

①⑫

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

④⑤ Veröffentlichungstag der Patentschrift:
22.12.82

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

②① Anmeldenummer: **80101984.5**

②② Anmeldetag: **14.04.80**

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

③⑩ Priorität: **19.05.79 DE 2920353**

④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung:
26.11.80 Patentblatt 80/24

④⑤ Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
22.12.82 Patentblatt 82/51

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

⑤⑥ Entgegenhaltungen:
EP-A-0 019 087
AT-B-264 560
DE-B-1 919 414
DE-B-1 935 567
DE-B-2 326 539
DE-C-1 073 458
DE-C-1 160 457
DE-C-2 037 758

⑦③ Patentinhaber: **HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT,**
Postfach 80 03 20, D-6230 Frankfurt/Main 80 (DE)

⑦② Erfinder: **Braun, Albert, Kampstrasse 2, D-5030 Hürth**
(DE)
Erfinder: **Portz, Willi, Dr., Zum Schlagbaum 2,**
D-5042 Erftstadt (DE)
Erfinder: **Strauss, Georg, Dr., Finkenweg 8,**
D-5042 Erftstadt (DE)

EP 0 019 086 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).

Verfahren zur Herstellung von Entschweflungsmitteln für Roheisen- oder Stahlschmelzen

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

Es ist allgemein bekannt, Roheisen- und Stahlschmelzen mit Hilfe von Calciumoxid (nachfolgend kurz als Kalk bezeichnet) enthaltendem Calciumcarbid (nachfolgend Carbid genannt) zu entschwefeln (DE-Ps Nr. 1160457, DE-PS Nr. 2037758).

Bei der Herstellung solcher Entschweflungsmittel ging man in der Regel bislang so vor, dass man in schmelzflüssiges Carbid die erforderliche Menge an feinteiligem Kalk eintrug, um in der Schmelze eine homogene Mischung zu erzeugen, die man anschliessend abkühlen liess und zerkleinerte.

Bevorzugt trug man dabei den feinteiligen Kalk in den Strahl des aus dem Ofen abgestochenen Carbides ein. Obwohl die in Carbidschmelze 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 Entschweflung von Metallschmelzen am besten geeignet.

In die gleiche Richtung weist daher auch der ältere Vorschlag, zur Herstellung eines Entschweflungsmittels auf der Basis von Carbid mit einem CaO -Gehalt von mehr als 45 bis 80 Gew.%, gemäss der EP-A1 Nr. 0019087, in eine in üblicher Weise erzeugte Carbidschmelze, welche bereits einen CaO -Gehalt bis zu 45 Gew.% aufweist, feinteiliges CaO in einem Überschuss von 3 bis 15 Gew.%, bezogen auf die im Endprodukt gewünschte Menge, einzutragen. Dann muss die erhaltene Mischung unter Erstarren auf Temperaturen von 350 bis 450° C abgekühlt und bei diesen Temperaturen auf Korngrössen kleiner als 150 mm vorgebrochen werden. Der dabei zwangsläufig anfallende Kornanteil kleiner als 4 mm wird dann vom verbleibenden Produkt abgetrennt und letzteres unter Feuchtigkeitsausschluss durch Brechen und Mahlen auf Korngrössen kleiner als 10 mm zerkleinert. Eine solche Arbeitsweise führt durch die Zugabe eines Überschusses an CaO in die Carbidschmelze und Absieben des Feinkornanteils unter 4 mm zu nicht immer exakt reproduzierbaren CaO -Gehalten in den Endprodukten.

Überraschenderweise wurde nun gefunden, dass man die Nachteile der bekannten Arbeitsweisen vermeiden und ein hochwirksames Entschweflungsmittel für Roheisen- und Stahlschmelzen erhalten kann, wenn man zunächst auf thermischem Wege aus Kalk und Koks ein Carbid/Kalk-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 Er-

starrungstemperatur 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 Kalk 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 Kalk 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 Feuchtigkeitsausschluss bei Temperaturen oberhalb 100° C auf Korngrössen kleiner als 10 mm, vorzugsweise kleiner als 10 μm , gemahlen, und das gemahlene Produkt, ebenfalls unter Feuchtigkeitsausschluss, abgekühlt.

Vorzugsweise setzt man ein Carbid/Kalk-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 verfahren, dass man zunächst ein Carbid/Kalk-Ausgangsschmelzgemisch mit einem CaO -Gehalt von über 45 bis 80 Gew.% herstellt, indem man in eine vorliegende Carbidschmelze, die einen Kalkgehalt bis zu 45 Gew.% aufweist, feinteiligen Kalk bis zu einem 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 Carbidschmelze 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 Möllerszusammensetzung eingestellt, und dass der Kalk vorher nicht 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 in einer Korngrösse zwischen 8 und 60 mm, eingesetzt werden kann.

Beispiel 1:

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 Carbidblock 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 überschichtet, dass die sich ergebende Mischung einen CaO -Gehalt von insgesamt 50 Gew.% enthielt.

Anschliessend wurde die Mischung unter Feuchtigkeitsausschluss bei einer Temperatur von 100° C auf Korngrössen 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 enthält, in bekannter Weise entschwefelt. Der S-Gehalt des behandelten Eisens betrug weniger als 0,005 Gew.%.

Beispiel 2:

In bekannter Weise wird aus Kalk und Koks Carbid 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.

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 t Abstichstrahl etwa 1,2-1,3 t CaO).

