

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11)

EP 0 974 674 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des
Hinweises auf die Patenterteilung:
06.10.2004 Patentblatt 2004/41

(51) Int Cl.7: **C21C 1/02**

(21) Anmeldenummer: **99106652.3**

(22) Anmeldetag: **31.03.1999**

(54) **Verfahren zum Entschwefeln einer Roheisenschmelze**

Method for desulferization of molten pig iron

Méthode pour la désulfuration de la fonte liquide

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

(30) Priorität: **22.07.1998 DE 19833036**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
26.01.2000 Patentblatt 2000/04

(73) Patentinhaber: **POLYSIUS Aktiengesellschaft**
59269 Beckum (DE)

(72) Erfinder: **Hornberg, Henner, Dipl.-Ing.**
33602 Bielefeld (DE)

(74) Vertreter: **Tetzner, Volkmar, Dr.-Ing. Dr. jur. et al**
Anwaltskanzlei Dr. Tetzner
Van-Gogh-Strasse 3
81479 München (DE)

(56) Entgegenhaltungen:
DE-A- 3 544 563 **US-A- 3 955 966**
US-A- 5 284 504

EP 0 974 674 B1

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Entschwefeln einer Roheisenschmelze, entsprechend dem Oberbegriff des Anspruchs 1.

[0002] Roheisen-Entschwefelungsverfahren sind in verschiedenen Ausführungsarten aus der Praxis und der Fachliteratur (z.B. "Stahl und Eisen", Nr. 9/1997, S.53 - 58) bekannt. Bei diesem Entschwefeln ist das Roheisen-Schmelzebad in einem entsprechenden Gefäß vorhanden, das im allgemeinen durch eine Torpedopfanne oder eine Rohrpfanne gebildet wird, die jeweils beim Hochofenabstich gefüllt wird.

[0003] Aus der DE 35 44 563 A ist ein zur Entschwefelung von geschmolzenem Eisen bestimmtes, feinkörniges Mittel bekannt, das in fluidisierter Form mittels eines Gases in eine Eisenschmelze eingeblasen wird und im wesentlichen aus technischem Calciumcarbid und einer getrockneten Kohle besteht, die mindestens 15 Gew.-% flüchtige Bestandteile enthält und bei der Temperatur der Eisenschmelze ein Gasvolumen von mindestens 80 Nl Gas/kg Kohle entwickelt. Der Anteil an technischem Calciumcarbid soll 50 bis 98 Gew.-%, besonders bevorzugt 80 bis 96 Gew.-%, und der Anteil an Kohle 50 bis 2 Gew.-%, besonders bevorzugt 20 bis 4 Gew.-% betragen. Diese Kohle kann aus einer Gruppe ausgewählt werden, die aus Flammkohle, Gasflammkohle und Gaskohle besteht. Getrocknete Kohle und vorgebrochenes Calciumcarbid können als Gemisch in einer Mühle auf einen gewünschten Feinheitsgrad (korngröße < 200 µm, vorzugsweise < 100 µm) zerkleinert werden. Das Einblasen Dieses Entschwefelungsmittels geschieht mit einer Fördergasmenge von 3 bis 30 Nl/kg Entschwefelungsmittel in die Eisenschmelze, und zwar mit einer Förderrate von 10 bis 100 kg/min, wozu wenigstens ein nichtoxidierendes Gas als Fördergas verwendet wird.

[0004] Weiterhin sind aus der US 52 84 504 A ein pulverförmiges Entschwefelungsmittel für geschmolzenes Eisen sowie ein Verfahren für seine Anwendung bekannt. In einer offensichtlich bevorzugten Ausführungsform enthält dieses Entschwefelungsmittel Calciumcarbid (0,0 bis 99,9 %) oder Kalk (0 bis 90 %) sowie - als gaserzeugende Komponente - Asphaltit (0,1 bis 40 %) und ggf. andere Zusätze wie Magnesium (0 bis 40 %). Nach dem dortigen Beispiel 5 kann für das Entschwefelungsmittel aber auch eine Zusammensetzung aus 68 % technischem Calciumcarbid, 22 % Kalk, 5 % Gilsonit (als Asphaltit) und 5 % Magnesium verwendet werden. Die Komponenten dieses Entschwefelungsmittels können als ganzes Gemisch oder jeweils gesondert in das Schmelzebad eingeblasen werden. Dieses Einblasen kann mit einer Feststoff-Fließrate von 10 bis 150 kg/min, vorzugsweise mit 30 bis 80 kg/min mit einer Gasmenge von 3 bis 30 Nl Gas/kg Entschwefelungsmittel erfolgen, wobei als Fördergas Argon, Stickstoff, Luft, Kohlendioxid oder dergleichen verwendet werden können.

