

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) Veröffentlichungsnummer:

0 387 580
A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 90103671.5

(51) Int. Cl.⁵: **C21C 1/02**

(22) Anmeldetag: 26.02.90

(30) Priorität: 13.03.89 DE 3908071

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
19.09.90 Patentblatt 90/38(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE DE ES FR GB IT LU NL SE(71) Anmelder: **HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT**
Brüningstrasse 64
D-6230 Frankfurt/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: **Scholz, Harald, Dr.**
Am Beissel 8
D-5042 Erftstadt(DE)(54) **Mittel und Verfahren zum Entschwefeln von Metallschmelzen.**

(57) Ein Mittel zum Entschwefeln von Metallschmelzen, insbesondere von geschmolzenem Eisen, besteht aus den Komponenten CaC_2 -CaO-Kristallgemenge mit maximal 62 Gewichts% CaC_2 , gasabspaltende Substanzen und 0 bis 44 gewichts% metallisches Magnesium.

Zum Entschwefeln von Metallschmelzen, insbesondere von geschmolzenem Eisen, unter Verwendung dieses Mittels fluidisiert man entweder sowohl das aus den Komponenten CaC_2 -CaO-Kristallgemenge und gasabspaltenden Substanzen bestehende Gemisch als auch das Magnesium getrennt und vereinigt beide Fluidate unmittelbar vor ihrem Eintritt in die Schmelze oder man fluidisiert die Komponenten CaC_2 -CaO-Kristallgemenge, gasabspaltende Substanzen und Magnesium, gemeinsam und bringt das Fluidat in die Schmelze ein.

EP 0 387 580 A1

Mittel und Verfahren zum Entschwefeln von Metallschmelzen

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Mittel zum Entschwefeln von Metallschmelzen, insbesondere von geschmolzenem Eisen, auf der Grundlage von im Schmelzfluß gewonnenen CaC_2 -CaO-Kristallgemengen sowie Verfahren zum Entschwefeln von Metallschmelzen unter Verwendung dieses Mittels.

Aus der US-PS 3 771 259 ist ein Verfahren zur Herstellung von niederlitrigen Calciumcarbid aus höherlitrigen Calciumcarbid bekannt, bei welchem man in flüssiges höherlitriges Calciumcarbid Calciumoxid in einer Korngröße von 1 bis 8 mm einträgt, wobei es besonders vorteilhaft ist, das Calciumoxid während des Abstiches in den schmelzflüssigen Calciumcarbidstrahl einzudosieren. Dadurch wird die Litrigkeit des schmelzflüssigen Calciumcarbids von 280 bis 300 l Acetylen/kg Carbid auf 230 bis 260 l Acetylen/kg Carbid herabgesetzt.

Das Mittel zum Entschwefeln von Roheisen- oder Stahlschmelzen nach der US-PS 4 323 392, welches 20 bis 55 Gewichts% CaC_2 und 45 bis 80 Gewichts% CaO enthält, wird hergestellt, indem man in eine in bekannter Weise gewonnene Calciumcarbidschmelze mit einem CaO-Gehalt bis zu 45 Gewichts% auf Temperaturen bis zu 2000 °C vorerhitztes, feinteiliges Calciumoxid in einer Gesamtmenge von 48 bis 95 Gewichts%, bezogen auf das Endprodukt, einbringt.

Schließlich besteht das feinkörnige Mittel zum Entschwefeln von geschmolzenem Eisen nach der EP-OS 226 994 im wesentlichen aus technischem Calciumcarbid (enthaltend 65 bis 85 Gewichts% CaC_2) und getrockneter Kohle mit mindestens 15 Gewichts% flüchtigen Bestandteilen, wobei der Kohlegehalt 2 bis 50 Gewichts% betragen kann. Weiterhin kann das feinkörnige Mittel zusätzlich Magnesium enthalten.

Nachteilig ist bei dem zuletzt genannten feinkörnigen Mittel, daß es einen hohen CaC_2 -Anteil enthält, welcher die Wirtschaftlichkeit der Entschwefelung von Eisenschmelzen negativ beeinflußt.

