

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11)

Veröffentlichungsnummer:

0 038 417
A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21)

Anmeldenummer: 81101765.6

(51)

Int. Cl.³: **C 21 C 1/02**

(22)

Anmeldetag: 10.03.81

(30)

Priorität: 18.04.80 DE 3015024

(43)

Veröffentlichungstag der Anmeldung:
28.10.81 Patentblatt 81/43

(84)

Benannte Vertragsstaaten:
AT BE DE FR GB LU NL SE

(71)

Anmelder: SKW Trostberg Aktiengesellschaft
Dr.-Albert-Frank-Strasse 32 Postfach 1150/1160
D-8223 Trostberg(DE)

(72)

Erfinder: Freissmuth, Alfred, Dr.
Hadermarkt 80
A-5121 Sankt Radegund(AT)

(72)

Erfinder: Gmöhling, Werner, Dr.
Waginger Strasse 17
D-8221 Hufschlag(DE)

(74)

Vertreter: Weickmann, Heinrich, Dipl.-Ing
Patentanwälte Dipl.Ing.H.Weickmann et al,
Dipl.Phys.Dr.K.Fincke Dipl.Ing.F.A.Weickmann
Dipl.Chem.B.Huber, Dr.-Ing.H.Liska Möhlstrasse 22
D-8000 München 86(DE)

(54)

Entschwefelungsmittel.

(57)

Zur Entschwefelung von Roheisen eignet sich ein Gemisch aus gebranntem Kalk und Diamidkalk. Vorzugsweise besteht es aus

50 - 90 Gew.-% gebranntem Kalk und

10 - 50 Gew.-% Diamidkalk.

Zusätzlich kann es bis zu 10 Gew.-% Flußspat enthalten. Der Diamidkalk kann einen Kohlenstoffgehalt von 5-50 Gew.-% aufweisen.

EP 0 038 417 A1

SKW 386

-1-

Entschwefelungsmittel

Die Erfindung betrifft ein Mittel zur Entschwefelung von Roheisen.

05

Es ist bereits bekannt, daß man eine Entschwefelung von Roheisen oder Stahl durch Zugabe von gebranntem Kalk zu der Eisenschmelze bewirken kann. So wird beispielsweise bei der Erzeugung von Stahl im Sauerstoff-Aufblaskonverter Kalk zugegeben, um Schwefel abzubinden.

10

Es ist weiterhin bekannt, den gebrannten Kalk in Pulverform einzublasen. Dies geschieht zum Beispiel im Elektrolichtbogenofen, im Sauerstoff-Aufblaskonverter (LDAC-Verfahren) und im bodenblasenden Konverter (OBM-Verfahren). Beim Einblasen von Kalk in Roheisentransportpfannen findet man, daß es notwendig ist, eine große Menge Kalk einzublasen um den gewünschten Entschwefelungseffekt zu erzielen. Weiterhin sind zur pneumatischen Förderung des Kalks große Mengen Fördergas notwendig (etwa 100 l Gas pro kg des gebrannten Kalks), da es sonst zu Verstopfungen, einer Pfropfenbildung und einer ungleichmäßigen pneumatischen Förderung kommt. Dies ist jedoch unerwünscht, weil dies zum Spritzen und zu Metallauswürfen aus der Pfanne führt.

15

20

25

Es besteht daher ein Bedürfnis für ein Entschwefelungsmittel auf der Grundlage von gebranntem Kalk, das unter Anwendung geringerer Mengen Fördergas, beispielsweise mit 10 Nl Fördergas (10 l Gas bei Normalbedingungen) pro 05 kg Entschwefelungsmittel, gleichmäßig gefördert werden kann.

Die Aufgabe der Erfindung besteht somit darin, ein hoch-
wirksames Entschwefelungsmittel anzugeben, das mit einer
10 geringeren Menge Fördergases in das zu behandelnde Roheisen eingeführt werden kann und damit geringere Materialverluste und eine erhebliche Energieeinsparung durch geringere Abkühlung des zu entschwefelnden Roheisens ermöglicht.

