



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

Veröffentlichungsnummer:

0 042 033
A1

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: **81101764.9**

51 Int. Cl.³: **C 21 C 1/02, C 21 C 7/064**

22 Anmeldetag: **10.03.81**

30 Priorität: **18.06.80 DE 3022752**

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

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung: **23.12.81**
Patentblatt 81/51

72 Erfinder: **Freissmuth, Alfred, Dr., Hadermarkt 80,
A-5121 Sankt Radegund (AT)**
Erfinder: **Gmöhling, Werner, Dr., Waginger Strasse 17,
D-8221 Hufschlag (DE)**
Erfinder: **Meichsner, Walter, Kaiserstrasse 52,
D-4150 Krefeld (DE)**

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

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 Ein Entschwefelungsmittel, insbesondere für Eisenschmelzen, auf der Basis von Calciumcarbid und Diamidkalk, enthält einen durch Flotation oder Windsichten nachbehandelten Diamidkalk, der typischerweise 18 bis 40% freien Kohlenstoff enthält.

EP 0 042 033 A1

SKW 387

-1-

Entschwefelungsmittel

Entschwefelungsmittel für die Eisen- und Stahlindustrie auf Basis von Calciumcarbid und Diamidkalk sind seit einigen Jahren bekannt (vgl. DE-AS 1 758 250), und es hat nicht an Versuchen gefehlt, diese Mittel durch Variation des Verhältnisses von Calciumcarbid/Diamidkalk (DE-AS 2 500 497) oder durch Zusätze (DE-OS 2 741 588) in ihrer Effektivität zu verbessern.

10

Trotz aller Verbesserungen hinsichtlich der Wirksamkeit dieser Entschwefelungsmittel wurden aber immer wieder Fehlchargen erhalten, d.h. Roheisenschmelzen, die trotz gleicher Gemischzusammensetzung des Entschwefelungsmittels und unveränderter Einblasbedingungen nach der Behandlung viel zu hohe Endschwefelgehalte aufwiesen.

Es wurde beobachtet, daß mit den bisher bekanntgewordenen technischen Vorrichtungen die bisher bekannten Entschwefelungsgemische nicht immer mit befriedigender Gleichmäßigkeit in die Roheisenschmelze eingetragen werden. Bei solch stoßweiser Förderung des Entschwefelungsmittels wird das Flüssigeisen schubweise mit Entschwefelungsmittel in Berührung gebracht. Dadurch gelangen bestimmte Bereiche der Schmelze mit überschüssigem Entschwefelungsmittel in Kontakt, so daß es, ohne seine Wirkung zu entfalten, ledig-

lich den Schlackenanteil vermehrt. Für den Erfolg der Entschwefelungsbehandlung ist es daher von entscheidender Bedeutung, daß die Roheisenschmelze während der gesamten Behandlungsdauer gleichmäßig mit dem Entschwefelungsmittel
05 in Berührung gebracht wird. Dieses Problem kann durch apparative Vorrichtungen allein nicht gelöst werden, sondern erfordert vor allem auch eine gute und gleichmäßige Fließfähigkeit des Entschwefelungsmittels. Darüber hinaus war es das Bestreben, die Wirtschaftlichkeit bei Einsatz
10 der Entschwefelungsmittel zu verbessern, d.h. die Einsatzmenge bei gleich gutem Resultat zu verringern.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es deshalb, ein Entschwefelungsmittel auf der Basis von Calciumcarbid und
15 Diamidkalk bereitzustellen, mit dem die geschilderten Nachteile behoben und eine verbesserte Wirtschaftlichkeit erreicht werden kann.

Erfindungsgemäß wird diese Aufgabe gelöst durch ein Entschwefelungsmittel auf der Basis von Calciumcarbid und
20 Diamidkalk, dadurch gekennzeichnet, daß es als Diamidkalk einen durch Flotation oder Windsichten nachbehandelten Diamidkalk enthält.

