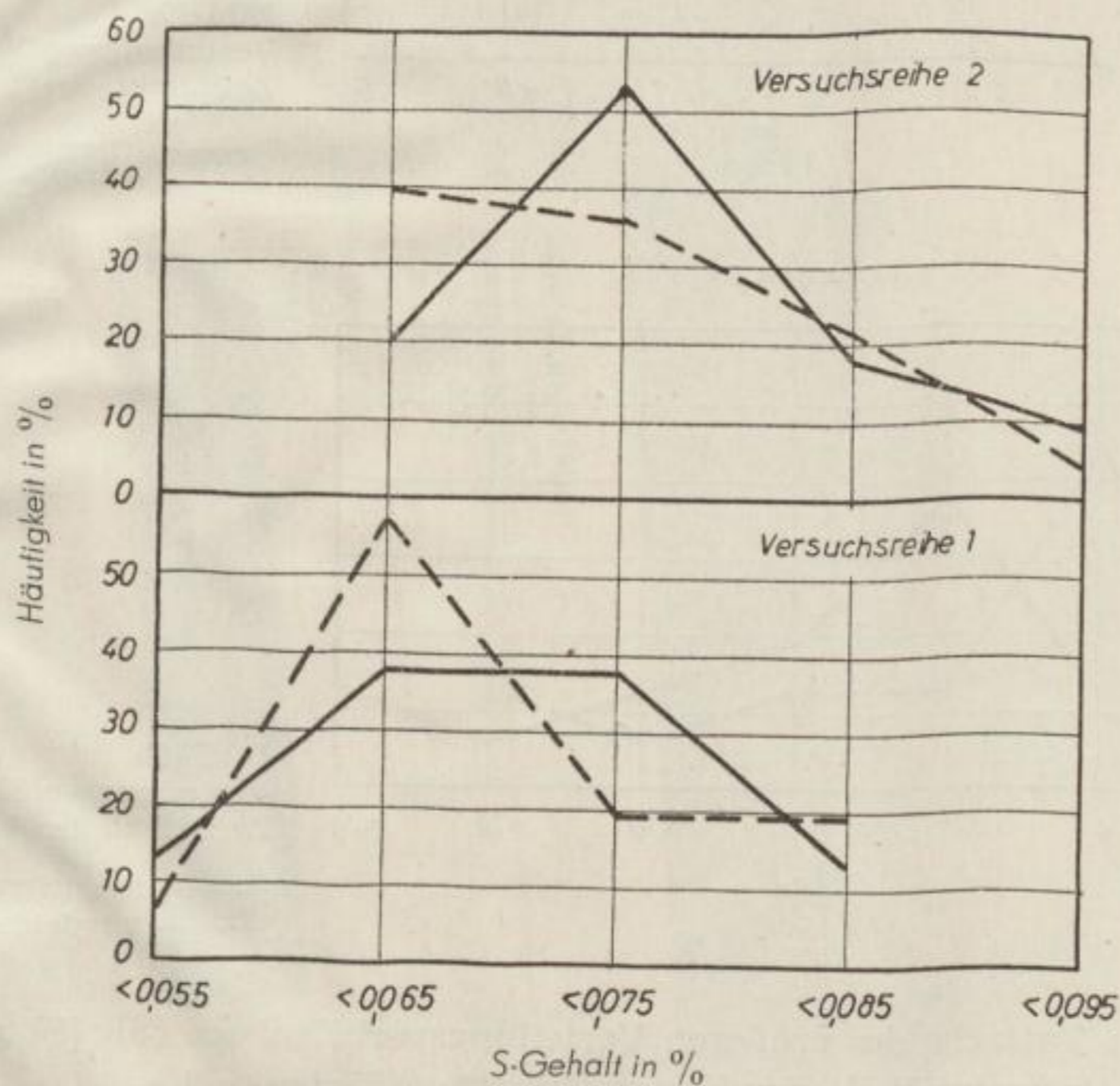


Bild 18. Schwefelgehalte der 1. Probe

— Schmelzen mit Sinter  
 - - - Vergleichsschmelzen

die Schwefelgehalte der 1. Proben als Häufigkeitskurven aufgetragen sind. Anders ist dies für das Verteilungsverhältnis  $\eta_s = (S) : [S]$ . Die Auswertung der Versuchsreihe 1 ergibt, daß im Falle der Verwendung von Sinter das arithmetische

Mittel der Schwefelverteilung mit 6,88 bedeutend höher ist als die Verteilungsverhältnisse bei den Vergleichschargen, deren Mittelwert 4,59 beträgt. Ebenfalls ein höheres mittleres Verteilungsverhältnis  $\eta_s$  wurde für die Chargen mit Sinter bei der Versuchsreihe 2 gefunden (Tabelle 13). Die Einzelwerte für die Schwefelverteilung sind wiederum unter Zusammenfassung in Klassengrenzwerte als Häufigkeitskurven in Bild 19 dargestellt. Die Kurven beider Versuchsreihen

