



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) **EP 1 498 499 A1**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:
19.01.2005 Patentblatt 2005/03

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

(21) Anmeldenummer: **04450140.1**

(22) Anmeldetag: **07.07.2004**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR
HU IE IT LI LU MC NL PL PT RO SE SI SK TR**
Benannte Erstreckungsstaaten:
AL HR LT LV MK

(30) Priorität: **14.07.2003 AT 10802003**

(71) Anmelder: **Donau Chemie Aktiengesellschaft
1030 Wien (AT)**

(72) Erfinder:
• **Zimmermann, Johann, Dipl.-HTL.-Ing.
6574 Pettneu (AT)**
• **Groschner, Michael, Dipl.-Ing., Dr.
2482 Münchendorf (AT)**
• **Wiesböck, Rainer, Dipl.-Ing., Dr.
2002 Grossmugl (AT)**

(74) Vertreter: **Schwarz, Albin, Dr. et al
Wipplingerstrasse 32
1010 Wien (AT)**

(54) **Mittel zur Entschwefelung von Metallschmelzen**

(57) Die Erfindung betrifft ein Mittel zur Entschwefelung von Roheisenschmelzen, welches Mittel Calciumcarbid und/oder Calciumoxid sowie eine kohlenstoffhaltige Verbindung enthält und dadurch gekennzeichnet ist, dass es ein Alkali- und/oder ein Erdalkaliphosphat enthält.

EP 1 498 499 A1

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Mittel zur Entschwefelung von Metallschmelzen, insbesondere Roheisenschmelzen, welches Mittel Calciumcarbid und/oder Calciumoxid sowie eine kohlenstoffhaltige Verbindung enthält.

[0002] In europäischen und amerikanischen Stahlwerken werden zur Entschwefelung von Roheisenschmelzen Entschwefelungsmittel verwendet, die in das flüssige Roheisen eingebracht werden. Dazu wird das Mittel mit Eintauchlanzen pneumatisch in die Schmelze eingeblasen, wobei sowohl Monoinjektion als auch Mehrfachinjektion (Koinjektion) angewendet wird.

[0003] Mittel zur Entschwefelung von Metallschmelzen auf Basis von Calciumcarbid und/oder Calciumoxid sind bekannt. Die DE 39 08 071 A1 beschreibt derartige Mittel auf Basis von im Schmelzfluß gewonnenen CaC_2 -CaO-Kristallgemengen mit maximal 62% CaC_2 , gasabspaltenden Substanzen und bis zu 44% metallischem Magnesium.

[0004] Aus der EP 0 226 994 A1 ist ein feinkörniges Mittel zum Entschwefeln von Eisenschmelzen bekannt, welches aus einem technischen Calciumcarbid, getrockneter Kohle mit einem Gehalt von mindestens 15 Gew.-% flüchtigen Bestandteilen und gegebenenfalls feinkörnigem Magnesium besteht.

[0005] Das in der EP 0 164 592 A1 beschriebene Mittel besteht wiederum aus einer Kombination von Calciumcarbid, wenigstens einer Wasserstoff-abspaltenden Substanz und Magnesium.

[0006] Die US-A - 4,159,906 beschreibt ein Entschwefelungsmittel, welches Calciumcarbid oder Calciumcyanamid und ein Additiv enthält, welches bei der Temperatur des geschmolzenen Metalls Wasser oder Wasserstoff ergibt. Als bevorzugte Additive werden Alkalimetallhydride, Polyethylen oder Polyamid für die Wasserstoffbildung, und ein Hydrat aus Kalk und Erdalkaliboraten für die Wasserbildung genannt.

[0007] Ein weiteres Verfahren zur Behandlung von Roheisenschmelzen zu deren Entschwefelung ist aus der EP 0 530 552 A1 bekannt. Dazu werden in die Schmelze in der Anfangsphase Feststoffe eingeblasen, die die Anfangsschlacke desoxidieren und ihre Basizität erhöhen. In der mittleren Phase wird ein Entschwefelungsmittel zur Hauptentschwefelung eingeblasen, und in der Schlussphase werden solche Feststoffe eingeblasen, die die Schmelze reinigen und die Schlussentschwefelung bewirken.

