



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



⑪ Veröffentlichungsnummer : **0 164 592 B2**

⑫

NEUE EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

⑯ Veröffentlichungstag der neuen Patentschrift :
14.08.91 Patentblatt 91/33

⑮ Int. Cl.⁵ : **C21C 1/02**

⑯ Anmeldenummer : **85105870.1**

⑯ Anmeldetag : **13.05.85**

⑯ **Feinkörniges Entschwefelungsmittel für Eisenschmelzen und Verfahren zur Entschwefelung von Roheisenschmelzen.**

⑯ Priorität : **16.05.84 DE 3418075**

⑯ Patentinhaber : **SKW Trostberg Aktiengesellschaft**
Dr.-Albert-Frank-Strasse 32 Postfach
1150/1160
W-8223 Trostberg (DE)
Patentinhaber : **Thyssen Stahl Aktiengesellschaft**
Kaiser-Wilhelm-Strasse 100
W-4100 Duisburg 11 (DE)

⑯ Veröffentlichungstag der Anmeldung :
18.12.85 Patentblatt 85/51

⑯ Erfinder : **Rellermeyer, Heinrich, Dr.**
Am Wesselshof 21
W-4100 Duisburg (DE)
Erfinder : **Meichsner, Walter**
Kaiserstrasse 52
W-4150 Krefeld (DE)
Erfinder : **Gmöhling, Werner, Dr.**
Wagingerstrasse 17
W-8221 Hufschlag (DE)

⑯ Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung :
15.06.88 Patentblatt 88/24

⑯ Bekanntmachung des Hinweises auf die Entscheidung über den Einspruch :
14.08.91 Patentblatt 91/33

⑯ Benannte Vertragsstaaten :
AT BE DE FR GB IT LU NL SE

⑯ Entgegenhaltungen :
DE-A- 2 052 818
DE-A- 2 252 796
DE-A- 2 355 736
DE-A- 2 531 047
DE-A- 2 741 588
DE-A- 2 835 872
DE-A- 2 911 657
FR-A- 2 473 061
US-A- 3 998 625

⑯ Vertreter : **Weickmann, Heinrich, Dipl.-Ing. et al**
Patentanwälte Dipl.-Ing. H.Weickmann
Dipl.-Phys.Dr. K.Fincke Dipl.-Ing.
F.A.Weickmann Dipl.-Chem. B. Huber Dr.-Ing.
H. Liska Dipl.-Phys.Dr. J. Prechtel Postfach
860820
W-8000 München 86 (DE)

EP 0 164 592 B2

Beschreibung

Die Erfindung betrifft Mittel und Verfahren zur Entschwefelung von Roheisenschmelzen.

Die Entschwefelung des Roheisens außerhalb des Hochofens ist infolge der zunehmenden Schwefelgehalte in den Erzen und Schwarzstoffen eine unabdingbare Notwendigkeit. Hierfür wurden bereits zahlreiche 5 Mittel und Verfahren bekannt, mit denen ausreichende Entschwefelungsgrade erreicht werden. Bevorzugt werden Gemische auf Basis von Calciumcarbid mit Diamidkalk (DE-PS 17 58 250) sowie mit Wasserstoff (DE-PS 22 52 796) oder Wasser (DE-PS 22 52 795) abspaltenden Zusätzen verwendet. Auch Calcium enthaltende Verbindungen in Kombination mit Kohlenwasserstoffen, wie Öl oder Paraffin (FR-PS 11 66 389 und US-PS 28 63 10 755), wurden bereits vorgeschlagen. Aus der DE-AS 25 31 047 ist ein Verfahren zum Entschwefeln von Roheisen bekannt, das als Entschwefelungsmittel eine Mischung aus Calciumcarbid, Kalkstickstoff oder Kalk mit einem Anteil von 0,5 bis 3,5 % Aluminium- oder Magnesiumpulver bezogen auf die Calciumverbindungen, verwendet.

