

①



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets

⑪ Veröffentlichungsnummer:

0 031 534
A1

⑫

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

⑳ Anmeldenummer: 80107915.3

⑤ Int. Cl.³: **C 21 C 1/02, C 21 C 7/064,**
C 01 B 31/32

㉑ Anmeldetag: 15.12.80

㉓ Priorität: 29.12.79 DE 2952686

⑦ Anmelder: **HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT,**
Postfach 80 03 20, D-6230 Frankfurt/Main 80 (DE)
Anmelder: **KRUPP STAHL AKTIENGESELLSCHAFT,**
Postfach 1013 70, D-4630 Bochum 1 (DE)

④ Veröffentlichungstag der Anmeldung: 08.07.81
Patentblatt 81/27

⑦ Erfinder: **Braun, Albert, Kampstrasse 2,**
D-5030 Hürth-Burbach (DE)
Erfinder: **Portz, Willi, Dr., Zum Schlagbaum 2,**
D-5042 Erftstadt-Klerdorf (DE)
Erfinder: **Strauss, Georg, Dr., Finkenweg 8,**
D-5042 Erftstadt-Lechenich (DE)
Erfinder: **Delhey, Hans-Martin, Dipl.-Ing.,**
Bonertstrasse 48, D-4100 Duisburg 46 (DE)

⑧ Benannte Vertragsstaaten: **AT BE CH DE FR GB IT LI LU**
NL SE

⑦ Vertreter: **Hubbuch, Klaus, Dr. et al, HOECHST**
AKTIENGESELLSCHAFT Werk Knapsack, D-5030 Hürth
(DE)

⑤ Verfahren zur Herstellung von Entschwefelungsmitteln für Roh Eisen- oder Stahlschmelzen.

⑦ Vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Entschwefelungsmitteln mit einem Gehalt von 1 bis 6 Gew. % chemisch gebundenem Wasser auf Basis von Calciumoxid enthaltendem Calciumcarbid für Roheisen- und Stahlschmelzen, indem man Calciumcarbid-Calciumoxid-Schmelzgemische mit einem CaO-Gehalt von 20 bis 80 Gew. % erzeugt, welche man zu einem Block erstarren läßt; dann, während der Block noch eine Durchschnittstemperatur von mehr als 400°C aufweist, diesen auf Korngrößen kleiner als 150 mm vorbricht und auf das zerkleinerte und doch mindestens 400°C heiße Gemisch Calciumoxid entsprechend dem im Endprodukt gewünschten CaO-Gehalt aufgibt und anschließend die Mischung in Gegenwart von Luft oder Stickstoff mit einem Feuchtigkeitsgehalt von 5 bis 20 g/m³ (bei 1,013 bar und 273,15 K) bei Temperaturen unterhalb 100°C auf Korngrößen kleiner als 10 mm mahlt.

EP 0 031 534 A1

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

10 Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur
Herstellung von Entschwefelungsmitteln mit einem Ge-
halt von 1 - 6 Gew% an chemisch gebundenem Wasser auf
Basis von Calciumoxid enthaltendem Calciumcarbid für
Roheisen- und Stahlschmelzen.

15 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 1 160 457, DE-
20 PS 20 37 758).

Bei der Herstellung solcher Entschwefelungsmittel ging
man in der Regel bislang so vor, daß man in schmelz-
flüssiges Carbid die erforderliche Menge an feinteil-
25 ligem 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
30 Strahl des aus dem Ofen abgestochenen Carbides ein. Ob-
wohl die in Carbidschmelze eintragbare Menge Kalk be-
grenzt und das Arbeiten mit flüssigem Carbid mit Gefah-
ren verbunden ist, war man in Fachkreisen bisher der
Auffassung, auf diese Methode nicht verzichten zu können,
35 da man der Meinung war, nur eine in der Schmelze herge-
stellte Mischung von CaC_2 und CaO sei für eine Entschwefelung
von Metallschmelzen am besten geeignet.

Entschwefelungsmittel auf Basis von Calciumcarbid, welche Stoffe enthalten, die bei der Temperatur der Metallschmelze Wasser abspalten, sind bereits aus der DE-AS 22 52 795 bekannt. Diese Mittel, welche Mischungen von handelsüblichem Carbid mit beispielsweise $\text{Ca}(\text{OH})_2$ als wasserabspaltendem Stoff darstellen, haben den Nachteil, daß sie durch mechanisches Vermischen hergestellte Gemenge sind, in denen Carbidteilchen getrennt neben $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Teilchen vorliegen, was bei Einsatz dieser Produkte zu einem höheren Verbrauch, ungleichmäßigen und heftigen Gasreaktionen und einer großen Streubreite bezüglich der Entschwefelungswirkung führt, wodurch ein gezielter Einsatz dieser Mittel erschwert wird.

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 in Gegenwart von Luft oder Stickstoff mit einem Feuchtigkeitsgehalt von 5 bis 20 g/m^3 (bei 1,013

bar und 273,15 K) bei Temperaturen unterhalb 100° C, vorzugsweise bei 10 - 50° C, auf Korngrößen kleiner als 10 mm, vorzugsweise kleiner als 100 μ m, gemahlen.