Es ist daher Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein Mittel zum Entschwefeln von Metallschmelzen, insbesondere von geschmolzenem Eisen, auf der Grundlage von im Schmelzfluß gewonnenen CaC_2 -CaO-Kristallgemengen anzugeben, mit welchem bei geringerem CaC_2 -Gehalt eine mindestens ebenso gute Entschwefelungswirkung wie mit dem aus der EP-OS 226 994 bekannten feinkörnigen Mittel erzielt wird. Das wird erfindungsgemäß dadurch erreicht, daß es aus den Komponenten CaC_2 -CaO-Kristallgemenge mit maximal 62 Gewichts%, insbesondere maximal 60 Gewichts% CaC_2 , gasabspaltende Substanzen und 0 bis 44 Gewichts% metallisches Magnesium besteht.

Das Mittel gemäß der Erfindung kann weiterhin wahlweise, auch dadurch ausgestaltet sein, daß

a) die Komponenten CaC_2 -CaO-Kristallgemenge mit 50 bis 96 Gewichts% und gasabspaltende Substanzen mit 4 bis 50 Gewichts% enthalten sind;

b) die Komponente Magnesium mit mindestens 1,5 Gewichts%, vorzugsweise 7 bis 32 Gewichts%, enthalten ist;

c) die Komponente CaC_2 -CaO-Kristallgemenge mindestens 20 Gewichts% CaC_2 enthält;

d) als gasabspaltende Substanzen flüchtige Bestandteile enthaltende Kohlen dienen;

e) die Kohlen 20 bis 60 Gewichts% flüchtige Bestandteile enthalten.

Beim Verfahren zum Entschwefeln von Metallschmelzen, insbesondere von geschmolzenem Eisen, unter Verwendung des erfindungsgemäßen Mittels fluidisiert man entweder sowohl das aus CaC_2 -CaO-Kristallgemenge und gasabspaltenden Substanzen bestehende Gemisch als auch das Magnesium getrennt und vereinigt beide Fluidate unmittelbar vor ihrem Eintritt in die Schmelze oder man fluidisiert die drei Komponenten CaC_2 -CaO-Kristallgemenge, gasabspaltende Substanzen und Magnesium gemeinsam und bringt das Fluidat in die Schmelze ein. Dabei kann man zur Fluidisierung trockene Luft, Stickstoff, Edelgase oder deren Mischungen verwenden.

Das erfindungsgemäße Mittel weist Korngrößen von mindestens 90 Gewichts% < 100 µm, vorzugsweise 85 Gewichts% < 63 µm auf.

Dem Mittel gemäß der Erfindung kann 0,01 bis 0,7 Gewichts% eines Fließverbesserers zugesetzt sein.

Dem erfindungsgemäßen Mittel kann weiterhin eine Kohlendioxid abspaltende Substanz, beispielsweise Dolomit oder Calciumcarbonat, zugesetzt sein.

Bei Einsatz des erfindungsgemäßen Mittels wird eine Verringerung der Entschwefelungskosten erreicht, da in diesem Mittel CaC_2 durch CaO ersetzt ist und der Wert beider Stoffe etwa 8 : 1 ist.

Ausweislich der Beispiele wird bei Verwendung des Mittels gemäß der Erfindung die Entschwefelungswirkung gegenüber dem Stand der Technik verbessert.

Die folgenden Beispiele sind im wesentlichen in den Tabellen 1 und 2 zusammengefaßt, wobei in den Tabellen die folgenden Abkürzungen verwendet wurden:

Carbid : technisches Calciumcarbid (65 bis 85 Gewichts% CaC_2)

CaC_2/CaO : im Schmelzfluß erzeugtes Kristallgemenge aus Calciumcarbid und Calciumoxid

% : Gewichts%

RE [t] : Roheisenmenge in Tonnen

Mittel [kg/t RE] : kg Entschwefelungsmittel je Tonne Roheisen

Mittel [kg/min] : je Minute in die Roheisenschmelze eingebrachte kg Entschwefelungsmittel

- 5 Gas [Nl/kg] : zum Einblasen des Entschwefelungsmittels in die Eisenschmelze verwendetes Fördergas; aufgewandte Fördergasmenge je kg Entschwefelungsmittel