15 Die vorgenannten Entschwefelungsmittel, insbesondere solche auf Basis von Calciumcarbid in Kombination mit Diamidkalk oder Calciumcarbonat als gasabspaltende Komponente, haben in der Technik Eingang gefunden und werden in großen Mengen hergestellt und in der Eisen- und Stahlindustrie verwendet.

10 Zweck der gasabspaltenden Komponente ist es, die feingemahlenen Teilchen des Basis-Entschwefelungsmittels in der Eisenschmelze zu verteilen.

20 Es wurde jedoch gefunden, daß die Abspaltung von Kohlendioxid aus carbonathaltigen Bestandteilen unter den Bedingungen der Roheisenschmelze Oxidationsvorgänge infolge Dissoziation in Kohlenmonoxid und Sauerstoff bewirkt. Hierdurch geht ein beträchtlicher Teil der eigentlich entschwefelnd wirkenden Verbindungen für die Entschwefelungsreaktion verloren, so daß die Ausbeute an eingebrachtem Entschwefelungsmittel unbefriedigend bleibt.

25 In der US-Patentschrift 39 98 625 wird die Entschwefelung von Roheisen durch Einblasen einer Mischung fluidisierter Teilchen aus einem nichtoxidierenden Feststoff, z. B. CaC₂, und aus einem Magnesium enthaltenden reaktiven Material, z. B. Magnesium, mittels eines nichtoxidierenden Trägergases, z. B. reduzierendes Kohlenwasserstoffgas, beschrieben. In der US-Patentschrift 42 66 969 wird der Einsatz von Kalk zusammen mit kohlenstoffhaltigem Material und einem nichtoxidierenden Fördergas empfohlen. In beiden Fällen bereiten die großen anfallenden Schlackenmengen infolge des nur schwach ausgeprägten entschwefelnden Effektes 30 beträchtliche Probleme.

35 Die DE-OS 28 35 872 beschreibt ein Verfahren zum Entschwefeln von Roheisen unter Verwendung eines Entschwefelungsgemisches aus Calciumcarbid, einer gasabspaltenden Komponente und Flußspat; als gasabspaltende Komponenten werden eine Vielzahl von wasserabspaltenden Verbindungen, Wasserstoff-abspaltenden Verbindungen und Kohlendioxid-abspaltenden Verbindungen gleichwertig nebeneinander genannt. Zusätzlich kann das Entschwefelungsmittel auch noch reduzierend wirkende Metalle und Metallcarbide enthalten, wie z. B. Aluminium, Magnesium, Legierungen, wie z. B. Calciumsilizium oder Metallcarbide.

40 Es bestand daher die Aufgabe, ein Mittel und Verfahren zur Entschwefelung von Roheisen zu schaffen, womit man die bisherigen Nachteile vermeidet und entsprechend günstige Verbrauchswerte erreicht. Diese Aufgabe wird mit der vorliegenden Erfindung gelöst.

45 Gegenstand der Erfindung ist das im Patentanspruch 1 definierte feinkörnige Entschwefelungsmittel für Eisenschmelzen, das aus einer Kombination von

A) Calciumcarbid und wenigstens einer festen oder flüssigen Substanz, die unter den Bedingungen der Roheisenschmelze im wesentlichen Wasserstoff abspaltet und

B) Magnesium

50 besteht. Die Komponente A kann gegebenenfalls noch eine bei der Temperatur der Eisenschmelze Kohlendioxid abspaltende Substanz und gegebenenfalls bis zu 0,5 Gew.% eines Fließverbesserers enthalten.

Weiterer Gegenstand ist ein Entschwefelungsverfahren, bei dem das erfindungsgemäße Entschwefelungsmittel eingesetzt wird, nach Anspruch 11.

55 Zweckmäßige Ausgestaltungen des Mittels nach Anspruch 1 und des Verfahrens nach Anspruch 11 sind Gegenstand der Ansprüche 2 bis 10 und 12 bis 16.