- 5 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 verfahren, daß man zunsächt ein Calciumcarbid-
10 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
15 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-
20 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 Möllerszusammensetzung eingestellt, und daß der Kalk vorher
25 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
30 8 und 60 mm, eingesetzt werden kann.

- Ein weiterer Vorteil des erfindungsgemäß hergestellten Mittels besteht darin, daß auf der Oberfläche jedes
35 einzelnen Kornes $\text{Ca}(\text{OH})_2$ dicht neben CaC_2 vorliegt,

- wodurch die Entschwefelungsreaktion sehr früh und gleichmäßig in Gang gesetzt wird. Dadurch werden bei vergleichbaren Entschwefelungsergebnissen geringere Mengen des Entschwefelungsmittels benötigt und gezieltere Ergebnisse ermöglicht.

Beispiel 1

- 10 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.

- 15 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 20 60 mm überschichtet, daß die sich ergebende Mischung einen CaO-Gehalt von insgesamt 50 Gew% enthielt.

- Anschließend wurde die Mischung unter Durchleiten von $1500 \text{ m}^3/\text{h}$ Luft mit einem Feuchtigkeitsgehalt von 10 g/m^3 25 (bei 15°C) in einer Rotationsmühle mit einem Durchsatz von 500 kg/h bei 50°C auf Korngrößen zwischen 0 und $100 \text{ }\mu\text{m}$ gemahlen.

- Mit 1500 kg von diesem Produkt wurden 300 000 kg einer 30 Roheisenschmelze, die 0,03 Gew% Schwefel enthielt, 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 Calciumcarbid thermisch hergestellt, wobei die Kalk-Koks-Mischung im
5 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
10 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 - 1,3 t CaO).

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
15 viel Kalk der Körnung 8 bis 60 mm geschichtet, daß der Durchschnitts-CaO-Gehalt 90 Gew% beträgt. Anschließend
20 wird unter Durchleiten von 1500 m³/h Luft mit einem Feuchtigkeitsgehalt von 10 g/m³ (bei 15° C) in einer Rotationsmühle mit einem Durchsatz von 500 kg/h bei 50° C auf eine Korngröße kleiner als 100 µm gemahlen.

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

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

10 Patentansprüche.

- 1) Verfahren zur Herstellung von Entschwefelungsmitteln
mit einem Gehalt von 1 - 6 Gew% chemisch gebundenem
Wasser auf Basis von Calciumoxid enthaltendem Calcium-
15 carbid für Roheisen- und Stahlschmelzen, dadurch ge-
 kennzeichnet, 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;
20 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
25 aufgibt, daß der sich in der entstehenden Mischung
 ergebende Gesamtgehalt an CaO dem im Endprodukt ge-
 wünschten CaO-Gehalt entspricht, anschließend die
 Mischung unter intensiver Vermengung und in Gegen-
 wart von Luft oder Stickstoff mit einem Feuchtigkeits-
30 gehalt von 5 bis 20 g/m³ (bei 1,013 bar und 273,15 K)
 bei Temperaturen unterhalb 100° C auf Korngrößen klei-
 ner als 10 mm mahlt.
- 2) Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,
35 daß man auf das vorgebrochene Gemisch grobkörniges
 CaO mit 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 CaO aufgibt, daß die entstehende Mischung über 45 bis 90 Gew% CaO enthält.
- 5
- 4) Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man das Vorbrechen bei Temperaturen zwischen 400° C und der Erstarrungstemperatur vornimmt.
- 10
- 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.
- 15
- 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.
- 20
- 25
- 7) Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß man die Mischung bei 10 - 50° C auf Korngrößen kleiner als 10 mm mahlt.
- 30
- 8) Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß man die Mischung auf Korngrößen kleiner als 100 µm mahlt.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0031534
Nummer der Anmeldung

EP 80 10 7915.3

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. ³)
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	betrifft Anspruch	
	DE - B2 - 2 326 539 (SÜDDEUTSCHE KALKSTICKSTOFF-WERKE) * Anspruch 1 *	1	C 21 C 1/02 C 21 C 7/064 C 01 B 31/32
A,P	EP - A1 - 0 019 087 (HOECHST)		
A,P	EP - A2 - 0 019 086 (HOECHST)		
D	DE - B2 - 2 252 795 (SÜDDEUTSCHE KALKSTICKSTOFF-WERKE)		RECHERCHIERTES SACHGEBIET (Int. Cl. ³)
D	DE - C3 - 2 037 758 (HOECHST)		C 01 B 31/00 C 21 C 1/00 C 21 C 7/00
D	DE - C - 1 160 457 (KNAPSACK-GRIESHEIM)		
A,P	DE - A1 - 2 907 069 (F. KRUPP)		
A	DE - B - 1 935 567 (KNAPSACK)		
A	DE - B2 - 1 919 414 (HOECHST)		
A	AT - B - 264 560 (G. WOLFRAM) * Seite 2, Zeilen 8 bis 19 *		KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X: von besonderer Bedeutung A: technologischer Hintergrund O: nichtschriftliche Offenbarung P: Zwischenliteratur T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E: kollidierende Anmeldung D: in der Anmeldung angeführtes Dokument L: aus andern Gründen angeführtes Dokument &: Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument
X	Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.		
Recherchenort Berlin		Abschlußdatum der Recherche 01-04-1981	Prüfer KESTEN