

⑫ **EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT**

④⑤ Veröffentlichungstag der Patentschrift :
13.12.89

⑤① Int. Cl.⁴ : **C 21 C 1/02**

②① Anmeldenummer : 86113501.0

②② Anmeldetag : 01.10.86

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

③⑩ Priorität : 03.10.85 DE 3535280

④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung :
06.05.87 Patentblatt 87/19

④⑤ Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung : 13.12.89 Patentblatt 89/50

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

⑤⑥ Entgegenhaltungen :
EP-A- 0 019 086
EP-A- 0 061 011
EP-A- 0 070 912
PATENTS ABSTRACTS OF JAPAN, Band 4, nr. 135 (C-25)[617], 20. September 1980; & JP-A-55 85 612 (DENKI) 27-06-1980
PATENTS ABSTRACTS OF JAPAN, Band 7, nr. 122 (C-168)[1267], 26. Mai 1983; & JP-A-58 42 710 (IBIGAWA DENKI) 12-03-1983

⑦③ Patentinhaber : HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT
Postfach 80 03 20
D-6230 Frankfurt am Main 80 (DE)

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)

EP 0 220 522 B1

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents im Europäischen Patentblatt kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Beschreibung

Vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines Entschwefelungsgemisches für Metallschmelzen auf der Basis von Calciumcarbid.

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

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

In der DE-PS 20 37 758 wird ein spezielles Calciumcarbid beschrieben, bei dem in die Calciumcarbid-schmelze ein Gemisch aus gebranntem Kalk und Flußspat eingetragen 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.

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 Dosierung 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 dem Metallbad ist.

In der EP-A-61 011 wird ein Verfahren zur Herstellung von Entschwefelungsmitteln für Roheisen- oder Stahlschmelzen beschrieben, bei welchem ein Calciumcarbid-Calciumoxid-Schmelzgemisch zusammen mit freiem Kohlenstoff und Carbonat in Gegenwart von feuchter Luft oder Stickstoff aufgemahlen wird. Mit diesem Entschwefelungsgemisch wird die Entschwefelungsreaktion sehr früh und gleichmäßig in Gang gesetzt und mit geringeren Anwendungsmengen ein gezielteres Entschwefelungsergebnis ermöglicht.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, ein Verfahren zur Herstellung eines Entschwefelungsgemisches mit hohem Entschwefelungsgrad anzugeben, welches ohne die Bildung von fluoridhaltigen Abgasen hergestellt werden kann und das bei seiner Anwendung nur niedrige fluoridhaltige Emissionen entwickelt und eine krümelige Schlackenschicht bildet.

Überraschenderweise hat sich nun gezeigt, daß die Aufgabe dadurch gelöst werden kann, daß man ein Gemisch bestehend aus

- 32 bis 89 Gewichtsprozent Calciumcarbid
- 5 bis 66 Gewichtsprozent Calciumoxid
- 0,1 bis 45 Gewichtsprozent Erdalkalicarbonat
- 0,1 bis 10 Gewichtsprozent Aluminiumoxid
- 0,1 bis 10 Gewichtsprozent chemisch nicht gebundenem Kohlenstoff
- 0,3 bis 4,5 Gewichtsprozent Calciumfluorid

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 aufmahlt und das Mahlgut 3 bis 30, vorzugsweise 10 bis 20 Minuten in einer Mühle mahlt.

Das Verfahren der Erfindung kann weiterhin wahlweise auch noch dadurch ausgestaltet sein, daß man

- 1) 0,25 bis 1,7 Gewichtsprozent Fluor, vorzugsweise als Flußspat, einbringt ;
- 2) ein technisches Carbid mit einem CaC_2 -Gehalt von 20 bis 80 Gewichtsprozent einsetzt ;
- 3) als Erdalkalicarbonat Kalkstein und/oder Dolomit einbringt ;
- 4) bis zu 30 Gewichtsprozent Alkalicarbonat, vorzugsweise wasserfreie Soda, einbringt ;
- 5) als Inertgas Stickstoff verwendet ;
- 6) durch den Mahlvorgang mindestens 85 Gewichtsprozent des Endproduktes auf eine Korngröße von < 0,1 mm aufmahlt, 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.

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 Brannkalk eingestellt oder dessen Gehalt an reinem CaC_2 im Carbidofen grob

eingestellt und danach in der flüssigen Phase im Tiegel durch Zugabe von Brannkalk endgültig eingestellt wurde.

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.

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.

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 Metallpfannenwand 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.

Herstellungsbeispiel 1.

In einer Rohrmühle (Fa. Schriever & Co., Typ Hilda 1700) wurden stündlich 5 000 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

In einer wie in Beispiel 1 verwendeten Rohrmühle wurden stündlich 4 000 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. Die chemische Analyse ergab, daß das Entschwefelungsgemisch 1,32 Prozent F, 2,3 Prozent Al_2O_3 und 0,5 Prozent MgO enthält. Das MgO entstammt den Rohstoffen.

Anwendungsbeispiel 1

In eine mit 350 t flüssigem Roheisen gefüllte Torpedopfanne wurden bei einer Schmelztemperatur von 1 392 °C während 17 Minuten 880 kg Entschwefelungsgemisch, hergestellt gemäß Herstellungsbeispiel 1, entsprechend 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.