[0005] Aus der US 39 55 966 A ist es ferner bekannt, zum Entschwefeln von geschmolzenem Roheisen ein festes Entschwefelungsmittel, das ein fein verteiltes Calciumcarbid enthält, aus einem Druckbehälter in fluidisiertem Förderstrom mit Hilfe eines Fördergases über eine Eintauchlanze in das Roheisen-Schmelzebad bei einem vorbestimmten konstanten Gas/Feststoff-Verhältnis in das Roheisen-Schmelzebad einzublasen. Dieses Einblasen des Entschwefelungsmittels soll mit einer Rate zwischen 70 und 250 kg/min bei einem Gas/Feststoff-Verhältnis von 2 bis 12 Nl/kg erfolgen. Dem Calciumcarbid ist ein Feststoffmaterial zugemischt, das bei der Temperatur des geschmolzenen Roheisens ein Gas entwickelt und bei dem es sich um mit Kohlenstoff vermischtes Calciumcarbonat, Calcium-Magnesiumcarbonat, Rohdolomit oder Magnesiumcarbonat und Rohmagnesit handeln kann. Nach dem dortigen Beispiel 1 (Sp.6, 1.Abs.) kann das Entschwefelungsmittel 70 Gew.-% Calciumcarbid sowie 27 Gew.-% Kalkstein und 3 % kohlenstoffhaltiges Material enthalten. Diese zusammengemischten Komponenten werden bei bestimmten Drücken und mit bestimmten Förderaten aus dem Druckbehälter herausgeführt und in das Schmelzebad eingeblasen.

[0006] Ferner ist es zur Entschwefelung von Roheisen generell bekannt, calciumhaltige Entschwefelungsmittel, nämlich Calciumcarbid (CaC_2) und/oder Kalk (CaO) zu verwenden und diese auf dem Wege einer sogenannten Monoinjektion in das Roheisen-Schmelzebad einzubringen, wobei das Entschwefelungsmittel aus einem Fördergefäß ausgetragen und mit einem Transportgas über eine feuerfeste Einblaslanze in die Roheisenschmelze bzw. in das Roheisen-Schmelzebad eingeblasen wird. Dieses Einblasen geschieht während der gesamten Behandlungszeit mit einer konstanten Einblasrate für Entschwefelungsmittel und Transportgas. Da sowohl Calciumcarbid als auch Kalk bei Roheisentemperaturen von etwa 1.250 bis 1.550°C im festen Aggregatzustand vorliegen, handelt es sich bei dieser Entschwefelung von flüssigem Roheisen um eine Fest-Flüssig-Reaktion.

[0007] Diese metallurgische Verfahrenstechnik der Roheisenentschwefelung mit calciumcarbid- und kalkhaltigen Entschwefelungsmitteln basiert auf einem theoretischen Reaktormodell, wonach die Entschwefelungsmittel ausschließlich während des Aufstiegs von der Lanzenausströmöffnung bis zur Badoberfläche mit dem im Roheisen gelösten Schwefel reagieren können. Ausgehend von dieser verfahrenstechnischen Modellvorstellung werden im allgemeinen zwei Verfahrensvarianten praktiziert, nämlich ein zeitoptimiertes Dichtstromverfahren und ein kostenoptimiertes Verfahren.