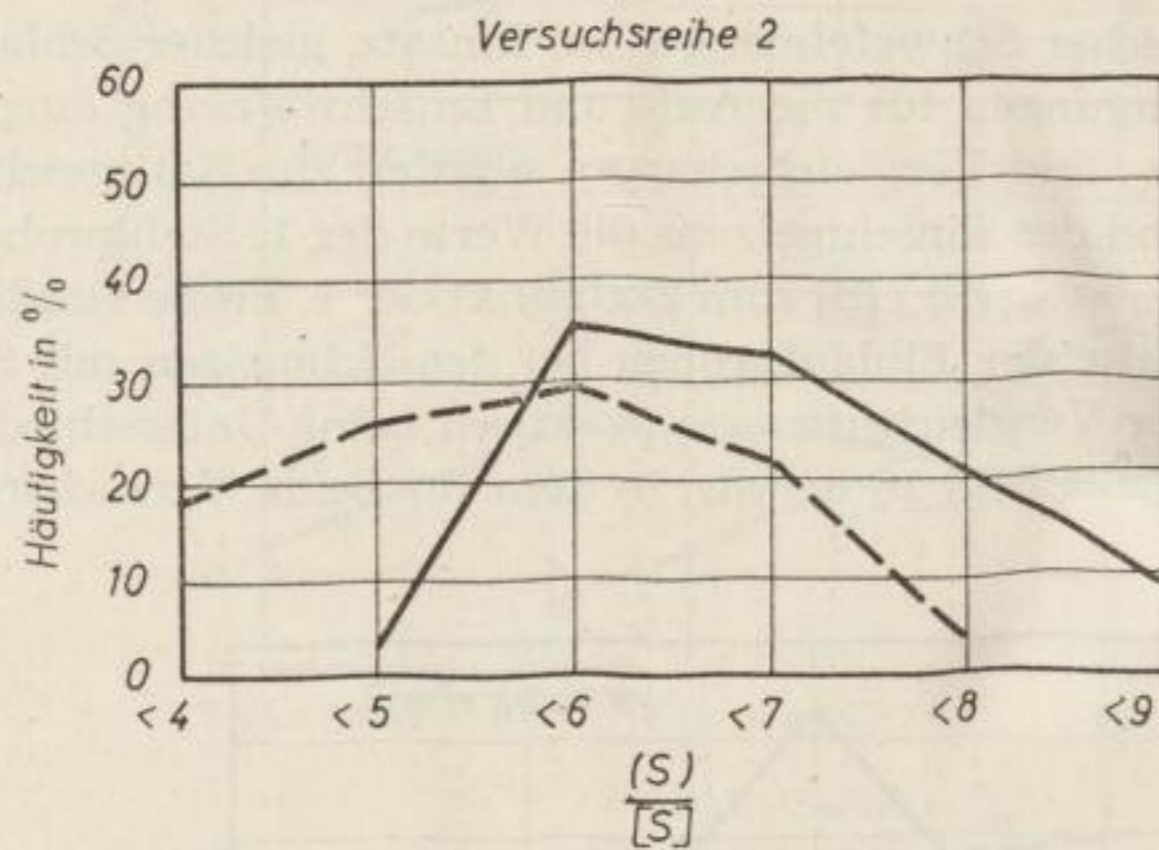


Bild 19a  
Verteilungsverhältnis zum  
Zeitpunkt der 1. Probe

— Schmelzen mit Sinter  
- - - Vergleichsschmelzen

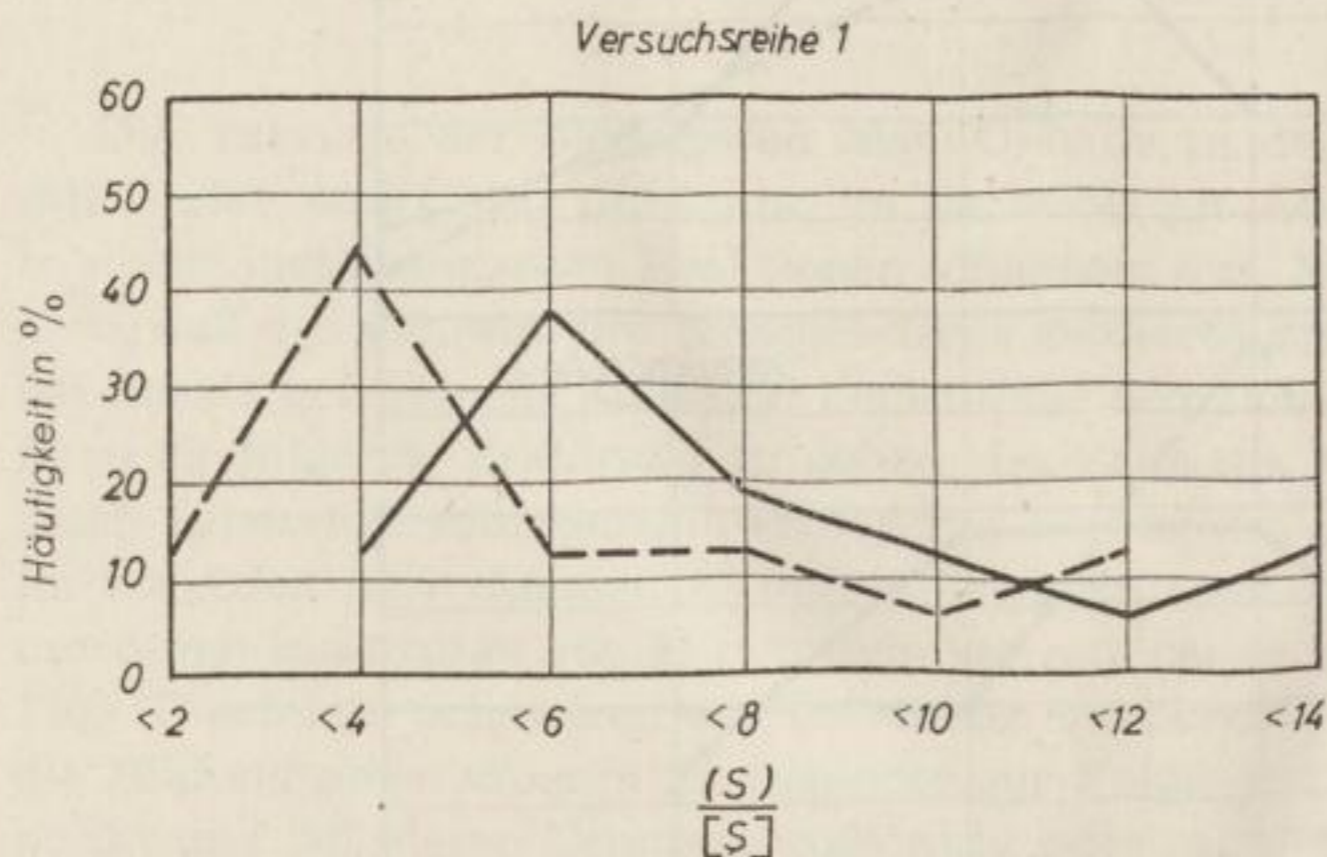


Bild 19b  
Verteilungsverhältnis zum  
Zeitpunkt der 1. Probe

— Schmelzen mit Sinter  
- - - Vergleichsschmelzen

bestätigen die Tatsache des größeren Verteilungsverhältnisses  $(S) : [S]$  zum Zeitpunkt der 1. Probe im Falle der Verwendung von Sinter.

Die Entschwefelung in der Kochperiode kann durch den in der Zeiteinheit entfernten Schwefel, der Entschwefelungsgeschwindigkeit, ausgedrückt werden. Dies ist im vorliegenden Falle auch insofern möglich, als die mittleren Schwefelgehalte der 1. Probe bei den Versuchschargen und den Vergleichschargen praktisch gleich sind. Dies trifft für beide Versuchsreihen zu. Dadurch sind die Entschwefelungsgeschwindigkeiten untereinander gut vergleichbar und aussage-

kräftig für die Entschwefelung in der Kochzeit. In Bild 20 sind die Entschwefelungsgeschwindigkeiten der Chargen mit Sinter und der normalen Chargen von Versuchsreihe 2 gegenübergestellt. Wie ersichtlich ist, bestehen bei der Entschwefelung

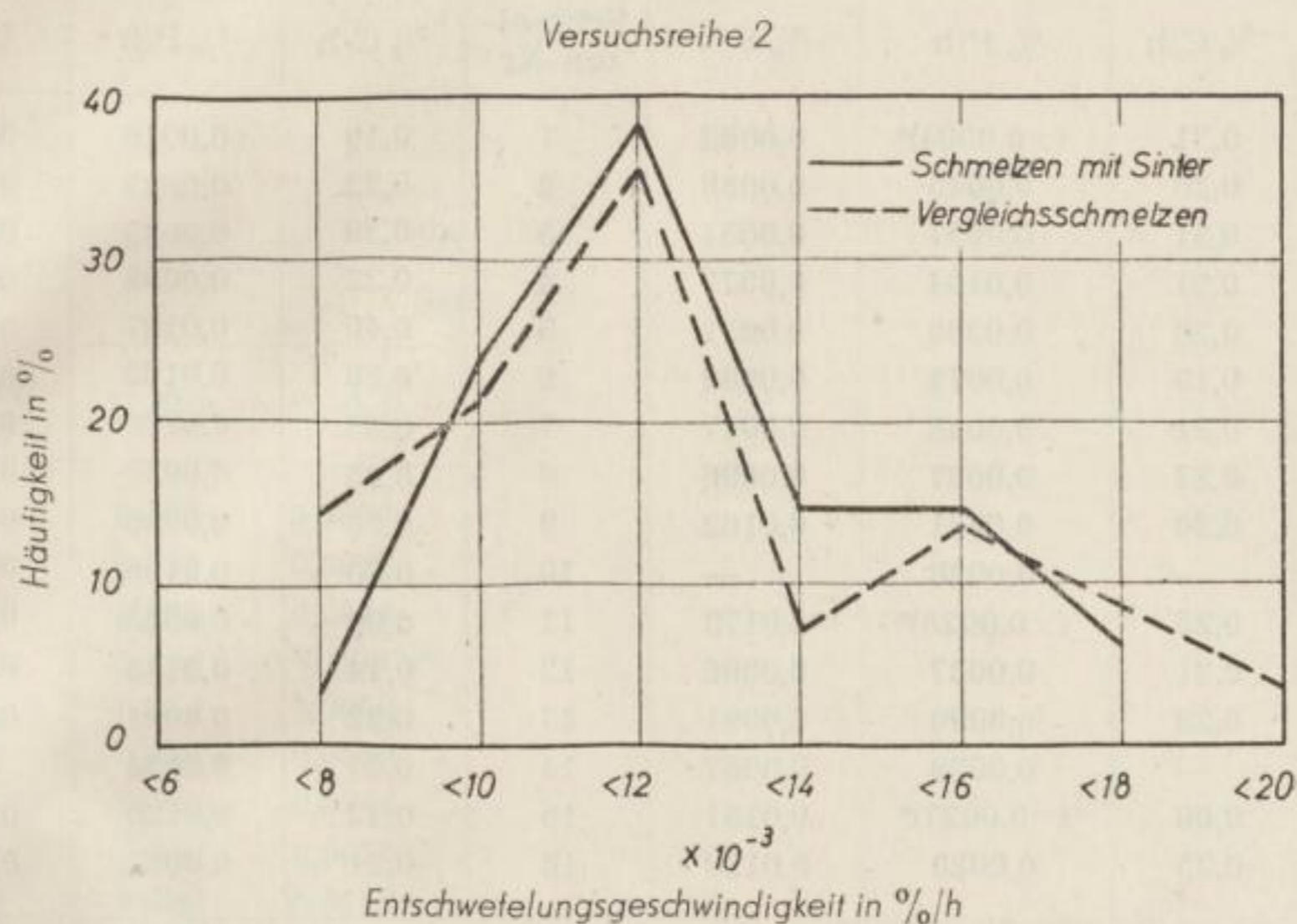


Bild 20. Entschwefelungsgeschwindigkeiten

felung in der Kochzeit praktisch keine Unterschiede. Eine bildliche Darstellung der Entschwefelungsgeschwindigkeiten der Versuchsreihe 1 war nicht möglich, da die vorhandenen Werte stark streuten. Die Einzelwerte sind aus den Tabellen 16 und 17 zu entnehmen.

