

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11)

Veröffentlichungsnummer:

**0 360 223
A2**

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21)

Anmeldenummer: 89117308.0

(51)

Int. Cl.⁵: **C21C 1/02**

(22)

Anmeldetag: 19.09.89

(30)

Priorität: 20.09.88 DE 3831831

(43)

Veröffentlichungstag der Anmeldung:
28.03.90 Patentblatt 90/13

(84)

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

(71)

Anmelder: **SKW TROSTBERG
AKTIENGESELLSCHAFT
Dr.-Albert-Frank-Strasse 32
D-8223 Trostberg(DE)**

(72)

Erfinder: **Lischka, Helmut, Dr.
Peter-Müllritter-Strasse 4
D-8223 Trostberg(DE)
Erfinder: Gmöhling, Werner, Dr.
Waginger Strasse 17
D-8221 Hufschlag(DE)
Erfinder: Hieber, Gerd, Dr.
Roitham-Eichenweg 10
D-8221 Seeon(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 Eisenschmelzen und ein Verfahren zur Herstellung des Mittels sowie ein Verfahren zur Entschwefelung von Eisenschmelzen mit dem Mittel.

(57)

Die Erfindung betrifft Mittel zur Entschwefelung von Eisen, enthaltend Calciumcarbid und eine metallische Komponente, wobei Calciumcarbid und die metallische Komponente in solcher Form vorliegen, daß ihr Schüttgewicht und ihre Korngröße im selben Bereich liegen.

Die Erfindung betrifft weiterhin ein Verfahren zur Herstellung des Mittels sowie ein Verfahren zur Entschwefelung von Eisenschmelzen unter Verwendung des erfindungsgemäßen Mittels.

EP 0 360 223 A2

Mittel zur Entschwefelung von Eisenschmelzen und ein Verfahren zur Herstellung des Mittels sowie ein Verfahren zur Entschwefelung von Eisenschmelzen mit dem Mittel

Die Erfindung betrifft ein Mittel zur Entschwefelung von Eisenschmelzen, ein Verfahren zu dessen Herstellung sowie ein Verfahren zur Entschwefelung von Eisenschmelzen. Das Mittel enthält Calciumcarbid und eine metallische Komponente.

Die Entschwefelung von Roheisen außerhalb des Hochofens durch injektionsmetallurgische Verfahren ist ein fest etablierter Prozeß bei der Herstellung von Stahl. Zur Verminderung des Schwefelgehaltes im Roheisen haben sich in der Praxis zwei Verfahren besonders gut bewährt, nämlich die Entschwefelung in der Torpedopfanne und die Behandlung des Roheisens in der Chargierpfanne im Stahlwerk. Nach beiden Verfahren wird injektionsmetallurgisch entschwefelt, d.h. das Entschwefelungsgemisch wird durch eine Tauchlanze mittels eines Inertgasstromes in die Roheisenschmelze eingeblasen.

Zur Ausübung dieses Verfahrens haben sich in der Praxis Entschwefelungsgemische aus Calciumcarbid und Magnesium mit gegebenenfalls weiteren Zusätzen wie beispielsweise gasabspaltende Kohle, Erdalkalicarbonate, Calciumoxid und Calciumfluorid oder Kalkstickstoff als vorteilhaft herausgestellt. Beispielfhaft seien einige Schriften, in denen solche Gemische beschrieben sind, genannt: DE-OS 25 31 047, DE-OS 26 50 113, DE-OS 27 08 424, DE-OS 27 41 588, DE-OS 35 44 562, und Stahl und Eisen 105 (1985), Nr. 11, S. 627 bis 630.

Nachteilig an einigen dieser Verfahren ist der Einsatz eines Stoffgemisches, das nicht mischungsstabil ist. Magnesium, das eine rasche und gezielte Entschwefelung des Roheisens ermöglicht, ist somit in seiner Menge nicht mit der notwendigen Genauigkeit dosierbar.

Soweit die vorstehend genannten Verfahren eine getrennte Zugabe des Magnesiums zur Entschwefelungsmischung in Form der Koinjektion vorsehen, ist ein relativ großer apparativer Aufwand erforderlich, um die Komponenten exakt dosieren zu können. Um bei der Koinjektion gezielt dosieren zu können, verwendet man häufig Magnesium im Gemisch mit Schlacke, mit Aluminiumkrätze oder anderen oxidischen Verbindungen. Auch diese Mittel entmischen sich und lösen daher das Problem nicht.