[0008] Bei der Entschwefelung ist man bestrebt, mit möglichst wenig Entschwefelungsmittel auszukommen. Es besteht m.a.W. das Bestreben, möglichst wenig Entschwefelungsmittel in die Roheisenschmelze einzubringen und dennoch einen hohen Entschwefelungsgrad zu erreichen.

[0009] Hier setzt nun die vorliegende Erfindung an, die sich die Aufgabe stellt, ein Mittel zur Entschwefelung von Metallschmelzen, insbesondere Roheisenschmelzen der eingangs erwähnten Art zur Verfügung zu stellen, welches effizienter als herkömmliche Mittel ist.

[0010] Diese Aufgabe wird mit einem Mittel erreicht, welches Calciumcarbid und/oder Calciumoxid sowie eine kohlenstoffhaltige Verbindung und zusätzlich ein Alkali- und/oder ein Erdalkaliphosphat enthält.

[0011] Als Alkali- bzw. Erdalkaliphosphat eignen sich Ortho- und Metaphosphate, aber auch Fluorphosphate, und zwar in Neutralsalzform und auch als saure Salze. Es hat sich gezeigt, dass sich aber auch natürlich vorkommende Phosphate mit mineraltypischen Beimengungen, wie z.B. Apatit, Fluorapatit oder Hydroxylapatit, eignen.

[0012] Als kohlenstoffhaltige Verbindung eignen sich z.B. Kohle, Harnstoff, Kohlenwasserstoffe, Polyethylen, Polyurethan oder Gummi, und zwar bevorzugt in einer Menge zwischen 0,5 bis 15 Gew.-%.

[0013] Eine bevorzugte Ausführungsform des erfindungsgemäßen Mittels enthält das Alkaliund/oder das Erdalkaliphosphat in einer Menge von insgesamt bis 10 Gew.-%.

[0014] Besonders bevorzugt ist ein Gehalt von 0,5 bis 8 Gew.-% an Alkali- und/oder Erdalkaliphosphat.

[0015] Die Entschwefelungswirkung mit dem erfindungsgemäßen Mittel ist dann besonders ausgeprägt, wenn das Alkali- und/oder das Erdalkaliphosphat in Pulverform mit einer Korngröße von maximal 0,2 mm vorliegt.

[0016] Das erfindungsgemäße Mittel kann ferner metallisches Magnesium und/oder Magnesiumlegierungen enthalten, wobei der Anteil an Magnesium und/oder Magnesiumlegierungen insbesondere zwischen 2 und 35 Gew.-% liegt.

[0017] Insbesondere bevorzugt ist, wenn das Magnesium und/oder die Magnesiumlegierungen in Pulverform mit einer Korngröße bis 1,0 mm und die anderen Inhaltsstoffe des erfindungsgemäßen Mittels in Pulverform mit einer Korngröße von maximal 0,2 mm vorliegen.

[0018] Die Erfindung betrifft ferner ein Verfahren zur Herstellung des erfindungsgemäßen Mittels zur Entschwefelung von Roheisenschmelzen, welches Verfahren dadurch gekennzeichnet ist, dass ein Gemisch enthaltend Calciumcarbid und/oder Calciumoxid, eine kohlenstoffhaltige Verbindung sowie das Alkali- und/oder das Erdalkaliphosphat vermahlen wird, worauf gegebenenfalls pulverförmiges Magnesium oder eine pulverförmige Magnesiumlegierung, jeweils mit einer Korngröße bis 1,0 mm, eingemischt wird.

[0019] Darüberhinaus betrifft die Erfindung die Verwendung des erfindungsgemäßen Mittels zur Entschwefelung von Metallschmelzen, insbesondere Roheisenschmelzen.

[0020] Die Erfindung betrifft darüber hinaus ein Verfahren zur Herstellung von entschwefelten Metallen, insbesondere Roheisen, und ist dadurch gekennzeichnet, dass das zu entschwefelnde Metall geschmolzen wird, worauf die erhaltene Metallschmelze mit dem erfindungsgemäßen Entschwefelungsmittel in Kontakt gebracht wird.

[0021] Mit den nachfolgenden Beispielen werden bevorzugte Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung noch näher erläutert.

