



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) Veröffentlichungsnummer:

0 166 019
A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: **84107487.5**

(51) Int. Cl.⁴: **C 21 C 1/02**

(22) Anmeldetag: **28.06.84**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung: **02.01.86**
Patentblatt 86/1

(71) Anmelder: **Thyssen Stahl Aktiengesellschaft,**
Kaiser-Wilhelm-Strasse 100, D-4100 Duisburg 11 (DE)

(72) Erfinder: **Hammer, Rudolf, Dr.-Ing., Im Kirchbruch 23,**
D-4220 Dinslaken-Eppinghofen (DE)
Erfinder: **Meichsner, Walter, Dipl.-Ing., Kaiserstrasse 52,**
D-4150 Krefeld (DE)
Erfinder: **Peters, Karl-Helz, Dr.-Ing.,**
Ralfsfeisenstrasse 12, D-4220 Dinslaken-Eppinghofen
(DE)

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

(74) Vertreter: **Patentanwaltsbüro Cohausz & Florack,**
Postfach 14 01 47, D-4000 Düsseldorf 1 (DE)

(54) **Verfahren zur Entschwefelung von Roheisen.**

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Entschwefeln von Roheisen in einer Pfanne, insbesondere in einer Torpedopanne, bei dem zunächst Aluminium und anschließend mit Hilfe eines Trägergases Kalk (CaO) in das Roheisen eingeblasen werden. Kennzeichen der Erfindung ist, daß mit einer Menge von 2-20 Ni Trägergas/kg Entschwefelungsmittel zusammen mit dem Kalk ein in der Roheisen-schmelze gasabspaltender Feststoff eingeblasen wird.

EP 0 166 019 A1

PATENTANWÄLTE:

Dipl.-Ing. W. COHAUSZ · Dipl.-Ing. R. KNAUF · Dipl.-Ing. H. B. COHAUSZ · Dipl.-Ing. D. H. WERNER

1 Thyssen Stahl AG 27.06.1984
4100 Duisburg
Bundesrepublik Deutschland

5

Verfahren zur Entschwefelung von Roheisen

10

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Entschwefelung von Roheisen in einer das Roheisen aufnehmenden Pfanne, insbesondere in einer Torpedopfanne, mit einer Tauchlanze bei dem zunächst Aluminium und anschließend
15 Kalk mit Hilfe eines Trägergases in das Roheisen eingeblasen werden.

20

Das Einblasen von feinkörnigen Entschwefelungsmitteln in Roheisen hat in den letzten Jahren zunehmend an Bedeutung gewonnen. Bei diesen Verfahren werden hauptsächlich Mittel auf der Basis von Calciumcarbid und Magnesium verwendet. Diese Entschwefelungsmittel besitzen zwar eine hohe Wirksamkeit, sind jedoch relativ teuer.

25

Da Kalk ein relativ preiswertes Mittel ist, sind daher auch Entschwefelungsmittel auf Kalkbasis vorgeschlagen worden. Sie besitzen jedoch den Nachteil, daß große Mengen für die Erzielung des gewünschten Entschwefelungseffektes erforderlich sind. Das führt in der Praxis zu erheblichen

30

84/317 EP

W/Ka

- 1 Schwierigkeiten wegen der entstehenden großen Schlacken-
mengen. Das erhebliche Volumen der großen Schlackemengen
in der Pfanne führt zu einer entsprechenden Verringerung
der Transportkapazität der Pfanne. Außerdem neigen die
5 Schlacken dazu, sich an den Pfannenwänden festzusetzen,
wodurch die Transportkapazität noch weiter eingeschränkt
wird. Die Schlacken enthalten ferner große Mengen an Eisen-
tröpfchen, die zu erheblichen Eisenverlusten führen.
- 10 Eine Weiterentwicklung bei der Verwendung von Kalk als
Entschwefelungsmittel besteht darin, Aluminium dem Ent-
schwefelungsmittel beizumischen (DE-AS 25 31 047) oder
zunächst Aluminium und anschließend Kalk mit Hilfe großer
Fördergasmengen in das Roheisen einzublasen. Die großen
15 Mengen an einem nichtoxydierenden Gas, wie beispielsweise
Stickstoff, zur Förderung des Kalkes dienen auch der
Dispergierung der Kalkteilchen in der Roheisenschmelze
und zur Erzeugung eines Badumlaufes. Es ergeben sich dabei
jedoch erhebliche Nachteile, da durch unvollständige
20 Dispergierung der Kalk nicht seine volle Wirkung entfal-
ten kann und ein erhebliches Verspritzen des Roheisens
infolge der großen Fördergasmengen eintritt (SDS-Verfahren
der Nippon Steel Corporation). Auch ist ein starker vor-
eilender Verschleiß der feuerfesten Auskleidung der Pfanne
25 im Mündungsbereich zu beachten.

