

(12)

**EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(21) Anmeldenummer: 86117417.5

(51) Int. Cl.<sup>4</sup>: **C 21 C 1/02**

(22) Anmeldetag: 15.12.86

(30) Priorität: 17.12.85 DE 3544563  
17.12.85 DE 3544562

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
01.07.87 Patentblatt 87/27

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

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

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

(72) Erfinder: **Meichsner, Walter**  
**Kaiser Strasse 52**  
**D-4150 Krefeld(DE)**

(72) Erfinder: **Gmöhling, Werner, Dr.**  
**Waginger Strasse 17**  
**D-8221 Hufschlag(DE)**

(72) Erfinder: **Tutte, Manfred**  
**Humboldtstrasse 4**  
**D-4130 Moers(DE)**

(72) Erfinder: **Peters, Karl-Heinz, Dr.**  
**Raiffeisenstrasse 12**  
**D-4220 Dinslaken 5(DE)**

(74) Vertreter: **Huber, Bernhard, Dipl.-Chem. et al,**  
**Patentanwälte H. Weickmann, Dr. K. Fincke F.A.**  
**Weickmann, B. Huber Dr. H. Liska, Dr. J. Prechtel**  
**Möhlstrasse 22 Postfach 860 820**  
**D-8000 München 86(DE)**

(54) **Mittel zur Entschwefelung von geschmolzenem Eisen sowie Verfahren zur Herstellung des Mittels.**

(57) Ein feinkörniges Mittel zur Entschwefelung von Eisenschmelzen bestehend aus technischem Calciumcarbid, getrockneter Kohle mit einem Gehalt von mindestens 15 Gew.% flüchtigen Bestandteilen, die unmittelbar nach dem Eintritt in die Eisenschmelze mindestens 80 NL Gas/kg Kohle freisetzen, und gegebenenfalls feinkörnigem Magnesium. Zur Herstellung des Mittels geeignete Kohlen sind Braunkohle, Flamm-, Gasflamm-, Gas- oder Fettkohle. Die Herstellung des Mittels erfolgt durch Zugabe der getrockneten Kohle zum gegebenenfalls vorgebrochenen Calciumcarbid und gemeinsame Zerkleinerung auf eine Korngröße von 90 % < 200 µm. Das feinkörnige Magnesium ist in dem Mittel entweder gleichmäßig verteilt enthalten, oder es wird getrennt vom Carbid/Kohle-Gemisch gelagert, fluidisiert und während des Einblasens, gegebenenfalls zeitlich variiert, in der För-

derleitung oder in der Lanze, dem Carbid/Kohle- Gemisch zudosiert.

### Beschreibung

Die Erfindung betrifft Mittel, Verfahren zur Herstellung des Mittels und Anwendung des Mittels zur Entschwefelung von Eisenschmelzen außerhalb des Hochofens. Unter Eisenschmelzen werden hier Roheisen- und Gußeisenschmelzen verstanden.

Die Entschwefelung des Roheisens außerhalb des Hochofens in der Transport- oder Umfüllpfanne gehört inzwischen zum Stand der Technik. Als bevorzugtes Entschwefelungsmittel haben sich Gemische auf Basis von Calciumcarbid durchgesetzt, da diese bei hoher Wirtschaftlichkeit eine schnelle Entschwefelung des Roheisens bewirken und zu niedrigen Endschwefelgehalten führen. Ein bevorzugtes Mittel stellt ein Gemisch bestehend aus 20 bis 90 Gew.% technischem Calciumcarbid und Calciumcarbonat, vorzugsweise in gefällter Form und 2 bis 20 Gew.% darin verteiltem Kohlenstoff dar, wobei das feinteilige Calciumcarbonat/Kohlenstoff-Gemisch unter dem Namen Diamidkalk bekannt ist (DE-PS 17 58 250).

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 Gew.% Aluminium- oder Magnesiumpulver, bezogen auf die Calciumverbindungen, verwendet.

In der US-Patentschrift 3 998 625 wird ein Entschwefelungsmittel, bestehend aus einer Kombination von Kalk und weiteren Bestandteilen mit Magnesium beschrieben, sowie in der US-Patentschrift 4 266 969 der Einsatz von Kalk mit kohlenstoffhaltigem Material und einem nichtoxidierenden Fördergas empfohlen.

Nachteilig bei den bekannten Mitteln sind die großen anfallenden Schlackenmengen, die besonders in den Torpedopfannen aber auch in den offenen Pfannen zu unerwünschten Ablagerungen und Verkrustungen führen und darüber hinaus beträchtliche Mengen Eisen einschließen, was zu erheblichen Eisenverlusten führt.

