

⑬



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets

⑪

Veröffentlichungsnummer: **0 038 417
B1**

⑫

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

④

Veröffentlichungstag der Patentschrift:
05.12.84

⑤

Int. Cl.³: **C 21 C 1/02**

①

Anmeldenummer: **81101765.6**

②

Anmeldetag: **10.03.81**

⑤

Entschwefelungsmittel.

⑩

Priorität: **18.04.80 DE 3015024**

⑦

Patentinhaber: **SKW Trostberg Aktiengesellschaft,
Dr.-Albert-Frank-Strasse 32 Postfach 1150/1160,
D-8223 Trostberg (DE)**

④

Veröffentlichungstag der Anmeldung:
28.10.81 Patentblatt 81/43

⑦

Erfinder: **Freissmuth, Alfred, Dr., Hadermarkt 80,
A-5121 Sankt Radegund (AT)**
Erfinder: **Gmöhling, Werner, Dr., Waginger Strasse 17,
D-8221 Hufschlag (DE)**

④

Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
05.12.84 Patentblatt 84/49

⑧

Benannte Vertragsstaaten:
AT BE DE FR GB LU NL SE

⑦

Vertreter: **Weickmann, Heinrich, Dipl.-Ing. et al,
Patentanwälte Dipl.-Ing. H.Weickmann Dipl.-Phys.Dr.
K.Fincke Dipl.-Ing. F.A.Weickmann Dipl.-Chem. B. Huber
Dr.-Ing. H. Liska Dipl.-Phys.Dr. J. Prechtel
Postfach 860820, D-8000 München 86 (DE)**

⑥

Entgegenhaltungen:
DE - B - 1 583 268**PATENTS ABSTRACTS OF JAPAN, Band 3, Nr. 75(C50),
27. Juni 1979, Seiten 63C50**
**PATENTS ABSTRACTS OF JAPAN, Band 3, Nr.
109/C-58), 12. September 1979, Seite 14C58****EP 0 038 417 B1**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents im Europäischen Patentblatt 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

Die Erfindung betrifft ein Mittel zur Entschwefelung von Roheisen.

Es ist bereits bekannt, dass man eine Entschwefelung von Roheisen oder Stahl durch Zugabe von gebranntem Kalk zu der Eisenschmelze bewirken kann. So wird beispielsweise bei der Erzeugung von Stahl im Sauerstoff-Aufblaskonverter Kalk zugegeben, um Schwefel abzubinden.

Es ist weiterhin bekannt, den gebrannten Kalk in Pulverform einzublasen. Dies geschieht zum Beispiel im Elektro-Lichtbogenofen, im Sauerstoff-Aufblaskonverter (LDAC-Verfahren) und im bodenblasenden Konverter (OBM-Verfahren). Beim Einblasen von Kalk in Roheisentransportpfannen findet man, dass es notwendig ist, eine grosse Menge Kalk einzublasen um den gewünschten Entschwefelungseffekt zu erzielen. Weiterhin sind zur pneumatischen Förderung des Kalks grosse Mengen Fördergas notwendig (etwa 100 l Gas pro kg des gebrannten Kalks), da es sonst zu Verstopfungen, einer Pfropfenbildung und einer ungleichmässigen pneumatischen Förderung kommt. Dies ist jedoch unerwünscht, weil dies zum Spritzen und zu Metallauswürfen aus der Pfanne führt.

Es besteht daher ein Bedürfnis für ein Entschwefelungsmittel auf der Grundlage von gebranntem Kalk, das unter Anwendung geringerer Mengen Fördergas, beispielsweise mit 10 NI Fördergas (10 l Gas bei Normalbedingungen) pro kg Entschwefelungsmittel, gleichmässig gefördert werden kann.

Die Aufgabe der Erfindung besteht somit darin, ein hochwirksames Entschwefelungsmittel anzugeben, das mit einer geringeren Menge Fördergas in das zu behandelnde Roheisen eingeführt werden kann und damit geringere Materialverluste und eine erhebliche Energieeinsparung durch geringere Abkühlung des zu entschwefelnden Roheisens ermöglicht.

Diese Aufgabe wird nun durch das erfindungsgemässe Mittel zur Entschwefelung von Roheisen oder Rohstahl gelöst, das gekennzeichnet ist durch ein Gemisch aus gebranntem Kalk (CaO) und Diamidkalk und als Hilfsmittel bis zu 10 Gew.-% Flussspat. Alternativ zu dieser Lösung kann das Hilfsmittel auch fehlen. Dann besteht das erfindungsgemässe Mittel jedoch aus 50–90 Gew.-% gebranntem Kalk und 10–50 Gew.-% Diamidkalk.