Nach dem Abkühlen des Tiegels auf eine Durchschnittstemperatur von nicht unter 600° C, was bereits nach 4 h der Fall ist, wird der Block auf eine Korngrösse kleiner als 150 mm vorgebrochen und auf das heisse Gemisch so viel Kalk der Körnung 8-60 mm geschichtet, dass der Durchschnitts-CaO-Gehalt 90 Gew.% beträgt. Anschliessend wird unter Feuchtigkeitsausschluss bei einer Temperatur oberhalb 100° C auf eine Korngrösse kleiner als 100 µm gemahlen, und das gemahlene Produkt unter Feuchtigkeitsausschluss auf Zimmertemperatur abgekühlt.

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

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Entschwefelungsmitteln 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 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 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 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 Feuchtigkeitsausschluss, abkühlen lässt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man auf das vorgebrochene Gemisch grobkörniges CaO mit einer Korngrösse von 8 bis 60 mm aufgibt.

3. Verfahren nach einem der beiden Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass man auf das vorgebrochene Gemisch so viel 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 Vorgebrochen bei Temperaturen zwischen 400° C und der Erstarrungstemperatur vornimmt.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass man das Calciumcarbid/Calciumoxid-Ausgangsschmelzgemisch mit einem CaO-Gehalt von 20-45 Gew.% 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-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 CaO-Gehalt von maximal bis zu 80 Gew.% einträgt und erst dann zu einem Block erstarren lässt.

Claims

1. Process for making an agent for desulfurizing crude iron and steel melts, the desulfurizing agent being based on calcium carbide containing calcium oxide, which comprises: initially producing, from lime and coke, a calcium carbide/calcium oxide melt mixture with a CaO-content within the range 20 to 80 weight%; allowing the starting melt mixture to solidify to a block; precrushing the solidified block while it still has an average temperature of more than 400° C to lumpy material with a size of less than 150 mm; admixing the hot crushed material of at least 400° C with a quantity of calcium oxide necessary to have in the resulting mixture an overall content of CaO corresponding to the CaO-content desired for the final product; thoroughly mixing and crushing the whole with exclusion of moisture at temperatures higher than 100° C to particulate material with a size of less than 10 mm; and cooling the ground product, equally with exclusion of moisture.

2. Process as claimed in claim 1, wherein the precrushed mixture is covered with coarse particulate CaO with a size of 8 to 60 mm.

3. Process as claimed in claim 1 or 2, wherein the precrushed mixture is covered with a quantity of CaO necessary for the resulting mixture to contain 45 to 90 weight% of CaO.

4. Process as claimed in any of claims 1 to 3, wherein the precrushing step is effected at temperatures between 400° C and the solidification temperature.

5. Process as claimed in any of claims 1 to 4, wherein the calcium carbide/calcium oxide start-

ing melt mixture containing 20 to 45 weight% of CaO is produced thermally in customary manner from lime and coke.

6. Process as claimed in any of claims 1 to 4, wherein the calcium carbide/calcium oxide starting melt mixture containing more than 45 up to 80 weight% of CaO is produced by admixing an existing calcium carbide melt having up to 45 weight% of calcium oxide therein with fine particulate calcium oxide so as to establish a CaO-content of at most 80 weight%, and thereafter allowing the whole to solidify to a block.

Revendications

1. Procédé de préparation d'agents de désulfuration à base de carbure de calcium contenant de l'oxyde de calcium pour bains de fonte brute et d'acier, caractérisé en ce que l'on prépare d'abord un mélange fondu de départ carbure de calcium/oxyde de calcium d'une teneur en CaO comprise entre 20 et 80% en poids que l'on laisse refroidir et solidifier en bloc, en ce qu'on concasse grossièrement ensuite ce bloc solidifié pendant qu'il est encore à une température moyenne de plus de 400° C en morceaux de moins de 150 mm et on ajoute au mélange chaud concassé et ayant encore une température d'au moins 400° C une quantité d'oxyde de calcium telle que le mélange formé ait une teneur totale en CaO correspondant à la teneur en CaO recherchée pour le produit final, en ce qu'on broie le mélange avec agitation intense à l'abri d'humidité et à des températures supérieures

à 100° C à des dimensions de particules de moins de 10 mm et on laisse le produit broyé refroidir, également à l'abri d'humidité.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'on recouvre le mélange grossièrement concassé de grosses particules de CaO d'une grosseur de 8-60 mm.

3. Procédé selon l'une des revendications 1 ou 2, caractérisé en ce que l'on recouvre le mélange grossièrement concassé avec une quantité de CaO telle que le mélange formé contienne plus de 45 jusqu'à 90% en poids de CaO.

4. Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que l'on effectue le concassage grossier à des températures comprises entre 400° C et la température de solidification.

5. Procédé selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que l'on prépare de manière connue par voie thermique à partir de chaux et de coke le mélange fondu de départ carbure de calcium/oxyde de calcium d'une teneur en CaO de 20-45% en poids.

6. Procédé selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que l'on prépare le mélange fondu de départ carbure de calcium/oxyde de calcium d'une teneur en CaO supérieure à 45 jusqu'à 80% en poids en introduisant dans un bain de carbure de calcium existant et présentant une teneur en oxyde de calcium allant jusqu'à 45% en poids de fines particules d'oxyde de calcium jusqu'à une teneur en CaO de 80% en poids au maximum et on ne laisse qu'ensuite solidifier le bain en un bloc.

35

40

45

50

55

60

65

4