



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



Veröffentlichungsnummer: **0 530 552 A1**

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

Anmeldenummer: **92113707.1**

Int. Cl.⁵: **C21C 1/02**

Anmeldetag: **12.08.92**

Priorität: **28.08.91 DE 4128499**

Veröffentlichungstag der Anmeldung:
10.03.93 Patentblatt 93/10

Benannte Vertragsstaaten:
AT BE DE ES FR GB IT LU NL SE

Anmelder: **THYSSEN STAHL AG**
August-Thyssen-Strasse 1
W-4000 Düsseldorf 1(DE)

Erfinder: **Abele, Karl-Heinz, Dipl.-Ing.**
Theodor-Storm-Strasse 16
W-4220 Dinslaken(DE)
Erfinder: **Van den Boom, Heinz, Dipl.-Ing.**

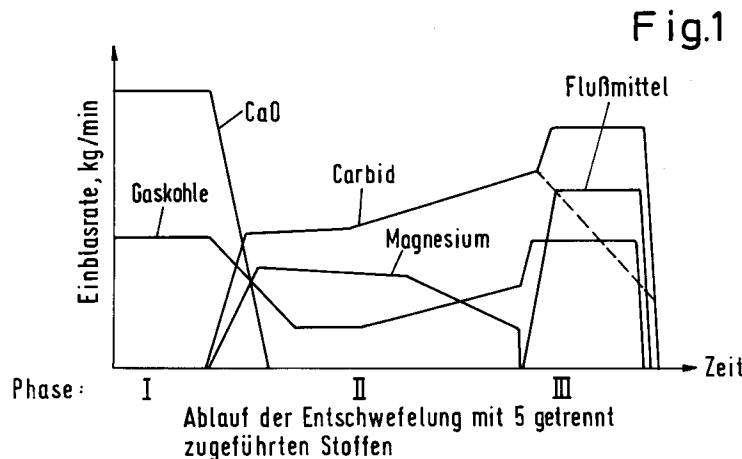
Sonnenstrasse 121
W-4100 Duisburg 18(DE)
Erfinder: **Ender, Alfred, Dr.rer.nat.**
Panderstrasse 16a
W-4100 Duisburg 17(DE)
Erfinder: **Hees, Eckart, Dipl.-Ing.**
Heisterbusch 91
W-4220 Dinslaken(DE)
Erfinder: **Meichsner, Walter, Dipl.-Ing.**
Kaiserstrasse 52
W-4150 Krefeld(DE)

Vertreter: **Cohausz & Florack Patentanwälte**
Postfach 14 01 61 Schumannstrasse 97
W-4000 Düsseldorf 1 (DE)

Verfahren zur Behandlung von Roheisenschmelzen zu deren Entschwefelung.

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Behandlung einer Roheisenschmelze zu deren Entschwefelung in einem Behälter. Kennzeichen der Erfindung ist, daß die Behandlung in drei Phasen durchgeführt wird: In der Anfangsphase werden solche Feststoffe eingeblasen, die die Anfangsschlacke desoxidieren und ihre Basizität erhöhen sowie eine Umlaufbewegung der Schmelze bewirken, bzw. eine basische desoxidierte Abdeckschlacke bilden.

In der mittleren Phase wird ein Entschwefelungsmittel zur Hauptentschwefelung eingeblasen werden und in der Schlußphase werden solche Feststoffe eingeblasen, die die Schmelze reinigen und eine Schlußentschwefelung bewirken sowie die sich gebildete Entschwefelungsschlacke so beeinflussen, daß ihr Gehalt an Eisengranalien gering ist.



EP 0 530 552 A1

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Behandlung von Roheisenschmelzen zu deren Entschwefelung in einem Behälter, insbesondere in einer Umfüllpfanne, die eine saure, oxidierte Anfangsschlacke aufweisen, durch Einblasen von feinkörnigen Feststoffen in die Schmelze mit einem Fördergas über eine Einblaslanze, sowie eine Variante, bei der die Anfangsschlacke vor der Behandlung von der Roheisenschmelze entfernt und eine neue Abdeckschlacke gebildet wird.

Bei der Entschwefelung von Roheisen ist es bekannt, zwei Behandlungsstoffe, beispielsweise ein Erdalkalicarbonat, wie Calciumcarbonat, und ein metallisches Reduktionsmittel, wie feinkörniges Magnesium (DE-OS 27 08 424, DE-OS 27 08 424, DE-OS 26 50 113, US-PS-3 998 625) oder eine Mischung aus zwei Behandlungsstoffen und einem weiteren Behandlungsstoff, beispielsweise Calciumcarbid und eine gasabspaltende Kohle als Mischung und feinkörniges Magnesium (EP-OS 0 226 994), oder drei Behandlungsstoffe, beispielsweise Calciumcarbid, eine gasabspaltende Kohle und feinteiliges Magnesium (US-PS 4 832 739), getrennt zu fluidisieren und die Fluidate unmittelbar vor ihrem Eintritt in die Schmelze zu vereinigen.

Diese als Koinjektion bezeichnete Einblastechnik hat zu einer Verbesserung der Entschwefelung von Roheisenschmelzen geführt. Bei einer Weiterentwicklung der Koinjektion von Calciumcarbid und Magnesium bei einem Verhältnis von 3,5 : 1 ist ferner eine Vorbehandlung und eine Nachbehandlung mit ca. 90 kg bzw. ca. 136 kg Calciumcarbid durchgeführt worden (73 rd Steel-making Conference Proceedings, Vol. 73, Detroit Meeting, March 25 - 28, 1990, S. 351 - 355). Ein weiteres ähnliches Verfahren ist aus der DE-OS 39 42 405 bekannt. Es treten jedoch weiterhin Nachteile auf:

1. Roheisen, das im Hochofen erzeugt wurde, weist eine saure, oxidierte Anfangsschlacke auf. Wird, wie bei den vorbeschriebenen, zum Stand der Technik gehörenden Verfahren, in der Anfangsphase mit feinkörnigem Magnesium entschwefelt, können die sich bildenden Magnesiumsulfide (MgS) von der Schlacke nicht aufgenommen werden.
2. Eine ausreichende Dispergierung der Entschwefelungsmittel und eine auf den Reaktionsverlauf abgestimmte Badumlaufbewegung lassen sich nicht optimal einstellen.
3. Eine auf den momentanen Schwefelgehalt der Roheisenschmelze abgestimmte Zufuhr von feinteiligem Magnesium läßt sich nicht optimal durchführen.
4. Eine Konditionierung/Modifikation der Endschlacke, d. h. eine Verringerung der Eisen-Aufnahme, läßt sich nicht optimal erreichen. Ferner läßt sich das Ausspülen von schwebenden Magnesiumsulfiden in der Schmelze und die Umsetzung von gelöstem Magnesium mit dem Schwefel der Schmelze nicht optimal durchführen.