Die Befürchtung, daß die FeO-reiche Schlacke bei Verwendung von Sinter ungünstige Voraussetzungen für die Entschwefelung mit sich bringt, sind nicht eingetroffen. Es ist vielmehr bei vergleichender Betrachtung der Mittelwerte der Entschwefelungsgeschwindigkeiten übereinstimmend bei beiden Versuchsreihen eine etwas größere Entschwefelungsgeschwindigkeit bei den Chargen mit Sinter feststellbar (Tabelle 8).

Von besonderem Interesse ist nun die Tatsache des größeren Verteilungsverhältnisses (S) : [S] zum Zeitpunkt der 1. Stahlprobe und dessen Ursache bei Anwendung von Sinter. Zur Klärung dieser Frage ist es notwendig zu erörtern, welche metallurgischen Vorgänge auf die Schwefelverteilung Einfluß nehmen. K. F. LÜDEMANN [42, S. 85] hat in seiner grundlegenden Arbeit über die Verteilung des Schwefels zwischen Stahlbad und Schlacke im basischen Siemens-Martin-Ofen für das normale Verteilungsverhältnis, wie es durch die analytisch bestimmten Schwefelgehalte von Schlacke und Bad erhalten wird, die Beziehung

$$\frac{(S)}{[S]} = \left( 1,23 \cdot \left( \frac{CaO}{SiO_2} \right) - 0,92 \right) \cdot (1 + 5,0 \cdot [Mn]) \quad (6)$$

aufgestellt. Demzufolge ist das Verteilungsverhältnis für den Schwefel von der

Tabelle 16. Entkohlungs-, Entphosphorungs- und Entschwefelungsgeschwindigkeiten, Versuchsreihe 1

Schmelzen mit Sinter				Vergleichsschmelzen			
Schmelzen-Nr.	% C/h	% P/h	% S/h	Schmelzen-Nr.	% C/h	% P/h	% S/h
1	0,31	(-0,0004)*	0,0069	1	0,19	0,0016	0,0096
2	0,36	0,0045	0,0058	2	0,32	0,0083	0,0098
3	0,31	0,0057	0,0051	3	0,29	0,0033	0,0077
4	0,21	0,0104	0,0077	4	0,22	0,0098	0,0035
5	0,28	0,0080	0,0031	5	0,40	0,0107	0,0074
6	0,19	0,0073	0,0080	6	0,38	0,0160	0,0038
7	0,21	0,0048	0,0077	7	0,33	0,0260	0,0156
8	0,27	0,0087	0,0096	8	0,25	0,0050	0,0080
9	0,30	0,0161	0,0162	9	0,23	0,0096	0,0144
10	—	0,0028	—	10	0,30	0,0100	0,0040
11	0,25	(-0,0028)*	0,0178	11	0,09	0,0085	0,0075
12	0,21	0,0037	0,0096	12	0,14	0,0143	0,0060
13	0,28	0,0090	0,0091	13	0,22	0,0091	0,0063
14	—	0,0029	0,0067	14	0,27	0,0104	—
15	0,08	(-0,0027)*	0,0151	15	0,22	0,0120	0,0080
16	0,35	0,0020	0,0128	16	0,21	0,0062	0,0014

\* Rückphosphorung

Basizität der Schlacke und dem Mangangehalt des Stahlbades abhängig. Das Verteilungsverhältnis ist um so größer, je größer der Basengrad der Schlacke und der Mangangehalt des Bades ist. Betrachtet man nun die Werte der Basizität der Chargen mit Sinter, so kann man feststellen, daß diese bei beiden Versuchsreihen größer sind als bei normaler Arbeitsweise (Tabelle 13). Der Mangangehalt des Bades kann für die Erklärung des höheren Verteilungsverhältnisses nicht herangezogen werden, da die Mangangehalte der Versuchs- und Vergleichschargen, entsprechend dem arithmetischen Mittelwert, praktisch gleich sind.

Des weiteren hat K. F. LÜDEMANN [42, S. 95] in Übereinstimmung mit F. HARDERS, H. GREWE und W. OELSEN [43] gefunden, daß zwischen dem Verteilungsverhältnis (S) : [S] und dem Ausdruck (CaO)' : (FeO) eindeutige Zusammenhänge bestehen. Hierbei ist unter (CaO)' der „Kalküberschuß“ zu verstehen, der sich aus folgender Gleichung ergibt:

$$\begin{aligned} (\text{CaO})' &= (\text{CaO})_{\text{ges.}} - (\text{CaO})_2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 - (\text{CaO})_4\text{CaO} \cdot \text{F}_2\text{O}_5 \\ &= (\text{CaO})_{\text{ges.}} - 1,86 \cdot (\text{SiO}_2) - 1,57 \cdot (\text{P}_2\text{O}_5). \end{aligned} \quad (7)$$

Leider ist das Verhältnis (CaO)' : (FeO), das nach K. F. LÜDEMANN [42, S. 92] „als ein sicheres Maß für das Entschwefelungsvermögen der Siemens-Martin-Schlacke zu werten ist“, für die Beurteilung der Einlaufschlacken der Versuchs- und Vergleichschargen des Verfassers nicht anwendbar, da in den Schlacken zum Zeitpunkt der 1. Probe im allgemeinen kein „freier“ Kalk (CaO)' vorliegt.

Tabelle 17. Entkohlungs-, Entphosphorungs- und Entschwefelungsgeschwindigkeiten, Versuchreihe 2

Schmelzen mit Sinter								Vergleichsschmelzen							
Schmelzen-Nr.	% C/h	% P/h	% S/h	Schmelzen-Nr.	% C/h	% P/h	% S/h	Schmelzen-Nr.	% C/h	% P/h	% S/h	Schmelzen-Nr.	% C/h	% P/h	% S/h
1	0,298	0,0025	0,0116	18	0,182	0,0041	0,0096	1	0,222	0,0022	0,0107	18	0,240	0,0212	0,0101
2	0,352	0,0012	0,0108	19	0,348	0,0062	0,0142	2	0,214	0,0095	0,0092	19	0,308	0,0240	0,0087
3	0,227	0,0044	0,0176	20	0,208	0,0064	0,0096	3	0,162	0,0030	0,0095	20	0,149	0,0114	0,0091
4	0,268	(-0,0007)*	0,0089	21	0,178	0,0062	0,0092	4	0,191	0,0034	0,0077	21	0,345	0,0120	9,0085
5	0,252	0,0052	0,0114	22	0,171	0,0097	0,0093	5	0,199	0,0037	0,0113	22	0,284	0,0080	9,0095
6	0,247	0,0039	0,0120	23	0,225	0,0058	0,0083	6	0,284	0,0144	0,0104	23	0,264	0,0103	9,0101
7	0,284	0,0144	0,0144	24	0,240	0,0185	0,0108	7	0,249	0,0092	0,0052	24	0,187	0,0200	0,0134
8	0,233	0,0031	0,0112	25	0,332	0,0016	0,0110	8	0,193	0,0133	0,0146	25	0,175	0,0146	0,0110
9	0,190	0,0156	0,0116	26	0,248	0,0070	0,0116	9	0,240	0,0082	0,0118	26	0,253	0,0323	0,0185
10	0,255	0,0167	0,0075	27	0,425	0,0021	0,0124	10	0,289	0,0060	0,0081	27	0,378	0,0060	0,0071
11	0,236	0,0067	0,0138	28	0,126	0,0038	0,0117	11	0,131	0,0072	0,0077	28	0,246	0,0085	0,0121
12	0,255	0,0034	0,0106	29	0,186	0,0108	0,0167	12	0,260	0,0020	0,0140				
13	0,290	0,0009	0,0134	30	0,200	0,0053	0,0142	13	0,310	0,0078	0,0103				
14	0,260	0,0025	0,0118	31	0,263	0,0067	0,0120	14	0,244	0,0064	0,0140				
15	0,202	0,0032	0,0141	32	0,230	0,0033	0,0087	15	0,153	0,0091	0,0102				
16	0,215	0,0069	0,0092	33	0,234	0,0145	0,0105	16	0,252	0,0237	0,0143				
17	0,347	0,0054	0,0112	34	0,217	0,0060	0,0144	17	0,225	0,0167	0,0112				

\* Rückphosphorung

Bergakademie  
- Bücherei -  
Freiberg i. Sa.

Bergakademie  
- Bücherei -  
Freiberg i. Sa.



**SLUB**

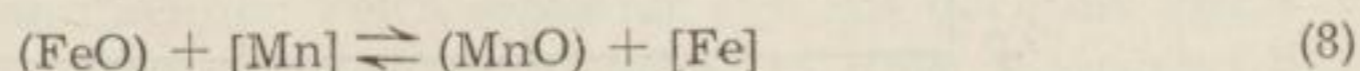
Wir führen Wissen.

