

(19)



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



(11) Veröffentlichungsnummer: **0 602 540 A1**

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: **93119836.0**

(51) Int. Cl.<sup>5</sup>: **C21C 1/02**

(22) Anmeldetag: **09.12.93**

(30) Priorität: **15.12.92 DE 4242328**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
**22.06.94 Patentblatt 94/25**

(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.-Ing.**  
**Alpenblick 7**  
**D-83355 Grabenstätt(DE)**

(54) **Mittel zur Entschwefelung, Entphosphorung, Entsilicierung und Entstickung von Roheisen-, Gusseisen-, Ferrochrom- und Ferromanganschmelzen sowie Verfahren.**

(57) Ein Mittel zur Entschwefelung, Entphosphorung, Entsilicierung und Entstickung von Eisen-, Ferrochrom- und Ferromanganschmelzen, bestehend aus wenigstens einem der folgenden mineralischen Rohstoffe; alkalihaltige Plagioklase, alkalihaltige Orthoklase, Montmorillonite (Perlit), Bentonit, Vermiculit, Muskovit oder Zeolith sowie Calciumcarbid und/oder Calciumoxid.

Die mineralischen Bestandteile führen in Kombination mit Calciumcarbid, Kalk, Eisenerz oder Zunder bei den Behandlungstemperaturen zu einer wirksamen Verringerung unerwünschter Begleitelemente, wie Schwefel, Phosphor, Silicium und Stickstoff in den Metallschmelzen.

Die erhaltenen Schlacken lassen sich sehr gut abziehen und enthalten weniger Eisen-Granalien als bei der Behandlung mit üblichen Mitteln. Gegebenenfalls können geeignete Mineralien durch Sintern oder im Schmelzfluß mit Alkalioxiden angereichert werden.

Das Verfahren zur Behandlung von Eisen-, Ferrochrom- und Ferromanganschmelzen ist gekennzeichnet durch das Einbringen des Mittels durch Einblasen, Einrühren, Mischen durch Schütteln der Schmelze, vorgemischt oder getrennte Zugabe der einzelnen Komponenten.

EP 0 602 540 A1

Die Erfindung betrifft ein Mittel und dessen Anwendung für die Entschwefelung, Entphosphorung, Entsilicierung und Entstickung von Roheisen-, Gußeisen-, Ferrochrom- und Ferromanganschmelzen.

In den letzten Jahrzehnten wurden zahlreiche Vorschläge für Mittel zur Entschwefelung von Eisenschmelzen bekannt. Von diesen konnten sich insbesondere Mittel auf Basis von Calciumcarbid ( $\text{CaC}_2$ ) durchsetzen, die mit Zusätzen versehen sind, welche bei Einsatz in der Eisenschmelze Gas abspalten.

Diese beispielsweise in der DE-PS 17 58 250 beschriebenen Mittel erlauben in Verbindung mit geeigneten Einbring-Verfahren die Behandlung großer Durchsatzmengen von Eisenschmelzen, wobei Calciumcarbonat als gasabspaltendes Mittel verwendet wird. In der DE-OS 22 52 795 ist Calciumhydroxid als gasabspaltende Komponente beschrieben. Aus der EP-A 0 138 417 ist ein Gemenge aus gebranntem Kalk sowie Kalkstein-Kohlenstoff, welchem Flußspat zugesetzt worden ist, bekannt.

Diese Mittel haben sich nicht allgemein durchsetzen können, weil sie insbesondere ein ausgeprägt schlechtes Fließverhalten aufweisen und folglich nur mit Schwierigkeiten durch Rohrleitungssysteme förderbar sind. Außerdem steht der Verwendung dieser bekannten Mittel entgegen, daß sie zu hohen Schlackenmengen und hohen Eisenverlusten in Form von fein- und mittelgroßen Granalien führen, deren Gehalt an Eisen bis auf 70 Gew.-% in der Schlacke ansteigen kann.

Unabhängig davon sind diese bekannten Zusätze, deren Zweck neben der Gasabspaltung darin liegt, das verwendete Basisentschwefelungsmittel zu verdünnen, um dieses fördertechnisch besser handhaben zu können. Zu diesem Zweck werden Fließhilfsmittel zugesetzt, um den mehligsten Charakter der Basisentschwefelungsmittel zu verändern, was z.B. in EP 0 226 994 beschrieben wird.

Einige dieser Verdünnungsmittel setzen ein Gas frei, welches das Durchmischen des Entschwefelungsmittels mit der Schmelze verbessern soll. Der Rückstand aus dieser Zersetzung ist immer - ob nun Kalkhydrat oder Kalkstein verwendet wird - Kalk, welcher bei den Temperaturen der behandelten Schmelzen in festem Zustand vorliegt. Da Diffusionsvorgänge die Entschwefelung mit festen Phasen steuern und hierfür die verfügbare Zeit maßgeblich ist, können die im festen Zustand vorliegenden Kalk-Partikel kaum oder nur in geringem Umfange an der Entschwefelung teilnehmen, weshalb sie als metallurgisch passiv bezeichnet werden.

Schlacken aus Gemischen von Calciumcarbid, Kalkstein und Fließhilfsmittel neigen zur Bildung von Ansätzen und Krusten in der Pfanne, die

Schlackendecke wird steif und ist schwierig zu handhaben. Es sind mechanische Hilfsmittel erforderlich, um diese Krusten und Ansätze zu entfernen. Vielfach muß nach der Entschwefelung mit solchen Gemischen ein Flußmittel, beispielsweise Flußspat oder Soda, aufgegeben werden, um die gebildeten Krusten zu lösen.

