

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) Veröffentlichungsnummer: **0 582 970 A1**

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: **93112545.4**

(51) Int. Cl.⁵: **C21C 1/02**

(22) Anmeldetag: **05.08.93**

(30) Priorität: **13.08.92 DE 4226833**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
16.02.94 Patentblatt 94/07

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

(71) Anmelder: **Freissmuth, Alfred, Dr.-Ing.**
Alpenblick 7
D-83355 Grabenstätt(DE)

(72) Erfinder: **Freissmuth, Alfred, Dr.**
Alpenblick 7
D-83355 Grabenstätt(DE)
Erfinder: **Wieser, Eugen Ing.**
Rif, Am Spitz 17
A-5400 Hallein(AT)

(54) **Entschwefelungsmittel für Roheisen- und Gusseisenschmelzen sowie Verfahren zur Entschwefelung.**

(57) Ein Mittel zur Entschwefelung von Roheisen- oder Gußeisen auf der Basis von feinkörnigem Magnesium und wenigstens 3 Gew.-% eines metallurgisch wirksamen silikatischen Minerals auf Band-, Blatt- oder Raumnetzstruktur und/oder einem der Mineralien Syenit und/oder Rhyolith allein oder als Gemisch.

Das Entschwefelungsmittel kann als weitere Komponente Calciumcarbid und/oder Calciumoxid enthalten. Das Magnesium kann mit diesen Komponenten schalenförmig umhüllt werden.

Bevorzugt wird das Mittel als solches oder im Co-Injektions-Verfahren pneumatisch über eine Lanze in die Eisenschmelze gefördert.

EP 0 582 970 A1

Die Erfindung betrifft Mittel und Verfahren für das Entschwefeln von Eisenschmelzen, insbesondere Roheisen- und Gußeisenschmelzen.

Das Entschwefeln von Eisenschmelzen mit Hilfe von Magnesium als hochwirksame entschwefelnde Komponente hat in der Stahlindustrie allgemein Eingang gefunden. Wegen der heftigen Reaktion des Magnesiums in der Eisenschmelze kann aber Magnesium allein nicht eingesetzt werden, sondern erfordert Mischungen, die die Reaktionsfähigkeit des Magnesiums dämpfen. Hierzu verwendet man Kalk, Flußspat Schlackenrückstände aus der Aluminiumschmelzelektrolyse (sogenannte Al-Krätze), Calciumcarbid u.a. Solche feinkörnigen Gemische werden vorwiegend über eine Tauchlanze eingeblasen.

Ein Problem bei der pneumatischen Förderung solcher Magnesium enthaltender Entschwefelungsgemische stellte die ungleichmäßige bzw. stoßartige Förderung der Gemische dar; dies führt zu erhöhtem Aufwand an Entschwefelungsgemisch. Um hier Abhilfe zu schaffen, wurde bereits vorgeschlagen, das Magnesiumkorn zu umhüllen, um auf diese Weise ein fließfähiges bzw. pneumatisch gut förderbares Gemisch zu erhalten. Solche Umhüllungen bringen normalerweise nur unerwünschte, zusätzliche Schlackenanteile in die Eisenschmelze.

Nach einem sehr aufwendigem Verfahren wird das feinkörnige, Magnesium enthaltende, Entschwefelungsgemisch in einen Metallmantel verpackt und in Form eines sogenannten Hüll-Drahtes in die Eisenschmelze gefördert, wodurch ein sehr gleichmäßiges Einbringen des Mittels in die Schmelze gewährleistet wird. Dieses Verfahren wird nur in speziellen Fällen und für kleine Chargen von einigen Tonnen angewendet.

Schließlich besteht ein weiteres Problem in der Entmischungsneigung des Magnesiums von den Verdünnungsmitteln in fertigen Gemischen beim Transport oder bei deren Handhabung. Hierdurch bilden sich magnesiumreiche und -arme Zonen in der Mischung. Dies führt bei der technischen Anwendung der Gemische zu ungleichmäßigen, nicht vorherberechenbaren Schwefelendwerten der behandelten Schmelzen. Ein Ausweg aus dieser Schwierigkeit bot sich in der Umhüllung des Magnesiums und der Begleitstoffe mit ein und derselben Hülle an. Solcherart behandelte Gemische weisen eine hohe Entmischungsstabilität und eine gute Förderbarkeit auf (DE-OS 38 31 831). Natürlich ist der technische Aufwand der Herstellung solcher Mischungen, bei denen die Partikel alle gleiche Oberflächen besitzen, groß.