Es ist auch bereits vorgeschlagen worden, statt Calciumcarbonat dem Calciumcarbid einen Zusatz zuzumischen, der bei der Temperatur der Eisenschmelze Wasserstoff abspaltet (DE-PS 22 52 796). Ein derartiges Entschwefelungsmittel hat sich jedoch in der Praxis nicht bewährt, da offenbar die Abspaltung des Wasserstoffes nicht in der Weise erfolgte, daß eine ausreichende Dispergierung des Calciumcarbids in der Eisenschmelze bewirkt werden konnte.

Entschwefelungsmittel bei der Behandlung von Gußeisenschmelzen zusammen mit Kohlenstoff, z. B. in Form von Pechkoks, Blutkohle, Lederkohle einzusetzen,

aber die hierzu vorgeschlagenen Kohlensorten enthalten praktisch keine flüchtigen Bestandteile (s. angegebenen Stand der Technik in der DE-PS 17 58 250).

Es bestand daher die Aufgabe, ein Entschwefelungsmittel auf Basis von Calciumcarbid zu entwickeln, das einerseits keine weiteren schlackebildenden Bestandteile in die Eisenschmelze einbringt und andererseits eine für die Dispergierung des Calciumcarbids ausreichend große Gasmenge unmittelbar nach dem Eintritt in die Eisenschmelze entwickelt und bei günstigen Verbrauchswerten und kurzen Behandlungszeiten niedrige Endschwefelgehalte erzielt.

Gelöst wurde diese Aufgabe durch ein feinkörniges Mittel, das in fluidisierter Form mittels eines Gases in die Eisenschmelze eingeblasen wird, das aus einem Gemisch von technischem Calciumcarbid und einer getrockneten Kohle besteht, welche mindestens 15 Gew.% flüchtige Bestandteile enthält und unmittelbar nach dem Eintritt in die Eisenschmelze ein Gasvolumen von mindestens 80 NL Gas/kg Kohle freisetzt.

Unter technischem Calciumcarbid wird ein handelsübliches Produkt verstanden, das 65 bis 85 Gew.%  $\text{CaC}_2$  enthält und dessen Rest überwiegend aus Kalk besteht. Der Anteil an technischem Calciumcarbid kann in dem erfindungsgemäßen Mittel in weiten Grenzen schwanken. Dementsprechend schwanken die Gehalte der übrigen Bestandteile.

Bevorzugt wird ein Entschwefelungsmittel verwendet, das 50 bis 98 Gew.% Calciumcarbid und 50 bis 2 Gew.% Kohle enthält. Besonders bevorzugt enthält das Mittel 80 bis 96 Gew.% Calciumcarbid und 20 bis 4 Gew.% Kohle.

Das erfindungsgemäße Entschwefelungsmittel kann zusätzlich Magnesium enthalten. Bevorzugt sind Mischungen mit Gehalten von 47,5 bis 95,5 Gew.% technischem Calciumcarbid, 50 bis 2 Gew.% getrockneter Kohle und 2 bis 40 Gew.% Magnesium.

Bevorzugt wird als Kohlekomponente eine Kohlesorte gewählt, die als getrocknetes Produkt beim pneumatischen Einbringen in die Eisenschmelze, d. h. bei einer Erhitzungsgeschwindigkeit von  $10^3$  bis  $10^6$  °C/sec. etwa 90 Gew.-% der flüchtigen Bestandteile innerhalb von weniger als 60 sec., bevorzugt weniger als 40 sec., freisetzt. Je höher der Anteil an flüchtigen Bestandteilen in der Kohle ist, umso höher ist im allgemeinen die Wirksamkeit des Entschwefelungsmittels. Besonders bevorzugt werden daher Kohlen verwendet, die wenigstens 25 Gew.-% flüchtige Bestandteile enthalten.

Bevorzugt werden Kohlen verwendet, die in getrockneter Form unmittelbar nach dem Eintritt in die Eisenschmelze ein Gasvolumen von mindestens 150 NL/kg entwickeln. Kohlen, die diese Bedingungen erfüllen, sind insbesondere Braunkohlen, Flammkohle, Gasflammkohle, Gaskohle und Fettkohle (vgl. Tabelle 1).

Sollte es sich als zweckmäßig erweisen, können auch zwei oder mehrere Kohlesorten mit hohen Gehalten an flüchtigen Bestandteilen im Gemisch verwendet werden.