Aus vorgenannten Gründen fehlte es nicht an Versuchen, Magnesium enthaltende Entschwefelungsmittel in Form von Pellets, Fülldrähten oder durch Beschichtung herzustellen, welche diesen Mitteln eine vereinfachte Handhabung und eine erhöhte Verfahrenswirksamkeit verleihen sollten. Ein derartiges Entschwefelungsmittel wird beispielsweise in der DE-AS 12 99 670 offenbart. Es weist einen Mehrschichtenaufbau auf und kann neben Magnesium und Calciumcarbid weitere entschwefelnd wirkende Bestandteile enthalten. Die Dimension und die Zusammensetzung der in dieser Schrift offenbarten Preßlinge ist zum Einsatz beim Koinjektionsverfahren jedoch ungeeignet.

Des weitern ist aus der DE-OS 24 22 072 ein Entschwefelungsmittel auf der Basis von Calciumcarbid bekannt, das mit Magnesiummetall beschichtet ist. Die Beschichtung erfolgt nach dem Verfahren dieser Schrift durch Bedampfen des Calciumcarbidgekorns mit Magnesiumdampf. Das Verfahren ist unter heutigen wirtschaftlichen Gesichtspunkten zu aufwendig und zu kosten intensiv, um dieses Produkt, selbst bei eventueller technischer Eignung, zur Koinjektion einzusetzen. Die Entschwefelung mittels einer Calciumcarbid-Magnesiummetall-Mischung in Form eines Fülldrahtes oder in Form von Stangen, wie sie der DE-OS 27 38 379 entnommen werden kann, scheidet aus verständlichen Gründen beim Koinjektionsverfahren aus. Schließlich lehrt die US-PS 4,541,867 die Herstellung eines mit Kohlenstoff beschichteten, körnigen Mittels, das als Zusatz zu Stahlbädern und zur Entschwefelung derselben verwendet werden kann. Das Mittel kann u.a. aus Magnesium und Calciumcarbid bestehen. Der Überzug wird durch Vermischen der Bestandteile des Mittels mit einem polymerisierbaren Öl, dessen thermischer Polymerisation und seiner anschließenden teilweisen thermischen Zersetzung hergestellt. Auch dieses Herstellungsverfahren erfordert relativ großen apparativen Aufwand und hohen Energieeinsatz.

Allgemein sei noch angemerkt, daß aufgrund des hohen Magnesiumdampfdruckes bei den Temperaturen des Roheisens der Magnesiumeintrag in die Schmelze Probleme aufwirft. Eine gute Dosierbarkeit der Magnesiumkomponente ist daher verfahrenswesentlich, wird aber von den heute bekannten Entschwefelungsmitteln nicht zufriedenstellend erfüllt. Speziell wenn Magnesium ohne den Koinjektionspartner Calciumcarbid eingeblasen wird, kommt es zum Eisenauswurf und zu Lanzenverstopfern. Ein Nachteil allgemeiner Art bekannter Gemische liegt darin, daß sie einen Füllstoffanteil von 20 bis 34 Gew.-% aufweisen, der nicht an der Entschwefelung beteiligt ist. Ein weiterer Nachteil bekannter Gemische von Magnesium mit Füllstoffen wie Aluminium, Aluminiumoxid oder Kugelmühlstaub besteht darin, daß diese sich relativ schnell entmischen, so daß der Magnesiumanteil anfangs hoch ist und danach absinkt. Wegen dieser Inhomogenität ist ein höherer Materialeinsatz bei schlechterer Wirkung erforderlich.

Es bestand daher die Aufgabe, ein freifließendes, schlackenarmes und kostengünstiges Mittel bereitzu-

stellen, das Calciumcarbid und eine metallische Komponente enthält, das sich zur Injektion bei der Entschwefelung von Roheisenschmelzen eignet und die genannten Nachteile nicht aufweist.

Diese Aufgabe wird gelöst durch ein Mittel zur Entschwefelung von Eisen, enthaltend Calciumcarbid und eine metallische Komponente, wobei Calciumcarbid und die metallische Komponente in solcher Form vorliegen, daß ihr Schüttgewicht und ihre Korngröße im selben Bereich liegt.

Erfindungsgemäß wird ein Mittel zur Entschwefelung von Eisenschmelzen zur Verfügung gestellt, das aus zwei Komponenten besteht, die sich auch bei längerem Stehen, beim Transport, bei längerer Lagerung im Silo oder bei der pneumatischen Förderung nicht entmischen und das daher sehr gut dosierbar ist. Dadurch läßt sich die Einblasrate der metallischen Komponente sehr gut steuern, was von grundlegender Bedeutung für eine gezielte Entschwefelung mit dem Ergebnis eines optimalen Kosten-Nutzen-Effektes ist. Das erfindungsgemäße Mittel kann alleine zur Entschwefelung verwendet werden. Ebenso geeignet ist es jedoch zur Koinjektion in Verbindung mit anderen Entschwefelungsmitteln, wie sie beispielsweise in der EP 0 226 994 A1 beschrieben sind.