Bei bekannten Entschwefelungsverfahren, die mit Kalk
als Entschwefelungsmittel arbeiten, verbindet sich der
aus der Reaktion $\text{CaO} + \text{S} = \text{CaS} + \text{O}$ entstehende Sauer-
30 stoff mit dem Silicium des Roheisens zu SiO_2 . Diese
Kieselsäure bildet mit dem eingeblasenen Kalk Dicalcium-

- 1 silikat, welches das Kalkkorn mit einer festen Schicht
umgibt. Hierdurch wird die Entschwefelungswirkung des
Kalkkornes nachteilig beeinflußt.
- 5 Bei den bekannten Entschwefelungsverfahren mit Kalk,
bei denen zusätzlich Aluminium in die Schmelze einge-
blasen wird, wird der aus der Entschwefelungsreaktion
 $\text{CaO} + \text{S}$ entstehende Sauerstoff von den in die Schmelze
eingeblassenen Aluminiumteilchen zu Al_2O_3 abgebunden. Das
10 gebildete Aluminiumoxyd verbindet sich mit dem einge-
blasenen Kalk zu Calciumaluminat CaOAl_2O_3 . Hierbei
handelt es sich im Gegensatz zum festen Dicalciumsilicat
um eine flüssige Verbindung mit guter Entschwefelungs-
wirkung.
- 15 Die vorliegende Erfindung hat sich die Aufgabe gestellt,
sowohl die erforderliche Fördergasmenge als auch den Ver-
brauch des kalkhaltigen Entschwefelungsmittels zu ver-
ringern.
- 20 Die Aufgabe wird nach dem Kennzeichen von Anspruch 1 da-
durch gelöst, daß mit einer Menge von 2 - 20 Nl Träger-
gas/kg Entschwefelungsmittel zusammen mit dem Kalk ein
in der Roheisenschmelze gasabspaltender Feststoff einge-
25 blasen wird.

30

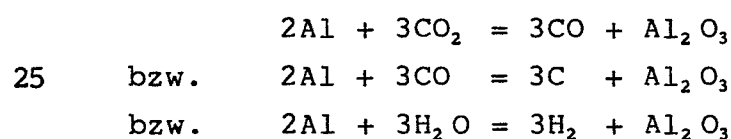
35

- 1 Es hat sich überraschenderweise gezeigt, daß die kennzeich-
nende Verfahrenskombination unter Zuhilfenahme eines gas-
abspaltenden Feststoffs und der beschriebenen geringen För-
dergasmenge zu einer hervorragenden Entschwefelungswirkung
5 und einer gut beherrschbaren betrieblichen Anwendung führt.

Der gasabspaltende Feststoff besteht bevorzugt aus einem Erd-
alkalicarbonat und/oder einem Erdalkalihydrat, wobei als
Erdalkalicarbonat mit besonderem Vorteil Kalkstein oder
10 Dolomit bzw. als Erdalkalihydrat Kalkhydrat eingeblasen
wird.

Diese Stoffe spalten bei Erhitzung in der Roheisenschmelze
spontan CO_2 oder Wasserdampf ab und bewirken eine intensive
15 Dispergierung der Kalkteilchen in der Roheisenschmelze
sowie eine für den Konzentrationsausgleich unerläßliche,
intensive Umwälzströmung des Roheisenbades.

