

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 80101984.5

(51) Int. Cl.³: **C 21 C 1/02**
C 21 C 7/064, C 01 B 31/32

(22) Anmeldetag: 14.04.80

(30) Priorität: 19.05.79 DE 2920353

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
26.11.80 Patentblatt 80 24

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

(71) Anmelder: HOECHST Aktiengesellschaft
WERK KNAPSACK
D-5030 Hürth(DE)

(72) Erfinder: Braun, Albert
Kampstrasse 2
D-5030 Hürth(DE)

(72) Erfinder: Portz, Willi, Dr.
Zum Schlagbaum 2
D-5042 Erftstadt(DE)

(72) Erfinder: Straus, Georg, Dr.
Finkenweg 8
D-5042 Erftstadt(DE)

(54) Verfahren zur Herstellung von Entschwefelungsmitteln für Roheisen- oder Stahlschmelzen.

(57) Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Entschwefelungsmitteln auf Basis von Calciumoxid enthaltendem Calciumcarbid für Roheisen- oder Stahlschmelzen, indem man zunächst aus Kalk und Koks ein Calciumcarbid-Calciumoxid-Schmelzgemisch mit einem CaO-Gehalt von 20 bis 80 Gew% erzeugt, welches man zu einem Block erstarren läßt. Während der erstarrte Block noch eine Durchschnittstemperatur von mehr als 400°C aufweist, bricht man diesen auf Korngrößen kleiner als 150 mm vor und gibt auf das zerkleinerte und noch mindestens 400°C heiße Gemisch Calciumoxid in einer solchen Menge auf, daß der sich in der Mischung ergebende Gesamtgehalt an CaO dem im Endprodukt gewünschten CaO-Gehalt entspricht. Anschließend wird die Mischung unter intensiver Vermengung und Feuchtigkeitsausschluß bei Temperaturen oberhalb 100°C auf Korngrößen kleiner als 10 mm gemahlen.

EP 0 019 086 A2

Hoechst Aktiengesellschaft


HOE 79/H 016

5 Verfahren zur Herstellung von Entschwefelungs-
 mitteln für Roheisen- oder Stahlschmelzen

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur
10 Herstellung von Entschwefelungsmitteln auf Basis von
Calciumoxid enthaltendem Calciumcarbid für Roheisen-
und Stahlschmelzen.

Es ist allgemein bekannt, Roheisen- und Stahlschmelzen
15 mit Hilfe von Calciumoxid (nachfolgend kurz als Kalk
bezeichnet) enthaltendem Calciumcarbid (nachfolgend
Carbid genannt) zu entschwefeln (DE-PS 1 160 457, DE-
PS 20 37 758).

20 Bei der Herstellung solcher Entschwefelungsmittel ging
man in der Regel bislang so vor, daß man in schmelz-
flüssiges Carbid die erforderliche Menge an feinteil-
ligem Kalk eintrug, um in der Schmelze eine homogene
Mischung zu erzeugen, die man anschließend abkühlen
25 ließ und zerkleinerte.



Bevorzugt trug man dabei den feinteiligen Kalk in den Strahl des aus dem Ofen abgestochenen Carbides ein. Obwohl die in Carbidenschmelze eintragbare Menge Kalk begrenzt und das Arbeiten mit flüssigem Carbid mit Gefahren verbunden ist, war man in Fachkreisen bisher der Auffassung, auf diese Methode nicht verzichten zu können, da man der Meinung war, nur eine in der Schmelze hergestellte Mischung von CaC_2 und CaO sei für eine Entschwefelung von Metallschmelzen am besten geeignet.