Diamidkalk ist ein im wesentlichen aus Calciumcarbonat und Kohlenstoff bestehendes Gemisch. Solche Gemische fallen beispielsweise bei der Dicyandiamidprodukten an, in deren Verlauf wässrige Kalkstickstoffsuspensionen mit Kohlendioxid behandelt werden, und enthalten dann etwa
25 70 bis 85 % Calciumcarbonat und etwa 8 bis 12 % Kohlenstoff neben Verunreinigungen, insbesondere Eisenoxid, Aluminiumoxid und Siliziumdioxid. Zur Nachbehandlung wird der ausgefällte Diamidkalk entweder einer Flotation unterworfen oder aber zunächst getrocknet und dann einem Windsichtvorgang unterworfen. Die Flotation und die Windsichtung können dabei auf bekannte Weise und mit den dafür üblichen Apparaturen erfolgen (vgl. z.B. Ullmanns Encyklo-
35

pädie der Technischen Chemie, Verlag Chemie, Weinheim,
4. Auflage, Band 2, Seiten 110 bis 142 und 57 bis 69).

Je nach Art und Dauer der Nachbehandlung enthält der nach-
05 behandelte Diamidkalk etwa 17 bis 36 % CO_2 entsprechend
38 bis 82 % Calciumcarbonat, 18 bis 55 % freien Kohlen-
stoff und ca. 5 bis 10 % restliche Verunreinigungen wie
Calciumoxid, Calciumhydroxid, Eisenoxid, Aluminiumoxid
und Siliziumdioxid. Es kann aber auch ein nachbehandelter
10 Diamidkalk mit einem unbehandelten Diamidkalk gemischt
werden, z.B. im Gewichtsverhältnis 50/50, und dieser "Ver-
schnitt" zur Herstellung des erfindungsgemäßen Gemisches
verwendet werden. Vorzugsweise wird ein Diamidkalk mit 18
bis 40 %, insbesondere 25 bis 30 % freiem Kohlenstoff ein-
15 gesetzt. Ein solcher Diamidkalk weist z.B. die folgenden
Analysenwerte auf: 25 bis 30 % freien Kohlenstoff, 28 bis
30 % CO_2 entsprechend 64 bis 68 % Calciumcarbonat, sowie
5 bis 10 % an Calciumoxid, Calciumhydroxid und Verunreini-
gungen, wie Eisenoxid, Aluminiumoxid und Siliziumdioxid.
20
Durch die Nachbehandlung werden besonders der Kohlenstoff-
anteil, die am Kohlenstoff haftenden Calciumcarbonat-Teil-
chen und der Feinstanteil des Diamidkalkes angereichert.
Während der unbehandelte Diamidkalk eine mittlere Teilchen-
25 gröÙe von etwa 35 μm aufweist, wobei 10 % > ca. 75 μm und
10 % < ca. 10 μm sind, sind diese Daten beim nachbehandel-
ten Diamidkalk zu wesentlich kleineren Teilchengrößen ver-
schoben: die mittlere Teilchengröße eines nachbehandelten
Diamidkalkes mit etwa 40 % Kohlenstoff beträgt nur 5 μm ,
30 wobei 10 % über ca. 15 μm und 10 % unter ca. 2 μm liegen.
Je nach Intensität der Nachbehandlung können diese Werte
nach oben oder unten verschoben sein.

Die erfindungsgemäßen Entschwefelungsgemische werden her-
35 gestellt, indem man Calciumcarbid mit dem getrockneten
nachbehandelten Diamidkalk zusammen in einer Mühle, z.B.
in einer Rohrmühle, vermahlt.

Die durch Vermahlen von Calciumcarbid mit nachbehandeltem Diamidkalk hergestellten erfindungsgemäßen Gemische weichen in ihrer Feinheit auch wesentlich von dem mit unbehandeltem Diamidkalk hergestellten Entschwefelungsmittel ab:

05

Der mittlere Teilchendurchmesser eines fertig-gemahlene Gemisches aus 60 % Calciumcarbid und 40 % nachbehandeltem Diamidkalk liegt bei etwa 20 bis 35 μm , während er beim entsprechenden, mit unbehandeltem Diamidkalk hergestellten Gemisch etwa 45 bis 50 μm beträgt. 10 % der Teilchen sind beim erfindungsgemäßen Gemisch größer als etwa 70 μm und 10 % kleiner als etwa 3 μm . Beim bisher bekannten Entschwefelungsmittel aus Calciumcarbid und nicht nachbehandeltem Diamidkalk liegen 80 % der Teilchen zwischen etwa 100 und etwa 5 μm (10 % > 100 μm und 10 % < 5 μm).

