



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets

19

11

Veröffentlichungsnummer:

**0 003 037**

**A1**

12

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: 78101809.8

51

Int. Cl.<sup>2</sup>: **C 21 C 7/00**

**C 21 C 1/00, C 21 C 1/02**

**C 21 C 7/02**

22 Anmeldetag: 21.12.78

30 Priorität: 06.01.78 CH 132/78

71

Anmelder: **GEORG FISCHER AKTIENGESELLSCHAFT**  
**Mühlentalstrasse 105**  
**CH-8201 Schaffhausen(CH)**

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
25.07.79 Patentblatt 79/15

72

Erfinder: **Hornung, Klaus, Dipl.-Ing.**  
**Hoseweg 809**  
**CH-8260 Stein am Rhein(CH)**

84 Benannte Vertragsstaaten:  
**BE CH DE FR GB IT LU NL SE**

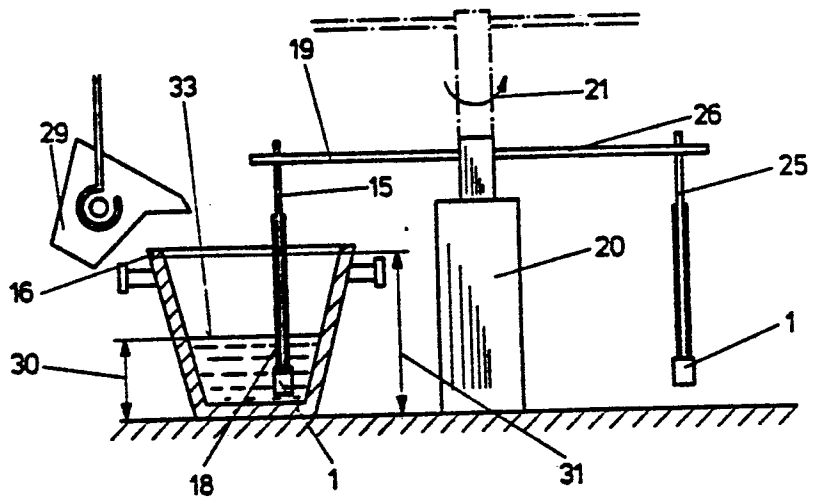
54 **Verfahren, Vorrichtung und Mittel zum Behandeln von Eisenschmelzen mit einem festen Reinalkali- oder Erdalkalimetall.**

57 Das Verfahren zur Entschwefelung von Eisen-Schmelzen sieht vor, daß standardisierte, feuerfeste, Mg-Brocken enthaltende Hohlkörper (1), die allseits verschlossen angeliefert und kurz vor Gebrauch mit Öffnungen versehen werden, von einem Halteorgan (15) in Bodennähe einer Herkömmlichen Giesspfanne (16) gehalten werden, daß dann die Hohlkörper (1) von der Schmelze übergossen werden, wodurch die Schmelze überbehandelt wird, und daß nach der Behandlung die Schmelze auf die gewünschte Zusammensetzung verdünnt wird. Der zerstörte Hohlkörper (1) wird durch die Schmelze auf die Oberfläche geschwemmt.

**EP\_0 003 037 A1**

•/•••

Fig. 1



GEORG FISCHER AKTIENGESELLSCHAFT, 8201 Schaffhausen  
(2034/FLG)

Verfahren, Vorrichtung und Mittel zum Behandeln von Eisen-  
schmelzen mit einem festen Reinalkali- oder Erdalkali-  
metall

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Behandeln von  
Eisenschmelzen mit einem festen Reinalkali- oder Erdalkali-  
metall, insbesondere zur Entschwefelung mit Reinmagnesium.  
Die Erfindung betrifft ebenfalls eine Vorrichtung zur  
5 Durchführung des Verfahrens und ein Mittel zu dessen Aus-  
führung.