Ein Gemisch, bestehend aus Calciumcarbid und weiteren bei der Temperatur der Eisenschmelze Wasserstoff abspaltenden Verbindungen hat folgende Vorteile:

a) Calciumcarbid wirkt in Eisenschmelzen entschwefelnd;

b) die bei der Temperatur der Eisenschmelze Wasserstoff abspaltende Substanz verhindert die Oxidation des Calciumcarbid und des Magnesium;

c) der freigesetzte Wasserstoff zusammen mit dem Einblasgas mischt die Reaktionsteilnehmer intensiv mit der zu entschwefelnden Roheisenschmelze und fördert die Bewegung der Eisenschmelze, wodurch der Kontakt des Entschwefelungsmittels mit der Eisenschmelze verbessert wird.

Als Calciumcarbid wird normalerweise ein handelsübliches Produkt mit Gehalten von 70 bis 85% CaC₂ verwendet, aber auch sogenanntes eutektisches Carbid mit Gehalten von 65 % CaC₂ und darunter kann verwendet werden.

5 Als Wasserstoff abspaltende Verbindungen können feste oder flüssige Kohlenwasserstoffe verwendet werden. Als bei Raumtemperatur feste Kohlenwasserstoffe eignen sich z. B. Polyethylen, Polypropylen, Polyvinylchlorid oder Polystyrol.

10 Als flüssige Kohlenwasserstoffe, die gegebenenfalls Halogen enthalten, können z. B. solche mit Siedepunkten zwischen 50 und 350 °C verwendet werden. Diese flüssigen Substanzen werden vorzugsweise in inporösem organischen oder anorganischen Material aufgesaugter Form eingesetzt, welches bis zu einem mehrfachen seines eigenen Gewichts an Kohlenwasserstoff enthalten kann. Bevorzugte poröse Materialien für diesen Zweck sind solche, die selbst auch Wasserstoff abspalten können oder die Schlackenbildung günstig beeinflussen, wie z. B. Polyurethanschaum, Torf oder expandierte Mineralien. Bevorzugt werden solche Kohlenwasserstoffe bzw. deren Gemische, die keinen oder nur wenig Sauerstoff enthalten.

15 Schließlich kann die Komponente A noch 1 bis 10 Gew.-% andere, die Eigenschaften der Schlacke günstig beeinflussende Bestandteile aufweisen, wie z. B. Flußspat, Tonerde, Kryolith oder Colemanit.

20 Bei der Temperatur der Eisenschmelze Kohlendioxid abspaltende Zusätze wie insbesondere Calciumcarbonat, Dolomit oder Diamidkalk einzeln oder als Gemisch, können der Komponente A vorzugsweise ebenfalls zugemischt sein. Ihre Menge muß jedoch so begrenzt sein, daß das daraus und eventuell vorhandenen weiteren CO₂ liefernden Substanzen entwickelte Kohlendioxidvolumen geringer ist, als das aus den Wasserstoff abspaltenden Verbindungen entwickelte Wasserstoffvolumen. Diese Kohlendioxid abspaltenden Substanzen können zusammen mit dem Calciumcarbid vermahlen werden. Bei Einhaltung der oben angegebenen Mengenbedingung verursachen sie praktisch keine Oxidation des Magnesium oder des Calciumcarbid in der Eisenschmelze, verstärken jedoch durch das gebildete CO₂ (welches in gewissen Mengen auch durch den Kohlenwasserstoff gebildet wird) die vorteilhafte Wirkung des abgespaltenen Wasserstoffs.

25 Es kann zweckmäßig sein, der Komponente A noch zusätzlich Braun- oder Gaskohle, Anthrazit oder Steinkohle, die ebenfalls gasabspaltend wirken, zuzumischen.

30 Sollte es sich als erforderlich erweisen, können der Komponente A in geringen Mengen (etwa 0,01 bis 0,5 Gew.-%) auch noch handelsübliche Fließverbesserer wie Graphit, langkettige organische Amine, Alkohole, Ester oder Silikone zugesetzt werden.