Das erfindungsgemäße Mittel besteht im wesentlichen aus zwei Komponenten, nämlich Calciumcarbid und einer metallischen Komponente. Die metallische Komponente kann Calcium, Magnesium oder Legierungen hiervon sein. Bevorzugt wird für das Entschwefelungsmittel Magnesiummetall verwendet. Der jeweilige Anteil der beiden Komponenten in dem Gemisch ist an sich nicht kritisch und kann in weiten Bereichen variieren. Üblicherweise enthält das erfindungsgemäße Mittel 10 bis 90 Gew.-% Calciumcarbid, bevorzugt 20 bis 80 Gew.-%, und 90 bis 10 Gew.-%, bevorzugt 80 bis 20 Gew.-% metallische Komponente.

Die beiden erfindungsgemäß wesentlichen Komponenten werden in solcher Form eingesetzt, daß ihr Schüttgewicht und ihre Korngröße im selben Bereich liegen. In der Regel wird dabei das Schüttgewicht der metallischen Komponente an das Schüttgewicht von Calciumcarbid angeglichen, daher wird das Schüttgewicht bevorzugt auf einen Bereich von 0,7 bis 1,0 g/cm³, besonders bevorzugt 0,8 bis 0,9 g/cm³ eingestellt. Die Herstellung der beiden Komponenten mit dem entsprechenden Schüttgewicht geschieht nach an sich bekannten Methoden.

Die Korngröße der beiden Komponenten wird ebenfalls im selben Bereich eingestellt durch entsprechende Vermahlung. Bevorzugt liegt die Korngröße im Bereich von 0,1 bis 3 mm, besonders bevorzugt 0,3 bis 1 mm.

Zur Verwendung für die Entschwefelung von Eisenschmelzen werden die beiden Komponenten miteinander vermischt, fluidisiert und dann über eine Lanze eingeblasen. Durch die Verwendung von Teilchen gleicher Größe und gleichen Schüttgewichtes kann eine sehr homogene Mischung hergestellt werden, die sich auch über längere Zeit nicht entmischt.

In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens werden die Teilchen der beiden Komponenten beschichtet. Zur Beschichtung wird ein Haftmittel auf die Teilchen aufgebracht und anschließend ein feinteiliger Staub. Die Beschichtung beträgt 1 bis 10 Gew.-% bezogen auf das Gewicht des gesamten Korns. Als Haftmittel wird dazu eine ölige Flüssigkeit eingesetzt, die auf den Teilchen haftet. Geeignet sind hierzu z.B. Pflanzenöle, Siliconöle und/oder Mineralöle. In einem zweiten Schritt wird dann ein feinteiliger Staub aufgebracht. Geeignet für die Beschichtung sind silicatische Stäube oder oxidische Stäube, wie sie beispielsweise in der Aluminiumindustrie entstehen. Beispiele sind feinteilige Kieselsäure, Bentonit und/oder Ofenfilterstaub aus der Produktion von Calcium-Silicium und/oder Ferro-Silicium und/oder anderen Ferro-Legierungen sowie andere oxidische Verbindungen wie z.B. Calciumaluminate.

Aufgrund der Eigenschaften dieses bevorzugten Mittels ist die Entmischung noch geringer und die Dosierbarkeit damit noch präziser möglich. Eine typische und besonders bevorzugte Zusammensetzung enthält 45 Gew.-% Magnesium, 45 Gew.-% technisches Calciumcarbid, dessen Gehalt an CaC₂ üblicherweise bei 65 bis 80 Gew.-% liegt, 0,5 Gew.-% eines Öls und 9,5 Gew.-% eines Schichtstoffes.

Die Beschichtung des erfindungsgemäßen Mittels ist besonders vorteilhaft. Diese Maßnahme bewirkt die Herstellung stoffgleicher Oberflächen der beiden Bestandteile Calciumcarbid und metallische Komponente. Eine stoffgleiche Oberfläche, beispielsweise in Form eines Kieselsäure enthaltenden Überzuges verleiht dem Mittel nicht nur ausgezeichnete Fließeigenschaften, sondern wirkt insbesondere einer Entmischung der Bestandteile entgegen, so daß beim Transport, bei der Handhabung und Silolagerung die Homogenität des Mittels voll erhalten bleibt.