CO_2 und Wasserdampf sind jedoch bei Roheisentemperaturen
20 stark oxydierend; nach thermodynamischen Gesichtspunkten
muß der Fachmann somit eine vollständige Reaktion mit dem
eingebrachten Aluminium nach den Gleichungen



erwarten.

30 Überraschenderweise hat sich jedoch gezeigt, daß der Ver-
brauch an Entschwefelungsmittel durch das erfindungsgemäße
Verfahren erheblich reduziert werden kann und die erwähnten
Nachteile nicht eintreten. Durch die geringen Fördergas-

1 mengen von 2 - 20, bevorzugt 3 - 8 NL/kg Entschwefelungs-
mittel ist eine betriebsgerechte Arbeitsweise möglich.
Es tritt weder Auswurf aus der Torpedopfanne noch nennens-
werte Verbärung der Pfannen auf. Der bei hohen Fördergas-
5 mengen typische Verschleiß der feuerfesten Auskleidung
wird wirksam unterdrückt. Außerdem kann aufgrund der ge-
ringen Fördergasmenge ohne Beeinträchtigung der Entschwefe-
lungsreaktionen nach einem weiteren Merkmal der Erfindung
preiswerte komprimierte Luft (Preßluft) anstelle der sonst
10 erforderlichen teureren Trägergase, wie Stickstoff, ver-
wendet werden.

Das Aluminium wird bevorzugt in feinkörniger Form mit Hilfe
eines Trägergases in die Schmelze eingeblasen. Es ist jedoch
15 auch möglich, das Aluminium in Drahtform mit Hilfe einer
entsprechenden Vorrichtung in das Roheisen einzuführen.

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird
0,2 - 0,7 kg Aluminium je Tonne Roheisen mit einem Inertgas
20 wie z.B. Propan, Stickstoff oder Argon in 1 - 4 Minuten
in das Roheisen eingeblasen. Das Entschwefelungsmittelge-
misch besteht bevorzugt aus 40 - 70% Kalk und 30 - 60 Gew.-%
gasabspaltendem Feststoff. Bevorzugt werden geringe Beimen-
gungen an Kohlenstoff oder kohlenstoffhaltigen Substanzen
25 wie Ruß, Anthrazit, Graphit, Petrolkoks, im Bereich von
1 - 10 Gew.-% dem Entschwefelungsmittelgemisch zugesetzt.
Hierdurch wird die Fließeigenschaft des eingeblasenen Ge-
misches verbessert, und es werden in der Schmelze reduzie-
rende Bedingungen geschaffen als Voraussetzung für eine
30 gute Entschwefelung.

Ferner kann das eingeblasene Gemisch 1 - 10 Gew.-% Fluß-
spat enthalten. Flußspat (CaF_2) erniedrigt den Schmelz-

1 punkt der gebildeten Aluminate, die daher bei Temperatur-
erniedrigung der Schmelze nicht so leicht erstarren. Außer-
dem wird der von der Schmelze aufgenommene Eisengehalt
verringert.

5

Die Menge an Aluminium und die Menge an Entschwefelungs-
mittelgemisch richten sich dabei nach dem gewünschten Ent-
schwefelungsgrad.

10 Aus förderotechnischen Gründen und zur Vermeidung von Auf-
schmelzungen von Aluminium in der Tauchlanze kann gemeinsam
mit dem Aluminium noch ein Fließverbesserer und/oder ein
Schutzstoff eingeblasen werden.

15 Neben den bereits genannten Vorteilen, die mit der Erfin-
dung erzielt werden, führen die geringeren Entschwefelungs-
mittelmengen zu einer Verringerung der gebildeten Ent-
schwefelungsschlacke und damit zusammenhängend zu einer
Verringerung der Eisenverluste. Die geringere Schlackenbil-
20 dung bedingt eine geringere Ansatzbildung von Schlacken
in der Torpedopfanne und führt über einen längeren Zeit-
raum gesehen dazu, daß die Kapazität der Torpedopfanne
nur geringfügig geändert wird. Dies führt weiter dazu,
daß die Badgeometrie in der Torpedopfanne sich kaum ändert,
25 so daß die günstigen Bedingungen über einen längeren Zeit-
raum konstant bleiben.