Zum Behandeln von Gusseisenschmelzen sind Magnesium-haltige  
Vorlegierungen bekannt. Als nachteilig erweisen sich hier-  
10 bei die hohen Herstellungskosten dieser Vorlegierungen und  
die eingeschränkte Anwendungsmöglichkeit, da mit dem Mg  
auch andere, in den Vorlegierungen enthaltene, unerwünschte  
Stoffe in die Schmelze gelangen. Beispielsweise aus der  
DE-AS 18 15 214 ist ein kippbares Behandlungsgefäß mit  
15 einer festangeordneten Kammer für reines Magnesium bekannt.  
Die Kammer ist strömungsgünstig angeordnet und verhindert  
ein Aufschwimmen des Magnesiums. Jedoch ist die Kippvor-  
richtung aufwendig und ein Umgießen nach der Behandlung

ist notwendig, was mit Zeit- und Temperaturverlusten verbunden ist. Des weiteren müssen Reaktionsprodukte aus der Kammer entfernt werden.

5 Die DE-AS 22 089 60 zeigt einen Spezialbehälter mit einem an einem Deckel mit Hydrozylindern befestigten Hohlkörper in schwerer Ausführung. Der Hohlkörper ist als Tauchbirne gestaltet. Besonders nachteilig ist der Wärmeschock der Tauchbirne beim Eintauchen, was der Standzeit abträglich  
10 ist. Auch eine grössere Verzögerungszeit muss in Kauf genommen werden, bedingt durch die Wärmeabsorption der Tauchbirne. Dadurch kühlt die Schmelze ab, so dass die Gefahr eines Einfrierens der Oeffnungen in der Tauchbirne gegeben ist. Das Instellungbringen und der Absenkvor-  
15 gang der Tauchbirne führt zu Wartezeiten und Temperaturverlusten, weil sich zuerst die Schmelze im Behandlungsgefäss befinden muss. Auch eine Reinigung der Tauchbirne ist umständlich und zeitraubend. Die zentrale Lage der Tauchbirne ist zudem strömungsungünstig, was zu einem  
20 vermehrten Mg-Verbrauch führt.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, die eingangs genannten Nachteile zu vermeiden und eine wirtschaftliche Methode und Vorrichtung vorzuschlagen.

25

Die Aufgabe wird erfindungsgemäss gelöst durch die kennzeichnenden Merkmale der Ansprüche 1, 4 und 11.

30 Beim erfindungsgemässen Verfahren kann der Hohlkörper durch den einmaligen Gebrauch und durch eine Maschen- drahtarmierung oder eine Faserverstärkung relativ dünn und billig hergestellt werden. Eine Reinigung des Hohlkörpers und auch ein Umgiessen der behandelten Schmelze in eine Transportpfanne entfällt. Temperaturverluste der

Schmelze durch Absorption sind minim und ein Einfrieren der Oeffnungen im Hohlkörper kann nicht stattfinden. Das Uebergiessen geschieht wenn alle anderen Vorbereitungen bereits getroffen worden sind, so dass die Schmelze ohne  
5 Temperaturverluste und ohne Wartezeiten vergossen werden kann. Auch das eigentliche Giessen kann innert kürzester Zeit geschehen. Als Behandlungsgefäss kann jede herkömmliche Giesspfanne ohne irgendwelchen Umbau verwendet werden.

10 Weitere erfindungsgemässe Merkmale und vorteilhafte Ausgestaltungen der Erfindung ergeben sich aus den weiteren Ansprüchen.

Die Erfindung wird nachfolgend anhand eines in der Zeichnung  
15 dargestellt Beispiels näher erläutert. Es zeigen:

Fig. 1 eine erfindungsgemässe Anordnung, teilweise im Vertikalschnitt,

20 Fig. 2 einen Hohlkörper nach Fig. 1, und

Fig. 3 eine andere Ausführung des Hohlkörpers.