Das Problem der Entmischung von Entschwefelungsgemischen wurde auch dadurch versucht zu umgehen, daß man die Magnesiumkomponente gesondert vom "Verdünnungsmittel" fluidisiert und in bestimmtem, genau einstellbaren Gewichtsverhält-

nis in die Schmelze einbläst (Co-Injektion). Diese Co-Injektion erfordert aufwendige technische Einrichtungen, um das Verfahren betriebssicher zu betreiben. Nachteilig bei diesem Verfahren ist, daß bei gewünschten sehr niedrigen Schwefelendgehalten oder bei relativ niedrigen Ausgangs-Schwefelgehalten und bei hohen Temperaturen der Eisenschmelze wegen der hohen Löslichkeit des Magnesiums im Eisen ein Mehrfaches an Magnesium benötigt wurde, als entsprechend der erzielten Umsetzungen an sich erforderlich gewesen wäre. Um diese Nachteile zu beheben, wurde das sogenannte sequentielle Einblasen vorgeschlagen, bei dem abwechselnd Carbid und Magnesium bzw. gegen Ende der Entschwefelungsbehandlung Carbid und Magnesium gleichzeitig eingeblasen wurden. Mit Calciumcarbid wird nachgeblasen, um das gelöste Magnesium aus der Schmelze herauszuspülen. Auch dieses Verfahren erfordert einen hohen apparativen Aufwand.

Das Magnesium besitzt eine sogenannte Nachentschwefelungseigenschaft. Nach Beendigung der Entschwefelungsbehandlung mit herkömmlichen Gemischen können noch Magnesium-Schwefel-Partikel ausgeschieden werden, die den Schwefelendwert der Schmelze weiter verändern.

Der Gleichgewichtszustand der behandelten Schmelze wird erst spät oder unvollkommen erreicht; dies ist ebenfalls unerwünscht.

Alle erwähnten Verfahren führen zu unvermeidlichen Eisenverlusten. Von bis zu 3 Gew.-% der gesamten Eisenmenge werden durch die teigige oder trockene Schlacke aufgenommen und mit dieser abgezogen und gelangen so auf die Halde. Durch Zusatz von Flußspat kann zwar eine gewisse Abhilfe geschaffen werden, jedoch sind Flußspat enthaltende Schlacken aus Gründen des Umweltschutzes nicht ohne Bedenken und werden allgemein abgelehnt.

Es bestand daher seit langem das Bedürfnis an einem Entschwefelungsmittel für Roheisen- und Gußeisenschmelzen, welches die genannten Nachteile gänzlich oder zumindest teilweise vermeidet und kostengünstig zur Verfügung steht. Ferner lag der Wunsch nahe, für ein Magnesium enthaltendes Entschwefelungsmittel ein "Verdünnungsmittel" zu finden, welches nicht nur Ballast ist, sondern auch aktiv in die Entschwefelungsreaktion eingreift.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein verbessertes Entschwefelungsmittel zum Entschwefeln von Roheisen- und Gußeisenschmelzen zu schaffen, welches die Nachteile des Standes der Technik nicht aufweist.

Diese Aufgabe wird durch das im Patentanspruch 1 definierte Entschwefelungsmittel gelöst.

Im erfindungsgemäßen Entschwefelungsmittel ist neben feinkörnigem Magnesium mindestens ein in der Natur vorkommendes silikatisches Mineral

mit Band-, Blatt- oder Raumnetzstruktur enthalten.

Der Anteil an diesen silikatischen Mineralien beträgt 3 bis 95 Gew.-%, bevorzugt 10 bis 60 Gew.-%. Diese silikatischen Mineralien zeichnen sich dadurch aus, daß sie

- im Temperaturbereich des zu behandelnden Eisens flüssig sind bzw. aufgrund ihrer chemischen Zusammensetzung schnell verflüssigt werden,
- aufgrund ihrer Gehalte an Kalium, Natrium oder Calcium sich aktiv an der Entschwefelungsreaktion beteiligen,
- aufgrund ihrer physikalischen Eigenschaften sowie ihrer Struktur, auf entsprechende Korngröße gebracht, das Magnesium umhüllen, so daß dieses praktisch die gleichen Fließigenschaften aufweist wie diese Mineralien selbst,
- aufgrund ihrer chemischen Zusammensetzung bei der Temperatur der Eisenschmelze selbst entschwefelnd wirken und/oder Gase abspalten.