In der DE-OS 30 08 950 sind Vorschläge beschrieben, um den Wirkungsgrad des Entschwefelungsmittels zu verbessern und gleichzeitig das Schlackenproblem zu beherrschen. Diese Vorschläge waren jedoch alle nicht geeignet, um die Probleme zu lösen, die die Entmischung der Komponenten infolge unterschiedlicher Oberflächeneigenschaften hervorruft und deren Handhabung erleichtert.

Hinzu kommt, daß bei den bekannten gasabspaltenden Stoffen ein Teil des Calciumcarbids für chemische Umsetzungen mit dem Kohlendioxid des zugesetzten Carbonats bzw. dem Wasser aus den Hydroxiden verbraucht wird. Gemäß der DE-PS 22 52 796 werden den Behandlungsmitteln wasserstoff- oder stickstoffabspaltende Substanzen zugegeben. Der Zusatz solcher Substanzen kann, falls Wasserstoffgas gebildet wird, desoxidierend wirken, sofern diese Wirkung nicht durch große Fördergasmengen eingeschränkt wird. Das Problem der Feststoff-Reaktion erfährt durch diese Zusätze keine Lösung.

Ferner wurde vorgeschlagen, Flußspat als verdünnende Komponente zu wählen, um eine Verflüssigung der Schlacke zu begünstigen. Abgesehen von den ökologischen Problemen bei der Lagerung flußspathaltiger Schlacken, kann aber dem Flußspat keine grundsätzliche entschwefelnde Wirkung zugeschrieben werden.

Bei den sogenannten Rührer-Entschwefelungsverfahren besteht immer die Gefahr einer Krustenbildung. Im Bereich der Schmelzbadoberfläche wird durch die Rotation des Rührbalkens die Schlacke mehr oder weniger an die Wand des Gefäßes gedrückt. In den sich bildenden Krusten in Form von Anbackungen bleibt das Calciumcarbid bevorzugt hängen, so daß es nicht über die Trombe in die Schmelze eingezogen wird. Auf diese Weise verbrennt das Calciumcarbid wirkungslos oder verbleibt ungenutzt in der Schlacke. Als Folge einer solchen Krustenbildung treten Beschädigungen am Rührbalken auf und es wird dessen Lebensdauer herabgesetzt, so daß die praktische Nutzung des theoretisch sehr effektiven Rührverfahrens häufig eingeschränkt wird. Diese Krustenbildung ist eine unmittelbare Folge der Fest-Flüssig-Reaktion, die zur Folge hat, daß Eisen-Granalien zurückgehalten werden und daß eine vor Beginn der Behandlung gegebenenfalls dünnflüssige Schlacke mit fortschreitendem Verfahrensablauf immer mehr absteift. Der Gehalt an Eisen-Granalien

in solchen Schlacken kann bis zu 70 Gew.-% betragen.

Der Vorschlag, Calciumcarbid mit einer etwa dem Eutektikum  $\text{CaO-CaC}_2$  entsprechenden Zusammensetzung anstelle des technischen Calciumcarbid mit einem  $\text{CaC}_2$ -Gehalt von etwa 80 Gew.-% einzusetzen, konnte ebenfalls nicht befriedigen, da auch bei einem solchen Calciumcarbid eutektischer Zusammensetzung die gebildeten Schlacken zäh bis steif waren und folglich beträchtliche Eisenmen-

gen in Form von Eisen-Granalien zurückhielten. Ferner wurden unerwünschte Anbackungen oder Krusten beobachtet.

Die Verwendung der bekannten Mittel, die eine Fest-Flüssig-Reaktion bedingen, erfordert stets optimale Arbeitsbedingungen, die im betrieblichen Umfang meist nicht realisierbar sind. So ist es im betrieblichen Ablauf kaum möglich, die beste Rührerstellung in der Pfanne zu finden.

Bei den Einblas-Verfahren spielt die Tauchtiefe der Lanzen bzw. die Füllhöhe in der Pfanne eine beträchtliche Rolle, insbesondere bei Torpedopfan-

nen, da bei diesen langgestreckten Transportgefäßen eine Akkumulation der Schlacke einen gravierenden Nachteil darstellt. Insgesamt gilt, daß alle Faktoren, welche die Verweilzeit eines Entschwefelungsmittels in der Schmelze verkürzen, dessen Effizienz beträchtlich beeinflussen.

Der Vorschlag, metallisches Aluminium in Gehalten von 0,02 bis 0,04 Gew.-%  $\text{Al}_{\text{sol}}$  einzusetzen, kann die Effizienz des Mittels verbessern, beseitigt aber nicht die Probleme mit der dann eher trockenen Schlacke.

Unabhängig davon ist ein solcher Aluminiumzusatz unvorteilhaft, weil die Ausbeute des eingebrachten metallischen Aluminiums nur gering ist. Das Einbringen des Aluminiums in Torpedopfan-

nen ist schwierig und unsicher und erhöht die Kosten der Entschwefelungsbehandlung beträchtlich.

Die übliche Einblas-Technik und analog auch die Rührer-Technik sind bei der Verwendung von Calciumcarbid als Entschwefelungsmittel durch das Phänomen der Inkubationszeit benachteiligt, da während einer Zeitdauer von etwa 20 bis 30 % der gesamten Behandlungsdauer so lange keine nennenswerte Umsetzung in der Schmelze erfolgt, bis die Schlacke auf der Schmelze durch die Rühr- und Einblasbewegung wieder aufgeheizt und zu-

mindest teilweise verflüssigt worden ist. Dieses gilt auch für den Fall, wenn zusätzlich Schlacke aufgegeben wird, da auch diese erst in den Stand versetzt werden muß, die Reaktionsprodukte aufzunehmen.