UNIVERSITÄTSBIBLIOTHEK  
FREIBERG



K. F. LÜDEMANN [42, S. 90] hat in seiner Arbeit weiterhin den Einfluß des Magnesiumoxydgehaltes der Schlacke auf das Verteilungsverhältnis (S) : [S] untersucht. Er kommt zu dem Ergebnis, daß MgO-Gehalte der Schlacke über 7 % das Verteilungsverhältnis des Schwefels zu niedrigeren Werten verschiebt. Schon bei der Erörterung der Entphosphorung des Stahlbades auf Seite 47 wurde darauf hingewiesen, daß Magnesiumoxyd in der Schlacke im allgemeinen deren Reaktionsfähigkeit verschlechtert. Diese Tatsache und die dort aufgeführten Gründe für dieses Verhalten des Magnesiumoxydes haben offenbar für die Entschwefelung in weit stärkerem Maße Bedeutung. Die geringeren Magnesiumoxyd-gehalte der Schlacken bei Verwendung von Sinter (Bild 17) dürften damit als weitere Ursache für die höheren Werte des Verteilungsverhältnisses (S) : [S] bei den Versuchschargen angesehen werden können, zumal niedrigere MgO-Gehalte und höhere Werte für die Schwefelverteilung übereinstimmend für beide Versuchsreihen bei Anwendung von Sinter gefunden wurden.

Ein ganz eindeutiger Zusammenhang besteht nach K. F. LÜDEMANN [42, S. 89] zwischen dem Verteilungsverhältnis (S) : [S] und der Kennzahl  $K_{Mn}$  (Bild 21). Die Kennziffer  $K_{Mn}$  dafür ergibt sich aus der Reaktionsgleichung



und lautet nach Ed. MAURER und W. BISCHOF [44]

$$K_{Mn} = \frac{(FeO) \cdot [Mn]}{(MnO)} \quad (9)$$

Aus der Darstellung wird ersichtlich, daß mit wachsenden  $K_{Mn}$ -Werten das Verteilungsverhältnis des Schwefels ebenfalls wächst und demzufolge auch die Entschwefelung verbessert wird. Für die Versuchschargen und die dazugehörigen Vergleichsschmelzen wurden in die Darstellung von K. F. LÜDEMANN das arithmetische Mittel der  $K_{Mn}$ -Werte und die dazugehörigen mittleren Verteilungsverhältnisse (S) : [S] zum Zeitpunkt der 1. Probe eingetragen (Bild 21). Es zeigt sich hierbei, daß übereinstimmend bei beiden Versuchsreihen die  $K_{Mn}$ -Werte und die zugehörigen Werte für die Schwefelverteilung bei Verwendung von Sinter nach rechts oben, also zu höheren Werten, gegenüber denen der Vergleichschargen verschoben sind.

Aus dem Vorstehenden ergibt sich zwangsläufig ein weiterer Grund für die Beantwortung der Frage, warum bei einer Verwendung von Sinter gegenüber normaler Arbeitsweise höhere Werte für das Verteilungsverhältnis (S) : [S] gefunden wurden. Es steht dies ursächlich in Zusammenhang mit den bei den Versuchschargen auftretenden höheren Werten für die Kennzahl  $K_{Mn}$ . Dies müßte gleichzeitig eine günstige Voraussetzung für die Entschwefelung in der Kochperiode sein. Eine deutliche Auswirkung konnte aber — außer der geringfügig höheren Entschwefelungsgeschwindigkeit bei den Schmelzen mit Sinter — für die durch den Verfasser untersuchten Chargen nicht gefunden werden.

Man kann also zusammenfassend für die Entschwefelung sagen, daß beim Arbeiten mit Sinter bei beiden Versuchsreihen

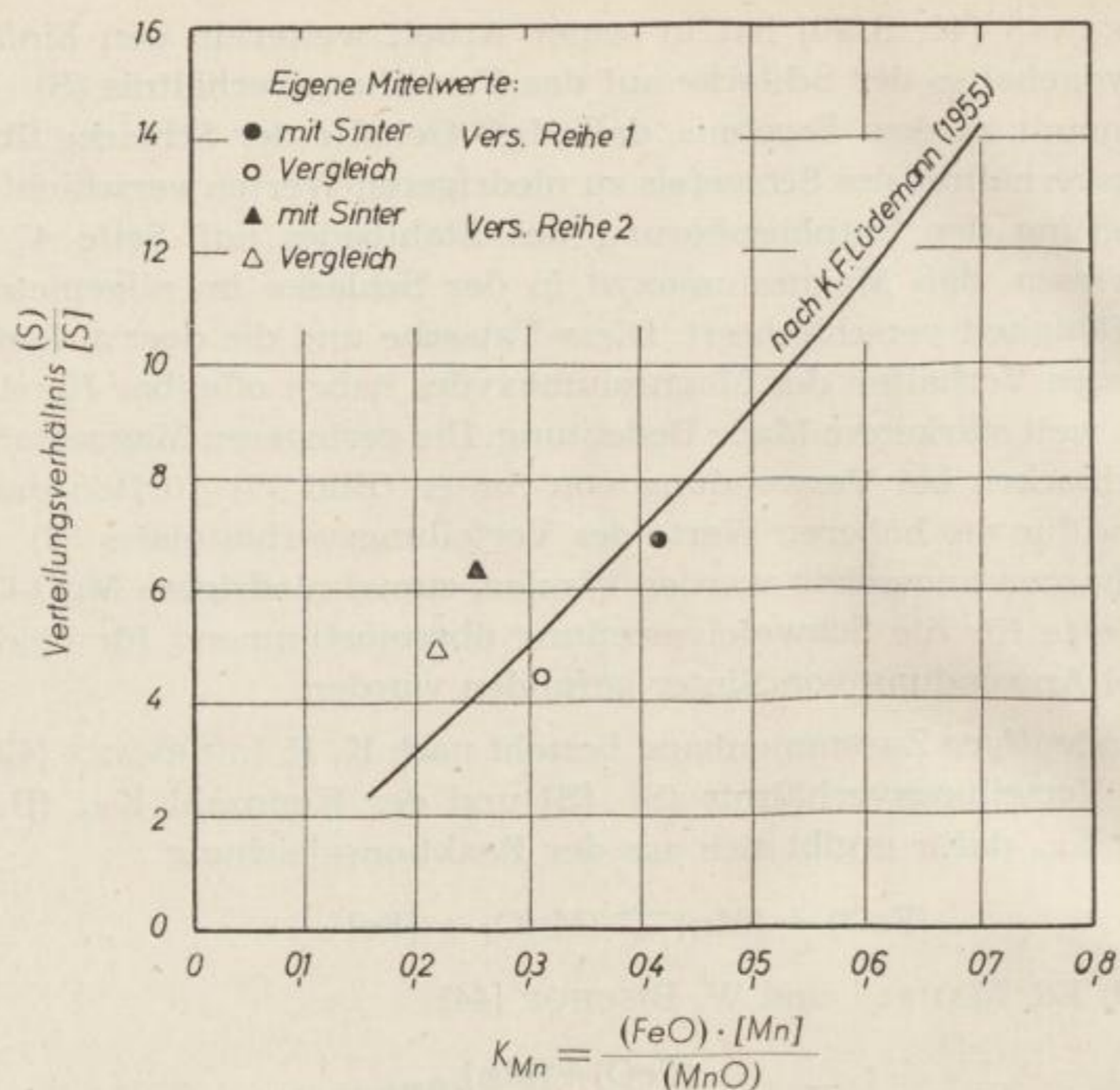


Bild 21. Verteilungsverhältnis  $\frac{(S)}{[S]}$  zum Zeitpunkt der 1. Probe

1. ein höheres Verteilungsverhältnis (S) : [S] nach Beendigung des Einschmelzens und
2. eine etwas höhere Entschwefelungsgeschwindigkeit als bei den Vergleichschargen zu verzeichnen ist.

In der Höhe der Einlauf-Schwefelgehalte und der erreichten Endgehalte sind praktisch keine Unterschiede festzustellen. Als Ursachen für die unter 1. und 2. genannten Auswirkungen sind der bei der Verwendung von Sinter auftretende höhere Basengrad, der niedrigere Magnesiumoxyd Gehalt in der Schlacke und die höheren Werte für die Gleichgewichtskennzahl  $K_{Mn}$  zu nennen. Inwieweit die Schlackenmenge noch eine Rolle dabei spielt, kann an Hand der Versuchsunterlagen nicht gesagt werden.