Die vorliegende Erfindung hat sich die Aufgabe gestellt, die Anfangsschlacke so zu beeinflussen, daß sie für die Magnesiumsulfide aufnahmefähig ist und eine optimale Dispergierung der Entschwefelungsmittel in der Schmelze mit einer auf den Reaktionsablauf optimal abgestimmten Badumlaufbewegung gewährleistet. Schließlich sollen Störeinflüsse beseitigt werden, die auf einer unkontrollierten Rückschwefelung beruhen, so daß die Zugabe von feinkörnigem Magnesium auf den Schwefelgehalt der Schmelze besser abgestimmt und die Modifikation der Schlacke zur Begrenzung der Aufnahme von Eisen in die Schlacke, sowie das Ausspülen der Magnesiumsulfide aus der Schmelze verbessert werden kann. Gelöst wird die Aufgabe bei einem Verfahren der eingangs beschriebenen Gattung gemäß Anspruch 1 dadurch, daß

- in der Anfangsphase solche Feststoffe eingeblasen werden, die die Anfangsschlacke desoxidieren und ihre Basizität erhöhen sowie eine Umlaufbewegung der Schmelze bewirken und
- in der mittleren Phase ein oder mehrere Entschwefelungsmittel zur Hauptentschwefelung eingeblasen werden und
- in der Schlußphase solche Feststoffe eingeblasen werden, die die Schmelze reinigen und eine Schlußentschwefelung bewirken, sowie die sich gebildete Entschwefelungsschlacke so beeinflussen, daß ihr Gehalt an Eisengranalien gering ist.

Anspruch 2 kennzeichnet eine Verfahrensvariante, bei der die saure, oxidierte Anfangsschlacke vor der Behandlung von der Roheisenschmelze entfernt wird. Bei dieser Variante werden in der Anfangsphase solche Feststoffe eingeblasen, die eine basische, desoxierende, die Roheisenschmelze abdeckende Schlacke bilden und eine Umlaufbewegung der Schmelze bewirken. Die Merkmale der beiden weiteren Phasen stimmen mit denen von Anspruch 1 überein.

In Abweichung von bisherigen Entschwefelungsverfahren, bei denen von Beginn der Behandlung an Entschwefelungsmittel in die Roheisenschmelze eingeblasen werden, wird erfindungsgemäß der eigentlichen Entschwefelungsphase eine Behandlung als Anfangsphase vorgeschaltet und eine weitere Behandlung als Schlußphase nachgeschaltet. Auf diese Weise lassen sich in vorteilhafter Weise die geschilderten Nachteile vermeiden und eine verbesserte Entschwefelung der Roheisenschmelzen erzielen.

Bevorzugt werden

- in der Anfangsphase (I) desoxierende und/oder kalkhaltige und/oder gasabspaltende Feststoffe,

- in der mittleren Phase (II) der Behandlung als Entschwefelungsstoffe Magnesiumträger und/oder Calciumverbindungen gegebenenfalls mit gasabspaltenden Feststoffen und Flußmitteln

eingeblassen. Die kalkhaltigen Feststoffe können ausgewählt werden aus der Gruppe Kalk, Kalkstein und Dolomit. Die gasabspaltenden Feststoffe für die Anfangsphase sind gemäß Anspruch 12 ausgewählt aus der Gruppe Flammkohle, Gasflammkohle, Braunkohle, Kalkstein und Dolomit, während die gasabspaltenden Feststoffe für die II. und III. Phase ausgewählt sind aus der Gruppe Flammkohle, Gasflammkohle, Braunkohle und Diamidkalk.

Die desoxidierenden Feststoffe, die während der I. Phase in die Roheisenschmelze eingeblassen werden, sind gemäß Anspruch 14 ausgewählt aus der Gruppe Aluminium und Polyethylen. Polyethylen wirkt direkt im Schlackenbereich und senkt die Sauerstoffaktivität; insgesamt wird die Aufnahmefähigkeit der Anfangsschlacken für Sulfide erhöht.

Die Calciumverbindungen, die während der mittleren Phase und der Schlußphase als Entschwefelungsmittel in die Roheisenschmelze eingeblassen werden, sind gemäß Anspruch 15 ausgewählt aus der Gruppe fließfähiger, reaktiver Kalk und technisches Calciumcarbid. Die Magnesiumträger, die während der mittleren Phase der Behandlung in die Roheisenschmelze eingeblassen werden, sind gemäß Anspruch 16 ausgewählt aus der Gruppe metallisches Magnesium, mit oder ohne Beschichtungen, alleine oder im Gemisch mit Kalk, CaC_2 , Calcium-Aluminate, aluminiumhaltiger Kugelmühlstaub, Tonerde und Magnesiumoxid.

Die Flußmittel, die in der Schlußphase der Behandlung in die Schmelze eingeblassen werden, sind gemäß Anspruch 17 ausgewählt aus der Gruppe Flußspat und Soda (Natriumcarbonat).

Nach einer weiteren Ausgestaltung gemäß Anspruch 18 können die kalkhaltigen Feststoffe mit einem aluminiumhaltigen Stoff gemischt sein. Entsprechendes gilt gemäß Anspruch 19 für die Calciumcarbidträger. Nach Anspruch 20 sind die aluminiumhaltigen Feststoffe ausgewählt aus der Gruppe Aluminium, Hüttenaluminium und aluminiumhaltiger Kugelmühlstaub.

Beim erfindungsgemäßen Verfahren werden bevorzugt in der Anfangsphase der Behandlung kalkhaltige und gasabspaltende Feststoffe in die Schmelze eingeblassen, um die Anfangsschlacke zu desoxidieren und um eine Umlaufbewegung der Schmelze vorzunehmen. Durch den Zusatz kalkhaltiger Feststoffe, wie Kalk als Basenträger, wird die Basizität der Schlacke erhöht und auf diese Weise eine Neutralisation erreicht. Durch die gasabspaltenden Feststoffe zusammen mit dem eingeblassenen Fördergas wird die Schmelze gerührt. Das Silizium und das Eisenoxid (FeO) der Schmelze werden durch die erzeugte Umlaufbewegung im Sinne einer Desoxidation zu Kieselsäure (SiO_2) und Eisen (Fe) umgesetzt.

In der mittleren Phase der Behandlung werden als Entschwefelungsmittel bevorzugt Magnesium und Calciumcarbid eingeblassen, wobei die in der beschriebenen Weise vorbehandelte Schlacke die entstehenden Magnesiumsulfide aufnehmen kann. Das Einblasen von gasabspaltenden Feststoffen in dieser Phase ist ebenfalls von Vorteil.

In der Schlußphase der Behandlung werden bevorzugt Calciumcarbidträger und gasabspaltende Feststoffe in die Schmelze eingeblassen. Dabei tragen die abgespaltenen Gase zusammen mit dem Fördergas dazu bei, die in der Schmelze schwebenden Magnesiumsulfide auszuspülen und in der Schmelze gelöstes Magnesium mit Schwefel umzusetzen. Zur Schlackenconditionierung werden ggf. Flußmittel eingeblassen. Die gebildete Entschwefelungsschlacke wird durch diese Stoffe so beeinflusst, daß ihr Gehalt an Eisengranulien gering ist.

Beim erfindungsgemäßen Verfahren werden somit in Abweichung von den bisher bekannten Entschwefelungsverfahren eine Vielzahl von Feststoffen - Basenträger, Desoxidationsmittel, Entschwefelungsmittel, Gasabspalter, Schlackenconditionierer - unabhängig voneinander in zeitlich optimaler Dosierung in die Roheisenschmelze eingeblassen. Dabei können die Feststoffe gemäß Anspruch 4 während der einzelnen Behandlungsphasen gleichzeitig oder nacheinander in die Schmelze eingeblassen und die Mengen pro Zeiteinheit entsprechend dem Schwefelgehalt angepaßt werden.

Nach einer weiteren bevorzugten Ausführungsform gemäß Anspruch 5 des erfindungsgemäßen Verfahrens werden die feinkörnigen Feststoffe einzeln aus separaten Druckfördergefäßen entnommen und über eine gemeinsame Förderleitung mit anschließender Einblaslanze in die Schmelze eingeblassen. Auf diese Weise kann eine optimale Dosierung der einzelnen Feststoffe erzielt werden.