35 Zur Herstellung des erfindungsgemäßen Mittels werden die Bestandteile der Komponente A intensiv gemahlen und gemischt, wobei der Mischvorgang zweckmäßigerweise in einer Mühle, die vorzugsweise eine Rohrmühle ist, unter Inertgasdeckung erfolgt. Vorzugsweise werden die Bestandteile so weit zerkleinert, daß 90 % des Gemisches eine Korngröße < 90 µm und etwa 50 % eine Korngröße < 50 µm aufweisen. Gewisse Abweichungen hiervon sind ohne Belang auf den Entschwefelungseffekt. Das Magnesium kann der Komponente A pulverförmig in der Mühle oder danach zugegeben werden, wenn die Komponente A z. B. ein Verhältnis von 70 bis 99 Gew.-% Calciumcarbid und 1 bis 30 Gew.-% im wesentlichen Wasserstoff abgebende Verbindungen enthält.

40 Man kann die Komponenten A und B (Mg) vor dem Einblasen in die Eisenschmelze mischen, so daß sie als Gemisch pneumatisch in die Schmelze gefördert werden. Andererseits hat es sich häufig als zweckmäßig erwiesen, die Komponente A nach ihrer Herstellung getrennt vom Magnesium zu lagern und sie erst in der Förderleitung oder in der Lanze mit dem Magnesium zu vereinigen und gemeinsam in die Schmelze einzubringen.

45 Das erfindungsgemäße Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, daß ein Gemisch aus Calciumcarbid und einer Wasserstoff abspaltenden Verbindung als Komponente A gemeinsam mit der Komponente B, dem Magnesium, in das Roheisen eingeblasen wird.

50 Die Komponenten A und B werden Verhältnis 40 bis 95 zu 5 bis 60 Gew.-% verwendet. Bevorzugt werden 50 bis 85 Gew.-% der Komponente A und 15 bis 50 Gew.-% gepulvertes Magnesium gleichzeitig in die Eisenschmelze eingeblasen. Besonders bevorzugt werden 65 bis 85 Gew.-% der Komponente A, die gegebenenfalls gleiche Mengen an Kohlendioxid abspaltender Substanz wie Erdalkalimetallcarbonat, Dolomit oder Diamidkalk und Wasserstoff abspaltender Substanz wie Kohlenwasserstoff enthält, sowie gegebenenfalls bis zu 5 Gew.-% Flußspat und geringe Mengen (bis zu 0,5 Gew.-%) eines Fließverbesserers, gemeinsam mit 15 bis 35 Gew.-% pulverisierten Magnesiums gleichzeitig in die Roheisenschmelze eingeblasen.

55 Vorteilhaft wird das Verfahren so durchgeführt, daß man eine Einblasgeschwindigkeit von 10 bis 100 kg, vorzugsweise 15 bis 80 kg pro Minute an Entschwefelungsmittel, bestehend aus der Komponente A und Magnesium, in die Eisenschmelze einbläst. Bei Verwendung von 3 bis 30 Litern Trägergas (Fördergas) pro kg Entschwefelungsgemisch wird hierbei ein optimaler Entschwefelungseffekt erreicht.

Das Entschwefelungsmittel wird vorzugsweise pneumatisch mit einer Tauchlanze so tief wie möglich in die Eisenschmelze eingeblasen. Als Trägergase kommen Inertgase wie Argon oder Stickstoff allein oder als Gemisch, oder reaktive Gase, die Wasserstoff abspalten oder/und CO₂ enthalten, allein oder als Gemisch in

Frage.

Das erfindungsgemäße Entschwefelungsmittel eignet sich im Zusammenhang mit dem beschriebenen Einblasverfahren ebenso gut zur Roheisenentschwefelung in der Umfüllpfanne wie in der Transportpfanne (Torpedopfanne). Insbesondere in der Umfüllpfanne macht sich der besonders geringe Bedarf an Einblasgas 5 besonders vorteilhaft bemerkbar; die Zusammensetzung des Mittels garantiert eine ausreichende Verteilung, so daß ein hoher Ausnutzungsgrad des Entschwefelungsmittels erreicht wird.