Als Haftvermittler werden hochviskose Öle, insbesondere solche pflanzlicher Herkunft, aber auch Siliconöle und/oder Mineralöle verwendet. Um eine Zersetzung des Carbids zu vermeiden, werden wasserfreie oder wasserarme Öle bevorzugt, deren Gewichtsanteil am Mittel 0,1 bis 1 Gew.-% beträgt. Sie bilden die Grundlage für einen fest haftenden, lückenlosen Überzug, der dem Mittel die gewünschten Eigenschaften verleiht. Ein weiterer Vorteil dieser bevorzugten Ausführungsform liegt darin, daß das Öl auch noch Feinanteile an Carbid und Magnesium bindet und auf diese Weise das Entschwefelungsmittel staubfrei macht. Außerdem wird die Empfindlichkeit der Carbidkomponente gegenüber Feuchtigkeit herabgesetzt.

Auf die Haftschrift wird eine Schicht aus feinteiligem Staub aufgetragen. Dazu werden Stäube mit einer Körnung unter 10 µm verwendet. Der Anteil des feinteiligen Staubs am Entschwefelungsmittel beträgt 2 bis 10 Gew.-%.

Die Herstellung des erfindungsgemäßen Mittels erfolgt durch einfaches Mischen von technischem Calciumcarbid und der metallischen Komponente in der gewünschten Körnung unter Inertgasatmosphäre. Wenn für das erfindungsgemäße Mittel beschichtete Teilchen verwendet werden, so wird nach Vermahlung der beiden Komponenten auf die gewünschte Teilchengröße die Partikeloberfläche mit dem Öl benetzt und der feinteilige Staub anschließend aufgebracht. Das Verfahren kann sowohl chargenweise in Trommel-, Trog- oder Kegelstumpfmischern, als auch kontinuierlich beispielsweise in Schneckenmischern erfolgen. Obwohl das aus beschichteten Teilchen bestehende Mittel weniger entzündlich ist als feinteiliges Magnesium, erfolgt der Mischvorgang dennoch zweckmäßigerweise unter einer trockenen Inertgasatmosphäre, um bei der Herstellung, bei der das Magnesium und das Calciumcarbid frei vorliegen - Feuchtigkeit auszuschließen und zugleich die Gefahr einer Staubexplosion durch eventuell vorhandenes feinteiliges Magnesium auszuschließen.

Das erfindungsgemäße Mittel kann ohne irgendwelche Zusätze oder Verdünnungsmittel mit Argon oder Stickstoff als Trägermedium in die Metallschmelze eingeblasen werden. Ebenso kann es als Koinjektionspartner mit anderen Entschwefelungsmitteln verwendet werden. Ohne einen Eisenauswurf befürchten zu müssen, kann das Mittel als solches oder gemeinsam mit einem anderen Entschwefelungsgemisch mit einer Geschwindigkeit von 10 bis 100 kg/min problemlos eingeblasen werden, wobei die bevorzugte Einblasgeschwindigkeit bei 20 bis 40 kg/min liegt. Die hohe Einblasgeschwindigkeit ermöglicht eine wesentliche Verkürzung der Blaszeiten und darüberhinaus kann der Füllgrad der Roheisenpfannen durch das ruhige Blasverhalten des Mittels erhöht werden.

Die Produktivität des Entschwefelungsverfahrens wird durch Verwendung des erfindungsgemäßen Mittels beträchtlich verbessert. Zur Vermeidung der heftigen Magnesiumverdampfungsreaktion in der heißen Roheisenschmelze enthält das Mittel im wesentlichen aktiv entschwefelndes Calciumcarbid und nur geringe Mengen inaktiver Komponenten.

Erfindungsgemäß wird damit ein Mittel zur Verfügung gestellt, das aus technischen, metallurgischen und ökonomischen Gründen eine äußerst flexible Entschwefelungsmethode zuläßt.

Die Erfindung wird durch folgende Figuren und Beispiele erläutert.

Figur 1 zeigt ein Diagramm, in dem die Veränderung der Zusammensetzung eines hinsichtlich Korngröße und spez. Gewicht angeglichenen Gemisches aus 55 Gew.-% Calciumcarbid und 45 Gew.-% nach der Auflockerung in einem Silo dargestellt wird (+). Bei der Entnahme des Gemisches werden Magnesiumgehalte zwischen 46.4 und 42.3 Gew.-% gefunden, was einen Streubereich von 4.1 Gew.-% Magnesium bedeutet.