Die bisher bekanntgewordenen Zuschlagstoffe zu Basisentschwefelungsmitteln haben nicht oder nur sehr begrenzt mitgeholfen, die inhärenten Probleme der Fest-Flüssig-Reaktion zu umgehen. Vor allem aber haben diese Zusätze nur in einem be-

grenzten Umfang daran mitgewirkt, Einflüsse aus betriebsbedingten Variablen der Verfahren - Einblasen oder Einrühren - zu überwinden.

Der Erfindung liegt deshalb die Aufgabe zugrunde, ein Mittel zur Entschwefelung, Entphosphorung, Entsilicierung und Entstickung von Roheisen- und Gußeisenschmelzen aufzufinden, welches die Vorteile des Calciumcarbids oder des Kalks zu bewahren imstande ist und durch geeignete Zusätze zudem in der Lage ist, die negativen Einflüsse der Fest-Flüssig-Reaktion und der stets schwankenden Betriebsbedingungen zu beseitigen oder zumindest zu vermindern. Das Mittel soll auch geeignet sein, in Ferrochrom- und Ferromanganschmelzen entschwefelnd bzw. entphosphorend zu wirken.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst durch ein Mittel zur Entschwefelung, Entphosphorung, Entsilicierung und Entstickung von Roheisen-, Gußeisen-, Ferrochrom- und Ferromanganschmelzen, enthaltend wenigstens eines der folgenden mineralischen Rohstoffe:

- alkalihaltige Plagioklase, z.B. Na-Feldspat (Albit),
- alkalihaltige Orthoklase, z.B. Kali-Feldspate, Nepheline, Nephelin-Syenite,
- Montmorillonite, z.B. Perlit,
- Bentonite,
- Vermiculite,
- Muskovite,
- Zeolithe,

sowie 10 bis 90 Gew.-% Calciumcarbid bzw. Calciumoxid.

Die genannten mineralischen Rohstoffe zeichnen sich durch folgende und für die Gesamtreaktion wesentliche Merkmale aus: Sie sind bei den Temperaturen des Roheisens, des Gußeisens bzw. der Chrom- und Manganschmelzen im wesentlichen flüssig; sie scheiden im Verlaufe des Aufheizens auf die Temperatur der umgebenden Schmelze gasförmige Phasen aus, welche die Durchmischung erheblich begünstigen. So setzen z.B. die alkalihaltigen Plagioklase und Orthoklase in der Schmelze Natrium und Kalium frei, wobei diese verdampfen. Die genannten mineralischen Rohstoffe bzw. deren Bestandteile Natrium und Kalium führen zu einer Verbesserung der Aufnahmefähigkeit der Schlacke für Schwefel, so daß der Verteilungsfaktor Schlacke/Schmelze positiv beeinflusst wird. Überdies vermögen sie die unerwünschten Stahlbegleit-Elemente Schwefel und Phosphor zu binden.

Montmorillonite, z.B. in Form des bekannten Perlits, bilden kurzzeitig eine Schaumphase aus, sobald sie in die Metallschmelze gelangen. In vergleichbarer Weise führt Na-Bentonit infolge Abspaltung von Natrium zur Verbesserung der Entschwefelung.

Die genannten mineralischen Rohstoffe stehen reichlich und preiswert zur Verfügung, sind leicht aufzubereiten und uneingeschränkt zu handhaben. Ökologische Probleme sind mit der Verwendung dieser mineralischen Rohstoffe nicht verbunden. Gegebenenfalls können sie in ihrer Zusammensetzung durch Sintermaßnahmen oder Verschmelzen mit anderen Materialien, wie Natrium-, Lithium- oder Kaliumcarbonat u.a., in ihrer Wirkung optimiert werden. Durch Zugabe von Alkalikarbonat kann der Alkalioxidgehalt durch einen Sinter- oder Schmelzprozeß bis auf 50 Gew.-% angehoben werden. Bevorzugt wird Natriumkarbonat verwendet, um den  $\text{Na}_2\text{O}$ -Gehalt auf etwa 30 Gew.-% einzustellen.

In dem Mittel gemäß der Erfindung beträgt der Gehalt an Calciumcarbid und/oder Kalk 10 bis 90 Gew.-%, ein Calciumcarbid-Anteil, insbesondere von 30 bis 60 Gew.-% ist bevorzugt. Das Calciumcarbid kann in eutektischer Zusammensetzung (etwa 67 Gew.-%  $\text{CaC}_2$ ) sein oder als technisches Carbid (78 bis 81 Gew.-%  $\text{CaC}_2$ , Rest  $\text{CaO}$ ,  $\text{SiO}_2$  und  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) verwendet werden. Ein Kalk-Anteil im erfindungsgemäßen Mittel von 10 bis 80 Gew.-%, vorzugsweise von 10 bis 30 Gew.-%, hat sich als vorteilhaft herausgestellt.