Als natürlich vorkommende silikatische Minerale werden Montmorillonit, wie z.B. Perlit (Bandsstruktur), Kaolinit (Blattstruktur) oder solche aus der Feldspatgruppe (Raumnetzstruktur), wie Albit (Natronfeldspat), Kalifeldspat oder Anorthit (Kalkfeldspat) oder auch Syenit (mit Gehalten an Alkalifeldspat) oder Rhyolith mit Einsprenglingen von Plagioglas und Biotit sowie Nephelin (ein Natrium-Aluminium-Silikat) verwendet.

Im einfachsten Fall besteht das Entschwefelungsmittel aus einem Gemisch von Magnesium, silikatischem Mineral sowie gegebenenfalls Calciumcarbid und/oder Calciumoxid.

In weiterer Ausgestaltung der Erfindung wird das Magnesium mit den silikatischen Mineralien und den anderen Komponenten umhüllt. Dies geschieht durch einen üblichen Umwälzprozeß in einem geeigneten Mischer, sofern die silikatischen Minerale in etwa auf die gleiche Korngröße gebracht worden sind wie das Magnesium. Unter dieser Voraussetzung umhüllen die silikatischen Minerale das feinkörnige Magnesium schalenförmig.

In diese Hülle können nun die anderen Komponenten, wie Calciumcarbid und/oder Calciumoxid gleichzeitig mit eingebaut werden. Diese Komponenten können aber auch in einer zusätzlichen Schale auf die silikatische Hülle aufgebracht werden.

Selbstverständlich ist es auch möglich, zunächst die Calciumcarbid-/Calciumoxid-Schicht und darüber die Schicht der silikatischen Mineralien aufzubringen. Ein derartiges Entschwefelungsmittel besteht demnach aus:

5 bis 92 Gew.-% Magnesium

3 bis 90 Gew.-% Feldspat, Nephelin-Syenit oder Rhyolit oder Montmorillonit

5 bis 92 Gew.-% Calciumcarbid und/oder Calciumoxid.

Durch diese Umhüllung, die gegebenenfalls mit Hilfe eines üblichen wasserfreien Bindemittels auf das Magnesium aufgebracht wird, wird dem Magnesiumkorn in etwa die gleiche Fließfähigkeit verliehen wie den mineralischen Bestandteilen des Entschwefelungsmittels. Damit wird ein pneumatisch gut förderbares Mittel erhalten, das sich über die gesamte Einblasdauer hinweg gleichmäßig in der vorausberechneten Menge in die Eisenschmelze einbringen läßt.

Weiterhin verliert das Magnesium durch diese Umhüllung seine metallische Oberfläche, womit seine Entmischungstendenz bei Transport und Handling nicht nur herabgesetzt, sondern praktisch vermieden wird. Man kann mit solchen erfindungsgemäßen Entschwefelungsgemischen die technologisch aufwendige Blasttechnik der Co-Injektion umgehen.

Die Silikate mit ihren Gehalten an Alkalien, wie insbesondere der Nephelin, aber auch die Kali- und Natronfeldspate tragen ihrerseits selbst zur Entschwefelung bei, indem sie durch Abspaltung ihres Alkalianteils Alkalisulfide bilden, die in der Schlacke abgeschieden werden. Gleichzeitig bewirken diese Feldspate zusammen mit den Alkali-Schwefelverbindungen und anderen Zusätzen des Entschwefelungsmittels eine Verflüssigung der Schlacke und vermindern dadurch deren Aufnahmefähigkeit für Eisengranalien.

Aufgrund der chemischen und physikalischen Eigenschaften bestimmter silikatischer Mineralien, wie z.B. des Rhyoliths, der bei der Temperatur der Eisenschmelze expandiert und schäumt und aufgrund seiner guten Benetzbarkeit durch das Eisen langsam in der Eisenschmelze aufsteigt und dabei die unerwünschten schwefelhaltigen Komponenten aufnimmt, entfällt überraschenderweise der Effekt der Nachentschwefelung; der einmal erreichte Schwefelendgehalt verändert sich nicht weiter.

Als besonders vorteilhaft wirken sich die erfindungsgemäß eingesetzten Silikate hinsichtlich der Schlackeneigenschaften aus. Es hat sich völlig überraschend herausgestellt, daß bei Verwendung der Silikate der Eisengehalt in der Schlacke deutlich niedriger ist als bei Schlacken, die bei Einsatz bisher bekannter Entschwefelungsgemische entstehen. Ein geringerer Eisengehalt der Schlacke ist natürlich gleichbedeutend mit einem höheren Eisenausbringen und begünstigt die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens. Gleichzeitig läßt sich die Schlacke leicht und vollständig vom Eisenbad durch übliche Maßnahmen abziehen.