#### Der Verbrauch von Kalk und Eisen-Sauerstoffverbindungen

Über die Wirtschaftlichkeit bei Anwendung von Sinter im Einsatz können im Rahmen der Arbeit nur einige diese Frage beeinflussende Faktoren gestreift werden. Der Grund für die nicht erschöpfend zu behandelnde Frage ist darin zu suchen, daß keine Kosten für die großtechnische Herstellung von Sinter vorliegen, da der Versuchssinter ja bekanntlich in einer kleinen Versuchsanlage mit für eine Berechnung nicht verwendbaren Kosten pro Tonne Sinter hergestellt wurde.



Der Verbrauch an Kalk und Eisen-Sauerstoffverbindungen und deren Kosten bei den verschiedenen Arbeitsweisen sollen vorerst gegenübergestellt werden. Da in dem einen Fall Kalk-Eisenoxyd-Sinter und in dem anderen Kalk und Eisen-Sauerstoffverbindungen getrennt eingesetzt werden, können nicht die absoluten Gewichte verglichen werden, sondern es dürfen nur die reinen Gehalte an Kalziumoxyd und Eisenoxyden in Ansatz gebracht werden. Das bedeutet, daß bei den durchgeführten Rechnungen von den verwendeten Rohstoffen der analytisch bestimmte Gehalt an Kalziumoxyd und Eisenoxyden zugrunde gelegt wird. Dabei soll der Gehalt an Eisenoxyden einheitlich für Walzsinter, Erz und Kalk-Eisenoxyd-Sinter in  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ausgedrückt werden. Für Walzsinter und Erz werden 100 % bzw. 93 %  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , für Kalkeisenoxyd-Sinter entsprechend Tabelle 5 64,22 %  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  und 36,10 % CaO und für gebrannten Kalk 90 % CaO in Ansatz gebracht.

Entsprechend den Versuchsbedingungen kamen bei der Versuchsreihe 1 für die Versuchschargen 2500 kg Sinter und bei den Vergleichschargen 900 kg gebrannter Kalk und 800 kg Erz zum Einsatz. Für die Versuchsreihe 2 betragen die Mengen 2000 kg Sinter bzw. 900 kg gebrannter Kalk und 800 kg Erz. Der Gesamtverbrauch pro Charge an CaO und  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  errechnet sich aus CaO und  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  im Einsatz zuzüglich des durchschnittlichen Verbrauches an Kalk, Walzsinter bzw. Erz in der Kochzeit. Der Gesamtverbrauch für beide Versuchsreihen ist mit den übrigen Verbrauchszahlen in Tabelle 18 zusammengestellt. Man kann feststellen, daß der Verbrauch an Kalziumoxyd bei beiden Arbeitsweisen kaum unterschiedlich ist. Anders ist dies bei Eisenoxyd. Hier ist vor allem für Versuchsreihe 1 ein wesentlich höherer  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Verbrauch bei Verwendung von Sinter festzustellen. In diesem Falle beträgt der Durchschnittsverbrauch an Eisenoxyd 40,6 kg/t flüs-

Tabelle 18. Durchschnittlicher Verbrauch an Kalziumoxyd und Eisenoxyd

			Versuchsreihe 1		Versuchsreihe 2	
			Schmelzen mit Sinter	Vergleichschmelzen	Schmelzen mit Sinter	Vergleichschmelzen
Einsatz	CaO	kg	902,5	810,0	720,2	810,0
		kg/t	19,4	17,7	16,2	17,9
	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	kg	1605,5	800,0	1284,4	744,0
		kg/t	34,4	17,5	28,9	16,5
Kochzeit	CaO	kg	1030,0	995,5	1093,5	1116,0
		kg/t	22,1	21,7	24,6	24,7
	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	kg	290,0	447,0	165,5	232,5
		kg/t	6,2	9,7	3,7	5,2
Gesamtverbrauch	CaO	kg	1932,0	1805,5	1813,7	1926,0
		kg/t	41,5	39,4	40,8	42,6
	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	kg	1895,5	1347,0	1449,9	976,5
		kg/t	40,6	27,2	32,6	27,7

siger Stahl gegenüber 27,2 kg/t, die für die Vergleichschargen errechnet wurden. Schon die in den Einsatz gegebene  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Menge ist praktisch doppelt so hoch wie bei den Vergleichschargen. Dabei ist die interessante Feststellung zu machen, daß die Kohlenstoffgehalte der 1. Probe, wie Bild 22 beweist, keine größeren Un-

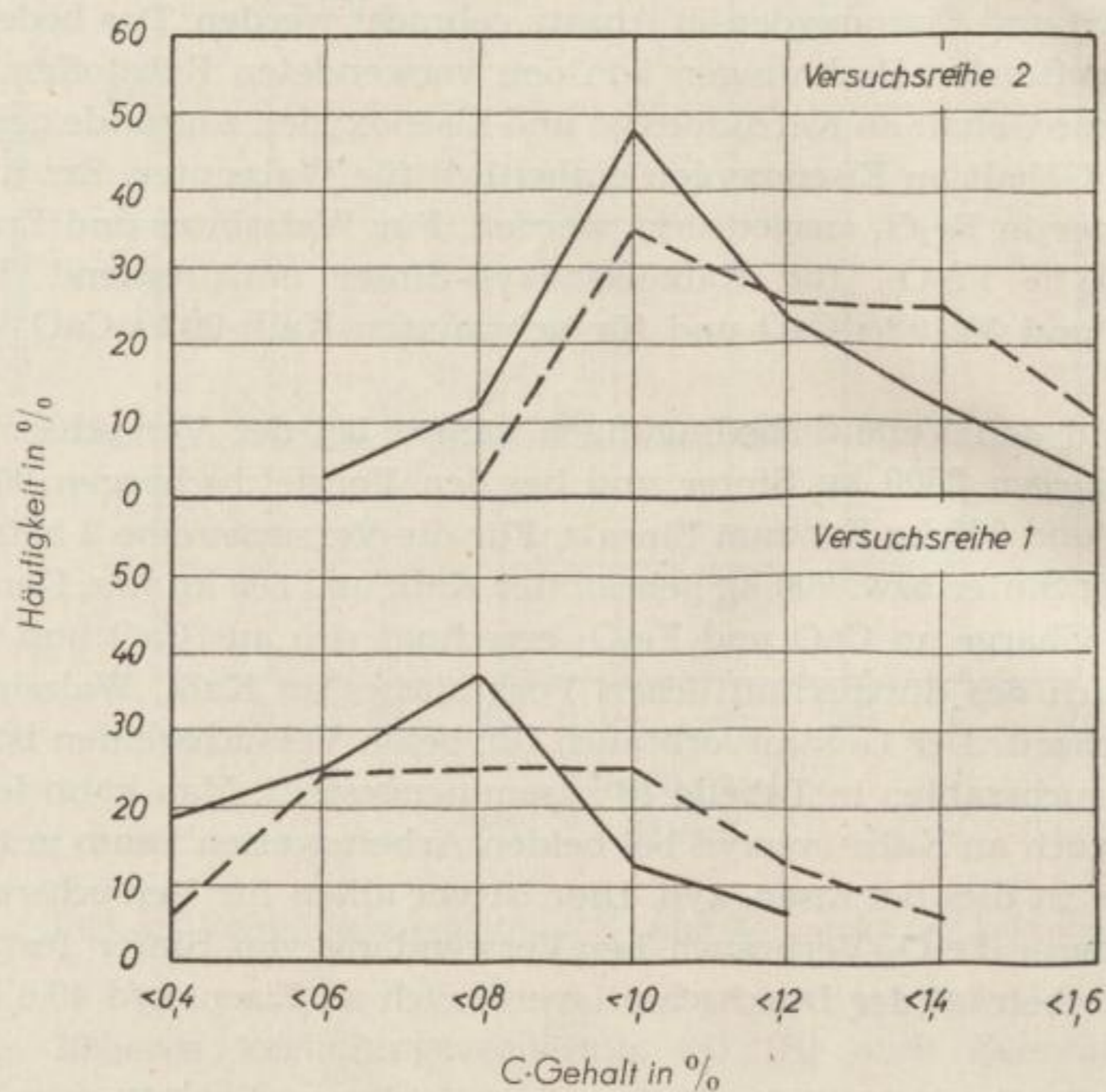


Bild 22. Kohlenstoffgehalte der 1. Probe

— Schmelzen mit Sinter  
 - - - Vergleichsschmelzen

terschiede zu den Vergleichschargen aufweisen. Daraus läßt sich die Aussage ableiten, daß die Oxydationsfähigkeit des Sinters für Kohlenstoff während des Einschmelzens, also bei niedrigen Temperaturen, beträchtlich geringer ist als die Oxydationsfähigkeit der äquivalenten Menge  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  im Erz oder Walzsinter. Die Oxydationsfähigkeit für den Phosphor ist aber im Gegensatz dazu, wie schon gezeigt wurde, größer, eine Erscheinung, die für das Thomas-Verfahren Bedeutung erlangen kann. Der Verbrauch an Eisenoxyd in der Kochzeit ist übereinstimmend für beide Versuchsreihen geringer, obwohl die Entkohlungsgeschwindigkeiten bei beiden Arbeitsweisen praktisch gleich sind (Tabelle 8). Daraus läßt sich nun wiederum ableiten, daß mit steigenden Temperaturen in der Kochzeit die Eisenoxyde des Sinters wirksamer für die Kohlenstoffoxydation werden. Für Versuchsreihe 2 ist ebenfalls ein höherer Eisenoxydverbrauch beim Arbeiten mit Sinter festzustellen, wenn dieser auch nicht die Höhe wie bei Versuchsreihe 1 erreicht. Es ist aber zu bemerken, daß die infolge des höheren Verbrauches an