Die Erfindung wird nachstehend anhand von Ausführungsbei-
spielen weiter erläutert.

30

Beispiel 1

Bei diesem nicht unter die Erfindung fallenden Vergleichs-
beispiel wurden zunächst 0,4 kg Aluminiumpulver pro Tonne
Roheisen in 185 t Roheisen, die sich in einer Torpedo-

35

1 pfanne von 240 t Fassungsvermögen befanden, während einer
Zeit von 3,6 min eingeblasen. Anschließend wurde das aus
Kalk bestehende Entschwefelungsmittel mit einer Tauchlanze
mit Stickstoff als Fördergas eingeblasen. Die Roheisen-
5 schmelze hatte einen Ausgangsschwefelgehalt von $S_A=0,035\%$.
Nach 21,7 min Behandlungsdauer waren 1170 kg Entschwefe-
lungsmittel eingeblasen worden, das entspricht 6,3 kg/t
Roheisen. Der Endschwefelgehalt nach der Behandlung betrug
 $S_E=0,015\%$. Die Fördergasmenge belief sich auf 75 Nl/kg
10 Feststoff, sowohl für das Einblasen des Aluminiumpulvers
als auch für das Einblasen des Kalkes. Die Förderrate des
Kalkes, bedingt durch die erforderliche hohe Gasmenge,
betrug 54 kg/min. Hieraus ergibt sich eine Einblaszeit
von insgesamt 25 min.

15
Trotz der begrenzten Pfannenfüllung trat erhebliches Ver-
spritzen von Roheisen aus der Mündung der Torpedopfanne
auf. Die mit einer dicken Feuerfestbeschichtung versehene
Tauchlanze hatte zwei düsenförmige Austrittsöffnungen und
20 mußte aus diesem Grunde senkrecht durch die Mündungsöffnung
der Torpedopfanne eingeführt werden.

Beispiel 2

Bei diesem erfindungsgemäßen Beispiel wurden in der ersten
25 Stufe 0,2 kg Aluminiumpulver pro Tonne Roheisen während
einer Zeit von 2,5 min über eine Tauchlanze mit Argon als
Trägergas in die Schmelze eingeblasen. Das Roheisen hatte
ein Gewicht von 200 t, das Fassungsvermögen der Torpedo-
pfanne betrug wieder 240 t.

30
In der zweiten Stufe wurde das Entschwefelungsmittel, be-
stehend aus 60 Gew.-% Kalk, 40 Gew.-% Kalkstein und
0,05 Gew.-% Fließverbesserer in Form von Propylalkohol

1 mit Hilfe von Preßluft als Trägergas in die Schmelze ein-
geblasen. Die Roheisenschmelze hatte einen Ausgangsschwe-
felgehalt von $S_A=0,038\%$, nach 8 min Behandlungsdauer waren
700 kg Entschwefelungsmittel eingeblasen worden. Das ent-
5 spricht 3,5 kg/t Roheisen. Der Schwefelendgehalt nach der
Behandlung betrug $S_E=0,012\%$. Die Fördergasmenge betrug
5 Nl/kg Feststoff.

10 Als Lanze wurde ein einfaches mit einer dünnen Feuerfest-
beschichtung versehenes Rohr verwendet, welches schräg
in das Roheisen eingetaucht wurde. Trotz der Herabsetzung
der Einblaszeit von 25 auf 12 min (einschl. des Al-Ein-
blasens) und eines höheren Füllgrades der Torpedopfanne
trat kein nennenswerter Roheisenauswurf auf.

15

Beispiel 3

Bei diesem erfindungsgemäßen Beispiel wurden in der ersten
Stufe 0,4 kg Aluminiumpulver pro Tonne Roheisen während
einer Zeit von 4 min über eine Tauchlanze mit Propan als
20 Trägergas in die Schmelze eingeblasen. Das Roheisengewicht
betrug 181 t, das Fassungsvermögen der Torpedopfanne belief
sich auf 200 t.