Ein gleichartiges, jedoch beschichtetes Gemisch aus 45 Gew.-% Calciumcarbid, 45 Gew.-% Magnesium und 10 Gew.-% Beschichtung (□) zeigte nach Auflockerung und Entnahme Magnesiumgehalte zwischen 46.2 und 44.6 Gew.-% Mg, was einem Streubereich von 1.6 Gew.-% entsprach.

Figur 2 In diesem Fall bestand das Gemisch aus 20 Gew.-% Magnesium der Körnung 0.3 bis 1 mm und fein aufgemahlenem Calciumcarbid der Körnung < 0.1 mm (vgl. Beispiel 8). Das Diagramm zeigt die Entmischung des Magnesiums bei der Auflockerung und anschließender Entnahme, wobei Magnesiumgehalte zwischen 24.2 und 17.0 Gew.-% Mg erhalten wurden, was einer Streubreite von 7.2 Gew.-% Mg entsprach.

Figur 3 zeigt ein Diagramm, in dem die Veränderungen des Entschwefelungsgrades für ein Gemisch nach dem Stand der Technik (durchgezogene Kurve) dargestellt ist; ferner wird die Streubreite des Endschwefelgehaltes $S_E \cdot 1/1000$ % für ein erfindungsgemäßes Gemisch (schraffierter Bereich) angegeben. In jedem Fall wird die gleiche Gemischzusammensetzung und die gleiche Menge an Gemisch in die Eisenschmelze eingeblasen.

Mit dem Gemisch nach dem Stand der Technik war der Entschwefelungseffekt am Beginn der Behandlung größer als am Ende, nachdem das Gemisch dann infolge des Sichteffectes im Silo weniger Magnesium enthielt. Wurde das erfindungsgemäße Gemisch verwendet, blieb der Entschwefelungseffekt innerhalb eines relativ engen Streubereichs konstant.

Beispiele

55

Die Entschwefelung des Roheisens (RE) erfolgte in einer Chargierpfanne, die 230 t Eisen mit einer Temperatur von 1350 °C enthielt. Die jeweils verwendeten Gemische zur Entschwefelung wurden durch eine Tauchlanze pneumatisch mittels Argon eingeblasen.

Beispiel Nr. 1 stellt ein Vergleichsbeispiel mit einem handelsüblichen Gemisch zur Entschwefelung dar (Mg 50 = 50 Gew.-% Magnesiummetall + 50 Gew.-% Kugelmühlstaub (Al_2O_3)).

Beispiel Nr. 2 und 3 wurden mit dem Mittel der Erfindung CaM 45 der bevorzugten Zusammensetzung durchgeführt. CaM 45 besteht aus 45 Gew.-% technischem Calciumcarbid, 45 Gew.-% Magnesiummetall, 9,5 Gew.-% Ofenfilterstaub aus der FeSi-Produktion und 0,5 Gew.-% Siliconöl. Die Koinjektionsversuche Nr. 4 und Nr. 5 erfolgten mit CaM 45 gemeinsam mit CaD C5 (95 Gew.-% techn. Calciumcarbid + 5 Gew.-% Flammkohle).

Beispiel Nr. 6 veranschaulicht die Koinjektion eines Mittels CaM 25 der Zusammensetzung: 25 Gew.-% Magnesiummetall, 65 Gew.-% technisches Calciumcarbid, 9,5 Gew.-% Ofenfilterstaub aus der CaSi-Produktion und 0,5 Gew.-% Siliconöl, gemeinsam mit CaD 45.

Abkürzungen:

E = Entschwefelungsgrad des RE

S_A = Schwefelgehalt (Gew.-% $\cdot 10^{-3}$) im RE vor der Behandlung

S_E = Schwefelgehalt (Gew.-% $\cdot 10^{-3}$) im RE vor der Behandlung

$S = S_A - S_E$

$$E\% = \frac{\Delta S}{S_A} \cdot 100$$

Beispiel Nr.	Gemisch zur Entschwefelung	Mg 50 kg	Mittel kg	% Mg im Gemisch zur Entschwefelung	Einblasgeschwindigkeit	Behandlungszeit	S _A ,	S _E	E %
1	Mg 50	435	-	50	15 kg/min.	29 min.	40	5	87,5
2	CaM 45	-	375	45	25 kg/min.	15 min.	50	5	90,0
3	CaM 45	-	408	45	24 kg/min.	17 min.	42	2	95,2
4	CaM 45	-	180	9,5	15 kg/min.	12 min.	46	2	95,6
	CaD C5	-	672		42 kg/min.	16 min.			
5	CaM 45	-	98	9,4	14 kg/min.	7 min.	44	5	88,6
	CaD C5	-	369		41 kg/min.	9 min.			
6	CaM 25	-	330	9,7	30 kg/min.	11 min.	47	3	93,6
	CaD C5		520		40 kg/min.	13 min.			