Der Feuchtigkeitsgehalt der getrockneten Kohle beträgt bevorzugt weniger als 0,5 Gew.-%, um eine Acetylenbildung durch Reaktion mit dem Calciumcarbid auszuschließen. Erreicht werden solche Trocknungsgrade in handelsüblichen Trockenvorrichtungen wie Drallstrom-, Flugstrom- oder Mahltrockner sowie beim Trocknen im Vakuum in einfachen Aggregaten, worin das zu trocknende Gut lediglich umgewälzt wird.

Das zu verwendende Magnesium sollte eine Körnung kleiner 1 mm besitzen. Bevorzugt wird ein Magnesium verwendet, das bereits  $< 500 \mu\text{m}$  zerkleinert ist, besonders bevorzugt wird ein Magnesium, das eine Korngröße  $< 350 \mu\text{m}$  besitzt.

Es kann sich als zweckmäßig erweisen, dem Entschwefelungsgemisch einen Anteil von 1 bis 10 Gew.% Flußspat beizumischen z. B. um die Eigenschaften der bei der Entschwefelungsbehandlung entstehende Schlacke günstig zu beeinflussen. Bevorzugt werden dem Gemisch 2 bis 6 Gew.% Flußspat zugemischt. Anstelle von Flußspat kann dem Mittel Kugelmühlenstaub (Abfälle aus der Aluminiumherstellung), bestehend aus Aluminiumoxid mit Anteilen von bis zu 30 Gew.% Aluminium zugesetzt werden.

Die Herstellung des erfindungsgemäßen Entschwefelungsmittels erfolgt in der Weise, daß die getrocknete Kohle dem vorgebrochenen oder vorgemahlenen Calciumcarbid zudosiert und das Gemisch in einer Mühle auf den gewünschten Feinheitsgrad zerkleinert wird. Hierbei kann es sich als zweckmäßig erweisen, unter Inertgasdeckung zu arbeiten, um evtl. entstehende geringe Acetylenmengen aus der Misch- und Mahlanlage sofort zu entfernen. Man kann aber auch das Carbid und die Kohle getrennt vermahlen und nachträglich zusammenmischen.

Die Bestandteile des erfindungsgemäßen Mittels mit Ausnahme von Magnesium, werden

intensiv vermahlen und gemischt, wobei diese bevorzugt so weit zerkleinert werden, daß mindestens 90 Gew.-% des Gemisches eine Korngröße  $< 200 \mu\text{m}$ , besonders bevorzugt aber 90 % eine Korngröße  $< 100 \mu\text{m}$  und 40 bis 65 Gew.-% eine Korngröße  $< 50 \mu\text{m}$ , aufweisen. Gewisse Abweichungen hiervon sind ohne Belang auf den Entschwefelungseffekt.

In einer bevorzugten Ausführungsform wird dem Mittel, das aus Calciumcarbid und getrockneter Kohle besteht, Magnesium zudosiert, so daß das Mittel als homogenes Gemisch pneumatisch in die Schmelze

...

gefördert wird. Bevorzugt wird der Gehalt an technischem Calciumcarbid auf 47,5 bis 95,5 Gew.% besonders bevorzugt 66 bis 86 Gew.%, der an getrockneter Kohle auf 50 bis 2 Gew.% besonders bevorzugt 20 bis 4 Gew.% und der an feinkörnigem Magnesium auf 2,5 bis 40 Gew.% besonders bevorzugt 10 bis 30 Gew.% eingestellt. Andererseits hat es sich häufig als zweckmäßig erwiesen, das Carbid/Kohle-Gemisch nach seiner Herstellung getrennt vom Magnesium zu lagern, zu fluidisieren und beide Bestandteile erst in der Förderleitung oder in der Lanze zu vereinigen und auf diese Weise gemeinsam in die Schmelze einzubringen. Dieses Verfahren der getrennten Fluidisierung und des gemeinsamen Einblasens der getrennt fluidisierten Gemische

...

(Coinjection) hat den Vorteil, daß das Magnesium auch in gröberer Form verwendet werden kann.

Das erfindungsgemäße Entschwefelungsmittel wird zweckmäßigerweise in fluidisierter Form mit einer Fördergasmenge von 3 bis 30 NL/kg Mittel so tief wie möglich in die Eisenschmelze eingeblasen. Hierbei soll die Förderrate des Mittels 10 bis 100 kg/min betragen; bevorzugt wird mit einer Förderrate von 30 bis 80 kg/min Entschwefelungsmittel gearbeitet.

Als Fördergas für das Entschwefelungsmittel verwendet man vorzugsweise nichtoxidierende Gase wie Argon oder Stickstoff allein oder als Gemisch oder getrocknete Luft.