Gemäß Anspruch 6 können jedoch auch jeweils zwei oder drei feinkörnige Feststoffe als Gemisch sowie Einzelfeststoffe aus getrennten Druckfördergefäßen entnommen und über eine gemeinsame Förderleitung mit anschließender Einblaslanze in die Schmelze eingeblassen werden. Während bei der Verfahrensvariante nach Anspruch 5 für jeden feinkörnigen Feststoff ein separates Druckfördergefäß vorhanden sein muß, kann bei der Verfahrensvariante nach Anspruch 6 der Aufwand für Druckfördergefäßen eingeschränkt werden.

Nach einem weiteren Merkmal der Erfindung gemäß Anspruch 7 wird die Menge des eingeblassenen Fördergases in Abhängigkeit von der Menge der eingeblassenen Feststoffe und die gesamte Rührgasmenge

Vg so gesteuert, daß sich eine dissipierte Röhrenergie ED_{diss} in der Schmelze von mindestens 100 Watt/t Roheisen ergibt nach der Beziehung:

$$ED_{diss} = \frac{6,2 \times Vg \times T_1 \times \ln \left(1 + \frac{1 \times g \times H_b}{10^5 \times P_o} \right)}{G_{schm}}$$

mit:

- Vg = Summe der eingeblasenen Fördergasmenge, der durch Gasabspaltung in der Schmelze freiwerdenden Gasmenge und der Gasmenge durch Verdampfung von metallischem Magnesium aus Magnesiumträgern
- T₁ = Temperatur der Schmelze, °K
- g = Erdbeschleunigung, m/s²
- ρ = Dichte der Schmelze, kg/m³
- H_b = Höhe der Schmelze, die von Gasblasen durchströmt wird, m
- P_o = Druck der Schmelze, bar
- G_{schm} = Gewicht der behandelten Schmelze, t

Nach Anspruch 8 wird die dissipierte Energiedichte bevorzugt auf Werte zwischen 200 bis 1.000 Watt/t Roheisen eingestellt. In weiterer Ausgestaltung des Verfahrens nach Anspruch 9 wird die dissipierte Energiedichte in der Anfangsphase der Behandlung auf Werte zwischen 600 bis 1.000 Watt/t Roheisen und in der mittleren und Schlußphase auf Werte zwischen 200 bis 700 Watt/t Roheisen eingestellt.

Ferner wird bevorzugt gemäß Anspruch 10 die Menge der eingeblasenen Magnesiumträger mit absinkendem Schwefelgehalt verringert und die Menge der eingeblasenen Calciumverbindungen sowie der gasabspaltenden Feststoffe und/oder die Menge des eingeblasenen Fördergases erhöht.

Als Vorteil der Erfindung wird angesehen, daß die Probleme, die mit den eingangs beschriebenen bekannten Entschwefelungsverfahren verbunden sind, überwunden werden können und daß aufgrund der erfindungsgemäßen dreiphasigen Behandlung eine verbesserte Entschwefelungswirkung erzielt werden kann. In vorteilhafter Weise ist mit dem erfindungsgemäßen Verfahren eine Anpassung der metallurgischen Prozeßführung mit verfahrenstechnischen Mitteln unter Einsatz von auf die Verfahrensstufen abgestimmten Entschwefelungskomponenten möglich. Weitere Vorteile sind darin zu sehen, daß eine erhebliche Verringerung des Verbrauches teurer Entschwefelungsmittel erzielt wird mit entsprechendem wirtschaftlichem Nutzen. Außerdem wird die Ausnutzung dieser Mittel nicht nur durch Vermeidung von Oxidation und Rückschwefelung, sondern auch dadurch optimiert, daß durch Steuerung der kinetisch wesentlichen Parameter, nämlich Turbulenz und Angebot der Entschwefelungsmittel je Zeiteinheit, die jeweils günstigsten Bedingungen eingestellt werden. Die deutlich geringeren Verbräuche an Entschwefelungsmitteln schlagen sich sowohl insgesamt, als auch indirekt, in Verbindung mit niedrigen Eisenverlusten, geringeren Schlackenmengen, kurzen Behandlungszeiten und geringeren Wärmeverlusten kostenmäßig positiv nieder.

Die Erfindung wird nachstehend anhand der Bilder 1, 2 und 3 erläutert.

Dabei zeigen

- Bild 1: den Ablauf der Entschwefelung einer Roheisenschmelze mit fünf getrennt zugeführten Stoffen
- Bild 2: den Ablauf der Entschwefelung einer Roheisenschmelze mit zwei Gemischen und zwei Einzelstoffen, d. h. insgesamt mit vier Komponenten und
- Bild 3: den Ablauf der Entschwefelung einer Roheisenschmelze mit zwei Gemischen und einem Einzelstoff, d. h. insgesamt mit drei Komponenten.

Wie in Bild 1 schematisch dargestellt, wird in der Anfangsphase der Behandlung die Roheisenschmelze, die sich beispielsweise in einer Umfüllpfanne befindet, kräftig mit dem aus der Gaskohle abgespaltenen Gas gerührt; dabei desoxidiert die Schlacke durch die Zersetzungsprodukte der Gaskohle und durch Reaktion des Siliziumgehaltes des Roheisens zu Kieselsäure und Fe. Zur Basizitätserhöhung wird in kurzer Zeit Kalk (CaO) zugeführt.

In der mittleren Phase der Behandlung wird bei Zurücknahme des Kalkes intensiv feinkörniges Magnesium und relativ wenig Calciumcarbid in die Schmelze eingeblasen; der Zusatz der Gaskohle wird zur Begrenzung der Turbulenz in der Schmelze gedrosselt. Entsprechend dem Verlauf des Schwefelgehaltes in der Schmelze wird der Zusatz des Magnesiums zurückgenommen. Dafür wird das Einblasen von Calciumcarbid und Kohle zur Verstärkung der Badbewegung erhöht.

Zu Beginn der Schlußphase der Behandlung wird nach Abschalten des Magnesiumzusatzes Calciumcarbid je nach Bedarf entweder weiter eingeblasen oder der Zusatz wird verringert; dafür wird die Schmelze kräftig gerührt, und zwar einmal durch das Fördergas und zum anderen durch das aus der Gaskohle abgespaltene Gas. Auf diese Weise werden die Magnesiumsulfide aus der Schmelze in vorteilhafter Weise ausgespült.

5 Zur Schlackenconditionierung wird in der Schlußphase der Behandlung ein Flußmittel in die Schmelze eingeblasen.

Bei diesem Ausführungsbeispiel befinden sich die fünf eingesetzten Feststoffe - Kalk, Gaskohle, Calciumcarbid, Magnesium und Flußmittel - einzeln in separaten Druckfördergefäßen, aus denen sie entnommen und über eine gemeinsame Förderleitung mit anschließender Einblaslanze in die Schmelze eingeblasen
10 werden. Die Druckfördergefäße weisen an sich bekannte regelbare Dosierventile auf, mit denen die Feststoffe gleichzeitig oder nacheinander in die Schmelze eingeblasen und die Mengen pro Zeiteinheit, wie aus Bild 1 hervorgeht, variiert werden können.