Das erfindungsgemäße Entschwefelungsmittel weist in Verbindung mit dem erfindungsgemäßen Verfahren erhebliche Vorteile gegenüber den bekannten Mitteln auf. So wird erfindungsgemäß ein deutliche Steigerung des Entschwefelungsgrades erreicht bzw. eine merklich verringerte Menge an Entschwefelungsmittel zur 10 Erzielung der gleichen Entschwefelungswirkung benötigt.

Die die Entschwefelung der Eisenschmelze bewirkenden Verbindungen, also das Calciumcarbid und das Magnesium stehen in Kombination mit den im wesentlichen Wasserstoff abspaltenden Verbindungen vollständig für die Entschwefelungsreaktion zur Verfügung, da sie nicht durch Oxidationsvorgänge verbraucht werden.

Infolge der geringen benötigten Menge an Entschwefelungsmittel sind die Behandlungszeiten der Eisenschmelze kurz, so daß auch nur eine geringe Abkühlung der Schmelze erfolgt. Die entstehenden Schlackenmengen sind gering, so daß die Eisenverluste beim Abziehen der Schlacke unbedeutend sind.

Die nachfolgenden Beispiele sollen die Erfindung näher erläutern, ohne sie hierauf zu beschränken.

Beispiele 1 bis 7

20 In der nachstehenden Tabelle 1 sind verschiedene Entschwefelungsmittel, ihre Anwendung und die damit erzielten Ergebnisse beschrieben. Die Ergebnisse sind Mittelwerte aus mindestens jeweils 3 Entschwefelungsbehandlungen.

25 Die Beispiele 1 bis 4 sind Vergleichsbeispiele, die mit bekannten Entschwefelungsmitteln auf Basis von Calciumcarbid und Diamidkalk bzw. Calciumhydroxid und Kohlenstoff durchgeführt wurden.

Die Beispiele 5 bis 7 sind erfindungsgemäß.

Alle Behandlungen wurden in 250 bis 400 t Roheisen fassenden Umfüllpfannen vorgenommen.

Die in Tabelle 1 verwendeten Abkürzungen bedeuten :

30 S_A Ausgangs-Schwefel-Gehalt der Roheisenschmelze

S_E Endschwefelgehalt der RE-Schmelze nach der Behandlung

kg/t die angewendete Menge Entschwefelungsmittel pro t Roheisen

kg/Min. Förderrate des Entschwefelungsmittels pro Minute

NI/Min. Fördergasmenge in Normal-Liter pro Minute

NI/kg Fördergasmenge pro kg Entschwefelungsgemisch

35 α -Wert Kennziffer für die Wirksamkeit der Entschwefelung (Quotient aus der Differenz zwischen Ausgangs- und Endschwefelgehalt der Roheisenschmelze und aufgewandter Menge Entschwefelungsmittel pro t Roheisen).

Gemisch die angegebenen Ziffern sind Gewichtsprozente

40 CaC_2 = techn. Calciumcarbid

$Ca(OH)_2$ = Calciumhydroxid (trocken)

Mg = Magnesium

PE = Polyethylen

PP = Polypropylen

CaF_2 = Flußspat.

45

50

55

Tabelle 1

Behandlung	1	2	3	4	5	6	7
S _A	0,030	0,059	0,027	0,061	0,063	0,047	0,021
S _E	0,012	0,012	0,005	0,011	0,012	0,016	0,005
t Roheisen	210	200	220	190	220	320	310
Gemisch	75 CaC ₂	75 CaC ₂	75 CaC ₂	70 CaO	65 CaC ₂	72 CaC ₂	67 CaC ₂
	25 Diamid- kalk	25 Diamid- kalk	20 Ca(OH) ₂	30 Mg	30 Mg	18 Mg	28 Mg
			5 C	5 PE	5 PP	5 PE	
					5 CaF ₂		
kg/t	3,4	5,9	4,5	2,8	1,33	1,3	0,57
kg/Min.	65	65	75	25	32	55	42
Fördergas	getrock- nete	N ₂	getrock- nete	Stick- stoff	Stick- stoff	Ar	Ar
	Preßluft		Preßluft				
NI/Min.	380	380	350	450	420	360	400
NI/kg	5,8	5,8	4,7	18	13,4	6,5	9,5
α-Wert	0,0053	0,0080	0,0049	0,0179	0,0383	0,0238	0,0281