Eisenoxyd entstandenen Mehrkosten durch die Verwendung von billigen Rohstoffen wie Kalkhydrat und Walzsinter zur Herstellung des Sinters kompensiert werden. Dies beweisen die Kosten für Kalk und Eisenoxyd, die bei Versuchsreihe 1 2,03 DM pro Tonne flüssigen Stahls im Falle der Verwendung von Sinter und 1,99 DM pro Tonne für die Vergleichschargen ausmachen. Für Versuchsreihe 2 konnten diese Kosten bei den Chargen mit Sinter zu 2,05 DM pro Tonne flüssigen Stahls gegenüber 3,07 DM/t ermittelt werden. Die wesentlich höheren Kosten im Falle der Vergleichsschmelzen bei Versuchsreihe 2 resultieren daraus, daß hier nur mit dem teureren Erz gearbeitet wurde.

Zusätzlich bleiben noch bei Verwendung von Sinter die Kosten für dessen Herstellung. Es ist aber mit ziemlicher Sicherheit anzunehmen, daß allein durch die Steigerung der Schmelzleistung bei Anwendung von Sinter der Aufwand für das Sintern zumindest ausgeglichen wird. Dies wird gestützt durch eine angestellte Selbstkostenrechnung bei 3prozentiger Leistungssteigerung, wobei die Selbstkosten pro Tonne Stahl um 1,01 DM sinken, ein Betrag, der für die Abdeckung der Sinterkosten keinesfalls benötigt wird.

### Weitere Anwendungsmöglichkeiten von Kalk-Eisenoxyd-Sinter

Die großen Vorteile, die sich bei der Verwendung von Sinter vor allem für die Entphosphorung von Stahlschmelzen ergeben, geben Veranlassung, Überlegungen über die Anwendung von Sinter auch für andere Stahlherstellungsverfahren anzustellen.

So beschreiben N. J. GOTSCHARENKO, Ss. T. SAIKOW u. a. [45, S. 78] die Auswirkungen, die sie bei der Anwendung von Kalk-Erz-Briketts beim Thomas-Verfahren feststellten. Die verwendeten Preßlinge wurden aus feinkörnigem Kalk und Erzen hergestellt. Das Mischungsverhältnis  $\text{CaO} : \text{Fe}_2\text{O}_3$  war so bemessen, daß es etwa dem eutektischen Mischungsverhältnis im Zweistoffsystem  $\text{CaO}-\text{Fe}_2\text{O}_3$  entsprach. Mit diesen Briketts gelang es den Autoren, beim Verblasen von Roheisen mit Phosphorgehalten von 0,30 % und Schwefelgehalten bis 0,8 % mittels Sauerstoff eine schnelle Bildung einer gut flüssigen und basischen Schlacke zu erzielen. Neben einem niedrigeren Kalkverbrauch erzielte man bei Verwendung von Kalk-Erz-Briketts einen Entphosphorungsgrad von 82,5 % gegenüber 50 bis 60 % bei normaler Arbeitsweise. Neben der verbesserten Schlackenbildung durch die Preßlinge wird auch noch die gute Eignung als Kühlmittel hervorgehoben. Nach Ansicht des Verfassers dürften Versuche beim Thomas-Verfahren mit dem vielleicht sogar noch vorteilhafteren Kalk-Eisenoxyd-Sinter erfolgreich sein.

Auch bei der Stahlerzeugung im basischen Lichtbogenofen könnte vorteilhaft Sinter zur Anwendung kommen. Die Vorteile dürften auch hier wieder vorzugsweise in der Entphosphorung zu suchen sein. C. BRADASCHIA [46, S. 308] hat in seiner Arbeit über die Entphosphorung im basischen Lichtbogenofen die Frage der unterschiedlichen Phosphorgehalte im Elektrostahl untersucht. Er findet dabei, daß der Phosphor durch die basische Ofenauskleidung während der Oxydationszeit absorbiert wird. In der Feinungsperiode gibt dann der Herd durch die hierbei herrschenden reduzierenden Bedingungen Phosphor an das Bad wieder ab. Auf diese Vorgänge verweist auch K. F. LÜDEMANN [17, S. 31] bei seinen Betrachtungen über die „Feinentschwefelung“ beim Arbeiten mit hochphosphor- und hochschwefelhaltigen Einsatzstoffen im basischen Lichtbogenofen. Es wäre nach Ansicht des Verfassers denkbar, daß dieses „Phosphoratmen“ des basischen Herdes durch Zugabe von kalkhaltigem Sinter im Einsatz zu vermindern, vielleicht sogar zu vermeiden ist.

Bei der Herstellung hochlegierter Stähle ist ein möglichst niedriger Phosphorgehalt der Schmelze vor dem Legieren erforderlich, damit durch den Phosphorgehalt der Legierungsmetalle die Analysenvorschrift nicht überschritten wird. Die hier immer wieder auftretenden Schwierigkeiten, vor allem beim Legieren mit großen Ferrochrommengen, könnten wahrscheinlich auch durch die Verwen-

dung von Sinter vermieden werden. Dies zu untersuchen wird lohnend sein, zumal in den Ferrolegierungswerken eine weitere Senkung des Phosphorgehaltes im Ferrochrom kaum noch möglich sein dürfte. Allgemein wird unter Verwendung von Sinter die Verarbeitung von Einsatzstoffen mit hohem Phosphorgehalt bei dem basischen Stahlherstellungsverfahren eher gelingen als bei normaler Arbeitsweise. Weitere Untersuchungen in dieser Richtung dürften sich lohnen. Auch bei der Herstellung von Roheisen und Gußeisen ist die Anwendung des niedrigschmelzenden Sinters möglich, wobei u. a. das Einblasen des gemahlene Sinters in die Schmelze denkbar wäre. Neben der entphosphorenden Wirkung wird im Gußeisen nach M. PASCHKE [15, S. 2] bei Anwendung von Sinter der Gehalt an gebundenem Kohlenstoff herabgesetzt und eine kurzadrigte Ausbildung des Graphits erzielt.

### Zusammenfassung

Nachdem an Hand des Zweistoffsystems  $\text{CaO}-\text{Fe}_2\text{O}_3$  nach R. B. SOSMANN und H. E. MERWIN [4, S. 83] mit der Erweiterung nach B. TAVASCI [5, S. 84] und J. O. EDSTRÖM [6, S. 113] auf die leichte Schmelzbarkeit von Kalkferriten hingewiesen wurde, erfolgte die Besprechung der Veröffentlichungen, die sich mit Kalziumferriten in basischen Schlacken befaßt haben. Hierbei wurde insbesondere auf die Bildungsform der Kalkferrite unter den im Siemens-Martin-Ofen herrschenden Bedingungen eingegangen. Neben der Frage der Beständigkeit von Kalziumferriten in basischen Schlacken wurde an Hand des Schrifttums die Frage des Flüssigkeitsgrades von Kalkferritschlacken erörtert.

Die gute Entphosphorung ist eine kennzeichnende Eigenschaft von Kalkferritschlacken. Deshalb wurde in einem weiteren Abschnitt die Entphosphorung im allgemeinen und mit Kalkferriten im besonderen besprochen, wobei besonders auf die Patente von M. PERRIN [14] und M. PASCHKE [15] verwiesen wurde.