[0008] Ein wesentliches Merkmal des zeitoptimierten Dichtstromverfahrens ist die Einstellung eines hohen Entschwefelungsmittel-Einblasrate-Transportgasrate-Verhältnisses, d.h. das Entschwefelungsmittel wird mit einer relativ hohen Beladungsdichte in das Roheisen-Schmelzebad eingeblasen. Entsprechend den theoretischen Grundlagen des transitorischen Reaktormodells entsteht bei dieser hohen Beladungsdichte ein pseudohomogenes Gemisch, durch

das im Bereich der Lanzenspitze nach Abbau der kinetischen Energie eine große Anzahl kleiner entschwefelungsmittelhaltiger Blasen gebildet wird. Durch diese Vielzahl kleiner Blasen wird der schwefelhaltigen Roheisenschmelze eine relativ große Reaktionsfläche angeboten. Diese relativ große spezifische Blasenoberfläche begünstigt daher den Kontakt des Entschwefelungsmittels mit dem schwefelhaltigen Roheisen, wodurch ein relativ guter Ausnutzungsgrad der Entschwefelungsmittel erreicht wird.

[0009] Bei diesem Dichtstromverfahren wird etwa mit folgenden Merkmalen gearbeitet: 60 bis 90 % technischer CaC_2 -Anteil und 10 bis 40 % Diamidkalk als Entschwefelungsmittel; 80 bis 150 kg/min Entschwefelungsmittel-Einblasrate; 22 bis 54 mol/min Transportgasrate; Ein-Loch-Einblaslanze, mit einer Position dieser Einblaslanze etwa senkrecht oder unter einem Winkel von 10 bis 30 % gegenüber der Vertikalen der Torpedopfanne geneigt.

[0010] Das sogenannte kostenoptimierte Verfahren geht aus von einer Einbringungsvorrichtung für pulverförmige Entschwefelungsreagenzien, etwa entsprechend der EP-B-0 274 557, wodurch eine Optimierung der Roheisenentschwefelung in bezug auf das zuvorbeschriebene Dichtstromverfahren erzielt werden konnte. Diese Optimierung basiert auf einer erweiterten Modellvorstellung der oben erwähnten transitorischen Reaktortheorie, wonach der Wirkungsgrad der Entschwefelungsmittel hauptsächlich von den Strömungsverhältnissen in der Roheisenschmelze bzw. im Roheisenschmelzebad, der Geschwindigkeit des Konzentrationsausgleichs in der Roheisenschmelze und der pro Zeiteinheit in die Roheisenschmelze eingebrachten Entschwefelungsmittelmenge beeinflusst wird. Bei diesem Verfahren wurde mit möglichst niedrigen Entschwefelungsmittel-Einblasraten, hohen Transportgasraten und dem Einsatz von Zwei-Loch-Einblaslanzen mit einer solchen Lanzenposition gearbeitet, daß die Austrittsdüsen um einen feststehenden Winkel gegenüber der Längsachse der Schmelzepfanne gedreht sind. Hierbei kann eine weitere Optimierung dadurch erreicht werden, daß ein eutektisches Calciumcarbidgemisch mit einem technischen CaC_2 -Anteil von etwa 67 %, einem CaO-Anteil von etwa 28 % und Flammkohle mit etwa 5 % zum Einsatz kommt. Die Entschwefelungsmittel-Einblasrate beträgt in diesem Falle etwa 20 bis 50 kg/min, bei einer Transportgasrate von etwa 98 bis 280 mol/min.

[0011] Im Vergleich zu dem oben beschriebenen Dichtstromverfahren konnten die Entschwefelungsmittelkosten bei dem zuletzt erwähnten Verfahren um bis zu DM 1,50 pro Tonne Roheisen gesenkt werden, weshalb derzeit im wesentlichen alle Torpedo- und Rohrpfannen-Entschwefelungen nach dem zuletzt erwähnten, kostenoptimierten Verfahren betrieben werden. Als Hauptnachteil dieses zuletzt erwähnten Verfahrens wird jedoch die im Vergleich zum Dichtstromverfahren zum Teil wesentlich längere Entschwefelungsmittel-Einblaszeit bzw. Behandlungszeit angesehen.

[0012] Aufgrund des in den letzten Jahren stetig gestiegenen Bedarfs an tiefentschwefeltem Roheisen (mit Endschwefelgehalten von $\leq 0,005$ %) und der daraus resultierenden zusätzlichen Verlängerung der Behandlungszeit reichen die Kapazitäten der vorhandenen Entschwefelungsanlagen vielfach nicht mehr aus, und die Roheisenentschwefelung wird zum Engpaß innerhalb einer Raffinationskette der Rohstahlproduktion.