15 Diese Aufgabe wird nun durch das erfindungsgemäße Mittel zur Entschwefelung von Roheisen oder Rohstahl gelöst, das gekennzeichnet ist, durch ein Gemisch aus gebranntem Kalk (CaO) und Diamidkalk.

20 Das erfindungsgemäße Mittel liegt vorzugsweise in Pulverform vor, das man durch Vermahlen der Bestandteile erhält. Vorzugsweise besitzt das erfindungsgemäße Mittel eine für die pneumatische Förderung geeignete Teilchengröße.

25 Der als Bestandteil des erfindungsgemäßen Mittels verwendete Diamidkalk ist ein chemisch hergestelltes, gefälltes Calciumcarbonat, das einen Kohlenstoffgehalt von 5 - 40 Gew.-% aufweist.

30 Das erfindungsgemäße Entschwefelungsmittel besteht vorzugsweise aus 50 - 90 Gew.-%, insbesondere 60 - 85 Gew.-% gebranntem Kalk und 10 - 50 Gew.-%, insbesondere 15 - 40 Gew.-% Diamidkalk. Gemäß einer besonders bevorzugten Aus-
35 führungsform enthält das erfindungsgemäße Entschwefelungsmittel etwa 40 Gew.-% ($= 40 \pm 3$ Gew.-%) Diamidkalk.

Das erfindungsgemäße Entschwefelungsmittel mit einem Diamidkalkgehalt von etwa 40 Gew.-% (mit einem Kohlenstoffgehalt von 40 - 50 Gew.-%) ist besonders geeignet für die Roheisenentschwefelung in Torpedopfannen. Für die Entschwefelung in offenen Roheisen-Transport- bzw. Charchierpfannen besitzt das erfindungsgemäße Entschwefelungsmittel vorzugsweise einen Diamidkalkgehalt von 15 - 25 Gew.-%.

Der in dem erfindungsgemäßen Entschwefelungsmittel enthaltene Diamidkalk besitzt einen Kohlenstoffgehalt von 5 - 50 Gew.-% und vorzugsweise von 10 - 40 Gew.-%.

Das erfindungsgemäße Entschwefelungsmittel kann weiterhin kleinere Zusätze üblicher Hilfsmittel enthalten, beispielsweise einen Flußspatgehalt von bis zu 10 Gew.-%.

Es hat sich überraschenderweise gezeigt, daß das erfindungsgemäße Entschwefelungsmittel eine wesentlich geringere Fördergasmenge benötigt als der bislang für den gleichen Zweck eingesetzte gebrannte Kalk. So läßt sich das erfindungsgemäße Mittel mit einer Fördergasmenge von lediglich 7 Nl pro kg gleichmäßig fördern. Dabei zersetzt sich der Calciumcarbonatanteil des Diamidkalks nach seinem Austritt aus der Lanze über die das Mittel in das zu entschwefelnde Roheisen eingeführt wird, schlagartig und sorgt dadurch für eine intensive Durchmischung des festen Entschwefelungsmittels mit der zu behandelnden Eisenschmelze. Dabei entsteht aus dem Calciumcarbonat-Anteil des Diamidkalks zunächst hochreaktiver, weil frisch gebrannter Kalk (CaO). Dadurch, daß dieses Gemisch in der Eisenschmelze Gas erzeugt, bilden sich sehr viele kleine Gasblasen mit sehr geringem Durchmesser. Dies hat zur Folge, daß nur eine sehr geringe Menge des erfindungsgemäßen Entschwefelungsmittels in relativ großen Blasen suspendiert und durch die Schmelze gefördert wird, ohne daß das Mittel mit dem Eisen in Kontakt kommt. Dies ist beim Betrachten der Oberfläche der Eisenschmelze während der Entschwefelungsbehandlung