Die technische Herstellung von Kalkferriten erfolgt am zweckmäßigsten durch Sintern von Kalk und Eisen-Sauerstoffverbindungen. Zunächst erfolgte eine Besprechung der für die Herstellung eines Kalk-Eisenoxyd-Sinters in Frage kommenden Sinterverfahren. Hierfür können sowohl Saugzugsintergeräte als auch Drehrohröfen in Anwendung gebracht werden, wobei bei Benutzung von Drehrohröfen ein Granulieren der Sintermischung in Trommeln oder auf Granuliertellern für erforderlich gehalten wird. Für die Herstellung von Kalk-Eisenoxyd-Sinter für die Versuche des Verfassers wurde das Drehrohrofen-Verfahren gewählt, da die Vorstellungen dahin gingen, daß bei der Sinterkalkherstellung in den Buna-Werken, die in Lepol-Drehrohröfen erfolgt, Eisenoxyde mit eingebunden werden können und so die Herstellung des Sinters großtechnisch ermöglicht wird. Des weiteren wurden die Vorteile des Drehrohrofensinters in bezug auf Verunreinigungen und die gute Anpassungsfähigkeit des Verfahrens in Betracht gezogen. Die angestrebte eutektische Zusammensetzung des Sinters konnte nicht erzielt werden, da der Pelletisiervorgang auf dem Teller einen höheren Kalkhydratzusatz erforderte und außerdem ein Sinter hergestellt werden sollte, der „selbstgängig“ ist, also keine gesonderten Zusätze an Kalk und Eisen-Sauerstoffverbindungen im Einsatz erforderte. Weiterhin wurden die für die Sintermischung und die Versuchssinteranlage günstigsten Arbeitsvorschriften für das Granulieren und Sintern angegeben.

Nach der Besprechung des Schrifttums, das sich mit der Anwendung von Sinter und Preßlingen im Siemens-Martin-Stahlwerk befaßt, wurden die eigenen Versuche mit Kalk-Eisenoxyd-Sinter, durchgeführt in zwei Siemens-Martin-Stahlwerken der DDR, beschrieben. Im Rahmen der zwei Versuchsreihen wurden insgesamt 50 Versuchsschmelzen unter Anwendung von Sinter im Einsatz

und dazu 44 Vergleichsschmelzen mit normaler Arbeitsweise geschmolzen. Nach Auswertung der kennzeichnenden Daten und der vergleichenden Gegenüberstellung der Versuchs- und Vergleichschargen können die erhaltenen Ergebnisse wie folgt zusammengefaßt werden:

1. Bei der Anwendung von Kalk-Eisenoxyd-Sinter wird schon frühzeitig eine gutflüssige, reaktionsfähige Schlacke gebildet, deren Basengrad zum Zeitpunkt der 1. Probe und mit großer Wahrscheinlichkeit auch schon während des Einschmelzens wesentlich größer ist als bei normaler Arbeitsweise.
2. Die Schmelzleistung ist bei Verwendung von Sinter größer als bei normaler Arbeitsweise. Die Leistungen liegen im Durchschnitt bei Versuchsreihe 1 um 3,4% und bei Versuchsreihe 2 sogar um 9% höher.
3. Eine außerordentlich gute Entphosphorung des Stahlbades, die zum größten Teil schon während des Einschmelzens erfolgt, konnte beim Arbeiten mit Sinter nachgewiesen werden.
4. Die bei Verwendung von Sinter nach dem Einsetzen gebildete Kalkferritschlacke hat keine nachteilige Auswirkung auf die Entschwefelung. Es konnte im Gegenteil ein gegenüber den Vergleichschargen größeres Verteilungsverhältnis  $(S) : [S]$  zum Zeitpunkt der 1. Probe gefunden werden.
5. Die Kennziffer  $K_{Mn}$  nach Ed. MAURER und W. BISCHOF liegt bei den Chargen mit Sinter höher als bei den Chargen mit normaler Arbeitsweise.
6. Durch die Verwendung von Kalk-Eisenoxyd-Sinter konnte der Magnesiumoxydgehalt der Schlacke zum Zeitpunkt der 1. Probe niedriger gehalten werden als bei normaler Arbeitsweise. Dies ist nicht nur für die Verbesserung der Reaktionsfähigkeit der Schlacke, sondern auch für die Schonung der basischen Herdzustellung von Bedeutung.
7. Die Oxydationsfähigkeit des Sinters für Kohlenstoff ist geringer als die äquivalente Sauerstoffmenge, die in Form von Erz oder Walzsinter eingebracht wird. Daraus resultiert auch der höhere Bedarf an im Sinter enthaltenen Eisen-Sauerstoffverbindungen.
8. Eine Erhöhung der Fertigungskosten pro Tonne Stahl ist nicht zu erwarten, da der höhere Verbrauch beim Arbeiten mit Sinter sowie dessen Herstellungskosten durch die Verwendung billiger Rohstoffe sowie durch die erzielbare höhere Schmelzleistung kompensiert werden dürften.

Die in zwei Versuchsreihen unter verschiedenen Betriebsbedingungen gefundenen positiven Ergebnisse bei der Anwendung von Kalk-Eisenoxyd-Sinter im basischen Siemens-Martin-Ofen lassen die Schlußfolgerung zu, daß es im Sinne einer Weiterentwicklung empfehlenswert ist, diese Arbeitsweise in den Siemens-Martin-Stahlwerken der Deutschen Demokratischen Republik einzuführen. Weiterhin wird empfohlen, Versuche mit Kalk-Eisenoxyd-Sinter bei den übrigen Stahlherstellungsverfahren sowie bei der Herstellung von Roh- und Gußeisen durchzuführen.

1974  
25.11.1974

Für die freundliche Unterstützung bei der Durchführung der Versuche sei an dieser Stelle den Direktionen des VEB Stahl- und Walzwerk Riesa, VEB Stahl- und Walzwerk Gröditz, VEB Zementanlagenbau Dessau und VEB Chemische Werke Buna herzlich gedankt.



## Literatur

- [1] HILBERT, S., und KOHLMAYER, E.: Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42 (1909) S. 4581, s. a. H. KÜHL: Zement-Chemie Band II, Verlag Technik, Berlin 1952.
- [2] KÜHL, H.: Zement-Chemie, Band II, Verlag Technik, Berlin 1952, S. 83.
- [3] KÖRBER, F., und OELSEN, W.: Die Schlackenkunde als Grundlage der Metallurgie der Eisenerzeugung. Stahl und Eisen 43 (1940) S. 921—929 und S. 948—955.
- [4] SOSMANN, R. B., und MERWIN, H. E.: Journ. Wash. Acad. Sci. 6 (1916) S. 532—537; vgl. Chem. Zbl. 88 (1917) I, S. 6; s. a. F. KÖRBER und W. OELSEN: Die Schlackenkunde als Grundlage der Metallurgie der Eisenerzeugung. Stahl und Eisen 43 (1940) S. 948—955.
- [5] TAVASCI, B.: Über das System  $\text{CaO}-\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Anal. Chim. Applic. 26, Heft 7 (1936); 27, Heft 2 (1937), s. a. H. KÜHL: Zement-Chemie, Band II, Verlag Technik, Berlin 1952.
- [6] EDSTRÖM, J. O.: The Phase  $\text{CaO}\cdot 2\text{Fe}_2\text{O}_3$  in the System  $\text{CaO}-\text{Fe}_2\text{O}_3$ , and its Importance as Binder in Ore Pellets. Jernkontorets Annaler 140 (1956) Nr. 2, S. 101—115.
- [7] WHITENEY, J. H.: Iron Age, Bd. 116 (1925) S. 1031; s. a. H. SCHENCK: Einführung in die physikalische Chemie der Eisenhüttenprozesse, Band 2, Verlag von Julius Springer, 1934, S. 26.
- [8] COLCLOUGH, T. P.: The physical chemistry of Steel-making processes, S. 221; London: Gurney u. Jackson 1925; s. a. H. SCHENCK: Einführung in die physikalische Chemie der Eisenhüttenprozesse, Band 2, Verlag von Julius Springer, 1934, S. 26.
- [9] SCHENCK, H.: Einführung in die physikalische Chemie der Eisenhüttenprozesse, Band 2, Verlag von Julius Springer, 1934, S. 27.
- [10] OELSEN, W.: Physikalisch-chemische Grundlagen der Verfahren der Eisen- und Stahlerzeugung. Stahl und Eisen 68 (1948) Nr. 11/12, S. 175—186.
- [11] HERTY jr., C. H., HARTGEN, F. A., HEIDISCH, J. A., u. a.: Über die Temperaturabhängigkeit des Flüssigkeitsgrades schmelzflüssiger Kalk- und Kieselsäureschlacken. Mining and Metallurgical Investigations Bull. 47 (1930); s. a. Arch. f. d. Eisenhüttenwesen 5 (1931) Nr. 15, S. 463—465.
- [12] ENDELL, K., HEIDTKAMP, G., und HAX, L.: Über den Flüssigkeitsgrad von Kalksilikaten, Kalkferriten und basischen Siemens-Martin-Schlacken bis 1625°. Archiv f. d. Eisenhüttenwesen 10 (1936) Nr. 3, S. 85—90.
- [13] TRÖMEL, G., und OELSEN, W.: Die Grenzen der Entphosphorung des Eisens mit Kalk. Archiv des Eisenhüttenwesens 26 (1955) Nr. 9, S. 497—506.
- [14] PERRIN, M.: Rev. Metallurg. Bd. 30 (1933) S. 1 u. f.; Brit. Pat. Nr. 405633, s. a. H. SCHENCK: Die Einführung in die physikalische Chemie der Eisenhüttenprozesse, Verlag von Julius Springer, 1934, Band 2, S. 165.
- [15] PASCHKE, M.: Verfahren zur Herstellung von Entphosphorungsmitteln für Eisen- und Stahlschmelzen, Patentschrift der Deutschen Bundesrepublik Nr. 927386, Klasse 18b, Gruppe 2 vom 9. 5. 1955.
- [16] LELLEP, O.: Berichte über die Versuche zur Stahlherstellung im Herdofen und Konverter unter Benutzung von konzentriertem Sauerstoff, ausgeführt in der Gutehoffnungshütte AG Oberhausen/Rhld. in der Zeitperiode 1936—1940. Mexico, März 1941, Maschinenschr. Umdr.
- [17] LÜDEMANN, K. F.: Die Verarbeitung hochphosphor- und hochschwefelhaltiger Einsatzstoffe im basischen Lichtbogenofen unter Verwendung von reinem Sauerstoff. Freib. Forsch.-H. B 26 (1958) S. 16—36.
- [18] LÜDEMANN, K. F.: Metallurgie des Stahles — Vorlesung an der Bergakademie Freiberg.
- [19] WINKLER, T. B., und CHIPMAN, J.: An Equilibrium Study of the Distribution of Phosphorus between Liquid Iron and Basic Slags. Trans. AIME 167 (1946) S. 111—138, s. a. K. F. LÜDEMANN: Metallurgie des Stahles — Vorlesung an der Bergakademie Freiberg.
- [20] DIEPSCHLAG, E., und RICHTER-MEINHOLD: Eisenhüttenkunde, 2. Lehrbrief, Bergakademie Freiberg, Fernstudium 1954, S. 37.
- [21] Gemeinfaßliche Darstellung des Eisenhüttenwesens. Verlag Stahleisen G.m.b.H. Düsseldorf 1937, S. 27.
- [22] KOSMIDER, H., BERTRAM, E., und SCHENCK, H.: Untersuchungen zur Ermittlung des günstigsten Feuchtigkeits- und Brennstoffgehaltes von Feinerzmischungen für die Sinterung. Stahl und Eisen 76 (1956) Nr. 14, S. 858—870.