Für die Herstellung eines hinsichtlich Fließfähigkeit und Entschwefelungswirkung optimalen Gemisches ist selbstverständlich auch der Mahlvorgang, insbesondere die Dauer der Mahlung, von großer Bedeutung. Die Mindestmahldauer beträgt dabei normalerweise etwa 5 min, und die zur Erzielung optimaler Ergebnisse erforderliche Dauer liegt meist zwischen 10 und 30 min.

Das erfindungsgemäße Gemisch kann auch noch weitere übliche Zusätze enthalten, wie z.B. feinverteiltes Siliziumdioxid zur weiteren Verbesserung der Fließfähigkeit, oder aber auch Zusätze an Kohlenstoff, z.B. in Form von Fett-, Stein- oder Flammkohle, Anthrazit, und insbesondere in Form von Graphit.

Es hat sich nun gezeigt, daß die erfindungsgemäßen Gemische überraschenderweise wesentlich wirksamer sind als die mit unbehandeltem Diamidkalk hergestellten Gemische (bei gleicher Menge von als Calciumcarbonat gebundenem Kohlendioxid), und, auch dank der gleichmäßig guten Fließfähig-

keit, zu gut reproduzierbaren Ergebnissen führen.

Besonders bewährt haben sich für die Behandlung von Roheisenschmelzen Mittel folgender Zusammensetzung:

05 a) wenn sie in Torpedopfannen erfolgt:

30 bis 70 Gew.-% Calciumcarbid, Rest Diamidkalk,

b) wenn sie in offenen Pfannen erfolgt:

70 bis 90 Gew.-% Calciumcarbid, Rest Diamidkalk.

10

Gegenstand der Anmeldung ist deshalb auch die Verwendung der erfindungsgemäßen Mittel zum Entschwefeln von Eisenschmelzen, wie Roheisen-, Gußeisen- und Stahlschmelzen.

15 Das erfindungsgemäße Gemisch enthält mehr Kohlenstoff aus dem Diamidkalk und - bei gleicher Menge von als Calciumcarbonat gebundenem Kohlendioxid - weniger Calciumcarbid als das entsprechende, mit unbehandeltem Diamidkalk hergestellte Gemisch. Calciumcarbid ist die aktive Substanz,
20 die die Entschwefelung bewirkt. Es ist deshalb überraschend, daß 1 kg erfindungsgemäßes Entschwefelungsgemisch trotz seines verringerten Gehaltes an Calciumcarbid besser entschwefelt als 1 kg Gemisch aus Calciumcarbid und unbehandeltem Diamidkalk.

25

Die wesentlich bessere Wirkung beruht aber nicht allein auf dem höheren Gehalt an Kohlenstoff im Gemisch (vgl. DE-OS 27 41 588). Denn Versuche mit zum Vergleich herangezogenen Gemischen aus Calciumcarbid und unbehandeltem
30 Diamidkalk mit Zusätzen von Kohlenstoff in Form von Graphit, Petrolkoks oder Flammkohle haben überraschenderweise ergeben, daß die verbessernde Wirkung des nachbehandelten Diamidkalkes auf das Entschwefelungsgemisch die anderen Zusätze übertrifft. Diese Befunde werden im nachfolgenden Beispiel erläutert:
35

Beispiel:

Es wurden Gemische aus

05 1. 55 % Calciumcarbid, 40 % unbehandeltem Diamidkalk und
5 % getrockneter Flammkohle,

2. 55 % Calciumcarbid, 40 % unbehandeltem Diamidkalk und
5 % calciniertem Petrolkoks,

10 3. 55 % Calciumcarbid, 40 % unbehandeltem Diamidkalk und
5 % Graphit und

4. 55 % Calciumcarbid und 45 % nachbehandeltem Diamidkalk

15 hergestellt und jeweils 2 bis 4 Wochen lang an einer Ent-
schwefelungsanlage eingesetzt und in ihrer Entschwefelungs-
wirkung verglichen. Das Entschwefelungsmittel wurde mit ge-
trockneter Luft in einem Staubgutverteiler aufgelockert
und mit etwa 4 bis 10 Nl Luft pro kg Entschwefelungsmittel
20 durch eine Tauchlanze in eine mit ca. 150 t flüssigem
Roheisen (Ausgangsschwefelgehalt ca. 0,050 %) gefüllte
Torpedopfanne eingeblasen.