[0022] Zur Bewertung des erzielten Entschwefelungsgrades wurde der sogenannte K-Wert herangezogen, der sich folgendermaßen errechnet:

$$K = \text{kg Entschwefelungsmittel} / (\text{t Roheisen} \times \ln (SA/SE))$$

SA = Anfangsgehalt Schwefel (in ppm) im Roheisen

SE = Endgehalt Schwefel (in ppm) im Roheisen

[0023] Es wurde somit zuerst der Schwefelgehalt im unbehandelten Roheisen in ppm bestimmt (= SA), dann das Roheisen entschwefelt und danach wieder der Schwefelgehalt (= Endgehalt SE) bestimmt, worauf der K-Wert gemäß obiger Formel errechnet wurde.

[0024] Bei der Verwendung des erfindungsgemäßen Entschwefelungsmittels ergab sich unter vergleichbaren Bedingungen ein geringerer K-Wert, dessen Absenkung in den nachfolgenden Beispielen in % errechnet wurde und als Maß für die verbesserte Entschwefelung zu werten ist.

Beispiel 1

[0025] Es wurde eine Pfannenentschwefelung mittels Monoinjektion durchgeführt. Dazu wurden 142 t Roheisenschmelze enthaltend 463 ppm Schwefel mit 570 kg erfindungsgemäßem Entschwefelungsmittel behandelt, wobei das Entschwefelungsmittel folgende Zusammensetzung aufwies:

- 90% technisches Carbid enthaltend 77,5 % CaC_2
- 6% technisches Calciumoxid enthalten 94 % CaO
- 1% Kohle
- 1% Harnstoff
- 2% Phosphat (Gemisch aus Alkali- und Erdalkaliphosphat)

[0026] Nach Entschwefelung mit dem erfindungsgemäßen Mittel wurde der Schwefelgehalt mit 22 ppm bestimmt, woraus sich ein K-Wert von 1,318 ergibt.

Vergleichsbeispiel 1

[0027] Es wurde analog Beispiel 1 vorgegangen, wobei jedoch statt des erfindungsgemäßen Entschwefelungsmittels folgendes Mittel eingesetzt wurde:

- 90% technisches Carbid enthaltend 77,5 % CaC_2
- 7% technisches Calciumoxid enthalten 94 % CaO
- 2% Kohle
- 1% Harnstoff

[0028] Nach Entschwefelung mit dem obigen Mittel wurde der Schwefelgehalt mit 25 ppm bestimmt, woraus sich ein K-Wert von 1,375 ergibt.

[0029] Durch Vergleich mit dem Beispiel 1 kann errechnet werden, dass sich der K-Wert durch Einsatz des erfindungsgemäßen Mittels um 4,2 % absenken ließ.

Beispiel 2

[0030] Es wurde eine Torpedoentschwefelung mittels Monoinjektion durchgeführt. Dazu wurden 381 t Roheisenschmelze enthaltend 250 ppm Schwefel mit 950 kg erfindungsgemäßem Entschwefelungsmittel behandelt, wobei das Entschwefelungsmittel folgende Zusammensetzung aufwies:

- 95% technisches Calciumoxid enthaltend 94 % CaO
- 2% Kohle
- 1% Harnstoff
- 2% Phosphat (Erdalkaliphosphat, u.zw. ein Gemisch aus Apatit und Fluorapatit)

[0031] Nach Entschwefelung mit dem erfindungsgemäßen Mittel wurde der Schwefelgehalt mit 52 ppm bestimmt, woraus sich ein K-Wert von 1,588 ergibt.

Vergleichsbeispiel 2

[0032] Es wurde analog Beispiel 2 vorgegangen, wobei jedoch statt des erfindungsgemäßen Entschwefelungsmittels folgendes Mittel eingesetzt wurde:

95% technisches Calciumoxid enthalten 94 % CaO
3% Kohle
2% Harnstoff

[0033] Nach Entschwefelung mit dem obigen Mittel wurde der Schwefelgehalt mit 56 ppm bestimmt, woraus sich ein K-Wert von 1,667 ergibt.

[0034] Durch Vergleich mit dem Beispiel 2 kann errechnet werden, dass sich der K-Wert durch Einsatz des erfindungsgemäßen Mittels um 4,7 % absenken ließ.