[0013] Der Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, ein Entschwefelungsverfahren dahin weiterzuentwickeln, daß im Vergleich zu dem zuletzt beschriebenen bekannten (kostenoptimierten) Verfahren eine Verkürzung der Einblaszeiten bei relativ günstigen Investitionskosten und bei einer Verringerung der Entschwefelungsmittelkosten erreicht wird.

[0014] Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß durch die im Ansprüche 1 angegebenen Merkmale erreicht, wobei vorteilhafte Ausgestaltungen dieser Erfindung in den Unteransprüchen angegeben sind.

[0015] Die Erfindung macht sich dabei die thermodynamischen und reaktionskinetischen Einflußfaktoren auf die Roheisenschmelze zunutze. Es seien daher zunächst die wichtigsten Einflußfaktoren auf die Effektivität der Roheisenentschwefelung mit Calciumcarbid und Kalk aufgezeigt:

- Hohes Verhältnis von Entschwefelungsmittel-Einblasrate zu Transportgasrate, um über die Bildung einer großen Anzahl kleiner Blasen/Bläschen den Wirkungsgrad der Entschwefelung zu verbessern;
- hohe Gasmengen für einen beschleunigten Konzentrationsausgleich in der Roheisenschmelze (Roheisen-Schmelzebad);
- niedrige Entschwefelungsmittel-Einblasraten, um den Wirkungsgrad der Entschwefelung über eine Verringerung der im Roheisen pro Zeiteinheit angebotenen Entschwefelungsmittelmenge zu erhöhen;
- reduzierende Bedingungen (d.h. Verringerung oder Beseitigung von Sauerstoff), da Calciumcarbid und Calciumsulfid eine höhere Affinität zu Sauerstoff haben als zu Schwefel;
- Entschwefelungsmittel mit geringen Entmischungstendenzen für die Sicherstellung der Reproduzierbarkeit der Entschwefelung;
- Lanzenausführung und Position der Einblaslanze in dem die Roheisenschmelze aufnehmenden Gefäß (Torpedopfanne oder dergl.), bei Optimierung der Strömungsverhältnisse in dem Gefäß.

[0016] Wesentliche Merkmale der Erfindung werden daher darin gesehen, daß das Schmelzebehandlungsmittel mit einem relativ hohen Anteil an reduzierend wirkendem Zusatzstoff verwendet und das Einblasen dieses Schmelzebehandlungsmittels bei Kombination von mehreren, thermodynamische und reaktionskinetische Erfordernisse berücksichtigenden Verfahrensparametern durchgeführt wird. Gegenüber dem oben beschriebenen Stand der Technik kann das erfindungsgemäße Verfahren bei relativ niedrigen Transportgasraten mit einem entsprechenden Anteil an Entschwefelungsmittel und einem relativ hohen Anteil an reduzierend wirkendem, gasabsplattendem Zusatzstoff betrieben werden. Besonders durch den relativ hohen Anteil an reduzierend wirkendem Zusatzstoff wird eine Vergrößerung der reaktiven Oberfläche des Entschwefelungsmittels bei gleichzeitiger intensiver Durchmischung der Roheisenschmelze ermöglicht. Durch die gleichzeitige Berücksichtigung thermodynamischer und reaktionskinetischer Einflußfaktoren bzw. Verfahrensparameter wird sowohl eine zeitoptimierte als auch eine kostenoptimierte Betriebsweise erreicht, d.h. eine Verkürzung der Einblaszeiten bei gleichzeitiger Verringerung der Entschwefelungsmittelkosten.

[0017] Bei diesem erfindungsgemäßen Verfahren werden in die Kombination der Verfahrensparameter wenigstens folgende Parameter - mit den sich daraus ergebenden Wirkungen - einbezogen:

- Ein relativ hohes Verhältnis von Schmelzebehandlungsmittel-Einblasrate zu Transportgasrate. Hierdurch ergibt sich eine relativ hohe Beladungsdichte, die im Roheisen-Schmelzebad eine Vielzahl kleiner Gasblasen bzw. Gasbläschen bewirkt, in denen sich die Entschwefelungsmittelpartikel befinden. Da kleinere Gasblasen eine relativ große spezifische Oberfläche (Blasenoberfläche) besitzen, wird mit einer hohen Beladungsdichte eine Verringerung der Entschwefelungsmittel-Verbräuche erreicht.
- Eine relativ hohe spezifische Gesamtgasmenge. Durch hohe spezifische Gesamtgasmenge wird infolge einer besonders intensiven Durchmischung des Roheisens (Rühreffekt) eine verbesserte Verteilung des Entschwefelungsmittels im Roheisen und ein beschleunigter Konzentrationsausgleich erreicht, was wiederum insgesamt zu einem besonders hohen Wirkungsgrad bei der Entschwefelung des Roheisens führt.
- Ein relativ hohes Verhältnis von durch den Zusatzstoff abgespaltener Gasmenge zu Transportgasmenge. Dies ergibt sich dadurch, daß die durch den Zusatzstoff freigesetzten bzw. abgespaltenen Gase Entschwefelungsmittelpartikel aus bestehenden Gasblasen herauslösen und in direktem Kontakt mit der schwefelhaltigen Roheisenschmelze bringen, wodurch ebenfalls der Wirkungsgrad der Entschwefelung verbessert bzw. erhöht wird.

[0018] Zusätzlich zu diesen Verfahrensparametern sei noch der relativ hohe Anteil bzw. die relativ große Menge an reduzierend wirkenden und durch den Zusatzstoff abgespaltenen Gase genannt, wodurch eine Desoxidation des Roheisens beschleunigt und eine Rückschwefelung des Reaktionsproduktes Calciumsulfid auf ein Minimum herabgesetzt wird.

[0019] Bei diesem erfindungsgemäßen Entschwefelungsverfahren wird ein Gemisch aus calciumhaltigen Entschwefelungsmitteln, enthaltend Calciumcarbid (CaC_2) und/ Kalk (CaO), und als gasabsplattendem Zusatzstoff ein reduzierend wirkender Gasabspalter verwendet wobei dieses Schmelzebehandlungsmittel aus folgende Anteile - in Gew.-% - besteht:

- 30 bis 72 %, vorzugsweise 40 bis 65 %, CaC_2
- 15 bis 62 %, vorzugsweise 20 bis 50 %, CaO
- 8 bis 20 %, vorzugsweise 10 bis 15 %, Gasabspalter

[0020] Als Gasabspalter können hierbei verschiedene Mittel eingesetzt werden, und zwar Gaskohle, Flammkohle, Kunststoffe oder andere Kohlenwasserstoffe, die jeweils bei Roheisentemperaturen von etwa 1.150 bis 1.500 °C reduzierende Gase abspalten (freisetzen).

[0021] Das Schmelzebehandlungsmittel wird mit einer Rate von etwa 0,67 bis 3,36 g pro mol Transportgas, vorzugsweise etwa 1,34 bis 2,24 kg pro mol Transportgas, in das Roheisen-Schmelzebad eingeblasen. Die spezifische Schmelzebehandlungsmittel-Einblasrate ist hierbei zweckmäßig im Bereich von etwa 0,13 bis 0,40 kg/(min t Roheisen), vorzugsweise etwa 0,15 bis 0,25 kg/(min t Roheisen), gewählt werden, während die aus der spezifischen Transportgasmenge und der spezifischen abgespaltenen Gasmenge gebildete spezifische Gesamtgasmenge im Bereich von etwa 0,36 bis 0,89 mol/(min * t Roheisen), vorzugsweise etwa 0,44 bis 0,67 mol/(min * t Roheisen), gewählt wird.

[0022] Bei dieser erfindungsgemäßen Verfahrensweise wird ferner ein Gasmengen-Verhältnis zwischen abgespaltenem Gas und Transportgas bei etwa 2 bis 8, vorzugsweise bei etwa 3 bis 5, gewählt werden.

[0023] Als Transportgas wird bevorzugt Stickstoff verwendet, obwohl auch andere geeignete Transportgasarten im Bedarfsfalle verwendet werden können, insbesondere getrocknete Druckluft, Erdgas und/oder Argon.

[0024] Bei diesem erfindungsgemäßen Verfahren wird generell so vorgegangen, daß das Schmelzebehandlungsmittel in fertig gemischtem Zustand aus Entschwefelungsmittel und Zusatzstoff (Gasabspalter) pneumatisch in das

Roheisen-Schmelzebad eingeblasen wird.