Beim Ausführungsbeispiel gemäß Bild 2 sind die Feststoffe Kalk und Gaskohle, die in der Anfangsphase der Behandlung in die Roheisenschmelze eingeblasen werden, und die Feststoffe Calciumcarbid und Gaskohle, die während der mittleren Phase und der Schlußphase in die Roheisenschmelze eingeblasen
15 werden, jeweils als Gemisch in einem Druckfördergefäß enthalten. Hierdurch kann der apparative Aufwand an Druckfördergefäßen um ein Gefäß gesenkt werden, wobei jedoch durch den Einsatz von zwei Gemischen die gezielte Beeinflussung der Roheisenschmelze etwas weniger optimal durchgeführt werden kann als gegenüber dem Ausführungsbeispiel gemäß Bild 1.

20 Eine weitere Variante des erfindungsgemäßen Behandlungsverfahrens stellt das Ausführungsbeispiel gemäß Bild 3 dar, bei dem einmal die Komponenten Kalk, Gaskohle und Flußmittel als Gemisch, ferner die Komponenten Calciumcarbid und Gaskohle als Gemisch und Magnesium als Einzelfeststoff in getrennten Druckfördergefäßen vorliegen. Auf diese Weise kann der apparative Aufwand für die Druckfördergefäße weiter herabgesetzt werden.

25 Auch für dieses Ausführungsbeispiel gilt, daß die gezielte Beeinflussung der Roheisenschmelze und der Anfangsschlacke etwas weniger optimal durchgeführt werden kann gegenüber dem Ausführungsbeispiel gemäß Bild 1.

Die Erfindung wird nachfolgend durch Vergleichs- und Ausführungsbeispiele weiter erläutert, die sich auf den Entschwefelungsmittelverbrauch und die Entschwefelungswirkung beziehen, und zwar zeigt Tabelle
30 1 die Vergleichsbeispiele 1 bis 14, während die Tabellen 2 bis 5 die erfindungsgemäßen Beispiele 15 bis 25 zeigen.

Vergleichsbeispiele

35 Bei den Behandlungen der Vergleichsbeispiele 1 bis 5 wurde getrocknete Druckluft als Fördergas verwendet. Bei Behandlungen der Vergleichsbeispiele 6 bis 14 war Argon das Fördergas. Trotz der unterschiedlichen Pfanneninhalte sind aufgrund annähernd gleicher Lanzentauchtiefe alle Behandlungen vergleichbar. Die angegebenen Feststoff- und Fördergas-Förderleistungen waren über die Dauer der Behandlung jeweils konstant. Die Roheisentemperaturen lagen bei allen Behandlungen im Bereich 1.300 bis
40 1.380 °C. Zur Vergleichbarkeit der Entschwefelungsmittelverbräuche wurden die Anteile an Calciumcarbid nach Erfahrungswerten hinsichtlich der Entschwefelungswirksamkeit auf Magnesium umgerechnet. Dieses sog. Magnesiumäquivalent ist als spezifischer Verbrauch in der letzten Spalte angegeben.

Erfindungsgemäße Beispiele

45 In sämtlichen Behandlungen der Beispiele 15 bis 25 wurde Argon oder Stickstoff als Fördergas verwendet.

50 Beh.-Nr. 15:

Roheisenmenge 232 t, ca. 1,2 t Pfannenschlacke vor der Behandlung, S-Gehalt vor der Beh.: 0,042 %

55 Phase I: Einblasen von 1,5 kg/t = 348 kg eines Gemisches aus 90 % Feinkalk und 10 % Flammkohle (Körnung: < 0,1 mm) in 4,2 Minuten mit 450 NI/min N₂.

Phase II: Einblasen von 328 kg CaM 20 (76 % techn. Calciumcarbid, 20 % Magnesium, 4 % Flammkohle) entspr. 1,41 kg/t, in 9,1 Minuten entspr. 36 kg/min (konstant). Fördergas: Argon, 800 NI/min (konstant).

EP 0 530 552 A1

Phase III: Einblasen von 80 kg eines feinkörnigen Gemisches aus 80 % Flußspat und 20 % Flammkohle in 2,6 Minuten mit 500 NI/min. Die sehr leichte Schlacke mit offenbar geringem Eisengehalt war feinkrümelig und ließ sich gut abziehen. Der S-Gehalt nach der Behandlung betrug 0,0048 % bei einem Mg-Äquivalent von 0,44 kg/t.

5

Beh.-Nr. 16:

Roheisenmenge 227 t, $S_A = 0,036 \%$

10 Phase I: Einblasen von 200 kg eines feinkörnigen Gemisches aus 75 % Kugelmühlstaub und 25 % Kalksteinmehl in 3,2 Minuten mit 520 NI/min.

Phase II: Einblasen aus 2 verschiedenen Förderbehältern (Koinjektion) 258 kg CaC5 (95 % techn. Calciumcarbid, 5 % Flammkohle), mit 38 kg/min (konstant) sowie 128 kg Mg 50 KMS (50 % Mg, 50 % Kugelmühlstaub) mit 19 Kg/min und 780 NI Argon/min.

15 Phase III: Der CaC5-Strom wurde beibehalten und sofort nach Abschalten des Mg-50-Stromes wurde aus einem 4. Förderbehälter, der ebenfalls in Reihe geschaltet war, Calciumaluminatstaub (< 0,3 mm, ca. 50 % CaO, 44 % Al_2O_3 , Rest MgO + SiO_2) zugeschaltet. Insgesamt wurden 120 kg CaC5 und 80 kg Ca-Aluminat in dieser Phase eingeblasen. Der Argondurchfluß wurde zur Erhöhung der Rührleistung auf (konstant) 1.200 NI/min erhöht. Die Roheisenprobe nach der Behandlung ergab 0,0034 % S; Mg-Äquivalent = 0,52 kg/t.

20

Beh.-Nr. 17:

25

Roheisenmenge: 226 t, $S_A: 0,038 \%$

Dieser Versuch wurde in der gleichen Art wie Beh. Nr. 16 durchgeführt, mit nur geringfügigen Abweichungen in Mengen und Zeiten. Im Unterschied jedoch zur Beh.-Nr. 16 wurden während der Phase II die Förderleistungen über die Zeit systematisch linear verändert: CaC5 anfangs 24 kg/min, am Ende 48 kg/min; Mg 50 KMS anfangs 27 kg/min, am Ende 12 kg/min. Die Fördergasmenge wurde entsprechend zwischen 680 und 800 NI/min variiert.

30

Bei gleichem Mg-Äquivalent von 0,52 kg/t betrug der Endschwefelgehalt 0,0022 %.

Die Daten der weiteren Versuchsbehandlungen (sowie die der bereits beschriebenen) sind in den Tabellen enthalten. Daher werden nachfolgend lediglich Besonderheiten der einzelnen Versuche beschrieben.

35

Beh.-Nr. 18:

40 Große Anfangsschlackenmenge. Abgeteilt/desoxidiert mit Dolomit und metallischem Aluminiumgranulat. Linear variierte Förderleistungen in Phase II, analog Beh.-Nr. 17.

Beh.-Nr. 19:

45

Die oxidierte Schlacke wurde vor Beginn der Behandlung weitgehend entfernt und durch Einblasen eines Kalk-Flußspat-Gemisches eine basische, desoxidierte Schlacke gebildet. Als Rühr- und Desoxidationsmittel diente Flammkohle.

50

Es wurden 5 Förderbehälter in Reihe benutzt, wobei in der II. Phase 3 Komponenten variabel eingeblasen wurden, und zwar mit absinkender Mg-Leistung ein höherer Anteil an Carbid und Flammkohle bei gleichbleibender Fördergasmenge. Der Strom der beiden letzteren wurde zum Übergang in Phase III nicht unterbrochen.