Anwendungsbeispiel 2

In eine mit 150 t flüssigem Stahl gefüllte Metallpfanne wurden bei einer Schmelztemperatur von 1 490 °C 200 kg Entschwefelungsgemisch, hergestellt gemäß Herstellungsbeispiel 2, entsprechend 1,3 kg Entschwefelungsgemisch/t Stahl, mit 4 000 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.

Anwendungsbeispiel 3

In eine mit 150 t flüssigem Stahl gefüllte Metallpfanne wurden bei einer Schmelztemperatur von 1 480 °C 400 kg Entschwefelungsgemisch, hergestellt gemäß Herstellungsbeispiel 2, entsprechend 2,7 kg

EP 0 220 522 B1

Entschwefelungsgemisch/t Stahl, mit 8 000 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.

5 Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines Entschwefelungsgemisches für Metallschmelzen auf der Basis von Calciumcarbid, dadurch gekennzeichnet, daß man ein Gemisch bestehend aus

- 10 32 bis 89 Gewichtsprozent Calciumcarbid
 5 bis 66 Gewichtsprozent Calciumoxid
 0,1 bis 45 Gewichtsprozent Erdalkalikarbonat
 0,1 bis 10 Gewichtsprozent Aluminiumoxid
 0,1 bis 10 Gewichtsprozent chemisch nicht gebundenem Kohlenstoff
15 0,3 bis 4,5 Gewichtsprozent Calciumfluorid

in einer Körnung von 0,1 bis 50 mm als homogene Mischung durch einen Mahlvorgang unter trockener Inertgasatmosphäre in einer Mühle auf eine Größe von < 0,5 mm aufmahlt und das Mahlgut 3 bis 30 Minuten in der Mühle mahlt.

- 20 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man 0,25 bis 1,7 Gewichtsprozent Fluor einbringt.
 3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man ein technisches Carbid mit einem CaC_2 -Gehalt von 20 bis 80 Gewichtsprozent einsetzt.
 4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man als Erdalkalicar-
25 bonat Kalkstein und/oder Dolomit einbringt.
 5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man bis zu 30 Gewichtsprozent Alkalikarbonat einbringt.
 6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man als Inertgas Stickstoff verwendet.
30 7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß man durch den Mahlvorgang mindestens 85 Gewichtsprozent des Endproduktes auf eine Korngröße von < 0,1 mm aufmahlt.

35 Claims

1. A process for producing a desulfurization mixture based on calcium carbide for metal melts, which comprises grinding a mixture composed of

- 40 32 to 89 % by weight of calcium carbide
 5 to 66 % by weight of calcium oxide
 0.1 to 45 % by weight of an alkaline earth metal carbonate
 0.1 to 10 % by weight of alumina
 0.1 to 10 % by weight of not chemically bound carbon
45 0.3 to 4.5 % by weight of calcium fluoride

in a grain size from 0.1 to 50 mm as a homogeneous mixture by a grinding step under a dry inert gas atmosphere in a mill to a size of < 0.5 mm and grinding the material to be ground for 3 to 30 minutes in the mill.

- 50 2. The process as claimed in claim 1, wherein 0.25 to 1.7 % by weight of fluorine are introduced.
 3. The process as claimed in claim 1 or 2, characterized in that a technical carbide having a CaC_2 content of 20 to 80 % by weight is used.
 4. The process as claimed in any of claims 1 to 3, wherein limestone and/or dolomite are introduced as the alkaline earth metal carbonate.
55 5. The process as claimed in any of claims 1 to 4, wherein up to 30 % by weight of an alkaline metal carbonate are introduced.
 6. The process as claimed in any of claims 1 to 5, wherein nitrogen is used as the inert gas.
 7. The process as claimed in any of claims 1 to 6, wherein at least 85 % by weight of the end product are ground down by the grinding step to a grain size of < 0.1 mm.
60

Revendications

1. Procédé pour la fabrication d'un mélange de désulfuration à base de carbure de calcium pour
65 bains de fusion, caractérisé en ce que l'on broie un mélange consistant en

EP 0 220 522 B1

- 32 à 89 % en poids de carbure de calcium,
5 à 66 % en poids d'oxyde de calcium,
0,1 à 45 % en poids de carbonate alcalino-terreux,
5 0,1 à 10 % en poids d'oxyde d'aluminium,
0,1 à 10 % en poids de carbone non lié chimiquement, et
0,3 à 4,5 % en poids de fluorure de calcium,

10 d'une granulométrie de 0,1 à 50 mm, en mélange homogène par un processus de broyage sous atmosphère sèche de gaz inerte dans un broyeur à une granulométrie de < 0,5 mm et on broie la matière à broyer pendant 3 à 30 min dans le broyeur.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'on introduit 0,25 à 1,7 % en poids de fluor.

15 3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que l'on utilise un carbure technique ayant une teneur en CaC_2 de 20 à 80 % en poids.

4. Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que l'on introduit comme carbonate alcalino-terreux du calcaire et/ou de la dolomie.

5. Procédé selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que l'on introduit jusqu'à 30 % en poids de carbonate alcalin.

20 6. Procédé selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que l'on utilise l'azote comme gaz inerte.

7. Procédé selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que l'on broie dans le procédé de broyage au moins 85 % en poids du produit final à une grosseur de grain de < 0,1 mm.

25

30

35

40

45

50

55

60

65