[0025] Nachfolgend sei ein Ausführungsbeispiel des erfindungsgemäßen Verfahrens im Vergleich zu dem weiter oben beschriebenen bekannten "kostenoptimierten Verfahren" beschrieben. Bei diesen Verfahren wurden Roheisenschmelzen in einer Torpedopanne mit Schmelzebehandlungsmitteln bzw. -gemischen entschwefelt, die einen Anteil an technischem Calciumcarbid (effektivste Entschwefelungskomponente) von 67 % enthielten.

[0026] Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren wurde der Anteil an Gasabspalter (Flammkohle) im Schmelzebehandlungsmittelgemisch auf 13 % begrenzt, um eine Beeinträchtigung der Treffsicherheit infolge möglicher Entmischungstendenzen zu minimieren. Um die Roheisenentschwefelung dennoch mit einer optimalen spezifischen Gesamtgasmenge von mindestens 0,5 mol pro Tonne Roheisen durchführen zu können, wurde die Schmelzebehandlungsmittel-Einblasrate - im Vergleich zu dem bekannten Verfahren - von 30 kg/min auf 40 kg/min erhöht.

[0027] Ein Vergleich der Verfahrensdaten zwischen dem erfindungsgemäßen Verfahren und dem bekannten "kostenoptimierten Verfahren" ist in der untenstehenden Tabelle 1 angeführt.

Tabelle 1

Verfahrensdaten	Erfindungsgemäßes Verfahren	Kostenoptimiertes Verfahren
Schmelzebehandlungsmittel-	67 % techn. Calciumcarbid 20% Kalk 13 % Flammkohle	67 % techn. Calciumcarbid 28% Kalk 5 % Flammkohle
Schmelzebehandlungsmittel-Einblasrate	40 kg/min	30 kg/min
Spezifische Schmelzebehandlungsmittel-Einblasrate	0,16 kg/(min t Roheisen)	0,12 kg/(min t Roheisen)
Transportgas	Stickstoff	Stickstoff
Transportgasmenge	22,3 mol/min	142,8 mol/min
Gasabspaltermenge	104,5 mol/min	30,1 mol/min
Gesamtgasmenge	126,8 mol/min	172,9 mol/min
Spezifische Gesamtgasmenge	0,52 mol/(min * t Roheisen)	0.71 mol/(min * t Roheisen)

[0028] In einer zweiten Tabelle sind die erfaßten Betriebsdaten einerseits für das erfindungsgemäße Verfahren und andererseits für das bekannte kostenoptimierte Verfahren angegeben.

Tabelle 2

Betriebsdaten	Erfindungsgemäßes Verfahren	Kostenoptimiertes Verfahren
Anzahl Chargen	45	242
Ø Roheisengewicht	241,8 t	242,1 t
Ø Roheisentemperatur	1405 °C	1408 °C
Ø Anfangsschwefelgehalt	0,057 %	0,058 %
Ø Endschwefelgehalt	0,005 %	0,005 %
Ø Entschwefelungsmittelverbrauch	5,75 kg/t Roheisen	7,33 g/t Roheisen
Ø Einblaszeit	34,8 min	59,1 min
Ø Lanzenstandzeit	750 min	750 min
Ø Roheisenverluste	3808 kg	4195 kg
Ø Spezifische Roheisenverluste	15,7 kg/t Roheisen	17,3 kg/t Roheisen
Ø Transportgasverbrauch	776 mol/charge	8,442 mol/charge
Ø spezifischer Transportgasverbrauch	3,21 mol/(min * t Roheisen)	34.9 mol/(min * t Roheisen)

[0029] Der obige Vergleich zeigt, daß durch das erfindungsgemäße Verfahren gegenüber dem bekannten Verfahren

noch weitere sich kostensparend und zeitsparend auswirkende Verringerungen erzielen lassen, und zwar insbesondere

- beim Verbrauch des Entschwefelungs- bzw. Schmelzebehandlungsmittels mit - 21,3 %,
- bei den Einblaszeiten mit - 41,1 %,
- bei der Anzahl der Einblaslanzen* mit -41,1 % und
- bei den Roheisenverlusten mit -9,2 %.