S_A : Schwefelgehalt der Roheisenschmelze vor der Behandlung mit Entschwefelungsmittel; in Gewichts%

S_E : Schwefelgehalt der Roheisenschmelze nach der Behandlung mit Entschwefelungsmittel; in Gewichts%

B [min] : Behandlungsdauer in Minuten

- 10 K : Kennwert für die Wirksamkeit des Entschwefelungsmittels

Es besteht folgende Beziehung zwischen der Roheisenmenge t RE, dem Ausgangsschwefelgehalt S_A , dem Endschwefelgehalt S_E und der aufgewandten Menge Entschwefelungsmittel:

$$15 \quad K = \frac{\text{kg Entschwefelungsmittel}}{t \text{ RE}} \cdot \frac{1}{\lg \frac{S_A}{S_E}}$$

- 20 (vergl. H. M. Delhey: "Beitrag über die Entschwefelung von flüssigem Roheisen mit Kalk und Calciumcarbid nach dem Tauchlanzenverfahren", Dissertation, Technische Universität Clausthal, 1988).

Mit Hilfe dieser Beziehung wird bei der Entschwefelung von Roheisenschmelzen aus Ausgangsschwefelgehalt und angestrebtem Endschwefelgehalt die pro t Roheisenschmelze aufzuwendende Menge Entschwefelungsmittel berechnet:

25

$$\frac{\text{kg Entschwefelungsmittel}}{t \text{ RE}} = K \cdot \lg \frac{S_A}{S_E}$$

30

Die Beziehung zeigt, daß der Verbrauch an Entschwefelungsmittel pro t Roheisenschmelze für ein angestrebtes Verhältnis S_A/S_E um so niedriger ist, je kleiner die Reaktionskonstante K ist.

35 Beispiel 1

Die Versuche A bis F (vergl. Tabelle 1) wurden in offenen Pfannen durchgeführt.

- 40 Dabei wurden für die Versuche A und C Entschwefelungsmittel verwendet, welche aus der EP-OS 226 994 bekannt sind, während für die Versuche B, D, E und F erfindungsgemäße Entschwefelungsmittel zum Einsatz gelangten. Schließlich wurde beim Versuch E das Entschwefelungsmittel durch Coinjektion von CaC_2/CaO -Flammkohle-Gemisch einerseits und Magnesium andererseits in die Roheisenschmelze eingebracht (vergl. die Patentansprüche 7 und 9).

45 Beispiel 2

Die Versuche G bis K (vergl. Tabelle 2) wurden in Torpedopfannen durchgeführt.

- 50 Dabei wurden für die Versuche G und I Entschwefelungsmittel verwendet, welche aus der EP-OS 226 994 bekannt sind, während für die Versuche H, J und K erfindungsgemäße Entschwefelungsmittel zum Einsatz gelangten.

55

TABELLE 1

Versuch	Entschwefelungsmittel	RE [t]	Mittel [kg/tRE]	Mittel [kg/min]	Gas [NL/kg]	S _A	S _E	B [min]	K
A	95 % Carbid (≥ 65 % CaC ₂) 5 % Braunkohle	135	1,95	40	Luft 7,0	0,033	0,012	6,6	4,43
B	85 % CaC ₂ /CaO (54 % CaC ₂) 15 % Flammkohle	300	2,83	70	Luft 6,8	0,037	0,008	12,1	4,25
C	82 % Carbid (≥ 65 % CaC ₂) 5 % Braunkohle 13 % Magnesium	146	2,04	60	N ₂ 6,5	0,034	0,008	5,0	3,24
D	82 % CaC ₂ /CaO (55 % CaC ₂) 8 % Flammkohle 10 % Magnesium	300	1,83	70	N ₂ 6,2	0,030	0,007	7,8	2,90
E	82 % CaC ₂ /CaO (52 % CaC ₂) 5 % Flammkohle 13 % Magnesium	300	1,97	60	N ₂ 6,6	0,042	0,009	9,9	2,94
F	85 % CaC ₂ /CaO (50 % CaC ₂) 5 % Flammkohle 10 % Magnesium	300	2,11	70	N ₂ 6,5	0,051	0,009	9,0	2,80