Ein in Fig. 2 dargestellter, zylindrischer Hohlkörper 1  
25 aus einer unter  $400^{\circ}$  C ausgehärteten phosphatgebundenen, mit einer Maschendrahtarmierung 2 verstärkten Masse ist mit stückigem Magnesium 3 teilweise gefüllt und weist an seinem flachen, oberen Ende einen Bolzen 7 und an seinem unteren Ende eine Mutter 8 auf. Eine Faserverstärkung  
30 statt einer Maschendrahtarmierung 2 dient demselben Zweck. Durch die Verwendung von der Armierung 2 kann die Wanddicke der Körper 1 herabgesetzt werden. Die Hohlkörper 1 sind standardisiert in Grössen von beispielsweise 10, 20 oder

30 Liter und werden geschlossen und bereits mit einer bestimmten Menge Mg angeliefert, wobei die unteren und oberen Oeffnungen 9 bzw. 10 an Ort und Stelle kurz vor Gebrauch gebohrt werden. Dadurch wird eine optimale Anpassung an die metallurgischen Gegebenheiten erreicht. Die Grösse der Löcher hängt u.a. ab von der Ausgangstemperatur, von der chemischen Zusammensetzung und von der gewünschten Reaktionsverzögerung. Auch das nicht ungefährliche Lagern von Mg-Brocken alleine entfällt. Ein Hohlkörper 1 mit einem Volumen von 20 L enthält beispielsweise etwa 12 kg Mg, was einem Volumenverhältnis Reinformetall/Hohlkörper von etwa 0,8 entspricht. Dieses Verhältnis ist optimal, weil bei höheren Werten die Wanddicken des Hohlkörpers wegen der Gefahr einer durch übermässige Dampfbildung vorzeitigen Zerstörung des Hohlkörpers bedeutend dicker sein müssen. Im unteren Bereich des Hohlkörpers 1 kann lediglich eine einzige, seitliche Oeffnung 9 vorgesehen sein. Die Gesamtdurchtrittsfläche der Oeffnung oder der Oeffnungen 9 beträgt zweckmässigerweise  $42 \text{ mm}^2$  pro kg Mg und der Durchmesser liegt im Bereich von etwa 12 bis 30 mm. Im oberen Bereich des Hohlkörpers 1 sind vorzugsweise etwa 4 Oeffnungen 10 vorgesehen.

Der Hohlkörper 1 ist mit dem Bolzen 7 in ein Halteorgan in Form einer Haltestange 15 aus Metall geschraubt (auch ein Anschweissen ist möglich) und befindet sich in Bodennähe eines Behandlungsgefässes einer normalen Giesspfanne 16 in Stellung. Der Hohlkörper 1 kann auch an einer Stopfenstange oder an einer durch den Bodenausguss der Pfanne geführten Befestigungsstange befestigt werden. Ebenfalls ist es möglich, mehrere Hohlkörper untereinander (Fig. 3) oder nebeneinander anzuordnen. Sie sollten sich aber aus strömungstechnischen Gründen nicht zentral, sondern seit-

lich in der vertikalen Längsachse der Pfanne 16 befinden, so dass ein hohes Mg-Ausbringen ermöglicht wird. Aus diesem Grunde sollten sich die Oeffnungen 9, 10 auch nicht zu nah an der Pfannenwand befinden.

5

Die Haltestange 15 mit einem feuerfesten Schutzrohr 18 aus beispielsweise Croning-Sand ist über einen Ausleger 19 mit einer heb- und senkbaren, hydraulischen oder pneumatischen Einrichtung 20 verbunden. Die Einrichtung 20 ist gemäss dem Pfeil 21 auch drehbar, so dass ein zweiter, in Bereitschaftsstellung sich befindlicher Hohlkörper 1 an einer zweiten Haltestange 25 und einem zweiten Ausleger 26 bei einer nachfolgenden Behandlung schnell in Stellung gebracht werden kann. Die Haltestange 15 kann sich aber auch einfachheitshalber mittels einer nichtgezeichneten Traverse auf den Pfannenrand abstützen.

