

⑫

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

⑰ Anmeldenummer: **86113501.0**

⑤① Int. Cl. 4: **C 21 C 1/02**

⑳ Anmeldetag: **01.10.86**

③① Priorität: **03.10.85 DE 3535280**

⑦① Anmelder: **HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT,**
Postfach 80 03 20, D-6230 Frankfurt am Main 80 (DE)

④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung: **06.05.87**
Patentblatt 87/19

⑦② Erfinder: **Schrödter, Hermann, Dr., Am Wachberg 54,**
D-5042 Erftstadt (DE)
Erfinder: **Braun, Albert, Kampstrasse 2, D-5030 Hürth**
(DE)
Erfinder: **Kampmann, Friedrich-Wilhelm, Dr.,**
Fasanenaue 6, D-5042 Erftstadt (DE)

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

⑤④ **Entschwefelungsgemisch für Metallschmelzen, ein Verfahren zu seiner Herstellung und seine Verwendung.**

⑤⑦ Das Entschwefelungsgemisch für Metallschmelzen auf der Basis von Calciumcarbid, Calciumoxid, Erdalkalikarbonat, Aluminiumoxid, chemisch nicht gebundenem Kohlenstoff sowie gegebenenfalls Alkalikarbonat enthält zusätzlich 0,3 bis 4,5 Gewichtsprozent Calciumfluorid und weist eine Körnung von kleiner 0,5 mm auf. Dieses Entschwefelungsgemisch wurde durch gemeinsame Aufmahlung der Komponenten während einer Verweilzeit des Mahlgutes in der Mühle von 3 bis 30, vorzugsweise 10 bis 20 Minuten erhalten.

EP 0 220 522 A1

- 5 Entschwefelungsgemisch für Metallschmelzen, ein Ver-
fahren zu seiner Herstellung und seine Verwendung

10 Vorliegende Erfindung betrifft ein Entschwefelungsgemisch
für Metallschmelzen auf der Basis von Calciumcarbid, Cal-
ciumoxid, Erdalkalikarbonat, Aluminiumoxid, chemisch
nicht gebundenem Kohlenstoff sowie gegebenenfalls Alkali-
karbonat, ein Verfahren zu seiner Herstellung und seine
Verwendung.

15 Durch die Verarbeitung von minderwertigen Eisenerzen so-
wie Schrott im Konverter und durch den steigenden Einsatz
von höher schwefelhaltigem Koks bzw. Ölkoks gewinnt die
Entschwefelung von Roheisen zunehmend an Bedeutung. Nur
20 durch die Entschwefelung der Eisenschmelze können die
heute in zunehmenden Mengen verarbeiteten hochwertigen
schwefelarmen Stähle zur Verfügung gestellt werden.

25 In der Technik hat es deshalb nicht an Versuchen gefehlt,
wirksame Entschwefelungsmittel bereitzustellen. Von ei-
ner reinen Kalkentschwefelung kam man bald ab, da diese
Entschwefelung eine FeO-arme Schlacke verlangt und ein
heißes Schmelzen erforderlich macht, wodurch eine ge-
steigerte unerwünschte Silizium-Reduktion eintritt. Durch
30 die Zugabe von Calciumcarbid, insbesondere wenn das Cal-
ciumcarbid mit Calciumoxid gemagert ist, konnte die Be-
handlungstemperatur der Metallschmelze abgesenkt werden.

35 In der DE-PS.20 37 758 wird ein spezielles Calciumcar-
bid beschrieben, bei dem in die Calciumcarbidschmelze
ein Gemisch aus gebranntem Kalk und Flußspat eingetra-
gen wird und anschließend das erstarrte Calciumcarbid

zerkleinert wird. Nachteilig bei diesem Verfahren war, daß nur etwa $2/3$ des eingesetzten Fluors in der Schmelze verblieb.

- 5 In der DE-PS 26 42 838 wird ein Verfahren zum Entschwefeln von Stahl beschrieben, bei dem ein Gemisch aus Calciumcarbid mit 5 bis 25 Gewichtsprozent Calciumfluorid der Metallschmelze unter Unterdruck zugesetzt wird. Es hat sich gezeigt, daß dieses Gemisch nicht zur Dosie-
10 rung über eine Tauchlanze geeignet ist, da es bei dem Blasvorgang zu Anbackungen in der Lanze kommt. Außerdem bilden sich Schlackenverkrustungen an den Pfannenwänden. Dieses Entschwefelungsgemisch kann dann mit Erfolg angewandt werden, wenn anfangs keine Schlacke auf
15 dem Metallbad ist.

- Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, ein Entschwefelungsgemisch herzustellen, daß einen hohen Entschwefelungsgrad bei Metallen, insbesondere bei Eisenschmelzen
20 wie Roheisen-, Gußeisen- und Stahlschmelzen, unter Bildung einer krümeligen Schlacke hat und eine einwandfreie Dosierung über eine Tauchlanze erlaubt. Weiter soll ein Verfahren angegeben werden, das die Herstellung dieses Entschwefelungsgemisches ohne Bildung fluoridhaltiger
25 Abgase erlaubt. Das Entschwefelungsgemisch soll problemlos über einen Blasvorgang mit dem flüssigen Metall in Berührung gebracht werden können.

- Überraschenderweise hat sich nun gezeigt, daß sich ein
30 gutes Entschwefelungsgemisch für Metallschmelzen auf der Basis von Calciumcarbid, Calciumoxid, Erdalkalikarbonat, Aluminiumoxid, chemisch nicht gebundenem Kohlenstoff sowie gegebenenfalls Alkalikarbonat ergibt, wenn das Gemisch 0,3 bis 4,5 Gewichtsprozent Calciumfluorid
35 enthält, eine Körnung von kleiner 0,5 mm besitzt und

erhalten wurde durch gemeinsame Aufmahlung der Ausgangskomponenten während einer Verweilzeit des Mahlgutes in der Mühle von 3 bis 30, vorzugsweise 10 bis 20 Minuten.

- 5 Das erfindungsgemäße Entschwefelungsgemisch besteht insbesondere aus

	32	bis	89	Gewichtsprozent	Calciumcarbid
	5	bis	66	"	Calciumoxid
10	0,1	bis	45	"	Erdalkalikarbonat
	0,1	bis	10	"	Aluminiumoxid
	0,1	bis	10	"	(chemisch nicht gebundenem) Kohlenstoff
	und 0,3	bis	4,5	"	Calciumfluorid.

15

Ein vorzugsweises Entschwefelungsgemisch resultiert, wenn es 0,25 bis 1,7 Gewichtsprozent Fluor enthält, das vorzugsweise als Flußspat eingebracht wird, und wenn ein technisches Carbid mit einem CaC_2 -Gehalt von 20 bis 80

20 Gewichtsprozent verwendet wird.

Hierbei spielt es keine Rolle, ob ein technisches Calciumcarbid verwendet wird, dessen Gehalt an reinem CaC_2 im Carbidofen eingestellt oder dessen Gehalt an reinem CaC_2 in der flüssigen Phase im Tiegel durch Magern mit Branntkalk eingestellt oder dessen Gehalt an reinem CaC_2 im Carbidofen grob eingestellt und danach in der flüssigen Phase im Tiegel durch Zugabe von Branntkalk endgültig eingestellt wurde.

30

Für die Herstellung des Entschwefelungsgemisches kann als Erdalkalicarbonat Kalkstein und/oder Dolomit verwendet werden. Schließlich kann das erfindungsgemäße Entschwefelungsgemisch bis zu 30 Gewichtsprozent Alkalikarbonat, vorzugsweise in Form wasserfreier Soda, enthalten.

35

- Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren zur Herstellung dieses Entschwefelungsgemisches sollen die Ausgangsstoffe in einer Körnung von 0,1 bis 50 mm, vorzugsweise 0,2 bis 20 mm, als homogene Mischung durch einen Mahlvorgang unter trockener Inertgasatmosphäre in einer Mühle auf eine Größe von $< 0,5$ mm aufgemahlen werden und das Mahlgut eine durchschnittliche Verweilzeit von 3 bis 30, vorzugsweise 10 bis 20 Minuten in der Mühle haben.
- 10 Der Mahlvorgang, insbesondere die Mahldauer, ist für die Herstellung eines optimalen Gemisches hinsichtlich Fließfähigkeit und Entschwefelungswirkung von großer Bedeutung. Durch Erhöhung der Mindestmahldauer von ca. 5 Minuten auf 10 bis 20 Minuten erhält man durch Vergrößerung des tribochemischen Mahleffektes optimale Ergebnisse.

- Als Inertgas wird aus Kostengründen Stickstoff bevorzugt. Eine vorzugsweise Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Verfahrens ist dann gegeben, wenn durch den Mahlvorgang mindestens 85 Gewichtsprozent des Endproduktes auf eine Korngröße von $< 0,1$ mm aufgemahlen werden, da dann dieses Entschwefelungsgemisch problemlos in das flüssige Metall in einer Menge von 0,5 bis 5,0 kg/t Metall über eine Tauchlanze mit einem Trägergas eingeblasen werden kann.

- Mit dem erfindungsgemäß hergestellten Entschwefelungsgemisch ist eine bessere Entschwefelung von Eisenschmelzen wie Roheisen-, Gußeisen- und Stahlschmelzen, bezogen auf die eingesetzte CaC_2 -Menge, möglich.