deutlich zu beobachten. So werden beim Einblasen von gebranntem Kalk in die Eisenschmelzegröße Blasen des Fördergases an die Oberfläche geführt, die dort platzen und große Mengen von feinem, staubförmigem gebranntem Kalk freisetzen. Dieser Staub muß abgesaugt und mit Hilfe eines Filters oder eines Gaswäschers aus dem Abgas entfernt werden, was eine erhebliche Verteuerung der Entschwefelungsbehandlung mit sich bringt. Beim Einblasen des erfindungsgemäßen Entschwefelungsmittels werden keine großen Blasen an der Oberfläche der Eisenschmelze freigesetzt und es wird nur eine sehr geringe Staubentwicklung beobachtet.

Das erfindungsgemäße Entschwefelungsmittel besitzt gegenüber dem herkömmlich eingesetzten Kalk den erheblichen Vorteil einer wesentlich verbesserten Reaktivität. So ist es bei Verwendung des erfindungsgemäßen Mittels zur Erzeugung des gleichen Entschwefelungseffektes überraschenderweise lediglich notwendig, nur etwa die Hälfte der Menge zuzusetzen, die bei der Behandlung mit gebranntem Kalk notwendig wäre.

Dieser überraschende Vorteil der wesentlich besseren Reaktivität bzw. des höheren Wirkungsgrades manifestiert sich auch darin, daß wegen der Verringerung der Menge des einzublasenden Entschwefelungsmittels eine entsprechend geringere Menge Entschwefelungsschlacke anfällt. Die Entschwefelungsschlacke enthält stets noch einen hohen Anteil an metallischem Eisen, der bis zu 50 Gew.-% betragen kann. Dieses in der Entschwefelungsschlacke enthaltende Eisen geht zunächst aus der Pfanne verloren, kann erst aus der erstarrten Schlacke wieder unter beträchtlichem Aufwand zurückgewonnen werden. Insbesondere wenn die Schlacke stärker abkühlt, beispielsweise dann, wenn sie nicht unmittelbar nach der Behandlung entfernt wird, kann dies auch dazu führen, daß sie zum Teil in dem Behandlungsgefäß verbleibt, wodurch dessen Transportkapazität für die flüssige Metallschmelze verringert wird.

Das folgende Beispiel dient der weiteren Erläuterung des erfindungsgemäßen Mittel im Vergleich zu dem herkömmlich eingesetzten gebrannten Kalk.

05 Beispiel

a) Stand der Technik

In einer Torpedopfanne wurden 160 t Roheisen mit reinem gebranntem Kalk entschwefelt. Der Anfangsschwefelgehalt des Roheisens betrug 0,042 Gew.-%. Mit Hilfe einer etwa
10 1,6 m tief in die Schmelze eingetauchten Lanze wurden insgesamt 1760 kg gebrannter Feinkalk eingeblasen. Um eine einigermaßen gleichmäßige Förderung zu erzielen mußten 120 Nl Fördergas pro kg gebrannten Kalks aufgewandt werden. Durch diese großen Gasmengen kam es zu heftigen Aufwallun-
15 gen der Metallschmelze, wobei größere Mengen Metall aus der Pfanne spritzten. Dabei stiegen aus der Mündung der Pfanne dicke Wolken weißen Rauches auf. Um das Spritzen nicht zu heftig werden zu lassen konnten pro Minute nur 30 kg gebrannter Kalk mit 3600 Nl Fördergas eingeblasen werden.
20 Der Endschwefelgehalt des Roheisens betrug 0,018 Gew.-% S.