Die Pfanne 16 wird mit einer zu behandelnden Roheisenschmelze aus einer Abstichpfanne 29 etwa zur halben Höhe 30 gefüllt. Bei 40 t Roheisen dauert die nach ca. 30 Sek. einsetzende Reaktion etwa 120 Sek. Die Dauer der Reaktionsverzögerung kann durch den Durchmesser der Oeffnung 9 gesteuert werden und beträgt vorzugsweise 25 bis 30 Sek., damit die Behandlungspfanne, ohne Mg-Verluste durch vorzeitiges Einsetzen der Reaktion mit Schmelze gefüllt werden kann. Der Badspiegel 33 sollte sich bei der Höhe 30 mindestens etwa 50 cm über die höchsten Erhebungen des Hohlkörpers befinden, da sonst das Ausbringen ungenügend wird. Die obere Pfannenwand bildet einen Spritzschutz. Dadurch ist es möglich, dass das Verfahren ohne Deckel durchgeführt werden kann. Eventuell kann eine Absaughaube für Staub bzw. Dämpfe vorgesehen werden. Bei der Höhe 30 wird die Reaktionszeit abgewartet, wobei die Schmelze überbehandelt wird, und danach wird mit derselben unbehandelten

Schmelze aus der Pfanne 29 bis zu der maximalen Badspiegelhöhe 31 nachgefüllt, so dass durch die Verdünnung die endgültige Zusammensetzung erreicht wird. Durch das mehr oder weniger Nachfüllen kann auch mit den standardisierten Mg-Mengen der gewünschte Schwefelgehalt erreicht werden.

Auch können die Hohlkörper 35 kegelstumpfförmig mit nach oben montierter Kegelstumpfbasis ausgebildet sein. Die oberen Oeffnungen 39 können vertikal ausgerichtet sein. Auch kann die Kegelstumpfbasis als oberer Deckel ausgebildet sein, der in Form eines Schamottezapfens nach dem Füllen des Hohlkörpers mit Magnesium befestigt wird. Der Schamottezapfen kann als Verbindungsstück zwischen Hohlkörper 1 und einer Befestigungsstange oder einer Stopfenstange ausgebildet sein.

Mit dem erfindungsgemässen Verfahren sind allgemein folgende Vorteile erzielbar:

- 20 - Auch bei hohem Ausgangsschwefelgehalt lässt sich eine treffsichere Entschwefelung auf weniger als 0,01 % S erzielen.
- 25 - Dadurch, dass der Formkörper nur einmal verwendet wird, ergibt sich eine einfache Handhabung.
- Der Schlackenfall ist gering, da nur geringe Reinmagnesiummengen zugegeben werden.
- 30 - Die Eisenverluste in der Schlacke und die Eisenverluste beim Abschlacken sind gering.
- Es lässt sich in den Stofffluss des Stahlwerkes integrieren und erlaubt die schnell aufeinanderfolgende
- 35



Behandlung von Eisenmengen auch über 50 Tonnen ohne lange Wartezeiten und damit ohne entsprechend hohe Temperaturverluste, d.h. ohne Störung des Betriebsablaufes.

5

- Durch eine exotherme Reaktion ergibt sich, z.B. im Vergleich zur Soda-Entschwefelung, ein geringerer Temperaturverlust.

10 - Durch das zweistufige Verfahren (Ueberbehandlung/Verdünnung) werden die Spritzeisenverluste im Vergleich zu einstufigen Verfahren vermindert.

15 - Wie Versuche zeigten, kann bei Schwefel-Anfangsgehalten von über 0,08 % ein Magnesiumausbringen von 100 % erreicht werden und

20 - pro Tonne Schmelze werden lediglich 0,3 bis 0,8 kg Mg benötigt, was zu einer geringeren Staubentwicklung führt.