* infolge der verringerten Einblaszeit.

[0030] Zu den zuvor angegebenen Vorteilen durch die verschiedenen Verringerungen kommt noch hinzu, daß die Aufwendungen für den Transport und die Aufbereitung der Entschwefelungsschlacke verringert werden können.

Patentansprüche

1. Verfahren zum Entschwefeln einer Roheisenschmelze, wobei ein Schmelzebehandlungsmittel, das ein Gemisch aus wenigstens einem feinkörnigen, calciumhaltigen Entschwefelungsmittel und einem reduzierend wirkenden, gasabspaltenden Zusatzstoff enthält, mit Hilfe eines Transportgases in ein Roheisen-Schmelzebad eingeblasen wird, wobei das Schmelzebehandlungsmittel aus folgende Anteile - in Gew.-% - besteht :

- 30 bis 72 % CaC_2
- 15 bis 62 % CaO
- 8 bis 20 % gasabspaltender Zusatzstoff.

und wobei dass das Einblasen dieses Schmelzebehandlungsmittels bei Kombination von wenigstens folgenden, thermodynamische und reaktionskinetische Erfordernisse berücksichtigenden Verfahrensparametern durchgeführt wird:

- das Schmelzebehandlungsmittel wird mit einer Rate von 0,67 bis 3,36 kg pro mol Transportgas in das Roheisen-Schmelzebad eingeblasen;
- die spezifische Schmelzebehandlungsmittel-Einblasrate wird im Bereich von 0,13 bis 0,40 kg/(min t Roheisen) und die aus der spez. Transportgasmenge und der spez. abgespaltenen Gasmenge gebildete spez. Gesamtgasmenge im Bereich von 0,36 bis 0,89 mol/(min * t Roheisen) gewählt;
- das Gasmengen-Verhältnis zwischen abgespaltenem Gas und Transportgas wird bei 2 bis 8 gewählt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** als gasabspaltender Zusatzstoff Gaskohle, Flammkohle, Kunststoffe oder andere Kohlenwasserstoffe, die bei Roheisentemperaturen von etwa 1.150 bis 1.500 °C reduzierende Gase abspalten, eingesetzt werden.

3. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Schmelzebehandlungsmittel mit einer Rate von 1,34 bis 2,29 kg pro mol Transportgas, in das Roheisen-Schmelzebad eingeblasen wird.

4. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** die spezifische Schmelzebehandlungsmittel-Einblasrate im Bereich von 0,15 bis 0,25 kg/(min t Roheisen), und die aus der spez. Transportgasmenge und der spez. abgespaltenen Gasmenge gebildete spez. Gesamtgasmenge im Bereich von 0,44 bis 0,67 mol/(min * t Roheisen), gewählt wird.

5. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** ein Gasmengen-Verhältnis zwischen abgespaltenem Gas und Transportgas bei 3 bis 5, gewählt wird.

6. Verfahren nach wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** als Transportgas Stickstoff, getrocknete Druckluft, Erdgas und/oder Argon, bevorzugt jedoch Stickstoff verwendet wird.

7. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Schmelzebad-Behandlungsmittel in fertig gemischtem Zustand aus Entschwefelungsmittel und Zusatzstoff pneumatisch in das Roheisen-Schmelzebad eingeblasen wird.

Claims

1. Method for desulphurising molten pig iron, wherein a smelt treatment agent that contains a mix of at least one fine-grained, calcic desulphurising agent and a reductive gas-separating additive is blasted into a pig iron smelt with the help of a transfer gas, the smelt treatment agent consisting of the following components in % by wt.:

- 30 to 72 % CaC_2
- 15 to 62 % CaCO
- 8 to 20 % gas-separating additive,

and wherein the blasting-in of said smelt treatment agent is carried out while combining at least the following process parameters which take into account thermodynamic reaction-kinetic requirements:

- the smelt treatment agent is blasted into the pig iron smelt at a rate of 0.67 to 3.36 kg per mole of transfer gas;
- the specific smelt treatment agent blasting-in rate is chosen within the range from 0.13 to 0.40 kg/g (min t pig iron) and the specific total gas quantity constituted from the specific transfer gas quantity and the specific separated gas quantity is chosen within the range from 0.36 to 0.89 mole/(min * t pig iron);
- the gas quantity ratio of separated gas to transfer gas is chosen to be 2 to 8.