Der im Gemisch 4) verwendete nachbehandelte Diamidkalk be-
25 sitzt die folgenden Analysenwerte: 25 % freier Kohlenstoff,
30 % CO₂ entsprechend 68 % Calciumcarbonat und 7 % Cal-
ciumoxid, Calciumhydroxid und Verunreinigungen wie Eisen-
oxid, Aluminiumoxid und Siliziumdioxid. Mittlere Teil-
chengröße 15 µm, 10 % > 35 µm, 10 % < 5 µm.

30

Der Vergleich wurde in der Weise durchgeführt, daß die für
die Behandlung erforderliche Menge an Entschwefelungsmit-
tel jeweils nach der gleichen Formel errechnet wurde, wie
sie für das übliche Entschwefelungsmittel verwendet wird.
35 Es wurden also in allen Versuchsreihen die gleichen Men-
gen an Entschwefelungsmittel eingesetzt und danach aus

dem Ergebnis der Entschwefelungsbehandlung auf die Wirksamkeit des geprüften Mittels geschlossen. Dabei zeigte sich, daß das erfindungsgemäße Gemisch 4) allen übrigen Gemischen deutlich überlegen ist:

05

Mit den Gemischen 1) bis 3) wurden Endgehalte von 0,015 bis 0,013 % Schwefel erzielt, mit dem erfindungsgemäßen Gemisch 4) dagegen ein Endgehalt von 0,011 % Schwefel.

Patentansprüche

1. Entschwefelungsmittel auf der Basis von Calciumcarbid und Diamidkalk, dadurch gekennzeichnet, daß es einen
05 durch Flotation oder Windsichten nachbehandelten Diamidkalk enthält.
2. Entschwefelungsmittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es als Diamidkalk nur einen nachbehandel-
10 ten Diamidkalk enthält.
3. Entschwefelungsmittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es ein Gemisch aus Diamidkalk und einem nachbehandelten Diamidkalk enthält.
15
4. Entschwefelungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß der nachbehandelte Diamidkalk 18 bis 40 % freien Kohlenstoff enthält.
- 20 5. Entschwefelungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß der nachbehandelte Diamidkalk 25 bis 30 % freien Kohlenstoff enthält.
- 25 6. Entschwefelungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 5 für die Behandlung von Roheisen in Torpedopfannen, dadurch gekennzeichnet, daß es 30 bis 70 Gew.-% Calciumcarbid enthält und der Rest aus dem Diamidkalk besteht.
- 30 7. Entschwefelungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 5 für die Behandlung von Roheisen in offenen Pfannen, dadurch gekennzeichnet, daß es 70 bis 90 Gew.-% Calciumcarbid enthält und der Rest aus Diamidkalk besteht.
- 35 8. Verwendung eines Entschwefelungsmittels nach einem der Ansprüche 1 bis 5 zur Entschwefelung von Eisenschmelzen.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0042033
Nummer der Anmeldung
EP 81 10 1764

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.)
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	betrifft Anspruch	
A	<u>FR - A - 2 432 550</u> (SKW TROSTBERG) * Patentansprüche 1,4; Seite 6, Beispiel 2 * --	1,4,6	C 21 C 1/02 7/064
A/D	<u>DE - A - 2 741 588</u> (SKW TROSTBERG) * das ganze Dokument * --	1	
A/D	<u>DE - B - 1 758 250</u> (SUDDEUTSCHE KALKSTICKSTOFFWERKE) * das ganze Dokument * --	1	RECHERCHIERTESACHGEBIETE (Int. Cl.) C 21 C
A	<u>DE - A - 2 835 872</u> (SKW TROSTBERG) * das ganze Dokument * -----	1	
			KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE
			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 &: Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument
☒ Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer	
Den Haag	17-08-1981	SCHROEDER	