P a t e n t a n s p r ü c h e

(2034/FEG)

1. Verfahren zum Behandeln von Eisenschmelzen mit einem festen Reinalkali- oder Erdalkalimetall, insbesondere zur Entschwefelung mit Reinmagnesium, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens ein ein Reinmetall  
5       enthaltender, feuerfester Hohlkörper mit mindestens zwei auf unterschiedlicher Ebene angeordneten Oeffnungen unter den Badspiegel einer Schmelze gebracht wird, wobei das Reinmetall durch Wärmezufuhr aus der Schmelze verflüssigt bzw. verdampft wird  
10       und der Hohlkörper durch die Behandlung zerstört wird.
  
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Hohlkörper in einem leeren Behandlungsgefäß befestigt und dass der Hohlkörper nachfolgend  
15       mit einer zu behandelnden Schmelze übergossen wird.
  
3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass die zu behandelnde Schmelze bis zu einer bestimmten Bandspiegelhöhe in das Behandlungsgefäß gegossen wird, wobei die Schmelze überbehandelt  
20       wird, und dass nach der Behandlung der Schmelze durch Verdünnen mit derselben, unbehandelten Schmelze die gewünschte Endzusammensetzung erreicht  
25       wird.

4. Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens nach Anspruch 1, mit einem Behandlungsgefäß, mindestens einem ein Reinmetall enthaltenden, feuerfesten Hohlkörper mit mindestens zwei auf unterschiedlicher Ebene angeordneten Oeffnungen, dadurch gekennzeichnet, dass der Hohlkörper (1) maschendrahtarmiert oder faserverstärkt und als standardisierter Einwegkörper ausgebildet ist.
5. Vorrichtung nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass das Behandlungsgefäß eine herkömmliche Giesspfanne (16) ist.
6. Vorrichtung nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass das Volumenverhältnis Reinmetall/Hohlkörper mindestens 0,2 , vorzugsweise 0,8 beträgt.
7. Vorrichtung nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass der Hohlkörper am unteren Bereich eines in das Behandlungsgefäß (16) ragenden Halteorganes (15) befestigt ist.
8. Vorrichtung nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass ein zweiter Hohlkörper unten am ersten Hohlkörper befestigbar ist.
9. Vorrichtung nach den Ansprüchen 7 oder 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Befestigung (7, 8, 15) eine Schraubverbindung ist.

10. Vorrichtung nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet,  
dass das Halteorgan (15) über einen Ausleger (19)  
mit einer drehbaren heb- und senkbaren Einrichtung  
(20) betriebsverbunden ist, die mindestens einen  
5 zweiten Ausleger (26) mit einem zweiten Halteorgan  
(25) aufweist.
11. Mittel zur Durchführung des Verfahrens nach An-  
spruch 1, gekennzeichnet durch einen mit Rein-  
10 metall (3) gefüllten, allseits verschlossenen, Hohl-  
körper (1), wobei die notwendigen Oeffnungen (9,  
10) kurz vor Gebrauch angebracht werden.