55

Beh.-Nr. 20:

EP 0 530 552 A1

Vor der Behandlung wurde die Schlacke weitgehend abgezogen. In der Endphase wurde mit vorgeschmolzenem Calciumaluminat gereinigt, die Rührenergie durch eine hohe Fördergasmenge eingebracht.

Beh.-Nr. 21:

5

In allen 3 Phasen wurde Feinkalk eingeblasen in Koinjektion mit Flammkohle (I. Phase), Magnesium und Flammkohle (II. Phase) und Flußspat und Flammkohle (III. Phase). Die Förderraten wurden konstant gehalten.

10

Beh.-Nr. 22:

15 Es wurde in allen 3 Phasen ununterbrochen CaC5 eingeblasen.

Beh.-Nr. 23:

20 Die saure, oxidische Schlacke wurde vorab weitgehend abgezogen und 200 kg Feinkalk, in Säcken verpackt, aufgegeben. Danach wurde die Lanze eingefahren und mit 1800 NI/min Argon während 2,5 Minuten gerührt. Während der Phasen II und III wurde Feinkalk eingeblasen, zunächst salzbeschichtetes Magnesium zugeschaltet, danach Flußspat, wobei in dieser Phase die Gasmenge erneut zur Intensivierung der Rühreffekte erhöht wurde. Die Mg-Förderleistung wurde linear verringert, die Kalkrate konstant gehalten.

25

Beh.-Nr. 24:

30 In dieser Behandlung wurde Kugelmühlenstaub zur Desoxidation, als Begleitstoff und zur Schlackenkonditionierung in allen 3 Phasen durchgehend eingeblasen. Es wurde Kalkstein (Phase I) und salzbeschichtetes Magnesium (Phasen II) zugeschaltet. In Phase III wurde mit erhöhtem Gasdurchsatz gearbeitet.

35

Beh.-Nr. 25:

Zur Entschwefelung wurde kein Magnesium sondern CaD 7525 (75 % technisches Calciumcarbid und 25 % Diamidkalk) verwendet. Dieses Entschwefelungsmittel ist nicht so vorteilhaft wie z. B. CaC5 mit Magnesium (in Koinjektion), denn es erfordert lange Behandlungszeiten und es entsteht ein hoher Eisenverlust in der Endschlacke, durch die größere Schlackenmenge und ihren hohen Anteil an Eisengranalien. Ziel war es hauptsächlich, die Eisenverluste zu verringern.

40

Der günstige Effekt von Flußspat in diesem Sinne ist bekannt, bei Zumischung zum CaD wird jedoch der Entschwefelungseffekt verschlechtert. Dieses trat in diesem Falle nicht ein, wie das Ergebnis zeigt. Die Schlacke war leicht und krümelig und enthielt wenig Eisen.

45

50

55

Vergleichsbeispiele Tabelle 1

Entschwefelungsmittel	lfd. Nr.	eingelassene Menge kg	Pfanneninhalt t RE	Spez. Menge kg/t	Förderrate kg/min	Fördergasmenge NI/min	S-Gehalt in %		Netto-Verbrauch		
							Anfang	Ende	kg/t RE techn. Carbid	Mg Mg*	
a) CaD 7525 (75 % techn. Calciumcarbid, 25 % Diamidkalk)	1	1.316	225	5,85	56	340	0,041	0,0083	4,39	--	0,66
	2	1.818	231	7,87	62	380	0,054	0,0021	5,90	--	0,89
	3	1.565	222	7,05	55	340	0,036	0,0013	5,30	--	0,80
	4	698	228	3,06	58	350	0,038	0,0120	2,30	--	0,35
	5	1.410	235	6,00	61	370	0,040	0,0031	4,50	--	0,68
b) Mg 50 KMS (50 % Mg, 50 % Kugelmühenstaub)	6	368	347	1,06	28	850	0,038	0,0101	--	0,53	0,53
	7	632	355	1,78	22	830	0,043	0,0032	--	0,89	0,89
	8	398	337	1,18	24	860	0,040	0,0081	--	0,59	0,59
	9	466	353	1,32	20	880	0,035	0,0060	--	0,66	0,66
c) CaM 20 (75 % techn. Calciumcarbid, 20 % Mg, 5 % Flammkohle)	10	294	223	1,32	34	760	0,044	0,0120	1,00	0,26	0,41
	11	367	228	1,61	38	820	0,038	0,0060	1,22	0,32	0,50
	12	530	221	2,40	35	800	0,045	0,0020	1,82	0,48	0,75
	13	320	230	1,39	33	780	0,037	0,0060	1,06	0,28	0,44
	14	653	225	2,90	36	810	0,043	0,0010	2,20	0,58	0,91

Mg* = Mg-Äquivalent = Mg + 0,15 Calciumcarbid

Tabelle 2

Erfindungsgemäße Beispiele

5	Behandlungs-Nr.	15	16	17
	Schmelzgewicht [t]	232	227	226
	Anfangs-S-Gehalt [%]	0,042	0,036	0,038
10	<u>Anfangsphase</u> Mittel 1	90 % CaO, 10 % FK	75 % KMS, 25 % Kalkstein	75 % KMS 25 % Kalkstein
	Förderleistung [kg/min]/[Nl/min]	83/450	63/520	59/510
15	Fördermenge [kg]	348	200	201
	Zeitdauer [min]	4,2	3,2	3,4
	<u>Mittlere Phase</u> Mittel 2	CaM 20 20 % Mg, 76 % Carbid, 4 % FK	CaC5 95 % Carbid, 5 % FK	CaC5 95 % Carbid, 5 % FK
20	Förderleistung [kg/min] [Nl/min]	36/800	38/780	24→48/680→800
	Fördermenge [kg]	328	258	255
	Zeitdauer [min]	9,1	6,8	6,6
25	Mittel 3		Mg50KMS	Mg50KMS
	Förderleistung [kg/min] [Nl/min]		19	27 → 12
	Fördermenge [kg]		128	127
	Zeitdauer [min]		6,8	6,6
30	<u>Schlußphase</u> Mittel 4	80 % CaF ₂ , 20 % FK	CaC5	CaC5
	Förderleistung [kg/min] [Nl/min]	31/500	32/1200	33/1200
	Fördermenge [kg]	80	120	126
	Zeitdauer [min]	2,6	3,8	3,8
35	Mittel 5		Calcium- aluminat	Calcium- aluminat
	Förderleistung [kg/min] [Nl/min]		21	21
	Fördermenge [kg]		80	78
	Zeitdauer [min]		3,8	3,8
40	End-S-Gehalt [%]	0,0048	0,0034	0,0022
45	Gesamtverbräuche Mittel 1 [kg/t RE]	1,50	0,88	0,89
	Mittel 2 "	1,41	1,67	1,69
	Mittel 3 "		0,56	0,56
	Mittel 4 "	0,34		
	Mittel 5 "		0,35	0,35
	Mg-Äquivalent (kg/t RE)	0,44	0,52	0,52