Beispiel 7

Ein Silo mit 25 - 30 t Gemisch 1, 2 und 3 wurde jeweils insgesamt 10 x 3 Minuten lang über die Auflockervorrichtung mit 10 m³ Gas/Minute beaufschlagt. Zwischen den einzelnen Auflockerungsschritten wurde eine Pause von 5 Minuten eingelegt, damit das Gemisch sich wieder setzen konnte. Die gesamte Auflockerungsbehandlung dauerte 80 Minuten. Danach wurde das Gemisch entladen und beprobt. Die Entladezeit dauerte ca. 60 Minuten für 25 t, wobei alle 5 Minuten eine 6 kg-Probe (10 bis 12 Proben) entnommen wurde. Die Entnahmezeit für die 6 kg Material betrug ca. 20 Sekunden. Diese 6 kg wurden mit einem genormten Probenteiler auf eine für die Analyse des Magnesiumgehalts ausreichenden Menge reduziert.

TABELLE 1

Entschwefelungsgemisch	Mg-Gehalt Gew.-%	CaC ₂ -Gehalt Gew.-%	Körnung (mm)
1 CaM 45 beschichtet	45	50	0,3-1
2 CaM 45 unbeschichtet	45	55	0,3-1
3 CaM 20 unbeschichtet	20	75	Mg 0,3-1 CaC ₂ <0,1
(CaM 45 = Mischung mit 45 % Magnesiumgehalt, CaM 20 = Mischung mit 20 % Magnesiumgehalt)			

Die Ergebnisse sind in der Figur 1 dargestellt.

Das beschichtete Gemisch (CaM 45 beschichtet) entmischt sich praktisch nicht, das unbeschichtete Gemisch (CaM 45 unbeschichtet) erfährt lediglich eine leichte Entmischung, die in ihrer Größenordnung bisher nicht erreicht wurde.

Beispiel 8 (Vergleich)

Es wurde ein Entschwefelungsmittel gemäß dem Stand der Technik untersucht, bei dem die Körnung des Magnesiums zwischen 0,3 - 1 mm, die des Calciumcarbids < 0,1 mm betrug. Die Auflockerung verursachte bei diesem Gemisch einen deutlichen Sichteffect, wobei sich die Magnesium- und Calciumcarbidkomponenten voneinander trennen, was deutlich Figur 2 zu entnehmen ist. Der Magnesiumgehalt beträgt anfänglich etwa 24 Gew.-% und endet bei etwa 17 Gew.-%. Diese Unterschiede im Gemisch führen zu Problemen bei der Entschwefelungsbehandlung, da sich die Gemischzusammensetzung und damit dessen Wirksamkeit im Verlaufe der Behandlung ändern.

Entschwefelung mit einem 20 Gew.-% Magnesium enthaltenden Gemisch unterschiedlicher Magnesium- und Calciumcarbidgekörnung (Gemisch 3. gemäß Tabelle 1)

Dieses Gemisch 3 wurde zur Entschwefelung eingesetzt und Figur 3 stellt die unterschiedlichen Schwefelend-Werte (S_E -Werte) dar, die sich bei der Entschwefelungsbehandlung innerhalb einer 25 t-Gemischlieferung einstellen. Man erkennt, daß in Übereinstimmung mit dem aus Figur 3 entnehmbaren Sichteffect zu Beginn der Entnahme des Gemisches aus dem Silo wesentlich tiefere S_E -Werte erreicht werden als mit der Restmenge des im Silo noch vorhandenen Gemisches.

Bei Anwendung des erfindungsgemäßen, mischungstabilen Gemisches weichen die S_E -Werte nur unwesentlich von dem angestrebten Wert ab, was durch den schraffierten Bereich angezeigt wird.

Ansprüche

1. Mittel zur Entschwefelung von Eisen, enthaltend Calciumcarbid und eine metallische Komponente, wobei Calciumcarbid und die metallische Komponente in solcher Form vorliegen, daß ihr Schüttgewicht und ihre Korngröße im selben Bereich liegen.