Ferner hat sich gezeigt, daß das erfindungsgemäße Mittel neben der Anwendung als Entschwefelungsmittel zur Entphosphorung, zur Entsilicierung sowie zur Entstickung von Eisenschmelzen sowie in Ferrochrom- und Ferromanganschmelzen verwendet werden kann. Für solche Verwendungszwecke enthält das erfindungsgemäße Mittel vorzugsweise wenigstens ein weiteres Additiv in Form von Eisenoxiden, Eisenerzen, Zunder, Chrom- oder Manganerz, gegebenenfalls ergänzt durch Kalk und/oder einen Tonerdeträger wie z.B. Kaolinit ( $[\text{Al}(\text{OH})_4]_2[\text{Si}_2\text{O}_5]$ ), Muskovit ( $[\text{K Al}_2(\text{OH})_2][\text{Si}_3\text{O}_{10}]$ ) oder Montmorillonit ( $[\text{Al}_2(\text{OH})_2][\text{Si}_4\text{O}_{10}]$ ) in einer Menge von 5 bis 20 Gew.-% als Schlackenbildner. Besonders bevorzugt beträgt der Gehalt an Eisenoxiden 5 bis 50 Gew.-%, wobei ein Eisenoxidgehalt von 30 bis 40 Gew.-% sich als am besten geeignet gezeigt hat.

Es hat sich als vorteilhaft herausgestellt, daß das erfindungsgemäße Mittel zu 5 bis 50 Gew.-% aus wenigstens einem der Rohstoffe Zeolith, Bentonit, Vermiculit, und/oder Muskovit, Rest Calciumcarbid und/oder Kalk besteht. Ein Anteil dieser mineralischen Rohstoffe in Höhe von 10 bis 30 Gew.-% im erfindungsgemäßen Mittel ist ganz besonders bevorzugt. Die Bestandteile des erfindungsgemäßen Mittels besitzen im wesentlichen gleiche Körnungsgröße  $\leq 9$  mm, wobei für das Einblas-Verfahren eine Körnung von  $\leq 0,5$  mm und für das Rührer-Verfahren eine Korngröße von  $\leq 2$  mm vorgesehen ist. Für die Zugabe des erfindungsgemäßen Mittels zur Abstichrinne bzw. Abstichpfanne liegt die Körnung des Mittels im Bereich von  $\leq 5$

mm.

Das erfindungsgemäße Mittel wird entweder über eine Tauchlanze in die Schmelze eingebracht oder mit geeigneten Vorrichtungen aufgegeben. Durch Anwendung von zwei oder mehr Dosiersystemen können die Komponenten des Mittels in der Lanze vereinigt bzw. bei der Aufgabe gemischt werden. Um die Zusammensetzung des Mittels während der Behandlung der Schmelze verändern zu können, werden die Bestandteile des Mittels getrennt dosiert und in die Schmelze gefördert.

Der mit der Erfindung erzielbare technische Fortschritt ist außer den bereits genannten Vorteilen darin zu sehen, daß auf eine besonders feine Aufmahlung des Mittels bzw. seiner Bestandteile verzichtet werden kann, da das erfindungsgemäße Mittel bei den Temperaturen der Metallschmelzen teilweise flüssig ist. Dadurch werden Förderungsprobleme gegenstandslos, die sich bei schlecht fließenden Materialien ergeben. Besondere Fließhilfsmittel sind deshalb bei dem erfindungsgemäßen Mittel in der Regel nicht erforderlich. In vergleichbarer Weise kann auch auf eine extrem feine Aufmahlung des Calciumcarbids bzw. des Kalks verzichtet werden. Bei Verwendung des erfindungsgemäßen Mittels ist kein stoßweises Fördern zu beobachten, welches bei im Stand der Technik gebräuchlichen Entschwefelungsmitteln störend auftritt. In weiterer Folge bleibt bei der Verwendung des erfindungsgemäßen Mittels auch der gefürchtete Auswurf bzw. ein Spritzen weitgehend aus. Die nachfolgenden Beispiele sollen diese Erfindung näher erläutern.

### Beispiele

In Rührer-Entschwefelungsanlagen hat sich bei den Pfannen mit einem Inhalt von 1 bis 6 t Gußeisen ein Gemisch zur Entschwefelung der Schmelze, bestehend aus 75 bis 95 Gew.-% techn. Calciumcarbid und 5 bis 25 Gew.-% Perlit, bewährt. Die üblichen Ansätze an den Rührkörpern und Pfannenwänden konnten weitgehend unterdrückt werden. Obwohl die Aufgabemenge von 1,3 bis 1,7 Gew.-% auf 1,0 Gew.-% verringert wurde, konnte der End-Schwefelgehalt ohne Ausnahme unter 0,001 Gew.-% herabgesetzt werden, obwohl der Ausgangs-Schwefelgehalt in einem weiten Bereich von 0,09 bis 0,145 Gew.-% schwankte. Die Lebensdauer der Rührkörper wurde um 30 bis 50 % verlängert. Der Carbidgehalt der Schlacke war erheblich kleiner als bei der Verwendung herkömmlicher Gemische. Es konnte bestätigt werden, daß die unvermeidbar geringfügig schwankende Eintauchtiefe des Rührerkörpers keine nachteiligen Auswirkungen auf den Entschwefelungsvorgang hatte.

In Schüttelpfannen mit einem Inhalt von 10 bis 17 t Roheisen wurde anstelle von technischem Calciumcarbid ein Gemisch aus 85 Gew.-% techn. Calciumcarbid und 15 Gew.-% Perlit bzw. 15 Gew.-% Albit, beides in einer Körnung von 0,2 bis 1 mm, eingesetzt. Mit um 15 bis 20 Gew.-% geringerem Mitteleinsatz konnten die gleichen Ergebnisse erzielt werden wie bei Einsatz bekannter Mittel; das Streuband der Entschwefelungsergebnisse war enger, und die Schlacke beweglich und leichter abzusaugen. Sie enthielt kaum nennenswerte Gehalte an unverbrauchtem Carbid, der Granaliengehalt war gering.