Das erfindungsgemäße Entschwefelungsmittel weist in Verbindung mit dem erfindungsgemäßen Verfahren erhebliche Vorteile gegenüber bisher bekannten Mitteln auf. So bringt die Kohle, abgesehen von der in ihr enthaltenen geringen Aschemenge praktisch keine weiteren schlackebildenden Bestandteile in die Eisenschmelze ein. Damit fällt bei Einsatz des erfindungsgemäßen Entschwefelungsmittels erheblich weniger Schlacke an als bei der Verwendung von Calciumcarbonat oder Calciumhydroxid als gasabspaltende Zusätze.

Im Vergleich zu den bekannten Wasserstoff und Kohlendioxid abspaltenden Zusätzen hat die Kohle den Vorteil, daß eine ausreichende Gasmenge unmittelbar nach dem Eintritt in die Eisenschmelze entwickelt und damit eine praktisch vollständige Dispergierung des feinteiligen Calciumcarbids und des Magnesiums in der Eisenschmelze erreicht wird. Hierdurch ist die Entschwefelungswirkung des erfindungsgemäßen Mittels den bekannten

Entschwefelungsgemischen auf Basis Calciumcarbid gegenüber überlegen.

Gegenüber bekannten Entschwefelungsgemischen mit Gehalten von 50 Gew.% und mehr Magnesium, beinhaltet das erfindungsgemäße Mittel den überraschenden Vorteil, daß die Behandlungszeiten der Eisenschmelzen erheblich reduziert werden und zwar stärker als es nach der Reaktionsfähigkeit des Magnesiums und des Calciumcarbids zu erwarten war.

Das erfindungsgemäße Entschwefelungsmittel eignet sich im Zusammenhang mit dem beschriebenen Einblasverfahren ebenso gut zur Roheisenentschwefelung in der offenen Pfanne wie in der Torpedopfanne.

Darüberhinaus ist der besonders geringe Bedarf an Einblasgas vorteilhaft. Die Zusammensetzung des Mittels garantiert eine ausreichende Verteilung, so daß ein hoher Ausnutzungsgrad des Entschwefelungsmittels erreicht wird.

Bei Anwendung des erfindungsgemäßen Mittels bzw. Verfahrens wird eine deutliche Steigerung des Entschwefelungsgrades erreicht bzw. es wird eine merklich verringerte Menge an Entschwefelungsmittel zur Erzielung der gleichen Entschwefelungswirkung benötigt.

Bei Anwendung des erfindungsgemäßen Entschwefelungsmittels sind die Behandlungszeiten der Eisenschmelzen kurz, so daß auch nur eine geringe Abkühlung der Schmelze erfolgt. Die entstehenden Schlackemengen sind gering, wodurch die Eisenverluste beim Abziehen der Schlacke unbedeutend sind.

Die nachfolgenden Beispiele sollen die Erfindung näher erläutern.

### Beispiele

In Tabelle 2 sind unter den laufenden Nummern 1 und 2 die Ergebnisse dargestellt, die mit herkömmlichen Entschwefelungsmitteln auf Basis von Calciumcarbid und Diamidkalk in der offenen Pfanne erhalten wurden. Die Nummer 10 betrifft ein bekanntes Entschwefelungsmittel bestehend aus 50 Gew.% Magnesium und 50 Gew.% Kugelmühlenstaub ( $\text{Al}_2\text{O}_3$  u. Al).

Unter den Nummern 3 bis 9 und 11 bis 13 sind die Ergebnisse wiedergegeben, die mit erfindungsgemäß zusammengesetzten Mitteln in offenen Pfannen erhalten wurden.

Die in Tabelle 3 wiedergegebenen Ergebnisse sind diejenigen von in Torpedopfannen erhaltenen Entschwefelungsbehandlungen mit den unter 1 bis 6 angegebenen Gemischen.

Sowohl beim Arbeiten in der offenen Pfanne als auch beim Arbeiten in der Torpedopfanne zeigen sich die erfindungsgemäßen Mittel den herkömmlichen Mitteln überlegen.

Die in Tabelle 2 verwendeten Abkürzungen bedeuten:

|                                          |                                                                |
|------------------------------------------|----------------------------------------------------------------|
| $S_A$                                    | Ausgangs-Schwefel-Gehalt der<br>Roheisenschmelze               |
| $S_E$                                    | Endschwefelgehalt der RE-Schmelze nach<br>der Behandlung       |
| $\frac{\text{kg E-Mittel}}{\text{t RE}}$ | die aufgewendete Menge<br>Entschwefelungsmittel pro t Roheisen |

$\alpha$ -Wert Kennziffer für die Wirksamkeit der Entschwefelung (Quotient aus aufgewandter Menge Entschwefelungsmittel und Differenz zwischen Ausgangs- und Endschwefelgehalt der Roheisenschmelze) x 100