50 KMS = Kugelmühlenstaub, FK = Flammkohle

55

Tabelle 3

Erfindungsgemäße Beispiele

5	Behandlungs-Nr.	18	19	20
	Schmelzgewicht [t]	233	230	234
	Anfangs-S-Gehalt [%]	0,047	0,036	0,040
10	<u>Anfangsphase</u> Mittel 1	90 % Dolomit, 10 % Al	80 % Kalk, 20 % CaF ₂	85 % Kalkstein 10 % CaF ₂ , 5 % Al
15	Förderleistung [kg/min]/[Nl/min]	72/480	83/330	83/400
	Fördermenge [kg]	250	300	350
	Zeitdauer [min]	3,5	3,6	4,2
20	Mittel 5		FK 9	
	Förderleistung [kg/min]/[Nl/min]			
	Fördermenge [kg]		32	
	Zeitdauer [min]		3,6	
25	<u>Mittlere Phase</u> Mittel 2	CaC ₅ 28→62/650→850	Calciumcarbid 22→56/780	CaM 20 37/800
	Förderleistung [kg/min] [Nl/min]			
	Fördermenge [kg]	244	276	408
	Zeitdauer [min]	5,4	7,7	11,0
30	Mittel 3	Mg60KMS	Salzbeschicht- tes Mg/94 % Mg	
	Förderleistung [kg/min] [Nl/min]	23→12	14→5	
	Fördermenge [kg]	92	69	
	Zeitdauer [min]	5,4	7,7	
35	Mittel 5		FK 4→7,5	
	Förderleistung [kg/min]/[Nl/min]			
	Fördermenge [kg]		48	
	Zeitdauer [min]		7,7	
40	<u>Schlußphase</u> Mittel 2	CaC ₅ 45/750	Calciumcarbid 43/780	
45	Förderleistung [kg/min] [Nl/min]			
	Fördermenge [kg]	96	68	
	Zeitdauer [min]	2,1	1,6	
50	Mittel 4	CaF ₂ 36	CaF ₂ 36	Ca-Aluminat 31/1.600
	Förderleistung [kg/min] [Nl/min]			
	Fördermenge [kg]	77	58	120
	Zeitdauer [min]	2,1	1,6	3,9

EP 0 530 552 A1

5	Mittel 5 Förderleistung [kg/min]/[Nl/min] Fördermenge [kg] Zeitdauer [min]		FK 9,5 15 1,6	
	End-S-Gehalt [%]	0,0051	0,0038	0,0036
10	Gesamtverbräuche Mittel 1 [kg/t RE] Mittel 2 " Mittel 3 " Mittel 4 " Mittel 5 "	1,07 1,46 0,39 0,33	1,30 1,50 0,30 0,25 0,41	1,49 1,74 0,51
15	Mg-Äquivalent (kg/t RE)	0,44	0,51	0,55

20

25

30

35

40

45

50

55

Tabelle 4
Erfindungsgemäße Beispiele

5	Behandlungs-Nr.	21	22	23
	Schmelzgewicht [t]	229	236	225
	Anfangs-S-Gehalt [%]	0,042	0,036	0,046
10	<u>Anfangsphase</u> Mittel 1	CaO	CaC5	CaO
	Förderleistung [kg/min]/[Nl/min]	82/380	25/420	-/1.800
	Fördermenge [kg]	230	82	200
	Zeitdauer [min]	2,8	3,3	2,5
15	Mittel 2	FK	Kalkstein	
	Förderleistung [kg/min]/[Nl/min]	9,6	22	
	Fördermenge [kg]	27	73	
	Zeitdauer [min]	2,8	3,3	
20	<u>Mittlere Phase</u> Mittel 1	CaO	CaC5	CaO
	Förderleistung [kg/min] [Nl/min]	38/650	27/650	38/720
25	Fördermenge [kg]	485	273	521
	Zeitdauer [min]	12,6	10,1	13,7
30	Mittel 3	Salzbesch.* Mg (94 %)	Salzbesch.* Mg (94 %)	Salzbesch.* Mg (94 %)
	Förderleistung [kg/min] [Nl/min]	11,0	8,2	16→5,5
	Fördermenge [kg]	139	83	144
	Zeitdauer [min]	12,6	10,1	13,7
35	Mittel 2	FK		
	Förderleistung [kg/min]/[Nl/min]	4,7		
	Fördermenge [kg]	59		
	Zeitdauer [min]	12,6		
40	<u>Schlußphase</u> Mittel 1	CaO	CaC5	CaO
	Förderleistung [kg/min] [Nl/min]	59/420	38/900	38/1.400
	Fördermenge [kg]	130	72	76
	Zeitdauer [min]	2,2	1,9	2,0
45	Mittel 2	FK		
	Förderleistung [kg/min] [Nl/min]	13,2		
	Fördermenge [kg]	29		
	Zeitdauer [min]	2,2		

* = Salzbeschichtetes Mg

50

55

EP 0 530 552 A1

5	Mittel 4 Förderleistung [kg/min]/[Nl/min] Fördermenge [kg] Zeitdauer [min]	CaF ₂ 27,3 60 2,2	Ca-Aluminat 54 103 1,9	CaF ₂ 36 72 2,0
	End-S-Gehalt [%]	0,0043	0,0038	0,0022
10	Gesamtverbräuche Mittel 1 [kg/t RE] Mittel 2 " Mittel 3 " Mittel 4 "	3,69 0,50 0,61 0,26	1,81 0,31 0,35 0,44	3,54 0,64 0,32
15	Mg-Äquivalent (kg/t RE)	0,57	0,59	0,60

20

25

30

35

40

45

50

55

Tabelle 5

Erfindungsgemäße Beispiele

5	Behandlungs-Nr.	24	25	
	Schmelzgewicht [t]	227	233	
10	Anfangs-S-Gehalt [%]	0,038	0,041	
	<u>Anfangsphase</u> Mittel 1	KMS	50 % KMS, 50 % Kalkstein	
15	Förderleistung [kg/min]/[Nl/min]	36/900	32/360	
	Fördermenge [kg]	126	120	
	Zeitdauer [min]	3,5	3,7	
	Mittel 2	Kalkstein		
20	Förderleistung [kg/min]/[Nl/min]	25		
	Fördermenge [kg]	88		
	Zeitdauer [min]	3,5		
	<u>Mittlere Phase</u> Mittel 1	KMS		
25	Förderleistung [kg/min] [Nl/min]	42/720		
	Fördermenge [kg]	590		
	Zeitdauer [min]	14,0		
	Mittel 3	Salzbeschichte- tes Mg (94 %)	CaD 7525	
30	Förderleistung [kg/min] [Nl/min]	17→5	61/380	
	Fördermenge [kg]	155	1110	
	Zeitdauer [min]	14,0	18,7	
	<u>Schlußphase</u> Mittel 1	KMS		
35	Förderleistung [kg/min] [Nl/min]	32/1.400		
	Fördermenge [kg]	100		
	Zeitdauer [min]	3,1		
40	Mittel 3		CaD 7525	
	Förderleistung [kg/min] [Nl/min]		61/360	
	Fördermenge [kg]		195	
	Zeitdauer [min]		3,2	
45	Mittel 4		CaF ₂	
	Förderleistung [kg/min]/[Nl/min]		20,3	
	Fördermenge [kg]		65	
50	Zeitdauer [min]		3,2	

End-S-Gehalt [%]	0,0018	0,0021	
Gesamtverbräuche Mittel 1 [kg/t RE]	3,59	0,51	
Mittel 2 "	0,39		
Mittel 3 "	0,68	5,60	
Mittel 4 "		0,28	
Mg-Äquivalent (kg/t RE)	0,64	0,63	