Fig. 1

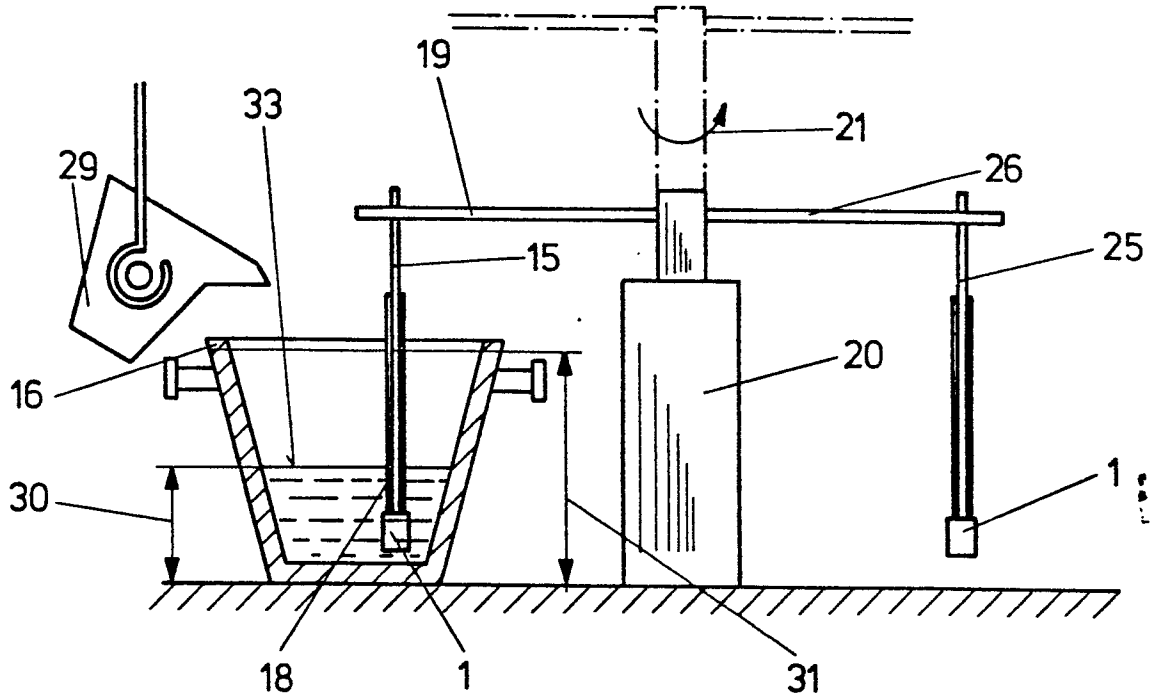


Fig. 2

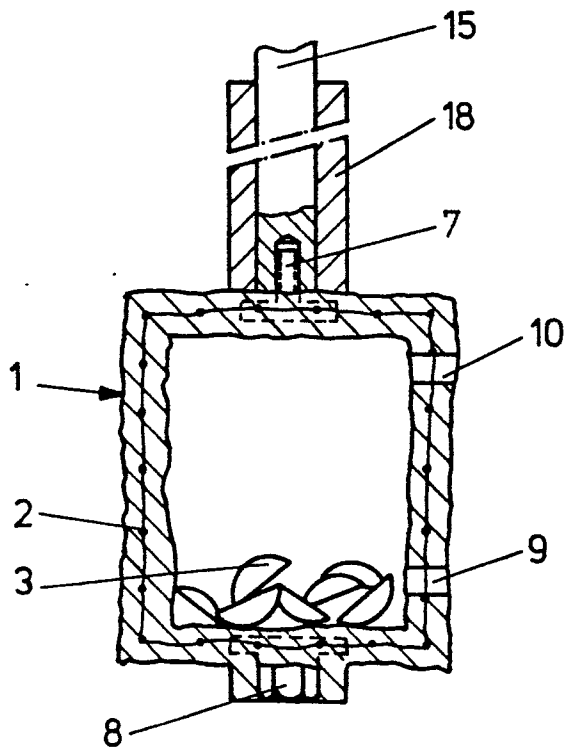
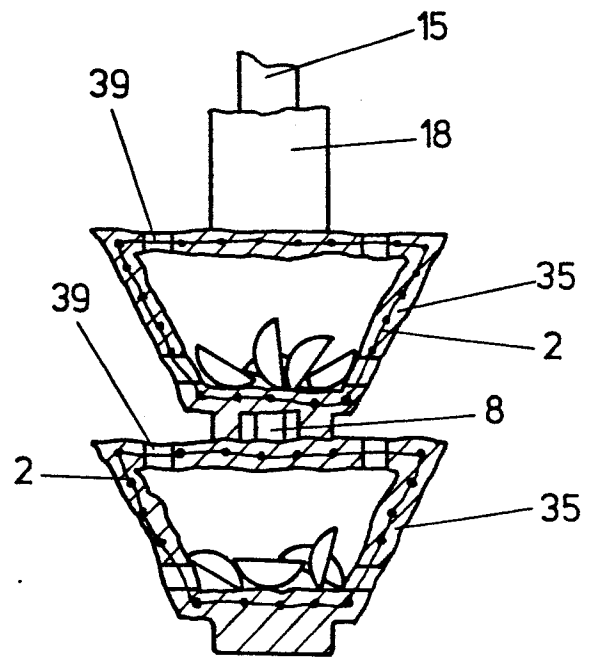