CaD 8515 85 Gew.% techn. Carbid + 15 Gew.% Diamidkalk

Carbid : technisches Calciumcarbid

% Gew.%

| Tab. 1          | flüchtige Bestandteile % | abgespaltene Gasmenge (l/kg) | Zeitdauer Gasentwicklung Sec. |
|-----------------|--------------------------|------------------------------|-------------------------------|
| Weichbraunkohle | 50 - 60                  | 450 - 550                    | 7                             |
| Hartbraunkohle  | 45 - 50                  | 375 - 450                    | 8                             |
| Flammkohle      | 40 - 50                  | 350 - 450                    | 30                            |
| Gasflammkohle   | 35 - 40                  | 275 - 350                    | 30                            |
| Gaskohle        | 28 - 35                  | 200 - 275                    | 40                            |
| Fettkohle       | 19 - 28                  | 80 - 200                     | 40 - 60                       |
| Diamidkalk      | 35 - 40                  | 150 - 190                    | 104                           |

Die in vorstehender Tabelle zu den verschiedenen Kohlesorten angegebenen flüchtigen Bestandteile wurden Römpps Chemie-Lexikon, 8. Auflage 1983, Bd. 3, S. 2142 entnommen.

Die abgespaltene Gasmenge in l/kg ist diejenige Gasmenge, die bei sehr schnellem Erhitzen der Kohle auf Roheisentemperatur entweicht.

Unter den flüchtigen Bestandteilen des Diamidkalks versteht man die bei der Carbonatzersetzung freiwerdende CO<sub>2</sub>-Menge.

Die Zeitdauer der Gasentwicklung gibt an, in welcher Zeit (Sec) etwa 90 % der gesamten Gasmenge abgespalten werden.

Tabelle 2 Entschwefelung in der offenen Pflanne

| lfd. Nr.         | Entschwefelungs-<br>mittel                                       | Roheisen-<br>menge<br>t | kg E-Mittel<br>t RE | kg E-Mittel<br>min | Förderung<br>Preß-<br>luft | Förderung<br>menge Nl/kg | SA<br>Gew.-% | SE<br>Gew.-% | $\alpha$ | Behandlungsdauer<br>(min.) |
|------------------|------------------------------------------------------------------|-------------------------|---------------------|--------------------|----------------------------|--------------------------|--------------|--------------|----------|----------------------------|
| 1                | Cd 8515                                                          | 134                     | 2,24                | 30                 | getr.<br>Preß-<br>luft     | 8,5                      | 0,027        | 0,015        | 1,87     | 10,0                       |
| 2                | Cd 7525                                                          | 195                     | 2,70                | 75                 |                            | 4,7                      | 0,025        | 0,011        | 1,93     | 7,0                        |
| 3 <sup>1)</sup>  | 82 % Carbid<br>5 % Braunkohle<br>13 % Magnesium                  | 146                     | 2,04                | 60                 | N <sub>2</sub>             | 6,5                      | 0,034        | 0,008        | 0,78     | 5,0                        |
| 4                | 85 % Carbid + 15 %<br>Mg                                         | 220                     | 2,00                | 43                 | N <sub>2</sub>             | 6,0                      | 0,018        | 0,008        | 2,0      | 10,3                       |
| 5                | "                                                                | 218                     | 2,25                | 49                 | N <sub>2</sub>             | 6,0                      | 0,017        | 0,004        | 1,73     | 10,1                       |
| 6                | "                                                                | 215                     | 2,37                | 49                 | N <sub>2</sub>             | 6,0                      | 0,019        | 0,004        | 1,58     | 10,5                       |
| 7                | 30 % Carbid                                                      | 220                     | 2,09                | 40                 | N <sub>2</sub>             | 6,0                      | 0,018        | 0,002        | 1,31     | 11,6                       |
| 8                | 15 % Mg                                                          | 216                     | 2,35                | 53                 | N <sub>2</sub>             | 6,0                      | 0,019        | 0,002        | 1,38     | 9,5                        |
| 9                | 5 % Flammkohle                                                   | 222                     | 2,45                | 53                 | N <sub>2</sub>             | 6,0                      | 0,020        | 0,002        | 1,36     | 10,3                       |
| 10 <sup>2)</sup> | 50 % Mg<br>50 % (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + Al)            | 135                     | 1,26                | 12                 | Ar                         | 61,0                     | 0,039        | 0,013        | 0,48     | 14,2                       |
| 11 <sup>3)</sup> | 80 % Carbid<br>15 % Mg<br>5 % CaF <sub>2</sub>                   | 136                     | 2,09                | 52                 | Ar                         | 14,0                     | 0,038        | 0,021        | 1,23     | 5,5                        |
| 12 <sup>4)</sup> | 76 % Carbid<br>14 % Mg<br>5 % Flammkohle<br>5 % CaF <sub>2</sub> | 138                     | 2,13                | 53                 | Ar                         | 13,8                     | 0,035        | 0,013        | 0,97     | 5,5                        |
| 13               | 95 % Carbid<br>5 % Braunkohle                                    | 135                     | 1,95                | 40                 | getr.<br>Preßluft          | 7,0                      | 0,033        | 0,012        | 0,93     | 6,6                        |