Das erfindungsgemässe Mittel liegt vorzugsweise in Pulverform vor, das man durch Vermahlen der Bestandteile erhält. Vorzugsweise besitzt das erfindungsgemässe Mittel eine für die pneumatische Förderung geeignete Teilchengrösse.

Der als Bestandteil für das erfindungsgemässe Mittel verwendete Diamidkalk ist ein chemisch hergestelltes, gefälltes Calciumcarbonat, das einen Kohlenstoffgehalt von 5 bis 50 Gew.-% aufweist.

Das Gemisch des erfindungsgemässen Entschwefelungsmittels besteht vorzugsweise aus 50 bis 90 Gew.-%, insbesondere 60 bis 85 Gew.-% gebranntem Kalk und 10 bis 50 Gew.-%, insbeson-

dere 15 bis 40 Gew.-% Diamidkalk. Gemäss einer besonders bevorzugten Ausführungsform enthält das erfindungsgemässe Entschwefelungsmittel etwa 40 Gew.-% ($= 40 \pm 3$ Gew.-%) Diamidkalk im Gemisch.

Das erfindungsgemässe Entschwefelungsmittel mit einem Diamidkalkgehalt von etwa 40 Gew.-% (mit einem Kohlenstoffgehalt von 40 bis 50 Gew.-%) im Gemisch ist besonders geeignet für die Roheisenentschwefelung in Torpedopfannen. Für die Entschwefelung in offenen Roheisen-Transport- bzw. Charchierpfannen besitzt das erfindungsgemässe Entschwefelungsmittel vorzugsweise einen Diamidkalkgehalt von 15 bis 25 Gew.-% im Gemisch.

Der in dem erfindungsgemässen Entschwefelungsmittel enthaltene Diamidkalk besitzt einen Kohlenstoffgehalt von 5 bis 50 Gew.-% und vorzugsweise von 10 bis 40 Gew.-%.

Es hat sich überraschenderweise gezeigt, dass das erfindungsgemässe Entschwefelungsmittel eine wesentlich geringere Fördergasmenge benötigt als der bislang für den gleichen Zweck eingesetzte gebrannte Kalk. So lässt sich das erfindungsgemässe Mittel mit einer Fördergasmenge von lediglich 7 NI pro kg gleichmässig fördern. Dabei zersetzt sich der Calciumcarbonatanteil des Diamidkalks nach seinem Austritt aus der Lanze über die das Mittel in das zu entschwefelnde Roheisen eingeführt wird, schlagartig und sorgt dadurch für eine intensive Durchmischung des festen Entschwefelungsmittels mit der zu behandelnden Eisenschmelze. Dabei entsteht aus dem Calciumcarbonat-Anteil des Diamidkalks zunächst hochreaktiver, weil frisch gebrannter Kalk (CaO). Dadurch, dass dieses Gemisch in der Eisenschmelze Gas erzeugt, bilden sich sehr viele kleine Gasblasen mit sehr geringem Durchmesser. Dies hat zur Folge, dass nur eine sehr geringe Menge des erfindungsgemässen Entschwefelungsmittels in relativ grossen Basen suspendiert und durch die Schmelze gefördert wird, ohne dass das Mittel mit dem Eisen in Kontakt kommt. Dies ist beim Betrachten der Oberfläche der Eisenschmelze während der Entschwefelungsbehandlung deutlich zu beobachten. So werden beim Einblasen von gebranntem Kalk in die Eisenschmelze grosse Blasen des Fördergases an die Oberfläche geführt, die dort platzen und grosse Mengen von feinem, staubförmigem gebranntem Kalk freisetzen. Dieser Staub muss abgesaugt und mit Hilfe eines Filters oder eines Gaswäschers aus dem Abgas entfernt werden, was eine erhebliche Verteuerung der Entschwefelungsbehandlung mit sich bringt. Beim Einblasen des erfindungsgemässen Entschwefelungsmittels werden keine grossen Blasen an der Oberfläche der Eisenschmelze freigesetzt und es wird nur eine sehr geringe Staubeentwicklung beobachtet.