20

Patentansprüche

1. Feinkörniges Entschwefelungsmittel für Eisenschmelzen auf Basis von Calciumcarbid und weiteren Verbindungen, bestehend aus einer Kombination von
 - A) 40 bis 95 Gew.-% Calciumcarbid und wenigstens einer unter den übrigen Bestandteilen des Mittels homogen verteilten, bei der Temperatur der Eisenschmelze Wasserstoff abspaltenden festen oder flüssigen Substanz und gegebenenfalls einer bei der Temperatur der Eisenschmelze Kohlendioxid abspaltenden Substanz, wobei die Komponente A gegebenenfalls bis zu 0,5 Gew.-% eines Fließverbesserers enthalten kann, wobei etwa 90 % des festen Anteils der Komponente A eine Korngröße von < 90 µm und etwa 50 % eine Korngröße von < 50 µm aufweisen, sowie
 - B) 5 bis 60 Gew.-% Magnesium.
2. Mittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente A 70 bis 99 Gew.-% Calciumcarbid und 1 bis 30 Gew.-% Wasserstoff abspaltende Substanz enthält.
3. Mittel nach Ansprache 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente A zusätzlich 1 bis 10 Gew.-% an die Konsistenz der Schlacke beeinflussenden Zusätzen wie Flußspat, Tonerde, Kryolith oder/und Colemanit enthält.
4. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente A zusätzlich 0,01 bis 0,5 Gew.-% eines Fließverbesserers enthält.
5. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Wasserstoff abspaltende Verbindung der Komponente A ein fester Kohlenwasserstoff oder ein fester halogenhaltiger Kohlenwasserstoff ist.
6. Mittel nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Wasserstoff abspaltende Verbindung Polyethylen ist.
7. Mittel nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Wasserstoff abspaltende Verbindung Polypropylen ist.
8. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Wasserstoff abspaltende Substanz der Komponente A ein flüssiger Kohlenwasserstoff oder flüssiger halogenhaltiger Kohlenwasserstoff mit einem Siedepunkt zwischen 50 bis 350 °C ist, der in einem porösen organischen oder anorganischen Material aufgesaugt vorliegt.
9. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente A zusätzlich eine Kohlendioxid entwickelnde Substanz, insbesondere Calciumcarbonat, Dolomit oder/und Diamidkalk in solcher Menge enthält, daß das daraus entwickelte Kohlendioxidvolumen kleiner ist, als das bei der Temperatur der Eisenschmelze entbundene Wasserstoffvolumen aus der Wasserstoff abspaltenden Substanz.
10. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente A zusätzlich als gasabspaltende Verbindung Braun-, Stein- oder Gaskohle enthält.
11. Verfahren zur Entschwefelung von Roheisen mit einem Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß das Mittel in fluidisierter Form mit einer Einblasgeschwindigkeit von 10 bis 100

kg pro Minute und 3 bis 30 l Fördergas pro kg Entschwefelungsmittel unter die Oberfläche der Eisenschmelze eingeblasen wird.

12. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß das Mittel mit einer Förderrate von 15 bis 80 kg pro Minute in eine Umläufpfanne eingeblasen wird.

5 13. Verfahren nach den Ansprüchen 11 oder 12, dadurch gekennzeichnet, daß das Fördergas Stickstoff ist.

14. Verfahren nach den Ansprüchen 11 oder 12, dadurch gekennzeichnet, daß das Fördergas Argon ist.

15. Verfahren nach einem der Ansprüche 11 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß man die Komponenten A und B in separaten Dispensern fluidisiert, in einer gemeinsamen Förderleitung vereinigt und über eine Lanze in die Eisenschmelze einbläst.