1) Co-injection

2) Mittel aus 500 Behandlungen

3) Mittelwert aus 12 Versuchen

4) Mittelwert aus 20 Versuchen

Tabelle 3 Entschwefelung in der Torpedopfanne

| lfd.<br>Nr. | Entschwefelungs-<br>mittel                    | Roheisen-<br>menge (t) | $\frac{\text{kg E-Mittel}}{\text{t RE}}$ | $\frac{\text{kg E-Mittel}}{\text{min}}$ | Fördergas              | Fördergasmenge<br>Nm <sup>3</sup> /kg | S <sub>A</sub><br>Gew.-% | S <sub>E</sub><br>Gew.-% | $\alpha$ | Behandlungs-<br>dauer (min.) |
|-------------|-----------------------------------------------|------------------------|------------------------------------------|-----------------------------------------|------------------------|---------------------------------------|--------------------------|--------------------------|----------|------------------------------|
| 1           | Cad 6040                                      | 172                    | 3,7                                      | 70                                      | getr.<br>Preg-<br>Luft | 7,5                                   | 0,035                    | 0,012                    | 1,61     | 9,1                          |
| 2           | Cad 6040                                      | 165                    | 4,2                                      | 70                                      |                        | 7,5                                   | 0,044                    | 0,015                    | 1,45     | 9,9                          |
| 3           | 75 % Carbid +<br>15 % Flammkohle +<br>10 % Mg | 180                    | 2,15                                     | 55                                      |                        | 15,0                                  | 0,045                    | 0,010                    | 0,61     | 7,0                          |
| 4           | 75 % Carbid +<br>10 % Braunkohle +<br>15 % Mg | 195                    | 1,93                                     | 65                                      | N <sub>2</sub>         | 10,0                                  | 0,046                    | 0,013                    | 0,58     | 5,8                          |
| 5           | 70 % Carbid +<br>15 % Gaskohle +<br>15 % Mg   | 185                    | 2,22                                     | 60                                      | N <sub>2</sub>         | 12,0                                  | 0,043                    | 0,011                    | 0,69     | 6,8                          |
| 6           | 85 % Carbid<br>15 % Flammkohle                | 159                    | 3,2                                      | 45                                      | N <sub>2</sub>         | 12,5                                  | 0,048                    | 0,012                    | 0,89     | 11,3                         |

P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Feinkörniges Mittel zur Entschwefelung von geschmolzenem Eisen auf Basis von Calciumcarbid, das in fluidisierter Form mittels eines Gases in die Eisenschmelze eingeblasen wird,  
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t ,  
daß es im wesentlichen aus technischem Calciumcarbid und einer getrockneten Kohle, die mindestens 15 Gew.-% flüchtige Bestandteile enthält und bei der Temperatur der Eisenschmelze ein Gasvolumen von mindestens 80 NL Gas/kg entwickelt, besteht.
2. Mittel nach Anspruch 1, d a d u r c h  
g e k e n n z e i c h n e t , daß es 50 bis 98 Gew.-% Calciumcarbid und 50 bis 2 Gew.-% Kohle enthält.
3. Mittel nach Ansprch 1 oder 2,  
g e k e n n z e i c h n e t d u r c h  
einen Gehalt von 80 bis 96 Gew.-% Calciumcarbid und 20 bis 4 Gew.-% Kohle.
4. Mittel nach einem der vorhergehenden Ansprüche,  
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t ,  
daß bei einer Erhitzungsgeschwindigkeit der Kohle von  $10^3$  bis  $10^6$  °C/sec. auf die Temperatur der Eisenschmelze etwa 90 Gew.-% der flüchtigen Bestandteile innerhalb von weniger als 60 sec., bevorzugt weniger als 40 sec., freigesetzt werden.