25 In der zweiten Stufe wurde das Entschwefelungsmittel, be-
stehend aus 55 Gew.-% Kalk, 35 Gew.-% Kalkhydrat, 5 Gew.-%
 CaF_2 , 5 Gew.-% Anthrazit und 0,03 Gew.-% Fließverbesserer
in Form von Monoglyzerid mit Hilfe von Preßluft als Träger-
gas in die Schmelze eingeblasen. Die Roheisenschmelze hatte
einen Ausgangsschwefelgehalt von $S_A=0,015\%$, nach 6,7 min
30 Behandlungsdauer waren 650 kg Entschwefelungsmittel einge-
blasen worden. Das entspricht 3,6 kg/t Roheisen. Der Schwe-
felendgehalt nach der Behandlung betrug $S_E=0,003\%$. Die
Fördergasmenge betrug 4 Nl/kg. Auch bei diesem Ausführungs-

35

- 1 beispiel wurde ein einfaches mit einer dünnen Feuerfest-
beschichtung versehenes Rohr verwendet, welches schräg
in das Roheisen eingetaucht wurde. Die Einblaszeit betrug
nur 10,7 min einschl. des Al-Einblasens. Auch bei diesem
5 erfindungsgemäßen Beispiel trat kein nennenswerter Roh-
eisenauswurf auf.

10

15

20

25

30

35

1

Patentansprüche

1. Verfahren zum Entschwefeln von Roheisen in einer Pfanne,
5 insbesondere in einer Torpedopfanne, bei dem zunächst
Aluminium und anschließend mit Hilfe eines Trägergases
Kalk (CaO) in das Roheisen eingeblasen werden,
dadurch gekennzeichnet,
daß mit einer Menge von 2 - 20 Nl Trägergas/kg Ent-
10 schwefelungsmittel zusammen mit dem Kalk ein in der
Roheisenschmelze gasabspaltender Feststoff eingeblasen
wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1,
15 dadurch gekennzeichnet,
daß als gasabspaltender Feststoff ein Erdalkalikarbonat
und/oder ein Erdalkalihydrat zugesetzt wird.
3. Verfahren nach Anspruch 2,
20 dadurch gekennzeichnet,
daß als Erdalkalikarbonat Kalkstein oder Dolomit bzw.
als Erdalkalihydrat Hydratkalk eingeblasen wird.
4. Verfahren nach Anspruch 1 bis 3,
25 dadurch gekennzeichnet,
daß ein Gemisch, bestehend aus 40 - 70 Gew.-% Kalk und
30 - 60 Gew.-% gasabspaltendem Feststoff, in das Roheiser
eingeblasen wird.
- 30 5. Verfahren nach Anspruch 1 bis 4,
dadurch gekennzeichnet,
daß dem eingeblasenen Gemisch ein Anteil an Kohlenstoff
oder kohlenstoffhaltigen Substanzen, wie Ruß, Anthrazit,
Graphit, Petrolkoks, im Bereich von 1 - 10 Gew.-% zu-
35 gesetzt wird.

1 6. Verfahren nach Anspruch 1 bis 5,
 d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t ,
 daß dem eingeblasenen Gemisch 1 - 10 Gew.-% Flußspat
 zugesetzt wird.

5

7. Verfahren nach Anspruch 1 bis 6,
 d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t ,
 daß die Fördergasmenge 3 - 8 Nl Trägergas/kg Ent-
 schwefelungsmittel beträgt.

10

8. Verfahren nach Anspruch 1 bis 7,
 d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t ,
 daß das Gemisch mit komprimierter Luft in die Roh-
 eisenschmelze eingeblasen wird.

15

20

25

30

35



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0166019
Nummer der Anmeldung

EP 84 10 7487

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. 4)
D, Y	DE-A-2 531 047 (KLÖCKNER-WERKE AG) * Seite 2 *	1	C 21 C 1/02
Y	DE-C-3 004 973 (KAWASAKI STEEL) * Spalte 1 *	1	
A	DE-C-3 015 024 (SKW TROSTBERG)		
A	EP-A-0 110 508 (KAWASAKI STEEL)		
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. 4)
			C 21 C 1/02
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Recherchenort BERLIN		Abschlußdatum der Recherche 24-01-1985	
		SUTOR W Prüfer	
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			