- Das Entschwefelungsgemisch führt auf Grund der guten Fließfähigkeit zu keinen Anbackungen, weder in der Lanze noch in deren Zuführungsrohren. Es hat sich weiter gezeigt, daß es bei der Verwendung des Entschwefelungsgemisches zu keinen Schlackenverkrustungen an der Metall-

pfannenwand kommt. Der Ausstoß an unerwünschten Fluorid-Emissionen während des Entschwefelungsvorganges ist wesentlich niedriger gegenüber einem auf bisher üblichen Wegen hergestellten Calciumcarbid/Calciumfluorid-Gemisch.

Die folgenden Beispiele dienen der näheren Erläuterung der erfindungsgemäßen Verfahren zur Herstellung und Anwendung der neuartigen Entschwefelungsgemischen.

10

Herstellungsbeispiel 1

In einer Rohrmühle (Fa. Schriever & Co., Typ Hilda 1700) wurden stündlich 5000 kg eines Gemisches, bestehend aus 80 Prozent technischem Calciumcarbid (Körnung 7-15 mm, 34 Prozent CaC_2), 10 Prozent Calciumkarbonat (Körnung 5-10 mm), 5 Prozent Koksgruß (Körnung < 10 mm), 1,5 Prozent Bauxit (Körnung $< 0,3$ mm) und 3,5 Prozent Flußspat (Körnung 3-15 mm; 44,0 Prozent F) unter Stickstoffatmosphäre aufgemahlen. Die durchschnittliche Verweildauer des Mahlgutes in der Mühle betrug 15 Minuten.

Das erhaltene Entschwefelungsgemisch hat folgende Analysenwerte:

Körnung 99,7 Prozent $< 0,5$ mm, 90,1 Prozent $< 0,1$ mm. Der Fluorgehalt von 1,5 Prozent entspricht dem der verarbeiteten Rohstoffe.

Herstellungsbeispiel 2

30

In einer wie in Beispiel 1 verwendeten Rohrmühle wurden stündlich 4000 kg eines Gemisches, bestehend aus 70 Prozent technischem Calciumcarbid (Körnung 7-15 mm; 34 Prozent CaC_2), 25 Prozent Calciumkarbonat (Körnung 5-10 mm), 2,0 Prozent Koksgruß (Körnung < 10 mm) und 3,0 Prozent Flußspat (Körnung 3-15 mm; 44,0 Prozent F) unter Stickstoffatmosphäre aufgemahlen. Die durchschnittliche Verweilzeit

des Mahlgutes in der Mühle betrug 20 Minuten. Das erhaltene Entschwefelungsgemisch hat folgende Analysenwerte:

Körnung 99,8 Prozent $< 0,5$ mm, 90,1 Prozent $< 0,1$ mm.

- 5 Die chemische Analyse ergab, daß das Entschwefelungsgemisch 1,32 Prozent F, 2,3 Prozent Al_2O_3 und 0,5 Prozent MgO enthielt. Das MgO entstammt den Rohstoffen.

Anwendungsbeispiel 1

10

In eine mit 350 t flüssigem Roheisen gefüllte Torpedopfanne wurden bei einer Schmelztemperatur von 1392°C während 17 Minuten 880 kg Entschwefelungsgemisch, hergestellt gemäß Herstellungsbeispiel 1, entsprechend

- 15 2,5 kg Entschwefelungsgemisch/t Roheisen, durch eine Tauchlanze (Tauchtiefe 2,05 m) mit 20 000 l trockenem Stickstoff eingeblasen. Der Schwefelgehalt wurde von 0,06 auf 0,005 Prozent S gesenkt.

20 Anwendungsbeispiel 2

In eine mit 150 t flüssigem Stahl gefüllte Metallpfanne wurden bei einer Schmelztemperatur von 1490°C 200 kg Entschwefelungsgemisch, hergestellt gemäß Herstellungs-

- 25 beispiel 2, entsprechend 1,3 kg Entschwefelungsgemisch/t Stahl, mit 4000 l Argon über eine Tauchlanze eingeblasen. Die Tauchlanze hatte eine Eintauchtiefe von 2,35 m.

Der Schwefelgehalt wurde von 0,024 auf 0,0025 Prozent S gesenkt.

30

Anwendungsbeispiel 3

In eine mit 150 t flüssigem Stahl gefüllte Metallpfanne wurden bei einer Schmelztemperatur von 1480°C 400 kg

35

Entschwefelungsgemisch, hergestellt gemäß Herstellungs-
beispiel 2, entsprechend 2,7 kg Entschwefelungsgemisch/t
Stahl, mit 8000 l Argon über eine Tauchlanze eingeblasen.
Die Tauchlanze hatte eine Eintauchtiefe von 2,35 m.