Patentansprüche

1. Verfahren zur metallurgischen Behandlung von Roheisenschmelzen in einem Behälter, insbesondere in einer Umfüllpfanne, die eine saure, oxidierte Anfangsschlacke aufweisen, durch Einblasen von feinkörnigen Feststoffen in die Schmelze mit einem Fördergas über eine Einblaslanze, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Behandlung in drei Phasen durchgeführt wird, wobei
- a) in der Anfangsphase solche Feststoffe eingeblasen werden, die die Anfangsschlacke desoxidieren und ihre Basizität erhöhen sowie eine Umlaufbewegung der Schmelze bewirken,
 - b) in der mittleren Phase ein oder mehrere Entschwefelungsmittel zur Hauptentschwefelung eingeblasen werden und
 - c) in der Schlußphase solche Feststoffe eingeblasen werden, die die Schmelze reinigen und eine Schlußentschwefelung bewirken sowie die sich gebildete Entschwefelungsschlacke so beeinflussen, daß ihr Gehalt an Eisengranalien gering ist.
2. Verfahren zur metallurgischen Behandlung von Roheisenschmelzen in einem Behälter, insbesondere in einer Umfüllpfanne durch Einblasen von feinkörnigen Feststoffen in die Schmelze mit einem Fördergas über eine Einblaslanze nach Entfernen einer sauren, oxidierten Anfangsschlacke, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Behandlung in drei Phasen durchgeführt wird, wobei
- a) in der Anfangsphase solche Feststoffe eingeblasen werden, die eine basische, desoxidierte, die Roheisenschmelze abdeckende Schlacke bilden und eine Umlaufbewegung der Schmelze bewirken,
 - b) in der mittleren Phase als Feststoffe ein oder mehrere Entschwefelungsmittel zur Hauptentschwefelung eingeblasen werden und
 - c) in der Schlußphase solche Feststoffe eingeblasen werden, die die Schmelze reinigen und eine Schlußentschwefelung bewirken sowie die sich gebildete Entschwefelungsschlacke so beeinflussen, daß ihr Gehalt an Eisengranalien gering ist.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß
- a) in der Anfangsphase desoxierende und/oder kalkhaltige und/oder gasabspaltende Feststoffe eingeblasen werden,
 - b) in der mittleren Phase der Behandlung als Entschwefelungsstoffe Magnesiumträger und/oder Calciumverbindungen, ggf. mit gasabspaltenden Feststoffen,
 - c) in der Schlußphase werden Calciumverbindungen, ggf. mit gasabspaltenden Feststoffen und Flußmitteln eingeblasen.
4. Verfahren nach Anspruch 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß während der einzelnen Behandlungsphasen die Feststoffe gleichzeitig oder nacheinander in die Schmelze eingeblasen und die Mengen pro Zeiteinheit entsprechend dem Schwefelgehalt angepaßt werden.
5. Verfahren nach Anspruch 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet**, daß die feinkörnigen Feststoffe einzeln aus separaten Druckfördergefäßen entnommen und über eine gemeinsame Förderleitung mit anschließender Einblaslanze in die Schmelze eingeblasen werden.
6. Verfahren nach Anspruch 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet**, daß jeweils zwei oder drei feinkörnige Feststoffe als Gemisch sowie Einzelfeststoffe aus separaten Druckfördergefäßen entnommen und über eine gemeinsame Förderleitung mit anschließender Einblaslanze in die Schmelze eingeblasen werden.

7. Verfahren nach Anspruch 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Menge des eingeblasenen Fördergases in Abhängigkeit von der Menge der eingeblasenen Feststoffe und die gesamte Rührgasmenge V_g so gesteuert werden, daß sich eine dissipierte Rührenergie ED_{diss} in der Schmelze von mindestens 100 Watt/t Roheisen ergibt nach der Beziehung:

5

$$ED_{diss} = \frac{6,2 \times V_g \times T_1 \times \ln \left(1 + \frac{\rho_1 \times g \times H_b}{10^5 \times P_o} \right)}{G_{schm}}$$

10

mit:

- 15 V_g = Summe der eingeblasenen Fördergasmenge, der durch Gasabspaltung in der Schmelze freiwerdenden Gasmenge und der Gasmenge durch Verdampfung von metallischem Magnesium aus Magnesiumträgern
- T_1 = Temperatur der Schmelze, °K
- g = Erdbeschleunigung, m/s²
- 20 ρ_1 = Dichte der Schmelze, kg/m³
- H_b = Höhe der Schmelze, die von Gasblasen durchströmt wird, m
- P_o = Druck der Schmelze, bar
- G_{schm} = Gewicht der behandelten Schmelze, t

- 25 8. Verfahren nach Anspruch 7, **dadurch gekennzeichnet**, daß die dissipierte Energiedichte ED_{diss} auf Werte zwischen 200 bis 1.000 Watt/t Roheisen eingestellt wird.

9. Verfahren Nach Anspruch 1 bis 8, **dadurch gekennzeichnet**, daß die dissipierte Energiedichte ED_{diss} in der Anfangsphase der Behandlung auf Werte zwischen 600 bis 1.000 Watt/t Roheisen und in der mittleren und Schlußphase auf Werte zwischen 200 bis 700 Watt/t Roheisen eingestellt wird.
- 30

10. Verfahren nach Anspruch 1 bis 9, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Menge der eingeblasenen Magnesiumträger mit absinkendem Schwefelgehalt verringert und die Menge der eingeblasenen Calciumverbindungen sowie der gasabspaltenden Feststoffe und/oder die Menge des eingeblasenen Fördergases erhöht werden.
- 35

11. Verfahren nach Anspruch 1 bis 10, **dadurch gekennzeichnet**, daß die kalkhaltigen Feststoffe ausgewählt sind aus der Gruppe:
Kalk (CaO), Kalkstein (CaCO₃), Dolomit
- 40

12. Verfahren nach Anspruch 1 bis 11, **dadurch gekennzeichnet**, daß die gasabspaltenden Feststoffe für die Anfangsphase ausgewählt sind aus der Gruppe:
Flammkohle, Gasflammkohle, Braunkohle, Kalkstein, Dolomit

- 45 13. Verfahren nach Anspruch 1 bis 11, **dadurch gekennzeichnet**, daß die gasabspaltenden Feststoffe für die zweite und dritte Phase ausgewählt sind aus der Gruppe:
Flammkohle, Gasflammkohle, Braunkohle, Diamidkalk

14. Verfahren nach Anspruch 1 bis 13, **dadurch gekennzeichnet**, daß die desoxidierenden Feststoffe ausgewählt sind aus der Gruppe:
Aluminium, Polyethylen
- 50

15. Verfahren nach Anspruch 1 bis 14, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Calciumverbindungen ausgewählt sind aus der Gruppe:
fließfähiger, reaktiver Kalk, technisches Calciumcarbid
- 55

16. Verfahren nach Anspruch 1 bis 15, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Magnesiumträger ausgewählt sind aus der Gruppe:

EP 0 530 552 A1

Metallisches Magnesium, mit oder ohne Beschichtungen, alleine oder im Gemisch mit Kalk, CaC_2 , Calcium-Aluminate, aluminiumhaltiger Kugelmühlenstaub, Tonerde, Magnesiumoxid

- 5
17. Verfahren nach Anspruch 1 bis 16, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Flußmittel ausgewählt sind aus der Gruppe:
Flußspat, Soda (Natriumcarbonat)
- 10
18. Verfahren nach Anspruch 1 bis 17, **dadurch gekennzeichnet**, daß die kalkhaltigen Feststoffe mit einem aluminiumhaltigen Feststoff gemischt sind.
- 15
19. Verfahren nach Anspruch 1 bis 18, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Calciumcarbidträger mit einem aluminiumhaltigen Feststoff gemischt sind.
- 20
20. Verfahren nach Anspruch 18 und 19, **dadurch gekennzeichnet**, daß die aluminiumhaltigen Feststoffe ausgewählt sind aus der Gruppe:
Aluminium, Hüttenaluminium, aluminiumhaltiger Kugelmühlenstaub
- 25
- 30
- 35
- 40
- 45
- 50
- 55