In einer weiteren Versuchsserie wurden in Rührerpfannen ca. 17 t Ferrochrom- und Ferromanganschmelzen entschwefelt, wobei ein Gemisch aus Calciumcarbid und 15 Gew.-% Kaolinit als Schlackenconditionierer zusammen mit 10 Gew.-% Perlit bzw. Albit eingesetzt wurden. Die Schicht auf der Schmelze war sehr beweglich und ließ sich durch die Rührbewegung vorzüglich in das Bad einziehen. Auch bei diesen Versuchen wurde das Streuband der Endschwefelgehalte merklich verbessert. Die Schlacke war praktisch frei von nicht reagiertem Calciumcarbid. Die Entschwefelung mit dem erfindungsgemäßen Mittel war um 30-40 % besser als bei konventioneller Arbeitsweise.

Mit einem Gemisch aus 65 Gew.-% Calciumcarbid, 25 Gew.-% Albit und 10 Gew.-% Vermiculit wurde ebenfalls in einer Schüttelpfanne eine Serie von Schmelzen von je ca. 50 t behandelt. Die Entschwefelung zeigte ein sehr geringes Streuband und wurde um 15 bis 25 %, im Vergleich zum Calciumcarbid ohne Zusätze, verbessert. Der Eisen-Granaliengehalt war geringer als bei herkömmlichen Einsatz von Calciumcarbid.

In einer Versuchsreihe wurde bei Stahlschmelzen, deren Abstichgewicht 125 t betrug, beim schlackenfreien Abstich ein Gemisch aus gebranntem Kalk, 10 Gew.-% Kaolinit und 20 Gew.-% Albit zugesetzt. Die Entschwefelung war um 20 bis 40 %, je nach Abstichverlauf, besser als bei normaler Arbeitsweise mit der gleichen Menge Weichbrantkalk. In einer weiteren Versuchsserie wurde beim Abstich ein Gemisch aus gebranntem Kalk und 30 Gew.-% Albit mit auf 30 % erhöhtem Na<sub>2</sub>O-Gehalt zugegeben. Der Schwefelgehalt konnte um 50 bis 65 %, bezogen auf einen Abstichgehalt von 0,018 Gew.-%, gesenkt werden.

In mehreren betrieblichen Versuchsserien wurde die Wirkung des neuen Gemischkonzeptes beim Einblasen überprüft. Die Komponenten wurden sowohl im vorgemischten Zustand (Mono-Injektion) als auch getrennt mit zwei bis drei Blasgeräten (Co-Injektion) eingetragen, wobei die Mischung in der Leitung zur Lanze erfolgte.

1. Gemisch: 60 Gew.-% Calciumcarbid (technisch) +

- 20 Gew.-% Kalk, Rest Albit
2. Gemisch: 60 Gew.-% Calciumcarbid (eutektisch) + 20 Gew.-% Albit + 10 Gew.-% Perlit + 10 Gew.-% Kalk
3. Gemisch: 60 Gew.-% Calciumcarbid (eutektisch) + 25 Gew.-% Nephelin-Syenit + 15 Gew.-% Kalk
4. Gemisch: 50 Gew.-% Calciumcarbid (technisch) + 30 Gew.-% Kalk bzw. 20 Gew.-% Zeolith
5. Gemisch: 60 Gew.-% Albit (angereichert im Schmelzfluß auf ca. 30 % Na<sub>2</sub>O im Endprodukt) + 20 Gew.-% Kaolinit + 20 Gew.-% Kalk
6. Gemisch: 60 Gew.-% Albit (angereichert auf 30 % Na<sub>2</sub>O) 40 Gew.-% Kalk
7. Gemisch: 40 Gew.-% K-Feldspat + 10 Gew.-% Kalk + 50 Gew.-% Calciumcarbid
8. Gemisch: 70 Gew.-% Kalk + 20 Gew.-% Albit + 10 Gew.-% Bentonit

Die Versuche wurden in einer offenen Pfanne mit ca. 185 t und in Torpedopfannen mit ca. 220 t Roheisen durchgeführt. Der Ausgangsschwefelgehalt S<sub>A</sub> lag im Bereich von 0,042 Gew.-%. Die Roheisentemperatur lag bei den Versuchen im Bereich von 1350 bis 1420 °C.

Die unter Verwendung der vorgenannten acht Gemische erhaltenen Entschwefelungsergebnisse sind in Fig. 1 graphisch dargestellt.

Wie Fig. 1 zu entnehmen ist, wurden mit Hilfe der Gemische 1 bis 3 die besten Ergebnisse erreicht, nämlich bei Einsatz von ca. 4 kg Gemisch je t Schmelze ein Entschwefelungsgrad von > 85 % für das Gemisch 1, von > 86 % für das Gemisch 2 und von > 87 % für das Gemisch 3.

Fig. 1 zeigt für die Gemische 4 und 7, die sich im Vergleich zu den Gemischen 1 bis 3 durch verringerte Calciumcarbid-Anteile auszeichnen, eine leicht verringerte Entschwefelungsleistung von ca. 79 % für das Gemisch 4 und von ca. 80 % für das Gemisch 7, jeweils bei einem Einsatz von 4 kg Entschwefelungsgemisch je t Schmelze.

Wie ferner Fig. 1 zu entnehmen ist, zeigen die mit Hilfe der Gemische 5, 6 und 8 erhaltenen Ergebnisse, daß die verwendeten mineralischen Rohstoffe in Verbindung mit Kalk, aber ohne Calciumcarbid-Anteile Entschwefelungsgrade in der Größenordnung von 60 bis 70 % bei einem Mitteleinsatz von 3,5 bis 4 kg je t Schmelze erbringen.