Das erfindungsgemässe Entschwefelungsmittel besitzt gegenüber dem herkömmlich eingesetzten Kalk den erheblichen Vorteil einer wesentlich verbesserten Reaktivität. So ist es bei Verwendung des erfindungsgemässen Mittels zur Erzeugung des gleichen Entschwefelungseffektes überr-

schenderweise lediglich notwendig, nur etwa die Hälfte der Menge zuzusetzen, die bei der Behandlung mit gebranntem Kalk notwendig wäre.

Dieser überraschende Vorteil der wesentlich besseren Reaktivität bzw. des höheren Wirkungsgrades manifestiert sich auch darin, dass wegen der Verringerung der Menge des einzublasenden Entschwefelungsmittels eine entsprechend geringere Menge Entschwefelungsschlacke anfällt. Die Entschwefelungsschlacke enthält stets noch einen hohen Anteil an metallischem Eisen, der bis zu 50 Gew.-% betragen kann. Dieses in der Entschwefelungsschlacke enthaltene Eisen geht zunächst aus der Pfanne verloren, kann erst aus der erstarrten Schlacke wieder unter beträchtlichem Aufwand zurückgewonnen werden. Insbesondere wenn die Schlacke stärker abkühlt, beispielsweise dann, wenn sie nicht unmittelbar nach der Behandlung entfernt wird, kann dies auch dazu führen, dass sie zum Teil in dem Behandlungsgefäss verbleibt, wodurch dessen Transportkapazität für die flüssige Metallschmelze verringert wird.

Das folgende Beispiel dient der weiteren Erläuterung des erfindungsgemässen Mittels im Vergleich zu dem herkömmlich eingesetzten gebrannten Kalk.

Beispiel

a) Stand der Technik

In einer Torpedopfanne wurden 160 t Roheisen mit reinem gebranntem Kalk entschwefelt. Der Anfangsschwefelgehalt des Roheisens betrug 0,042 Gew.-%. Mit Hilfe einer etwa 1,6 m tief in die Schmelze eingetauchten Lanze wurden insgesamt 1760 kg gebrannter Feinkalk eingeblasen. Um eine einigermaßen gleichmässige Förderung zu erzielen mussten 120 NI Fördergas pro kg gebrannten Kalks aufgewandt werden. Durch diese grossen Gasmengen kam es zu heftigen Aufwühlungen der Metallschmelze, wobei grössere Mengen Metall aus der Pfanne spritzten. Dabei stiegen aus der Mündung der Pfanne dicke Wolken weissen Rauches auf. Um das Spritzen nicht zu heftig werden zu lassen konnten pro Minute nur 30 kg gebrannter Kalk mit 3600 NI Fördergas eingeblasen werden. Der Entschwefelgehalt des Roheisens betrug 0,018 Gew.-% S.

b) Erfindung

In der gleichen Anlage wurde anschliessend das erfindungsgemässe Mittel, das durch Vermahlen von 60 Gew.-% gebranntem Kalk und 40 Gew.-% Diamidkalk mit einem Kohlenstoffgehalt von 20 Gew.-% hergestellt worden war, verwendet, um das gleiche Roheisen zu entschwefeln. Zur Erzielung der gleichen Entschwefelungswirkung waren lediglich 4,8 kg des Entschwefelungsmittels pro t Roheisen nötig. Das Gemisch konnte dabei gasarm gefördert werden. Zum gleichmässigen störungsfreien Einblasen waren lediglich 7 NI Fördergas pro kg des Entschwefelungsmittels notwendig. Die Fördergeschwindigkeit konnte deshalb auf 100 kg pro Minute erhöht werden. Selbst bei dieser höheren Blasrate waren lediglich 700 NI Fördergas pro Minute nötig. Dies ent-

spricht lediglich etwa einem Fünftel der Menge pro Zeiteinheit, die für die Förderung des gebrannten Kalkes notwendig war. Dabei ergab sich eine entsprechend geringere Turbulenz der Schmelze. Wengleich die Pfanne gut gefüllt war, traten keine Auswürfe auf.

Ein weiterer Vorteil des lediglich in geringerer Menge einzusetzenden erfindungsgemässen Entschwefelungsmittels und der möglichen höheren Fördergeschwindigkeit ist darin zu sehen, dass die Behandlung der 160 t Roheisen nach etwa 10 Minuten beendet war, während die Entschwefelungsbehandlung mit gebranntem Kalk praktisch 1 Stunde dauert. Eine derart lange Zeit steht normalerweise nicht für die Entschwefelung zur Verfügung. Eine Konsequenz der langwierigen Behandlung unter Anwendung grosser Mengen beim Einblasen von gebranntem Kalk ist weiterhin eine starke Abkühlung der Roheisenschmelze. So sank die Temperatur der mit gebranntem Kalk entschwefelten Roheisenschmelze um 42°C ab, während der Temperaturverlust bei der Verwendung des erfindungsgemässen Entschwefelungsmittels lediglich 8°C betrug.