TABELLE 2

Versuch	Entschwefelungsmittel	RE [t]	Mittel [kg/tRE]	Mittel [kg/min]	Gas [NL/kg]	S _A	S _E	B [min]	K
G	85 % Carbid (≥ 65 % CaC ₂) 15 % Flammkohle	159	3,20	45	N ₂ 12,5	0,048	0,012	11,3	5,31
H	85 % CaC ₂ /CaO (54 % CaC ₂) 15 % Flammkohle	175	2,79	60	N ₂ 10,5	0,050	0,011	8,1	4,25
I	75 % Carbid (≥ 65 % CaC ₂) 15 % Flammkohle 10 % Magnesium	180	2,15	55	N ₂ 15	0,045	0,010	7,0	3,29
J	75 % CaC ₂ /CaO (55 % CaC ₂) 12 % Flammkohle 13 % Magnesium	180	2,29	63	N ₂ 10	0,043	0,007	6,5	2,90
K	80 % CaC ₂ /CaO (52 % CaC ₂) 10 % Flammkohle 10 % Magnesium	170	2,30	65	N ₂ 9,5	0,051	0,009	6,0	3,05

Ansprüche

1. Mittel zum Entschwefeln von Metallschmelzen, insbesondere von geschmolzenem Eisen, auf der Grundlage von im Schmelzfluß gewonnenen CaC₂-CaO-Kristallgemengen, dadurch gekennzeichnet, daß es aus den Komponenten CaC₂-CaO-Kristallgemenge mit maximal 62 Gewichts%, insbesondere maximal 60 Gewichts% CaC₂, gasabspaltende Substanzen und 0 bis 44 Gewichts% metallisches Magnesium besteht.

2. Mittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponenten CaC₂-CaO-Kristallgemenge

mit 50 bis 96 Gewichts% und gasabspaltende Substanzen mit 4 bis 50 Gewichts% enthalten sind.

3. Mittel nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente Magnesium mit mindestens 1,5 Gewichts%, vorzugsweise mit 7 bis 32 Gewichts%, enthalten ist.

4. Mittel nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente
5 CaC_2 -CaO-Kristallgemenge mindestens 20 Gewichts% CaC_2 enthält.

5. Mittel nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4, da durch gekennzeichnet, daß als gasabspaltende Substanzen flüchtige Bestandteile enthaltende Kohlen dienen.

6. Mittel nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Kohlen 20 bis 60 Gewichts% flüchtige Bestandteile enthalten.

7. Verfahren zum Entschwefeln von Metallschmelzen, insbesondere von geschmolzenem Eisen, unter
10 Verwendung des Mittels nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß man sowohl das aus den Komponenten CaC_2 -CaO-Kristallgemenge und gasabspaltenden Substanzen bestehende Gemisch als auch das Magnesium getrennt fluidisiert und beide Fluidate unmittelbar vor ihrem Eintritt in die Schmelze vereinigt.

8. Verfahren zum Entschwefeln von Metallschmelzen, insbesondere von geschmolzenem Eisen, unter
15 Verwendung des Mittels nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß man die Komponenten CaC_2 -CaO-Kristallgemenge, gasabspaltende Substanzen und Magnesium gemeinsam fluidisiert und das Fluidat in die Schmelze einbringt.

9. Verfahren nach Anspruch 7 oder 8, dadurch gekennzeichnet, daß man zur Fluidisierung trockene
20 Luft, Stickstoff, Edelgase oder deren Mischungen verwendet.

25

30

35

40

45

50

55



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 90 10 3671

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.5)
X	EP-A-0 164 592 (SKW et al.) * Anspruch 1,12; Seite 3, Zeilen 14-17 *	1	C 21 C 1/02
A	DE-B-2 907 069 (KRUPP STAHL) * Spalte 2, Zeilen 44-46 *		
A,D	EP-A-0 226 994 (SKW) * Anspruch 1 *		
A,D	EP-B-0 019 087 (HOECHST) * Anspruch 1 *		
A,D	DE-B-1 935 567 (KNAPSACK) * Anspruch 1 *		
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.5)
			C 21 C 1/02
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort BERLIN		Abschlußdatum der Recherche 20-06-1990	Prüfer SUTOR W
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			