Die anhand der erfindungsgemäßen Zusammensetzung der Gemische 1 bis 8 erhaltenen Ergebnisse wurden mit jenen verglichen, welche mit Standard-Entschwefelungsmitteln auf Basis des Calciumcarbids (techn.) und Calciumcarbonat oder Calciumcarbid (techn.) und 20 Gew.-% Kalk und 20 Gew.-% Calciumcarbonat erzielt wurden.

### Ergebnisse

Alle Gemische, einschließlich jener auf Kalk-Basis, ließen sich stoßfrei aus dem Blasgerät fördern. Die Gesamtfördergasmenge je kg Entschwefelungsmittel konnte bei den erfindungsgemäßen Gemischen 1 bis 5 auf 6-10 NI/kg gehalten werden. Die Entschwefelungsmittel-Förderrate (kg/min) konnte bei allen Gemischen beliebig zwischen 50 und 100 kg/min variiert werden.

Bei allen Gemischen war die Schlacke nach der Behandlung so beweglich, daß sie bereits durch einfaches Ankippen zum Abfließen gebracht werden konnte; die restliche Schlacke konnte mechanisch einfach abgezogen werden. Es wurden keine Krusten beobachtet; die günstige Schlackenkonsistenz blieb über eine für den betrieblichen Ablauf genügend lange Zeit erhalten.

Im Vergleich dazu wurde bei den Standard-Entschwefelungsmitteln ein Fördergasbedarf von 22 bis 70 NI/kg beobachtet, begleitet von einer unerwünschten stoßweisen Förderung aus dem Blasgerät mit der Folge erheblicher Auswürfe. Die resultierende Schlacke war reich an Eisen-Granalien, steifte rasch ab und war nur mit hohem Aufwand abzuziehen.

Zusätze von techn. Calciumcarbid, z.B. von 10 bis 90 Gew.-%, zu den erfindungsgemäß verwendeten mineralischen Rohstoffen, verbesserten die Wirkung so erheblich, daß die Verbrauchszahlen bei ansonsten gleichbleibenden Bedingungen um 10 bis 30 Gew.-% geringer waren als beim herkömmlichen Einsatz von techn. Calciumcarbid, Kalkstein und Kohlenstoff, wobei es keinen nennenswerten Unterschied ausmachte, ob Calciumcarbid (mit ca. 80 Gew.-%  $\text{CaC}_2$ ) oder eutektisches Calciumcarbid (mit ca. 67 Gew.-%  $\text{CaC}_2$ ) benutzt wurde. Die Blasrate konnte in der Torpedopfanne zwischen 50 und 100 kg/min variiert werden, ohne daß ein unkontrollierbarer Auswurf auftrat. Die resultierende Schlacke war sehr gut beweglich und enthielt erheblich weniger Eisen-Granalien als bei den im Stand der Technik üblichen Entschwefelungsmitteln.

Bei den in Fig. 1 dargestellten Versuchen wurde im Arbeitsbereich von 1.350 bis 1.420 °C kein wesentlicher Einfluß der Temperatur festgestellt. Die Streuung der Entschwefelungsergebnisse war jedoch geringer als bei üblichen Entschwefelungsmitteln.

Versuche in Torpedopfannen mit einem Roheiseninhalt von ca. 220 t ergaben analoge metallurgische Ergebnisse.

Überraschend wurde festgestellt, daß das erfindungsgemäße Mittel eine merkliche Entphosphorung, Entstickung sowie Entsilicierung der Eisenschmelze parallel zur Entschwefelung auslöste. Besonders natrium- oder kaliumreiche Mineralien, wie Albit oder Kali-Feldspat, aber auch gesteigerte Anteile an Natrium-Bentoniten in Mischung mit Kalk bzw. Kalk und Zunder zeigten eine wirksame Entphosphorung und einen wirksamen Silicium-Abbau.

Besonders günstig und völlig überraschend war die ruhige Reaktion von Feldspaten, die im Sinter oder Schmelzfluß im  $\text{Na}_2\text{O}$ - oder  $\text{K}_2\text{O}$ -Gehalt auf 30 bis 50 Gew.-% erhöht wurden.

Der Anteil an Albit bzw.  $\text{Na}_2\text{O}$ -angereicherter Albit in Gemischen für eine gezielte Entphosphorung/Entsilicierung/Entstickung wurde auf ca. 15 bis 50 Gew.-% begrenzt. Die Ergänzung auf 100 % erfolgte mit Hilfe von Zunder bzw. von Eisenerz und Kalk. Es wurde festgestellt, daß der Stickstoffabbau im wesentlichen linear mit dem Albit-Gehalt im verwendeten Gemisch zusammenhängt, wobei bei höheren Albit-Gehalten eine eher progressive Wirkung zu beobachten ist. Anhand dieser Ergebnisse ist es möglich, auch den Stickstoffgehalt von Roheisen mit Hilfe von Albit-Zusätzen zum Entphosphorungs- bzw. Entschwefelungsmittel um 10 bis 40 Gew.-% zu verringern.

Für den Abbau von 0,1 Gew.-% Silicium durch Einblasen waren 6 bis 8,5 kg/t eines Gemisches aus 40 bis 60 Gew.-% Zunder, ca. 30 Gew.-% Na-Feldspat (Albit), Rest Kalk erforderlich. Bei diesem Gemisch war eine Aufmahlung auf kleiner 0,1 mm vorteilhaft. Dieses Gemisch zeigte einen parallelen Verlauf der Entphosphorung/Entsilicierung und ein praktisch gleichzeitiges Einsetzen der Entschwefelung. Es konnte gezeigt werden, daß die unerwünschte, weil heftig reagierende Soda ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) durch die erfindungsgemäß zu verwendenden mineralischen Rohstoffe ersetzt werden kann, wobei sich das erfindungsgemäße Mittel zudem dadurch auszeichnet, daß es kontinuierlich eingeblasen werden kann, wohingegen Soda wegen seiner heftigen Reaktionen meist intermittierend der Schmelze zugeführt werden muß. Bei Verwendung von mit Sauerstoff angereicherter Trärgas wurden die Verbrauchszahlen um bis zu 20 % gesenkt, gleichzeitig konnte der Kalk-Anteil bis auf 40 % gesteigert werden.