Der Schwefelgehalt wurde von 0,025 auf 0,0007 Prozent S
gesenkt.

Entschwefelungsgemisch für Metallschmelzen, ein Verfahren zu seiner Herstellung und seine Verwendung

Patentansprüche:

1) Entschwefelungsgemisch für Metallschmelzen auf der Basis von Calciumcarbid, Calciumoxid, Erdalkalikarbonat, Aluminiumoxid, chemisch nicht gebundenem Kohlenstoff sowie gegebenenfalls Alkalikarbonat, dadurch gekennzeichnet, daß das Gemisch zusätzlich 0,3 bis 4,5 Gewichtsprozent Calciumfluorid enthält, eine Körnung von kleiner 0,5 mm besitzt und erhalten wurde durch gemeinsame Aufmahlung der Komponenten während einer Verweilzeit des Mahlgutes in der Mühle von 3 bis 30, vorzugsweise 10 bis 20 Minuten.

2) Entschwefelungsgemisch nach Anspruch 1, bestehend aus

32	bis	89	Gewichtsprozent	Calciumcarbid
5	bis	66	"	Calciumoxid
0,1	bis	45	"	Erdalkalikarbonat
0,1	bis	10	"	Aluminiumoxid
0,1	bis	10	"	(chemisch nicht gebundenem) Kohlenstoff
0,3	bis	4,5	"	Calciumfluorid.

3) Entschwefelungsgemisch nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß es 0,25 bis 1,7 Gewichtsprozent Fluor enthält, das vorzugsweise als Flußspat eingebracht wird.

4) Entschwefelungsgemisch nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß ein technisches Carbid verwendet wird mit einem CaC_2 -Gehalt von 20 bis 80 Gewichtsprozent.

- 5) Entschwefelungsgemisch nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß ein technisches Calciumcarbid verwendet wird, dessen Gehalt an reinem CaC_2 im Carbidofen eingestellt wurde.
- 6) Entschwefelungsgemisch nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß ein technisches Calciumcarbid verwendet wird, dessen Gehalt an reinem CaC_2 in der flüssigen Phase im Tiegel durch Magern mit Branntkalk eingestellt wurde.
- 7) Entschwefelungsgemisch nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß ein technisches Calciumcarbid verwendet wird, dessen Gehalt an reinem CaC_2 im Carbidofen grob eingestellt und danach in der flüssigen Phase im Tiegel durch Zugabe von Branntkalk endgültig eingestellt wurde.
- 8) Entschwefelungsgemisch nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß als Erdalkalicarbonat Kalkstein und/oder Dolomit verwendet wird.
- 9) Entschwefelungsgemisch nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß es bis zu 30 Gewichtsprozent Alkalikarbonat, vorzugsweise wasserfreie Soda, enthält.
- 10) Verfahren zur Herstellung eines Entschwefelungsgemisches nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Ausgangsstoffe in einer Körnung von 0,1 bis 50 mm, vorzugsweise 0,2 bis 20 mm, als homogene Mischung durch einen Mahlvorgang unter trockener Inertgasatmosphäre in einer Mühle auf eine Größe von $< 0,5$ mm aufgemahlen werden und das Mahlgut eine durchschnittliche Verweilzeit von 3 bis 30, vorzugsweise 10 bis 20 Minuten in der Mühle hat.

- 11) Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß als Inertgas Stickstoff eingesetzt wird.
- 12) Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß durch den Mahlvorgang mindestens 85 Gewichtsprozent des Endproduktes auf eine Korngröße von $< 0,1$ mm aufgemahlen werden.
- 13) Verfahren zur Entschwefelung von flüssigem Metall, dadurch gekennzeichnet, daß das Entschwefelungsgemisch gemäß einem der Ansprüche 1 bis 9 in das flüssige Metall in einer Menge von 0,5 bis 5,0 kg/t Metall über eine Tauchlanze mit einem Trägergas eingeblasen wird.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0220522
Nummer der Anmeldung

EP 86 11 3501

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. 4)
Y	EP-A-0 061 011 (HOECHST) * Patentansprüche *	1-13	C 21 C 1/02
Y	--- PATENTS ABSTRACTS OF JAPAN, Band 4, nr. 135 (C-25)[617], 20. September 1980; & JP-A-55 85 612 (DENKI) 27-06-1980 * Insgesamt *	1-13	
A	--- EP-A-0 070 912 (THYSSEN)		
A	--- PATENTS ABSTRACTS OF JAPAN, Band 7, nr. 122 (C-168)[1267], 26. Mai 1983; & JP-A-58 42 710 (IBIGAWA DENKI) 12-03-183		
A	--- EP-A-0 019 086 (HOECHST) -----		
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 12-01-1987	Prüfer OBERWALLENEY R.P.L.I
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, 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			