Beispiel 3

[0035] Es wurde eine Torpedoentschwefelung mittels Monoinjektion durchgeführt. Dazu wurden 158 t Roheisenschmelze enthaltend 260 ppm Schwefel mit 275 kg erfindungsgemäßem Entschwefelungsmittel behandelt, wobei das Entschwefelungsmittel folgende Zusammensetzung aufwies:

88% technisches Carbid enthaltend 77,5 % CaC_2
1% technisches Calciumoxid enthalten 94 % CaO
2% Kohle
1% Harnstoff
8% Phosphat (Erdalkaliphosphat, u.zw. Gemisch aus Fluorapatit und Hydroxylapatit)

[0036] Das Gemisch wurde auf eine Teilchengröße im Bereich von ca. 0,5 mm mit 2 % metallischem Magnesiumpulver derselben Teilchengröße vermischt.

[0037] Nach Entschwefelung mit dem erfindungsgemäßen Mittel wurde der Schwefelgehalt mit 40 ppm bestimmt, woraus sich ein K-Wert von 0,930 ergibt.

Vergleichsbeispiel 3

[0038] Es wurde analog Beispiel 3 vorgegangen, wobei jedoch statt des erfindungsgemäßen Entschwefelungsmittels folgendes Mittel eingesetzt wurde:

88% technisches Carbid enthaltend 77,5 % CaC_2
7% technisches Calciumoxid enthalten 94 % CaO
4% Kohle
1% Harnstoff

[0039] Das Gemisch wurde auf eine Teilchengröße im Bereich von ca. 0,5 mm mit 2 % metallischem Magnesiumpulver derselben Teilchengröße vermischt.

[0040] Nach Entschwefelung mit dem obigen Mittel wurde der Schwefelgehalt mit 47 ppm bestimmt, woraus sich ein K-Wert von 1,018 ergibt.

[0041] Durch Vergleich mit dem Beispiel 3 kann errechnet werden, dass sich der K-Wert durch Einsatz des erfindungsgemäßen Mittels um 8,6 % absenken ließ.

Patentansprüche

1. Mittel zur Entschwefelung von Metallschmelzen, insbesondere von Roheisenschmelzen, welches Mittel Calciumcarbid und/oder Calciumoxid sowie eine kohlenstoffhaltige Verbindung enthält, **dadurch gekennzeichnet, dass** es ein Alkali- und/oder ein Erdalkaliphosphat enthält.

2. Mittel nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Alkali- und/oder das Erdalkaliphosphat in einer Menge von insgesamt bis 10 Gew.-% enthalten ist.
3. Mittel nach Anspruch 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Alkali- und/oder das Erdalkaliphosphat in einer Menge von 0,5 bis 8 Gew.-% enthalten ist.
4. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** Alkaliund/oder das Erdalkaliphosphat in Pulverform mit einer Korngröße von maximal 0,2 mm vorliegt.
5. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** es metallisches Magnesium und/oder Magnesiumlegierungen enthält.
6. Mittel nach Anspruch 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Anteil an Magnesium und/oder Magnesiumlegierungen zwischen 2 und 35 Gew.-% beträgt.
7. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Magnesium und/oder die Magnesiumlegierungen in Pulverform mit einer Korngröße bis 1,0 mm und die anderen Inhaltsstoffe in Pulverform mit einer Korngröße von maximal 0,2 mm vorliegen.
8. Verfahren zur Herstellung eines Mittels zur Entschwefelung von Roheisenschmelzen gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet, dass** ein Gemisch enthaltend Calciumcarbid und/oder Calciumoxid, eine kohlenstoffhaltige Verbindung sowie das Alkaliund/oder das Erdalkaliphosphat vermahlen wird, worauf gegebenenfalls pulverförmiges Magnesium oder eine pulverförmige Magnesiumlegierung, jeweils mit einer Korngröße bis 1,0 mm, eingemischt wird.
9. Verwendung eines Mittels gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7 zur Entschwefelung von Metallschmelzen, insbesondere Roheisenschmelzen.
10. Verfahren zur Herstellung von entschwefelten Metallen, **dadurch gekennzeichnet, dass** das zu entschwefelnde Metall geschmolzen wird, worauf die erhaltene Metallschmelze mit einem Entschwefelungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 7 in Kontakt gebracht wird.
11. Verfahren nach Anspruch 10, **dadurch gekennzeichnet, dass** als Metallschmelze eine Roheisenschmelze eingesetzt wird.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 04 45 0140