Die erfindungsgemäß verwendeten Silikate beeinflussen die als Verdünnungsmittel im Gemisch enthaltenen Komponenten dahingehend, daß sie diese verflüssigen (oder mindestens in einen visko-

sen Zustand überführen), womit die Aufnahme sulfidischer Produkte begünstigt und deren Abscheideverhalten verbessert wird.

Nach einer bevorzugten Ausführungsform weist das Entschwefelungsmittel neben Magnesium als weitere entschwefelnde Komponente einen Anteil von 3 bis 95 Gew.-% Feldspat oder Nephelin-Syenit auf.

Ferner kann dem Magnesium als weitere entschwefelnde Komponente ein Anteil eines Gemisches, bestehend aus 5 bis 50 Gew.-% Rhyolith/Montmorillonit, zugesetzt sein.

Ein Zusatz von Fließhilfsmitteln benötigen die erfindungsgemäß vorgeschlagenen Entschwefelungsmittel im allgemeinen nicht. Sollte sich ein derartiger Zusatz z.B. aufgrund der technischen Ausführung der Einblasanlage als erforderlich erweisen, beeinflussen diese die Wirksamkeit des Entschwefelungsmittels nicht.

Die Erfindung wird im folgenden anhand von Beispielen näher erläutert:

Beispiel 1

Es wurde ein Gemisch, bestehend aus 50 Gew.-% Magnesium mit der Körnung 0,2-0,9 mm und 50 Gew.-% Natron-Feldspat, mit vergleichbarer Körnung in eine 170 t-Roheisenschmelze nach dem Fluidisieren mit Hilfe einer Tauchlanze eingeblasen.

Der Mittelwert aus elf Schmelzen zeigte einen SchwefelAnfangsgehalt von 0,046 % und einen Schwefel-Endgehalt von weniger als 0,006 %. Der Entschwefelungsmittelbedarf je Tonne Roheisenschmelze belief sich auf 1,08 kg, was je Tonne Roheisen 0,54 kg Magnesiumverbrauch bedeutet. Die Schlacke war gut abzuziehen. Vor allem war der Gehalt an Eisengranalien mit 16 Gew.-% gering.

Beispiel 2

Es wurde ein Gemisch bestehend aus 25 Gew.-% feinteiligem Magnesium, 45 Gew.-% Calciumcarbid sowie 30 Gew.-% Perlit verwendet.

Der Mittelwert aus neun Behandlungen mit einem durchschnittlichen Schmelzengewicht von 115 t erbrachte einen Schwefel-Anfangsgehalt von 0,038 Gew.-% und nach der Behandlung einen Schwefel-Endgehalt von 0,004 Gew.-%. Die Einblasmenge betrug 1,46 kg Entschwefelungsmittel je Tonne, woraus sich ein Magnesiumverbrauch von 0,36 kg je Tonne errechnet. Die Blasdauer betrug ca. 7 Minuten.

Alle Schlacken, der mit dem erfindungsgemäßen Mittel behandelten Schmelzen, hatten geringe Eisengehalte in Form von Granalien im Bereich von 10 bis 20 Gew.-%, wobei die Schlacke ohne ein

Mitlaufen/Mitziehen der Eisenschmelze sehr gut abgezogen werden konnte.

Beispiel 3

Es wurde ein granuliertes Gemisch bestehend aus 25 Gew.-% Magnesium, 45 Gew.-% Calciumoxid und 30 Gew.-% Feldspat bei neun Schmelzen von ca. 115 t verwendet.

Der Ausgangs-Schwefelgehalt betrug ca. 0,040 Gew.-% und der Schwefel-Endgehalt nach der Behandlung kleiner 0,005 Gew.-%. Die Einblasmenge: 1,55 kg Gemisch/t Eisen. Daraus errechnet sich ein Magnesiumverbrauch von 0,39 kg Mg/t.

Die Blasdauer betrug ca. 7 Minuten. Die Schlacke enthielt Granalien im Bereich von 10-20 Gew.-%. Sie war ohne ein Mitlaufen/Mitziehen der Eisenschmelze sehr gut abzuziehen.

Beispiel 4

In einer weiteren Versuchsserie wurde der Effekt der neuen Entschwefelungsmittel anhand des sogenannten Co-Injektions-Verfahrens geprüft. Hierfür wurde in einer Torpedopanne mit einem Fassungsvermögen von ca. 200 t Eisenschmelze gearbeitet.