2. Mittel nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet,
daß die metallische Komponente Magnesium ist.
3. Mittel nach Anspruch 1 oder 2,
5 dadurch gekennzeichnet,
daß es 10 bis 90 Gew.-% Magnesium und 90 bis 10 Gew.-% Calciumcarbid enthält.
4. Mittel nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,
daß das Schüttgewicht der eingesetzten Komponenten im Bereich von 0,7 bis 1,0 g/cm³ liegt.
- 10 5. Mittel nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,
daß die Korngröße der beiden Komponenten im Bereich von 0,1 bis 3 mm liegt.
6. Mittel nach Anspruch 5,
dadurch gekennzeichnet,
15 daß die Korngröße im Bereich von 0,3 bis 1 mm liegt.
7. Mittel nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,
daß die Teilchen der beiden Komponenten mit einem Haftmittel und einem feinteiligen Staub beschichtet
sind.
- 20 8. Mittel nach Anspruch 7,
dadurch gekennzeichnet,
daß die Beschichtung 1 bis 10 Gew.-% bezogen auf die beschichteten Teilchen ist.
9. Mittel nach Anspruch 7 oder 8,
dadurch gekennzeichnet,
25 daß das Haftmittel eine ölige Flüssigkeit, vorzugsweise ein Pflanzenöl und/oder ein Siliconöl und/oder ein Mineralöl ist.
10. Mittel nach einem der Ansprüche 7 bis 9,
dadurch gekennzeichnet,
daß die Beschichtung feinteilige Kieselsäure, Bentonit und/oder Ofenfilterstaub aus der Produktion von
30 Calcium-Silicium und/oder Ferro-Silicium und/oder anderen Ferrolegierungen und/oder andere oxidische
Verbindungen enthält.
11. Verfahren zur Herstellung des Mittels nach einem der Ansprüche 1 bis 6,
dadurch gekennzeichnet,
daß man Calciumcarbid und die metallische Komponente auf die erforderliche Teilchengröße vermahlt und
35 anschliessend unter Inertgasatmosphäre vermischt.
12. Verfahren zur Herstellung des Mittels nach einem der Ansprüche 7 bis 10,
dadurch gekennzeichnet,
daß man Calciumcarbid und die metallische Komponente auf die erforderliche Größe vermahlt, unter
Inertgasatmosphäre vermischt und anschließend mit einem öligen Haftmittel versetzt und unter Zugabe
40 eines feinteiligen Stoffes beschichtet.
13. Verfahren zur Entschwefelung von Eisen,
dadurch gekennzeichnet,
daß man ein Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 10 entweder allein oder im Koinjektionsverfahren
zusammen mit weiteren Entschwefelungsmitteln mit einer Geschwindigkeit von 10 bis 100 kg/min in die
45 Eisenschmelze einbringt.