Die langsame Freisetzung der Alkalibestandteile führt nicht zu eruptiv auftretenden Gasblasen, wie bei der Verwendung von Soda. Diese allmähliche Freisetzung der Alkalibestandteile beim erfindungsgemäßen Mittel verhindert, daß die übrigen Komponenten, sofern vorhanden, nicht aus der Schmelze herausgeschleudert werden, so daß ins-

gesamt ein längerer Wirkungszeitraum erreicht wird.

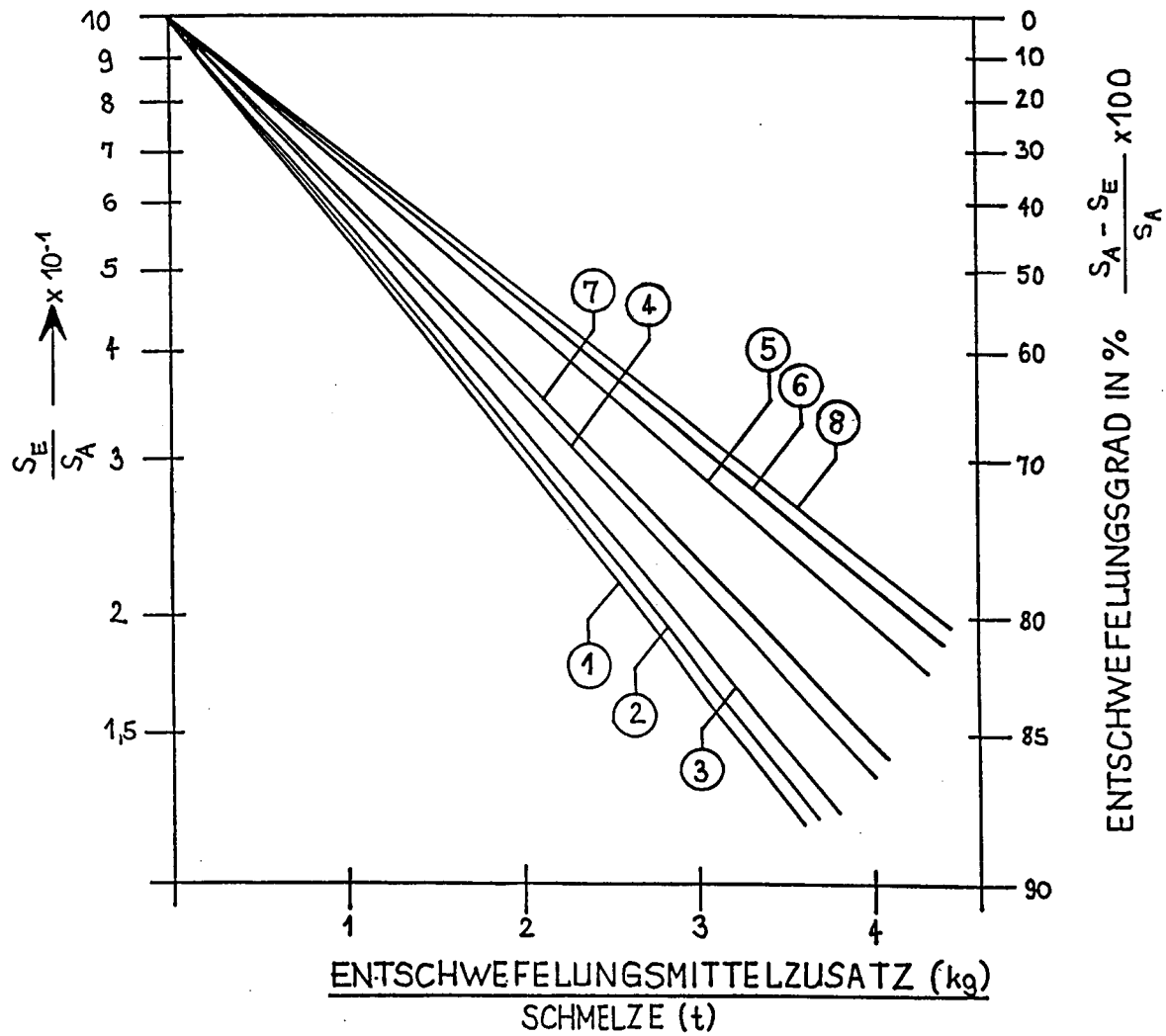
### Patentansprüche

1. Mittel zur Entschwefelung, Entphosphorung, Entsilicierung und Entstickung von Roheisen-, Gußeisen-, Ferrochrom- und Ferromanganschmelzen, enthaltend wenigstens eines der folgenden mineralischen Rohstoffe:
  - alkalihaltige Plagioklase, z.B. Na-Feldspat (Albit),
  - alkalihaltige Orthoklase, z.B. Kali-Feldspate, Nepheline, Nephelin-Syenit,
  - Montmorillonite, z.B. Perlit,
  - Bentonit,
  - Vermiculit,
  - Muskovit,
  - Zeolith
 sowie 10 bis 90 Gew.-% Calciumcarbid und/oder Calciumoxid.
2. Mittel nach Anspruch 1 zur Entphosphorung, Entsilicierung und Entstickung, **dadurch gekennzeichnet**, daß es außer den mineralischen Komponenten noch Eisenoxide in Form von Eisenerzen oder Zunder, Chrom- oder Manganerz in einer Menge von 5 bis 40 Gew.-% enthält.
3. Mittel nach den Ansprüchen 1 bis 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Mittel einen Tonerdeträger in einer Menge von 5 bis 20 Gew.-% enthält.
4. Mittel nach einem der Ansprüche 1 oder 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß es zu 5 bis 50 Gew.-% aus wenigstens einem der mineralischen Rohstoffe Zeolith, Bentonit, Vermiculit, Muskovit, Rest Calciumcarbid und/oder Calciumoxid, besteht.
5. Mittel nach Anspruch 4, **dadurch gekennzeichnet**, daß es zu 10 bis 30 Gew.-% aus wenigstens einem der mineralischen Rohstoffe Zeolith, Bentonit, Vermiculit, Muskovit, Rest Calciumcarbid und/oder Calciumoxid, besteht.
6. Mittel nach den Ansprüchen 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet**, daß die einzelnen Komponenten eine im wesentlichen gleiche Körnungsgröße  $\leq 9$  mm besitzen und zwar für das Einblas-Verfahren sowie für die Zugabe zur Abstichrinne bzw. Abstichpfanne  $\leq 5$  mm und für das Rühr-Verfahren  $\leq 2$  mm.
7. Mittel nach den Ansprüchen 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet**, daß sein Gehalt an Alkalio-

xid durch Sintern oder Schmelzen der mineralischen Rohstoffe mit alkalireichen Verbindungen auf einen Gehalt von bis zu 50 Gew.-% Alkalioxid angehoben wird.

8. Mittel nach Anspruch 7, **dadurch gekennzeichnet**, daß sein Gehalt an Natriumoxid durch Schmelzen mit Soda auf einen Gehalt von 30 Gew.-% Natriumoxid angehoben wird.
9. Verfahren zur Behandlung von Eisen-, Ferrochrom- und Ferromanganschmelzen mit einem Mittel gemäß Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Mittel durch Einblasen über eine Tauchlanze in die Schlacke eingebracht wird.