2. Method according to claim 1, **characterised in that** gas coal, bright-burning coal, plastics or other hydrocarbons that separate reductive gases at pig iron temperatures of around 1150 to 1500 °C are employed as the gas-separating additive.

3. Method according to claim 1, **characterised in that** the smelt treatment agent is blasted into the pig iron smelt at a rate of 1.34 to 2.29 kg per mole of transfer gas.

4. Method according to claim 1, **characterised in that** the specific smelt treatment agent blasting-in rate is chosen within the range from 0.15 to 0.25 kg/(min t pig iron), and the specific total gas quantity constituted from the specific transfer gas quantity and the specific separated gas quantity is chosen within the range from 0.44 to 0.67 mole/(min * t pig iron).

5. Method according to claim 1, **characterised in that** a gas quantity ratio of separated gas relative to transfer gas of 3 to 5 is chosen.

6. Method according to at least one of claims 1 to 5, **characterised in that** nitrogen, dried compressed air, natural gas and/or argon, though preferably nitrogen, is used as the transfer gas.

7. Method according to claim 1, **characterised in that** the smelt treatment agent in the form of a ready mix of desulphurising agent and additive is blasted pneumatically into the pig iron smelt.

Revendications

1. Procédé pour la désulfuration d'une fonte liquide, dans le cadre duquel un agent de traitement de la fonte, comprenant un mélange composé au moins d'un agent de désulfuration à grain fin, contenant du calcium, et d'un additif de dégagement d'un gaz, à action réductrice, est injecté, à l'aide d'un gaz de transport, dans un bain de fusion de fonte, ledit agent de traitement de la fonte comprenant les composants suivants, en % de poids :

- 30 à 72 % CaC_2
- 15 à 62 % CaO
- 8 à 20 % d'additif dégageant un gaz

et dans lequel l'injection de cet agent de traitement de la fonte est effectuée en combinant au moins les paramètres de procédé suivants, prenant en considération les exigences thermodynamiques et de cinétique des réactions :

l'agent de traitement est injecté, avec un débit de 0,67 à 3,36 kg par mole de gaz de transport, dans le bain de fusion de fonte;

le taux d'injection spécifique de l'agent de traitement de la fonte est sélectionné dans une gamme de 0,13 à 0,40 kg/(min*t fonte), et la quantité de gaz totale, spécifique, formée par la quantité spécifique de gaz de transport et la quantité spécifique de gaz dégagé, est sélectionnée dans une gamme de 0,36 à 0,89 mol/min*t de fonte) ;

le rapport des quantités de gaz, entre le gaz dégagé et le gaz de transport, est sélectionné dans un intervalle de 2 à 8.

2. Procédé selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** l'on emploie comme additif de dégagement de gaz du charbon à gaz, du charbon flamant, des matières plastiques ou d'autres hydrocarbures qui dégagent des gaz réducteurs à des températures de la fonte d'environ 1150 à 1500 °C.

3. Procédé selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** l'agent de traitement de la fonte est injecté dans le bain de fusion de fonte à raison de 1,34 à 2,29 kg par mole de gaz de transport.

4. Procédé selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** le taux d'injection spécifique d'agent de traitement de la fonte est sélectionné dans une gamme de 0,15 à 0,25 kg/(min*t fonte) et la quantité de gaz totale, spécifique, formée par la quantité spécifique de gaz de transport et la quantité spécifique de gaz dégagé, est sélectionnée dans une gamme de 0,44 à 0,67 mol/(min*t fonte).

5. Procédé selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** le rapport des quantités de gaz, entre le gaz dégagé et le gaz de transport est choisi de 3 à 5.

6. Procédé selon au moins l'une des revendications 1 à 5, **caractérisé en ce que** l'on utilise comme gaz de transport de l'azote, de l'air comprimé, séché, du gaz naturel et / ou de l'argon, la préférence allant cependant à l'azote.

7. Procédé selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** l'agent de traitement de la fonte, à l'état de mélange prêt à l'usage, à base d'agent de désulfuration et d'additif, est injecté dans le bain de fusion de fonte, de manière pneumatique.