50

55

FIG. 1

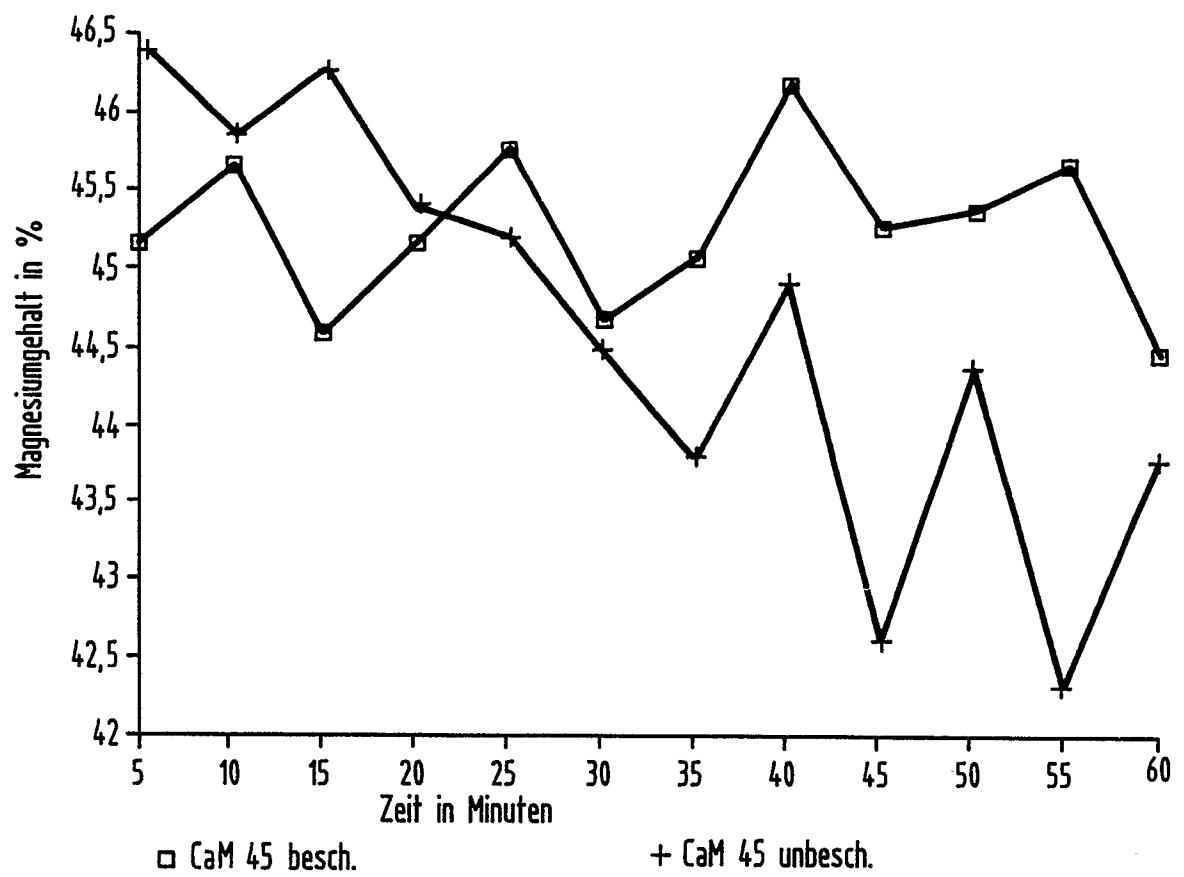


FIG. 2

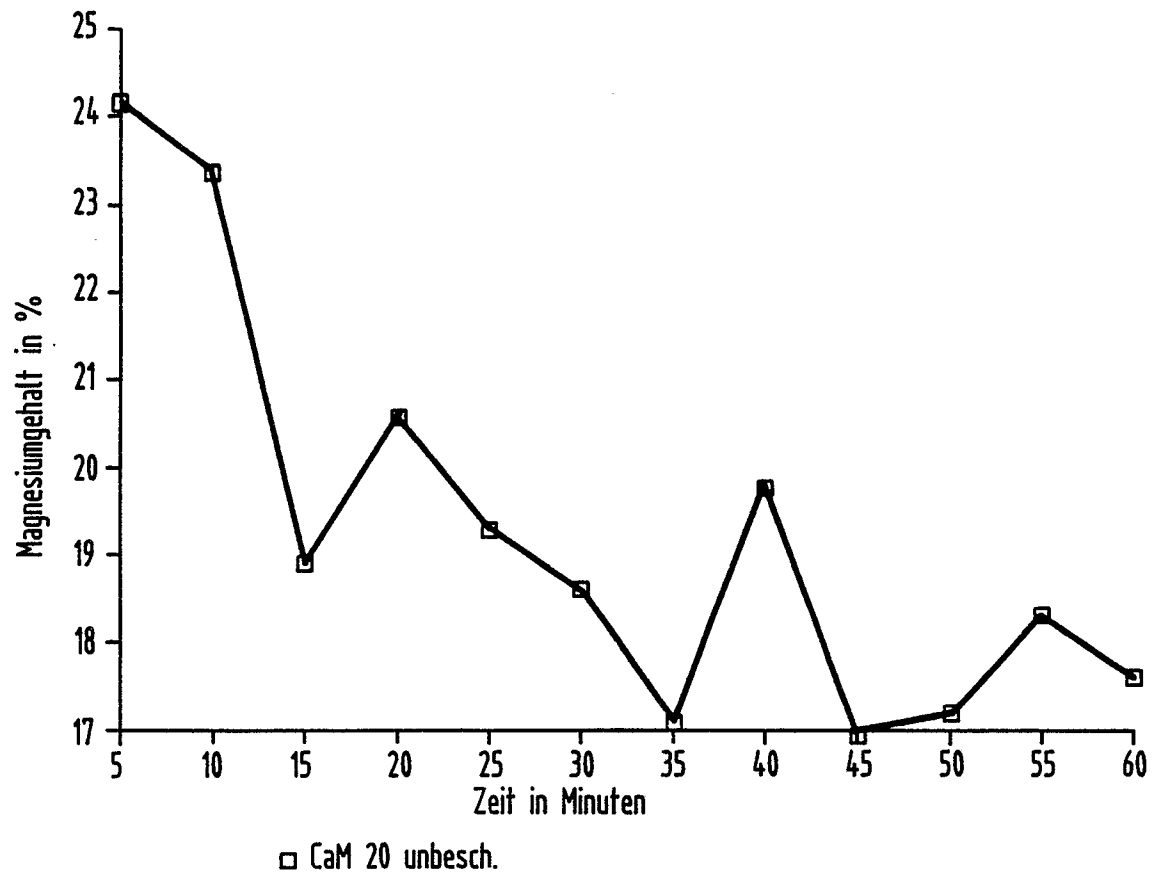


FIG. 3