10 Überraschenderweise wurde nun gefunden, daß man die Nachteile der bekannten Arbeitsweisen vermeiden und ein hochwirksames Entschwefelungsmittel für Roheisen- und Stahlschmelzen erhalten kann, wenn man zunächst auf thermischem Wege aus Kalk und Koks ein Carbid-Calciumoxid-Ausgangsschmelzgemisch mit einem beliebigen CaO -Gehalt von 20 bis 80 % erzeugt, welches man durch Abkühlenlassen zu einem Block erstarren läßt. Während der erstarrte Block noch eine Durchschnittstemperatur von mehr als 400°C , vorzugsweise zwischen 400°C und der Erstarrungstemperatur der Schmelze aufweist, bricht man ihn dann auf Korngrößen kleiner als 150 mm vor und gibt auf das zerkleinerte und noch mindestens 400°C heiße Gemisch Calciumoxid in einer solchen Menge auf, daß der sich in der entstehenden Mischung ergebende Gesamtgehalt an CaO dem im Endprodukt gewünschten CaO -Gehalt entspricht. Vorzugsweise gibt man so viel Calciumoxid auf, daß sich in der Mischung ein Gesamtgehalt an CaO von über 45 bis 90 Gew% ergibt. Anschließend wird dann diese Mischung unter intensiver Vermengung und unter 25 Feuchtigkeitsausschluß bei Temperaturen oberhalb 100°C auf Korngrößen kleiner als 10 mm, vorzugsweise kleiner als 10 μm , gemahlen und das gemahlene Produkt, ebenfalls unter Ausschluß von Feuchtigkeit, abgekühlt.

Vorzugsweise setzt man ein Calciumcarbid-Calciumoxid-Ausgangsschmelzgemisch mit einem CaO-Gehalt von 20 bis 45 Gew% ein, das in bekannter Weise auf thermischem Wege aus Kalk und Koks gewonnen wurde. Man kann aber auch so
5 verfahren, daß man zunächst ein Calciumcarbid-Calciumoxid-Ausgangsschmelzgemisch mit einem CaO-Gehalt von über 45 bis 80 Gew% herstellt, indem man in eine vorliegende Calciumcarbidschmelze, die einen Calciumoxidgehalt bis zu 45 Gew% aufweist, feinteiliges Calciumoxid bis zu einem
10 CaO-Gehalt von maximal bis zu 80 Gew% einträgt und erst dann das Ganze zu einem Block erstarren läßt, bevor man diesen bei Temperaturen oberhalb 400°C vorbricht.

Außer daß das Vermischen des Kalkes mit einer Carbid-
15 schmelze und den damit verbundenen Schwierigkeiten vermieden werden kann, besitzt das erfindungsgemäße Verfahren u.a. auch die weiteren Vorteile, daß zur Erzeugung der Carbidschmelze nicht jeweils eine bestimmte Möllierzusammensetzung eingestellt, und daß der Kalk vorher nicht
20 auf eine bestimmte Korngröße feingemahlen werden muß, sondern daß von einem Carbidblock ausgegangen werden kann, dessen CaC_2 : CaO-Gewichtsverhältnis innerhalb eines sehr weiten Bereiches schwanken, d.h. praktisch beliebig sein kann und der Kalk auch in grobkörniger Form, beispielsweise
25 in einer Korngröße zwischen 8 und 60 mm, eingesetzt werden kann.

Beispiel 1

30

Aus einer für die Herstellung von technischem Carbid üblichen Schmelze mit einem CaC_2 -Gehalt von 80 Gew% und CaO-Gehalt von 20 Gew% wurde in einem Tiegel durch Abkühlenlassen dieser Schmelze in bekannter Weise ein Car-
35 bidblock entsprechender Zusammensetzung erzeugt.

Nachdem sich der Block auf eine Durchschnittstemperatur von etwa 600°C abgekühlt hatte, wurde er auf Korngrößen kleiner als 150 mm vorgebrochen und das noch 500°C heiße Carbid mit so viel Kalk einer Korngröße von 8 bis 60 mm
5 überschichtet, daß die sich ergebende Mischung einen CaO-Gehalt von insgesamt 50 Gew% enthielt.

Anschließend wurde die Mischung unter Ausschluß von Feuchtigkeit bei einer Temperatur von 100°C auf Korngrößen
10 zwischen 0 und 100 μm gemahlen und das gemahlene Produkt unter Feuchtigkeitsausschluß auf Raumtemperatur abgekühlt.

Mit 1500 kg von diesem Produkt wurden 300 000 kg einer Roheisenschmelze, die 0,03 Gew% Schwefel enthielt, in
15 bekannter Weise entschwefelt. Der S-Gehalt des behandelten Eisens betrug weniger als 0,005 Gew%.