Damit ist ersichtlich, dass das erfindungsgemässe Entschwefelungsmittel im Vergleich zu dem üblicherweise verwendeten gebrannten Kalk überraschende Vorteile aufweist.

Patentansprüche

1. Mittel zur Entschwefelung von Roheisen, gekennzeichnet durch ein Gemisch aus gebranntem Kalk und Diamidkalk und als Hilfsmittel bis zu 10 Gew.-% Flussspat.

2. Mittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Gemisch aus 50 bis 90 Gew.-% gebranntem Kalk und 10 bis 50 Gew.-% Diamidkalk besteht.

3. Mittel nach den Ansprüchen 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass das Gemisch aus 60 bis 85 Gew.-% gebranntem Kalk und 15 bis 40 Gew.-% Diamidkalk besteht.

4. Mittel zur Entschwefelung von Roheisen, dadurch gekennzeichnet, dass es frei von Hilfsmitteln ist und aus

50 50 bis 90 Gew.-% gebranntem Kalk und 10 bis 50 Gew.-% Diamidkalk besteht.

5. Mittel nach dem Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass es aus 60 bis 85 Gew.-% gebranntem Kalk und 15 bis 40 Gew.-% Diamidkalk besteht.

6. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass der enthaltene Diamidkalk einen Kohlenstoffgehalt von 5 bis 50 Gew.-% aufweist.

7. Mittel nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass der enthaltene Diamidkalk einen Kohlenstoffgehalt von 10 bis 40 Gew.-% aufweist.

8. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass es eine für die

pneumatische Förderung geeignete Teilchengröße aufweist.

Claims

1. Agent for the desulphurising of crude iron, characterised by a mixture of quicklime and diamide lime and, as adjuvant, up to 10 wt.% of fluorspar.

2. Agent according to claim 1, characterised in that the mixture consists of

50 to 90 wt.% of quicklime and
10 to 50 wt.% of diamide lime.

3. Agent according to claim 1 or 2, characterised in that the mixture consists of

60 to 85 wt.% of quicklime and
15 to 40 wt.% of diamide lime.

4. Agent for the desulphurising of crude iron, characterised in that it is free of adjuvants and consists of

50 to 90 wt.% of quicklime and
10 to 50 wt.% of diamide lime.

5. Agent according to claim 4, characterised in that it consists of

60 to 85 wt.% of quicklime and
10 to 40 wt.% of diamide lime.

6. Agent according to one of claims 1 to 5, characterised in that the diamide lime contained therein has a carbon content of 5 to 50 wt.%.

7. Agent according to claim 6, characterised in that the diamide lime contained therein has a carbon content of 10 to 40 wt.%.

8. Agent according to one of claims 1 to 7, characterised in that it has a particle size suitable for pneumatic conveying.

Revendications

1. Produit pour la désulfuration de la fonte, caractérisé par un mélange de chaux vive et de diamide-chaux et, en tant que produit auxiliaire, jusqu'à 10% en poids de spath-fluor.

2. Produit selon la revendication 1, caractérisé en ce que le mélange consiste en:

50 à 90% en poids de chaux vive et
10 à 50% en poids de diamide-chaux.

3. Produit selon les revendications 1 ou 2, caractérisé en ce que le mélange consiste en:

60 à 85% en poids de chaux vive et
15 à 40% en poids de diamide-chaux.

4. Produit pour la désulfuration de la fonte, caractérisé en ce qu'il est exempt de produit auxiliaire et consiste en:

50 à 90% en poids de chaux vive et
10 à 50% en poids de diamide-chaux.

5. Produit selon la revendication 4, caractérisé en ce qu'il consiste en:

60 à 85% en poids de chaux vive et
15 à 40% en poids de diamide-chaux.

6. Produit selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que la diamide-chaux contenue a une teneur en carbone de 5 à 50% en poids.

7. Produit selon la revendication 6, caractérisé en ce que la diamide-chaux contenue a une teneur en carbone de 10 à 40% en poids.

8. Produit selon l'une des revendications 1 à 7, caractérisé en ce qu'il est à une dimension de particule convenant pour le transport pneumatique.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

4