10. Verfahren zur Behandlung von Eisen-, Ferrochrom- und Ferromanganschmelzen mit einem Mittel gemäß Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Bestandteile des Mittels getrennt dosiert und in die Schmelze gefördert werden.

FIG. 1



Die Zusammensetzungen der Gemische 1 bis 8 sind in der Beschreibung angegeben.

Die Anfangsschwefelgehalte  $S_A$  betrugen stets ca. 0,042 %.





Europäisches  
Patentamt

## EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung  
EP 93 11 9836

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.5)
A D	DE-B-17 58 250 (SÜDDEUTSCHE KALKSTICKSTOFF - WERKE) & DE-C-17 58 250 ---		C21C1/02
A,D	DE-A-22 52 795 (SÜDDEUTSCHE KALKSTICKSTOFF 1 - WERKE) * Seite 3, Zeile 1 - Zeile 8 *		
A,D	EP-A-0 038 417 (SKW TROSTBERG) ---		
A,D	EP-A-0 226 994 (SKW TROSTBERG ET AL.) ---		
A,D	DE-A-30 08 950 (KRUPP STAHL ET AL.) ---		
A D	DE-B-22 52 796 (SÜDDEUTSCHE KALKSTICKSTOFF - WERKE) & DE-C-22 52 796 ---		
X	EP-A-0 225 560 (G. CRESPI) * Anspruch 1 *	1	
A	US-A-1 890 485 (W. O. AMSLER) * Anspruch 1 *	1	
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 7626, Derwent Publications Ltd., London, GB; Class M24, AN 76-48775 & JP-A-51 054 016 (ELECTRO CHEM IND) 13. Mai 1976 * Zusammenfassung *	1	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.5)
			C21C
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort BERLIN		Abschlußdatum der Recherche 25. Februar 1994	Prüfer Sutor, W
<b>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE</b> 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 Patentedokument, 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			



Europäisches  
Patentamt

## EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung  
EP 93 11 9836

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.5)
A	SOVIET INVENTIONS ILLUSTRATED Section Ch, Week 8335, 12. Oktober 1983 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class M24, AN 83-752111 & SU-A-969 746 (DNEPR METALLURG INS) 30. Oktober 1982 * Zusammenfassung *	1	
A	SOVIET PATENTS ABSTRACTS Section Ch, Week 9303, 10. März 1993 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class M24, AN 93-25393 & SU-A-1 713 936 (KARAG METAL COMBINE) 23. Februar 1992 * Zusammenfassung *	1	
A	DE-B-25 07 379 (AIKOH) * Ansprüche 1-4 *	1	
A	CAHIERS D'INFORMATIONS TECHNIQUES DE LA REVUE DE METALLURGIE, Bd.81, Nr.8/9, 1984, PARIS FR Seiten 633 - 639 R. KRIEGER ET AL. * Seite 635; Tabelle 1 *	2	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.5)
A	STEEL IN THE USSR, Bd.9, Nr.11, November 1979, LONDON GB Seiten 557 - 558 Y. S. RODIN ET AL. * Abbildung 3 *	2	
A	EP-A-0 355 526 (G. CRESPI) * Anspruch 1 *	7,8	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort BERLIN		Abschlußdatum der Recherche 25. Februar 1994	Prüfer Sutor, W
<b>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE</b> 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 Patendokument, 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			