Fig.1

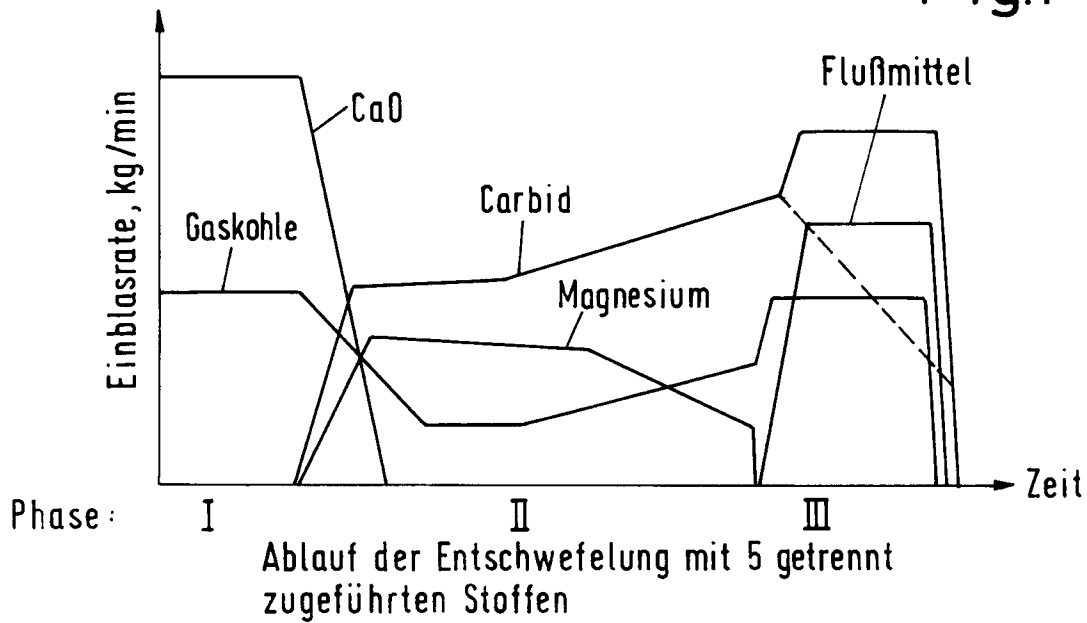


Fig.2

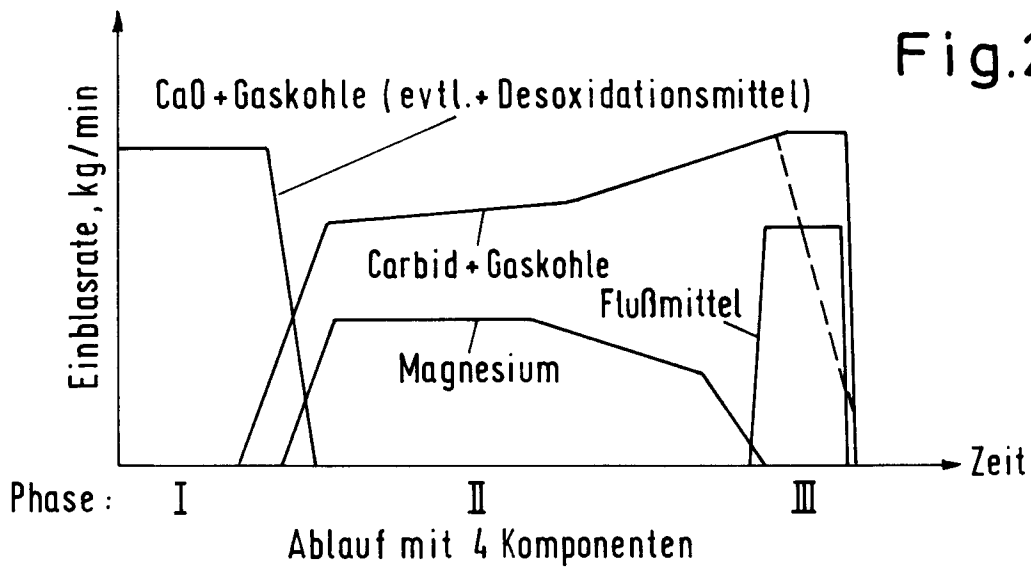
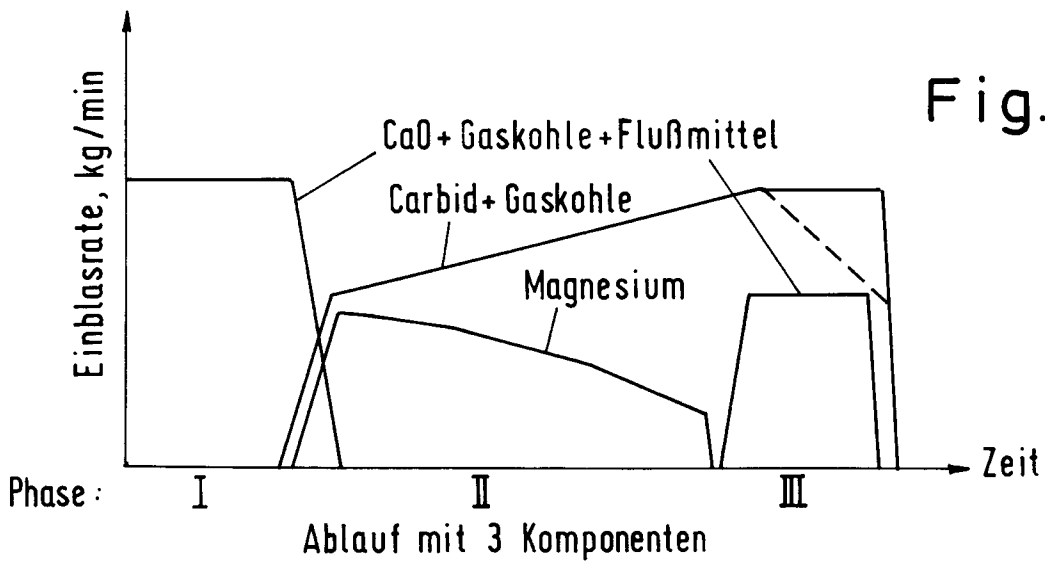


Fig.3





EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE		
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch
A,D	73RD STEELMAKING CONFERENCE PROCEEDINGS Bd. 73, 25. März 1990, DETROIT MEETING Seiten 351 - 355 DERUSHA JR. ET AL. 'Sequenced Iron Desulfuration by Calcium Carbide/Mg Co-Injection' * Seite 354, rechte Spalte, Absatz 1 *	1,2
A,D	DE-A-3 942 405 (KRUPP POLYSIUS AG) * Ansprüche 1-4 *	1,2
A	FR-A-2 514 368 (INSTITUT DE RECHERCHES DE LA SIDERURGIE FRANCAISE(IRSID))	
A	US-A-3 955 966 (MEICHSNER)	
A	EP-A-0 070 912 (THYSSEN AKTIENGESELLSCHAFT VORM. AUGUST THYSSEN-HÜTTE)	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt		
Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer
DEN HAAG	16 DEZEMBER 1992	OBERWALLENEY R. P.
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		KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.5) C21C1/02 RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.5) C21C
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		