Die feinkörnige Magnesiumkomponente (0,2-0,9 mm) wurde mit 20 Gew.-% Rhyolith vermischt; die Calciumcarbid-Komponente wurde mit 40 Gew.-% Feldspat versetzt. Das Verhältnis der beiden Co-Injektions-Komponenten betrug ca. 3,5:1. Um von 0,040 % Anfangsschwefel auf 0,005 % Endschwefel zu kommen, wurde ein Magnesiumbedarf von 0,35 kg/t ermittelt, gegenüber einem Magnesiumbedarf von 0,47 kg/t bei einer Arbeitsweise nach dem Stand der Technik. Als besonders bemerkenswert wurde dabei ein geringer Gehalt an Eisen-Granalien von weniger als 15 Gew.-% ermittelt. Die Schlacke lief auch nach längerem Abstehen nach der Behandlung noch einwandfrei aus der Torpedopanne ab.

Patentansprüche

1. Mittel zur Entschwefelung von Eisenschmelzen auf Magnesiumbasis, dadurch gekennzeichnet, daß das feinkörnige Magnesium einen metallurgisch wirksamen Anteil von nicht weniger als 3 Gew.-% eines silikatischen Minerals etwa gleicher Korngröße mit Band-, Blatt- oder Raumstruktur und/oder Syenit und/oder Rhyolith allein oder im Gemisch enthält.
2. Mittel nach Anspruch 1, bestehend aus Magnesium und 3 bis 95 Gew. % Feldspat oder Nephelin-Syenit (jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht).

3. Mittel nach den Ansprüchen 1 und 2, bestehend aus Magnesium und neben dem Feldspatmineral - in Substitution zu diesem - einem Anteil von 5 bis 50 Gew.% Rhyolith/Montmorillonit (bezogen auf das Gesamtgewicht). 5
4. Mittel nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das silikatische Mineral das Magnesium umhüllt. 10
5. Mittel nach dem Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Hülle um das Magnesium zusätzlich Calciumcarbid und/oder Calciumoxid, getrennt vom silikatischen Mineral enthält. 15
6. Mittel nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die das Magnesium umgebende Hülle aus 3 bis 90 Gew.-% silikatischen Materials und 5 bis 92 Gew.-% Calciumcarbid und/oder Calciumoxid besteht. 20
7. Verfahren zum Entschwefeln von Eisenschmelzen mit dem Mittel nach den Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß das Mittel pneumatisch über eine Lanze in die Eisenschmelze gefördert wird. 25
8. Verfahren nach Anspruch 7, daß das Mittel gemäß Anspruch 1 beim Co-Injektions-Verfahren als eine Komponente, dem Anteil von Calciumcarbid und/oder Calciumoxid zudosiert wird. 30
9. Verfahren nach den Ansprüchen 7 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß das Magnesium getrennt von den übrigen Bestandteilen fluidisiert und in der Lanze als Co-Injektions-Komponente mit diesem vereinigt wird. 40

45

50

55



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 93 11 2545

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.5)
Y	EP-A-0 360 223 (SKW TROSTBERG) * Ansprüche 1,10 *	1	C21C1/02
Y	EP-A-0 225 560 (G.CRESPI) * Anspruch 1 *	1	
A	EP-A-0 066 305 (METALLGESELLSCHAFT) * Seite 9, Zeile 23 - Zeile 29 *	1	
A	EP-A-0 292 205 (FOSECO INTERNATIONAL) * Anspruch 9 *	1	
A	GB-A-1 415 150 (MAGNESIUM ELEKTRON) * Anspruch 8 *	1	
A	SOVIET INVENTIONS ILLUSTRATED Section Ch, Week 7717, Derwent Publications Ltd., London, GB; Class M24, AN 77-30309Y & SU-A-500 236 (MOSIASHVILI V V) 1977 * Zusammenfassung *	1	
A	DE-A-2 650 113 (JONES & LAUGHLIN STEEL) * Anspruch 1; Abbildung *	1,7-9	
A	DE-A-3 000 927 (FOSECO INTERNATIONAL) * Ansprüche 1,7 *	1,7-9	
A,D	DE-C-3 831 831 (SKW TROSTBERG) * Anspruch 4 *	1	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort BERLIN		Abschlußdatum der Recherche 29 SEPTEMBER 1993	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 : mündliche 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			