10 16. Verfahren nach den Ansprüchen 11 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß man 65 bis 85 Gew.-% der Komponente A, welche Wasserstoff und Kohlendioxid entwickelnde Verbindungen in solcher Menge enthält, daß das daraus entwickelte Wasserstoffvolumen größer ist als das daraus entwickelte Kohlendioxidvolumen, sowie gegebenenfalls bis zu 5 Gew.-% Flußspat und bis zu 0,5 Gew.-% eines Fließverbesserers gemeinsam mit 15 bis 35 Gew.-% pulverisiertem Magnesium in die Roheisenschmelze einbläst.

Claims

20 1. Fine-grained desulphurisation agent for iron melts based on calcium carbide and further compounds, consisting of a combination of

A) 40 to 95 wt.% calcium carbide and at least one solid or liquid substance splitting off hydrogen at the temperature of the iron melt, homogeneously distributed with the other components of the agent and possibly a substance splitting off carbon dioxide at the temperature of the iron melt, whereby the component A can possibly contain up to 0.5 wt.% of a flow improver, whereby about 90% of the solid part of component 25 A has a grain size of < 90 µm and about 50% a grain size of < 50 µm, as well as

B) 5 to 60 wt.% magnesium.

2. Agent according to claim 1, characterised in that the component A contains 70 to 99 wt.% of calcium carbide and 1 to 30 wt.% of substance splitting off hydrogen.

30 3. Agent according to claim 1 or 2, characterised in that the component A additionally contains 1 to 10 wt.% of additives influencing the consistency of the slag, such as fluorite, pure clay, cryolite and/or colemanite.

4. Agent according to one of claims 1 to 3, characterised in that the component A additionally contains 0.01 to 0.5 wt.% of a flow improver.

5. Agent according to one of claims 1 to 4, characterised in that the compound of component A splitting 35 off hydrogen is a solid hydrocarbon or a solid, halogen-containing hydrocarbon.

6. Agent according to claim 5, characterised in that the compound splitting off hydrogen is polyethylene.

7. Agent according to claim 5, characterised in that the compound splitting off hydrogen is polypropylene.

8. Agent according to one of claims 1 to 4, characterised in that the substance of the component A splitting off hydrogen is a liquid hydrocarbon or a liquid, halogen-containing hydrocarbon with a boiling point between 40 50 and 350°C. which is present absorbed in a porous organic or inorganic material.

9. Agent according to one of claims 1 to 8, characterised in that the component A additionally contains a substance evolving carbon dioxide, especially calcium carbonate, dolomite and/or diamide lime, in such an amount that the volume of carbon dioxide evolved therefrom is smaller than the volume of hydrogen liberated at the temperature of the iron melt from the substance splitting off hydrogen.

45 10. Agent according to one of claims 1 to 9, characterised in that the component A additionally contains, as compound splitting off gas, lignite, stone or gas coal.

11. Process for the desulphurisation of pig iron with an agent according to one of claims 1 to 10, characterised in that the agent is blown in in fluidised form under the surface of the iron melt with a blowing-in rate of 10 to 100 kg. per minute and 3 to 30 l. carrier gas per kg. of desulphurisation agent.

50 12. Process according to claim 11, characterised in that the agent is blown into a transfer ladle with a conveying rate of 15 to 80 kg. per minute.

13. Process according to claim 11 or 12, characterised in that the carrier gas is nitrogen.

14. Process according to claim 11 or 12, characterised in that the carrier gas is argon.

15. Process according to one of claims 11 to 14, characterised in that one fluidises the components A and 55 B in separate dispensers, combines in a common conveyor pipe and blows into the iron melt via a lance.

16. Process according to claims 11 to 15, characterised in that one blows into the pig iron melt 65 to 85 wt.% of component A, which contains compounds evolving hydrogen and carbon dioxide, in such an amount that the hydrogen volume evolved therefrom is greater than the carbon dioxide volume evolved, as well as poss-

ibly up to 5 wt.% of fluorite and up to 0.5 wt.% of a flow improver, together with 15 to 35 wt.% of pulverised magnesium.