- [23] POHL, H.: Untersuchungen über die Leistungssteigerung von Bandsinteranlagen. Stahl und Eisen 71 (1951) S. 597—605 und S. 664—669.
- [24] HEYDEN, K.: DBP-Anmeldung A 3170 VIa/40a vom 26. Jan. 1953, s. a. B. WEILANDT und W. STORSBERG: Möglichkeiten zur Leistungssteigerung in Sinteranlagen. Stahl und Eisen 76 (1956) S. 870—878.
- [25] BAAKE, R.: Die Sinterung von Minette-Gichtstaub und -Feinerz. Stahl und Eisen 51 (1931) S. 1275—1283 und S. 1314—1319.
- [26] WEILANDT, B., und STORSBERG, W.: Möglichkeiten zur Leistungssteigerung in Sinteranlagen. Stahl und Eisen 76 (1956) S. 870—878.
- [27] WITTENBERG, H., und MEYER, K.: Versuche zur Leistungssteigerung bei der Saugzugsinterung von Eisenerzen. Stahl und Eisen 63 (1943) S. 817—824 und S. 840—846.
- [28] KLÄRDING, J.: Über das Einbinden von Kalk beim Sintern von Eisenerz. Archiv f. d. Eisenhüttenwesen (1938/39) Nr. 11, S. 525—528.
- [29] RASPOPOW, J. W., GORBANJEW, J. S., und SWIRIDENKO, F. F.: Die Verwendung hochbasischen Sinters beim Herdfrischen phosphorreichen Roheisens. Stal 18 (1958) Nr. 4, S. 306—311.
- [30] PAQUET, J.: Erzsinterung im Drehrohrofen und auf dem Sinterband im lothringisch-luxemburgischen Gebiet. Rev. techn. Luxemb. 47 (1955) S. 145—150, s. a. Stahl und Eisen 76 (1956) S. 983—984.
- [31] PAQUET, J., und STEFFES, M.: Vorbereitung und Verhüttung von Minette und Gichtstaub. Stahl und Eisen 62 (1942) S. 621—631.
- [32] THYRRE, S. G.: Neuzeitliche Arbeitsweise beim Drehrohrofen-Sintern. Blast Furnace 29 (1941) S. 324—329, S. 355 und 361, s. a. Stahl und Eisen 62 (1942) S. 141.
- [33] MEYER, K.: Entwicklung der Eisenerz-Pelletisierung. Stahl und Eisen 76 (1956) Nr. 10, S. 588—595.
- [34] v. STRUVE, G.: Zur Frage der Pelletisierung von Eisenerzen und anderen eisenhaltigen Rohstoffen. Freib. Forsch.-H. B 25 (1958) S. 38—50.
- [35] BULSKY, M. T., SIRIDENKO, F. F., BERILOW, N. T.: Verwendung von Erzbriketts beim Herdfrischen hochphosphorhaltigen Roheisens. Stal 18 (1958) Heft 4, S. 303—306.
- [36] DERFEL, A. G., DUBINA, I. G., KOSIN, A. G., MYSCHONKOW, N. J., SOLOGUB, S. L., TRETJAKOW, E. W., CHMIROW, W. J., TSCHERNJENKO, F. A., und SCHNEJEROW, J. A.: Der Effekt der Verwendung von Sinter und Briketts an Stelle von Erz und Kalkstein im SM-Ofen. Stal 19 (1959) Heft 5, S. 400—407.
- [37] AGAPOW, W. F.: Die Verwendung von Sinter und Briketts bei der SM-Stahlerzeugung. Arbeiten der techn. wiss. Gesellschaft der Schwarzmetallurgie 1957, 18, S. 419/426, s. a. Referatiwny Shurnal 1958, Heft 5, S. 48.
- [38] WETSCHER, N. A., LEBEDOW, A. A., und KORNEJEW, N. D.: Die Verwendung von Sinter beim Schmelzen im SM-Ofen. Metallurg 1957, Nr. 6, S. 17—19.
- [39] MARTSCHENKO, K. F.: Herstellung von SM-Sinter aus örtlichen Erzen im Kusnetzker Metallurgischen Kombinat. Stal 19 (1959) Heft 4, S. 311—313.
- [40] PASTUCHOW, A. J.: Die Verwendung von Sinter bei der SM-Stahlerzeugung. Arbeiten der techn. wiss. Gesellschaft der Schwarzmetallurgie 1957, 18, S. 419—426, s. a. Referatiwny Shurnal 1958, Heft 5, S. 48.
- [41] PETUCHOW, B. G.: Erfahrungen über die Anwendung von SM-Sinter. Metallurg 4 (1959) Nr. 3, S. 11—15.
- [42] LÜDEMANN, K. F.: Die Verteilung des Schwefels zwischen Stahlschmelze und Schlacke in basischen Siemens-Martin-Ofen. Neue Hütte 1 (1955) Heft 2, S. 76—96.
- [43] HARDERS, F., GREWE, H., und OELSEN, W.: Über die Grundlage der Entschwefelungsvorgänge bei der Herstellung von basischen Siemens-Martin-Stählen. Stahl und Eisen 71 (1951) S. 973—986.
- [44] MAURER, Ed., und BISCHOF, W.: Zur physikalischen Chemie der Manganreaktion bei der Stahlherstellung, ihre Beeinflussung durch Bad und Schlacke. Ergebn. angew. physikal. Chemie 1 (1931) S. 109—1097.
- [45] GOTSCHARENKO, N. J., SAIKOW, Ss. T., KRAWZOW, P. J., und UMNOW, W. D.: Anwendung von Erz-Kalk-Briketts beim Konverterprozeß. Iswetija Akademii Nauk SSSR, Otdelnije technitschesskich Nauk, 1957, Nr. 12, S. 78—80.
- [46] BRADASCHIA, C.: Die Entphosphorung im basischen Lichtbogenofen. Bol. Ass. Brasil Metais 3 (1947) Nr. 8, S. 442—451; s. a. Bull. anal. 6 (1949) Nr. 4, S. 21; s. a. Stahl und Eisen 71 (1951) Nr. 6, S. 308.





✓  
Bücherei  
+ Bergakademie +  
Freiberg i. Sa.