b) Erfindung

In der gleichen Anlage wurde anschließend das erfindungsgemäße Mittel, das durch Vermahlen von 60 Gew.-% gebranntem Kalk und 40 Gew.-% Diamidkalk mit einem Kohlenstoff-
25 gehalt von 20 Gew.-% hergestellt worden war, verwendet, um das gleiche Roheisen zu entschwefeln. Zur Erzielung der gleichen Entschwefelungswirkung waren lediglich 4,8 kg des Entschwefelungsmittels pro t Roheisen nötig. Das Ge-
30 misch konnte dabei gasarm gefördert werden. Zum gleichmäßigen störungsfreien Einblasen waren lediglich 7 Nl Fördergas pro kg des Entschwefelungsmittels notwendig. Die Fördergeschwindigkeit konnte deshalb auf 100 kg pro Minute erhöht werden. Selbst bei dieser höheren Blasrate wa-
35 ren lediglich 700 Nl Fördergas pro Minute nötig. Dies entspricht lediglich etwa einem Fünftel der Menge pro Zeiteinheit, die für die Förderung des gebrannten Kalkes

notwendig war. Dabei ergab sich eine entsprechend geringere Turbulenz der Schmelze. Wenngleich die Pflanne gut gefüllt war, traten keine Auswürfe auf.

- 05 Ein weiterer Vorteil des lediglich in geringerer Menge einzusetzenden erfindungsgemäßen Entschwefelungsmittel und der möglichen höheren Fördergeschwindigkeit ist darin zu sehen, daß die Behandlung der 160 t Roheisen nach etwa 10 Minuten beendet war, während die Entschwefelungsbe-
- 10 handlung mit gebranntem Kalk praktisch 1 Stunde dauert. Eine derart lange Zeit steht normalerweise nicht für die Entschwefelung zur Verfügung. Eine Konsequenz der langwierigen Behandlung unter Anwendung großer Mengen beim Einblasen von gebranntem Kalk ist weiterhin eine starke Ab-
- 15 kühlung der Roheisenschmelze. So sank die Temperatur der mit gebranntem Kalk entschwefelten Roheisenschmelze um 42°C ab, während der Temperaturverlust bei der Verwendung des erfindungsgemäßen Entschwefelungsmittels lediglich 8°C betrug.
- 20 Damit ist ersichtlich, daß das erfindungsgemäße Entschwefelungsmittel im Vergleich zu dem üblicherweise verwendeten gebrannten Kalk überraschende Vorteile aufweist.

Patentansprüche

1. Mittel zur Entschwefelung von Roheisen, gekennzeichnet durch ein Gemisch aus gebranntem Kalk und Diamidkalk.
- 05 2. Mittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es aus
 - 50 - 90 Gew.-% gebranntem Kalk und
 - 10 - 50 Gew.-% Diamidkalkbesteht.
- 10 3. Mittel nach den Ansprüchen 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß es aus
 - 60 - 85 Gew.-% gebranntem Kalk und
 - 15 - 40 Gew.-% Diamidkalkbesteht.
- 15 4. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß der enthaltene Diamidkalk einen Kohlenstoffgehalt von 5 - 50 Gew.-% aufweist.
- 20 5. Mittel nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß der enthaltene Diamidkalk einen Kohlenstoffgehalt von 10 - 40 Gew.-% aufweist.
- 25 6. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß es zusätzlich bis zu 10 Gew.-% Flußspat enthält.
- 30 7. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß es eine für die pneumatische Förderung geeignete Teilchengröße aufweist.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0038417

Nummer der Anmeldung

EP 81 10 1765

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.)
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	betrifft Anspruch	
	PATENTS ABSTRACTS OF JAPAN, Band 3, Nr. 75(C50), 27. Juni 1979, Seite 63C50 & JP - A - 54 50414 (20-04-1979) * Abstract *	1	C 21 C 1/02

	PATENTS ABSTRACTS OF JAPAN, Band 3, Nr. 109(C-58), 12. September 1979, Seite 14C58 & JP - A - 54 86417 (07-10-1979) * Abstract *	1	

A	DE - B - 1 583 268 (KON. NEDERL. HOOGO VENS EN STAALFABR.)		C 21 C

			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.)
			KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE
			X: von besonderer Bedeutung A: technologischer Hintergrund O: mchtschriftliche 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 &: Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument
X	Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.		
Recherchenort		Abschlußdatum der Recherche	Prüfer
Den Haag		21-07-1981	SCHROEDER