5 Revendications

1. Agent de désulfuration à grain fin pour bains de fonte à base de carbure de calcium et d'autres composés, constitué d'une combinaison
 - A) de 40 à 95 % en poids de carbure de calcium et d'au moins une substance solide ou liquide, répartie de façon homogène parmi les autres constituants de l'agent, libérant de l'hydrogène à la température du bain de fonte et éventuellement d'une substance libérant du gaz carbonique à la température du bain de fonte, le composant A pouvant éventuellement contenir jusqu'à 0,5 % en poids d'un agent améliorant l'écoulement, ce en quoi environ 90 % de la fraction solide du composant A présente une granularité < 90 µm et environ 50 % une granularité < 50 µm ainsi que
 - B) 5 à 60 % en poids de magnésium.
2. Agent suivant la revendication 1, caractérisé en ce que le composant A contient 70 à 99 % en poids de carbure de calcium et 1 à 30 % en poids d'une substance libérant l'hydrogène.
3. Agent suivant la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que le composant A contient en outre 1 à 10 % en poids d'additifs influent sur la consistance du laitier, tels que la fluorine, l'argile, la cryolithe et/ou la colemanite.
4. Agent suivant l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que le composant A contient en outre 0,01 à 0,5 % en poids d'un agent améliorant l'écoulement.
5. Agent suivant l'une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que le composé libérant de l'hydrogène du composant A est un hydrocarbure solide ou un hydrocarbure halogéné solide.
6. Agent suivant la revendication 5, caractérisé en ce que le composé libérant de l'hydrogène est le polyéthylène.
7. Agent suivant la revendication 5, caractérisé en ce que le composé libérant de l'hydrogène est le polypropylène.
8. Agent suivant l'une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que la substance libérant de l'hydrogène du composant A est un hydrocarbure liquide ou un hydrocarbure halogéné liquide ayant un point d'ébullition entre 50 et 350°C, qui est présent à l'état imprégné dans une matière poreuse organique ou minérale.
9. Agent suivant l'une des revendications 1 à 8, caractérisé en ce que le composant A contient en outre une substance dégageant du gaz carbonique, en particulier du carbonate de calcium, de la dolomie ou/et du "diamide-chaux", dans une quantité telle que le volume de gaz carbonique dégagé par celle-ci soit plus faible que le volume d'hydrogène libéré à la température du bain de fonte à partir de la substance libérant de l'hydrogène.
10. Agent suivant l'une des revendications 1 à 9, caractérisé en ce que le composant A contient en outre comme composés libérant un gaz, du lignite, de la houille ou du charbon à gaz.
11. Procédé de désulfuration d'une fonte brute avec un agent suivant l'une des revendications 1 à 10, caractérisé en ce que l'agent est insufflé sous la surface du bain de fonte sous forme fluidisée avec un débit d'insufflation de 10 à 100 kg par minute et avec 3 à 30 litres de gaz de transport par kg d'agent de désulfuration.
12. Procédé suivant la revendication 11, caractérisé en ce que l'agent est insufflé dans la poche de transvasement avec une vitesse de transport de 15 à 80 kg par minute.
13. Procédé suivant les revendications 11 ou 12, caractérisé en ce que le gaz de transport est de l'azote.
14. Procédé suivant les revendications 11 ou 12, caractérisé en ce que le gaz de transport est de l'argon.
15. Procédé suivant l'une des revendications 11 à 14, caractérisé en ce qu'on fluidifie les constituants A et B dans des distributeurs séparés, en ce qu'on les réunit dans une canalisation de transport commune et en ce qu'on les insuffle par une lance dans le bain de fonte.
16. Procédé suivant les revendications 11 à 15, caractérisé en ce qu'on insuffle dans le bain de fonte 65 à 85 % en poids du composant A, qui contient des composés dégageant de l'hydrogène et du gaz carbonique dans une quantité telle que le volume d'hydrogène dégagé par ceux-ci soit plus important que le volume de gaz carbonique dégagé par ceux-ci, ainsi que le cas échéant jusqu'à 5% en poids de fluorine et jusqu'à 0,5 % en poids d'un agent améliorant l'écoulement en même temps que 15 à 35 % en poids de magnésium pulvérisé.