5. Mittel nach einem der vorhergehenden Ansprüche,  
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t ,  
daß die flüchtigen Bestandteile der Kohle bei der  
Temperatur der Eisenschmelze innerhalb von weniger  
als 10 sec. abgespalten werden.
6. Mittel nach einem der vorhergehenden Ansprüche,  
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t ,  
daß es zusätzlich Magnesium enthält.
7. Mittel nach Anspruch 6, d a d u r c h  
g e k e n n z e i c h n e t , daß es 67,5 bis  
95,5 Gew.-% Calciumcarbid, 50 bis 2 Gew.-% Kohle  
und 2,5 bis 40 Gew.-% Magnesium enthält.
8. Mittel nach Anspruch 6 oder 7, d a d u r c h  
g e k e n n z e i c h n e t , daß der Gehalt  
an Calciumcarbid 66 bis 86 Gew.-%, an getrockneter  
Kohle 20 bis 4 Gew.-% und an feinkörnigem Magne-  
sium 10 bis 30 Gew.-% beträgt.
9. Mittel nach einem oder mehreren der vorhergehenden  
Ansprüche, g e k e n n z e i c h n e t  
d u r c h eine Kohle, welche nach dem Ein-  
tritt in die Eisenschmelze ein Gasvolumen von  
mindestens 150 NL Gas/kg Kohle freisetzt.
10. Mittel nach einem oder mehreren der vorhergehenden  
Ansprüche, d a d u r c h  
g e k e n n z e i c h n e t , daß der Feuch-  
tigkeitsgehalt der getrockneten Kohle weniger als  
0,5 Gew.-% beträgt.

11. Mittel nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß die getrocknete Kohle mindestens 25 Gew.-% flüchtige Bestandteile enthält.
12. Mittel nach einem der vorhergehenden Ansprüche, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß die Kohle eine Braunkohle ist.
13. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 11, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß man Kohle aus der Gruppe, bestehend aus Flammkohle, Gasflammkohle und Gaskohle auswählt.
14. Mittel nach einem der vorhergehenden Ansprüche, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß mindestens 90 Gew.-% des Gemisches eine Korngröße  $< 200 \mu\text{m}$  aufweisen.
15. Mittel nach einem der vorhergehenden Ansprüche, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß mindestens 90 Gew.-% des Gemisches eine Korngröße  $< 100 \mu\text{m}$  und 40 bis 65 Gew.-% eine Korngröße  $< 50 \mu\text{m}$  aufweisen.
16. Mittel nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß das Gemisch einen Anteil von 1 bis 10 Gew.-% Flußspat enthält.
17. Mittel nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß das Gemisch 2 bis 6 Gew.-% Flußspat enthält.

18. Verfahren zur Herstellung des Mittels nach einem der Ansprüche 1 bis 17, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß man die Kohle trocknet, dem vorgebrochenen Calciumcarbid zudosiert und das Gemisch in einer Mühle auf den gewünschten Feinheitsgrad zerkleinert.
19. Verfahren zur Entschwefelung von geschmolzenem Eisen, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß das Entschwefelungsmittel nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 17 in fluidisierter Form mit einer Fördergasmenge von 3 bis 30 NL/kg Mittel in die Eisenschmelze eingeblasen wird.
20. Verfahren nach Anspruch 19, d a d u r c h g e - k e n n z e i c h n e t , daß man das Mittel mit einer Förderrate von 10 bis 100 kg/min in die Eisenschmelze einbläst.
21. Verfahren nach Anspruch 19 oder 20, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß man als Fördergas wenigstens ein nichtoxidierendes Gas aus der Gruppe Stickstoff, Argon, Erdgas und Propan verwendet.
22. Verfahren nach den Ansprüchen 19 bis 21, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß man das feinteilige Magnesium und das Carbid-Kohlegemisch getrennt lagert, fluidisiert und danach in der Förderleitung oder Lanze vereinigt.
23. Verfahren nach Anspruch 22, d a d u r c h g e - k e n n z e i c h n e t , daß man den Anteil des Magnesiums im Gemisch während des Einblasens zeitlich variiert.



| EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          |                                                                                                         |                                           |                                           |                                   |                                                                                                      |                                                |                                           |                                                                                                   |                                             |                                 |  |                           |  |                       |  |                                                              |                                                                     |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------|-------------------------------------------|-----------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------|-------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------|---------------------------------|--|---------------------------|--|-----------------------|--|--------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------|
| Kategorie                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       | Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile                     | Betrifft Anspruch                         | KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. 4) |                                   |                                                                                                      |                                                |                                           |                                                                                                   |                                             |                                 |  |                           |  |                       |  |                                                              |                                                                     |
| Y                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               | EP-A-0 042 033 (SKW TROSTBERG)<br><br>* Zusammenfassung;<br>Patentansprüche; Seite 5, Zeilen<br>25-35 * | 1-5, 11, 13                               | C 21 C 1/02                               |                                   |                                                                                                      |                                                |                                           |                                                                                                   |                                             |                                 |  |                           |  |                       |  |                                                              |                                                                     |
| Y                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               | DE-A-2 741 588 (SKW TROSTBERG)<br><br>* Patentanspruch; Seite 3, Absatz<br>3 *                          | 1-5, 11, 13                               |                                           |                                   |                                                                                                      |                                                |                                           |                                                                                                   |                                             |                                 |  |                           |  |                       |  |                                                              |                                                                     |
| Y                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               | EP-A-0 164 592 (THYSSEN STAHL)<br>* Patentansprüche;<br>Zusammenfassung *                               | 1, 6-23                                   |                                           |                                   |                                                                                                      |                                                |                                           |                                                                                                   |                                             |                                 |  |                           |  |                       |  |                                                              |                                                                     |
| A, D                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            | DE-A-2 252 796 (SÜDDEUTSCHE<br>KALKSTICKSTOFFWERKE)                                                     |                                           | RECHERCHIERTE<br>SACHGEBIETE (Int. Cl. 4) |                                   |                                                                                                      |                                                |                                           |                                                                                                   |                                             |                                 |  |                           |  |                       |  |                                                              |                                                                     |
| A                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               | US-A-4 315 773 (FREISSMUTH et<br>al.)                                                                   |                                           | C 21 C                                    |                                   |                                                                                                      |                                                |                                           |                                                                                                   |                                             |                                 |  |                           |  |                       |  |                                                              |                                                                     |
| Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      |                                                                                                         |                                           |                                           |                                   |                                                                                                      |                                                |                                           |                                                                                                   |                                             |                                 |  |                           |  |                       |  |                                                              |                                                                     |
| Recherchenort<br>DEN HAAG                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       |                                                                                                         | Abschlußdatum der Recherche<br>26-03-1987 | Prüfer<br>OBERWALLENEY R.P.L. I           |                                   |                                                                                                      |                                                |                                           |                                                                                                   |                                             |                                 |  |                           |  |                       |  |                                                              |                                                                     |
| <table border="0"><tr><td>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE</td><td>E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</td></tr><tr><td>X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet</td><td>D : in der Anmeldung angeführtes Dokument</td></tr><tr><td>Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie</td><td>L : aus andern Gründen angeführtes Dokument</td></tr><tr><td>A : technologischer Hintergrund</td><td></td></tr><tr><td>O : mündliche Offenbarung</td><td></td></tr><tr><td>P : Zwischenliteratur</td><td></td></tr><tr><td>T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze</td><td>&amp; : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument</td></tr></table> |                                                                                                         |                                           |                                           | KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE | E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist | X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet | D : in der Anmeldung angeführtes Dokument | Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie | L : aus andern Gründen angeführtes Dokument | A : technologischer Hintergrund |  | O : mündliche Offenbarung |  | P : Zwischenliteratur |  | T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze | & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument |
| KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               | E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist    |                                           |                                           |                                   |                                                                                                      |                                                |                                           |                                                                                                   |                                             |                                 |  |                           |  |                       |  |                                                              |                                                                     |
| X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  | D : in der Anmeldung angeführtes Dokument                                                               |                                           |                                           |                                   |                                                                                                      |                                                |                                           |                                                                                                   |                                             |                                 |  |                           |  |                       |  |                                                              |                                                                     |
| Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               | L : aus andern Gründen angeführtes Dokument                                                             |                                           |                                           |                                   |                                                                                                      |                                                |                                           |                                                                                                   |                                             |                                 |  |                           |  |                       |  |                                                              |                                                                     |
| A : technologischer Hintergrund                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 |                                                                                                         |                                           |                                           |                                   |                                                                                                      |                                                |                                           |                                                                                                   |                                             |                                 |  |                           |  |                       |  |                                                              |                                                                     |
| O : mündliche Offenbarung                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       |                                                                                                         |                                           |                                           |                                   |                                                                                                      |                                                |                                           |                                                                                                   |                                             |                                 |  |                           |  |                       |  |                                                              |                                                                     |
| P : Zwischenliteratur                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           |                                                                                                         |                                           |                                           |                                   |                                                                                                      |                                                |                                           |                                                                                                   |                                             |                                 |  |                           |  |                       |  |                                                              |                                                                     |
| T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    | & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument                                     |                                           |                                           |                                   |                                                                                                      |                                                |                                           |                                                                                                   |                                             |                                 |  |                           |  |                       |  |                                                              |                                                                     |