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.7)
A	EP 0 602 540 A (FREISSMUTH ALFRED) 22. Juni 1994 (1994-06-22) * das ganze Dokument *	1-11	C21C1/02
A	EP 0 974 673 A (KRUPP POLYSIUS AG) 26. Januar 2000 (2000-01-26) * das ganze Dokument *	1-11	
A	EP 0 225 560 A (CRESPI GIOVANNI) 16. Juni 1987 (1987-06-16) * das ganze Dokument *	1-11	
A	EP 0 582 970 A (FREISSMUTH ALFRED) 16. Februar 1994 (1994-02-16) * das ganze Dokument *	1-11	
A	EP 0 745 143 A (DONAU CHEMIE AG) 4. Dezember 1996 (1996-12-04) * das ganze Dokument *	1-11	
A	WO 95/33859 A (DONAU CHEMIE AG ; FREISSMUTH ALFRED (DE)) 14. Dezember 1995 (1995-12-14) * das ganze Dokument *	1-11	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.7) C21C
A	DELHEY H-M ET AL: "BEHANDLUNG DES ROHEISENS MIT KALK UND CALCIUMCARBID NACH DEM TAUCHLANZENVERFAHREN" STAHL UND EISEN, VERLAG STAHL EISEN GMBH. DUSSELDORF, DE, Bd. 109, Nr. 24, 4. Dezember 1989 (1989-12-04), Seiten 1207-1214, XP000103829 ISSN: 0340-4803 * das ganze Dokument *	1-11	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort München		Abschlußdatum der Recherche 28. September 2004	Prüfer Bergman, L
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 anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			

EPO FORM 1503 03.82 (P04C03)



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 04 45 0140

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.7)
A	<p>FREISSMUTH A: "ENTSCHWEFELUNG VON ROHEISEN MIT CALCIUMCARBID - DER HEUTIGE STAND UND MOEGLICHE ENTWICKLUNGEN" STAHL UND EISEN, VERLAG STAHL EISEN GMBH. DUSSELDORF, DE, Bd. 117, Nr. 9, 15. September 1997 (1997-09-15), Seiten 53-59, XP000703430 ISSN: 0340-4803 * das ganze Dokument *</p> <p>-----</p>	1-11	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.7)
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort München		Abschlußdatum der Recherche 28. September 2004	Prüfer Bergman, L
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE		<p>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 anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument</p>	
<p>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</p>			

EPO FORM 1503 03.82 (P04C03)

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 04 45 0140

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.

Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am

Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

28-09-2004

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0602540	A	22-06-1994	DE	4242328 A1	16-06-1994
			AT	214106 T	15-03-2002
			DE	59310267 D1	11-04-2002
			EP	0602540 A1	22-06-1994
			JP	6235011 A	23-08-1994
			US	5385599 A	31-01-1995
			ZA	9309420 A	10-08-1994

EP 0974673	A	26-01-2000	DE	19833037 A1	27-01-2000
			EP	0974673 A1	26-01-2000

EP 0225560	A	16-06-1987	IT	1201506 B	02-02-1989
			BR	8606120 A	22-09-1987
			EP	0225560 A1	16-06-1987
			ES	2000806 A6	16-03-1988
			NO	864841 A	04-06-1987

EP 0582970	A	16-02-1994	DE	4226833 A1	17-02-1994
			AT	164887 T	15-04-1998
			DE	59308374 D1	14-05-1998
			EP	0582970 A1	16-02-1994
			US	5336293 A	09-08-1994

EP 0745143	A	04-12-1996	AT	406690 B	25-07-2000
			DE	59506954 D1	04-11-1999
			EP	0745143 A1	04-12-1996
			AT	229994 A	15-12-1999
			WO	9617963 A1	13-06-1996
			AT	185166 T	15-10-1999

WO 9533859	A	14-12-1995	AT	115194 A	15-07-1997
			WO	9533859 A1	14-12-1995

EPO FORM P0461

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82