Fig. 3





Europäisches  
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0003037  
Nummer der Anmeldung  
EP 78 10 1809

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE		KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl. <sup>2</sup> )
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	betrifft Anspruch
	<p><u>DE - A - 1 939 246</u> (KOERNER &amp; NEHRING)</p> <p>* Ansprüche 1,12; Seite 1, Absatz 3; Seite 15, Absätze 2,3 *</p> <p>--</p> <p><u>US - A - 4 060 407</u> (J.R. JACKMAN)</p> <p>* Anspruch 1; Spalte 2, Zeilen 4-11 *</p> <p>--</p> <p><u>DE - A - 2 558 072</u> (M.D. LABATE)</p> <p>* Seite 1 *</p> <p>&amp; <u>US - A - 3 942 775</u></p> <p>--</p> <p><u>US - A - 3 934 862</u> (M.D. LABATE)</p> <p>* Ansprüche 1,2; Spalte 2, Zeilen 24-26 *</p> <p>--</p> <p><u>DD - A - 128 912</u> (FOSECO)</p> <p>* Seiten 17,18 *</p> <p>* <u>FR - A - 2 328 050</u></p> <p>--</p> <p><u>DE - A - 2 533 246</u> (METALLGESELLSCHAFT)</p> <p>* Ansprüche 1,2; Seite 3, letzte 5 Zeilen; Seite 4, Zeilen 1,2 *</p> <p>--</p> <p><u>GB - A - 874 181</u> (MANNESMANN)</p> <p>* Ansprüche 1-3 *</p> <p>--</p> <p><u>DE - B - 1 021 395</u> (METALLGESELLSCHAFT)</p>	<p>1,2,5</p> <p>1,5,7</p> <p>1,5,7</p> <p>1,2,5</p> <p>1,4</p> <p>1,4</p> <p>1,5,7</p> <p>1,2,7</p>
		<p>C 21 C 7/00 1/00 1/02 7/02</p>
		<p>RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.<sup>2</sup>)</p>
		<p>C 21 C 1/08 1/10 7/00</p>
		<p>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE</p>
		<p>X: von besonderer Bedeutung A: technologischer Hintergrund O: nichtschriftliche Offenbarung P: Zwischenliteratur T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E: kollidierende Anmeldung D: in der Anmeldung angeführtes Dokument L: aus andern Gründen angeführtes Dokument &amp;: Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument</p>
<p>Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.</p>		
Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer
Berlin	26-03-1979	SUTOR



EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.?)
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	betrifft Anspruch	
	SCHAFT) * Ansprüche 2,3 *		
	--		
	<u>DE - A - W986 VI a/18b</u> (PIWOWARSKY)(21.12.1950) * Seite 2 *	1	
	--		
	<u>DE - A - 2 331 052 (FOSECO INTER)</u> * Seite 2 *	1	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.?)
	--		
	<u>US - A - 1 869 925 (R. TURNBULL)</u> * Patentanspruch; Seite 2, Zeilen 46-51,94-97 *	1,4	
	--		
	<u>CH - A - 331 292 (MOND NICKEL)</u> * Seite 1 *	3	
	--		
P	<u>DE - A - 2 732 136 (CANRON)</u> * Seiten 1,2 * & <u>FR - A - 2 377 452</u>	1,5,7, 9	
	-----		