Beispiel 2

20 In bekannter Weise wird aus Kalk und Koks Calciumcarbid thermisch hergestellt, wobei die Kalk-Koks-Mischung im gesamten Möller auf ein Gewichtsverhältnis von etwa 110 : 40 eingestellt wird, was einem Carbid mit einem CaO-Gehalt von etwa 45 Gew% entspricht.

25 Dem Abstichstrahl dieses Carbides wird CaO der Körnung 3 - 8 mm in einer solchen Menge zudosiert, daß sich im Abstichtiegel ein Durchschnittsgehalt von ca. 80 Gew% CaO ergibt (auf 1 Tonne Abstichstrahl etwa 1,2-1,3t CaO).

30 Nach dem Abkühlen des Tiegels auf eine Durchschnittstemperatur von nicht unter 600°C , was bereits nach 4 Stunden der Fall ist, wird der Block auf eine Korngröße kleiner als 150 mm vorgebrochen und auf das heiße Gemisch so viel
35 Kalk der Körnung 8 - 60 mm geschichtet, daß der Durch-

schnitts-CaO-Gehalt 90 Gew% beträgt. Anschließend wird unter Ausschluß von Feuchtigkeit bei einer Temperatur oberhalb 100°C auf eine Korngröße kleiner als 100 µm gemahlen und das gemahlene Produkt unter Ausschluß von

5 Feuchtigkeit auf Zimmertemperatur abgekühlt.

Mit diesem Gemisch werden, bezogen auf den Calciumcarbidgehalt, die gleichen Entschwefelungsergebnisse erzielt, wie im Beispiel 1 geschildert.



Hoechst Aktiengesellschaft

HOE 79/H 016

- 5 Verfahren zur Herstellung von Entschweflungsmitteln für Roheisen- oder Stahlschmelzen

Patentansprüche:

10

1. Verfahren zur Herstellung von Entschweflungsmitteln auf Basis von Calciumoxid enthaltendem Calciumcarbid für Roheisen- und Stahlschmelzen, dadurch gekennzeichnet, daß man zunächst aus Kalk und Koks ein Calciumcarbid-Calciumoxid-Schmelzgemisch mit einem CaO-Gehalt von 20 bis 80 Gew% erzeugt, welches man durch
15 Abkühlenlassen zu einem Block erstarren läßt; daß man dann, während der erstarrte Block noch eine Durchschnittstemperatur von mehr als 400°C aufweist, diesen auf Korngrößen kleiner als 150 mm vorbricht und auf das
20 zerkleinerte und noch mindestens 400°C heiße Gemisch Calciumoxid in einer solchen Menge aufgibt, daß der sich in der entstehenden Mischung ergebende Gesamtgehalt an CaO dem im Endprodukt gewünschten CaO-Gehalt
25 entspricht, anschließend die Mischung unter intensiver Vermengung und Feuchtigkeitsausschluß bei Temperaturen oberhalb 100°C auf Korngrößen kleiner als 10 mm mahlt



und man das gemahlene Produkt, ebenfalls unter Ausschluß von Feuchtigkeit, abkühlen läßt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man auf das vorgebrochene Gemisch grobkörniges CaO mit
5 einer Korngröße von 8 bis 60 mm aufgibt.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man auf das vorgebrochene Gemisch so viel
10 CaO aufgibt, daß die entstehende Mischung über 45 bis 90 Gew% CaO enthält.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man das Vorbrechen bei Temperaturen zwischen 400°C und der Erstarrungstemperatur vor-
15 nimmt.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man das Calciumcarbid-Calcium-
20 oxid-Ausgangsschmelzgemisch mit einem CaO-Gehalt von 20 - 45 Gewichts% in bekannter Weise aus Kalk und Koks auf thermischem Wege gewinnt.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man das Calciumcarbid-Calciumoxid
25 Ausgangsschmelzgemisch mit einem CaO-Gehalt von über 45 bis 80 Gewichts% herstellt, indem man in eine vorliegende Calciumcarbidschmelze, die einen Calciumoxid-
gehalt bis zu 45 Gewichts% aufweist, feinteiliges Calciumoxid bis zu einem CaO-Gehalt von maximal bis zu 80
30 Gewichts% einträgt und erst dann zu einem Block erstarren läßt.