



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) Veröffentlichungsnummer:

**0 061 011
A1**

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 82101427.1

(51) Int. Cl.³: **C 21 C 1/02
C 21 C 7/064**

(22) Anmeldetag: 25.02.82

(30) Priorität: 24.03.81 DE 3111509

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
29.09.82 Patentblatt 82/39

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

(71) Anmelder: HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT
Postfach 80 03 20
D-6230 Frankfurt/Main 80(DE)

(71) Anmelder: KRUPP STAHL AKTIENGESELLSCHAFT
Postfach 1013 70
D-4630 Bochum 1(DE)

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

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

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

(72) Erfinder: Delhey, Hans-Martin, Dipl.-Ing.
Bonertstrasse 48
D-4100 Duisburg 46(DE)

(74) Vertreter: Hubbuch, Klaus, Dr. et al,
Hoechst Aktiengesellschaft WERK KNAPSACK Postfach
29 02
D-5030 Hürth(DE)

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

(57) Vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Entschwefelungsmitteln mit einem Gehalt von 1 - 6 Gew% chemisch gebundenem Wasser auf Basis von Calciumoxid und Kohlenstoff enthaltendem Calciumcarbid für Roheisen- und Stahlschmelzen, wobei 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 Durchschnitts-temperatur 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 entsprechend dem im Endprodukt gewünschten CaO-Gehalt aufgibt und anschließend die Mischung unter intensiver Vermengung mit freiem Kohlenstoff und Carbonat 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 0 061 011 A1

5

Verfahren zur Herstellung von Entschwefelungsmitteln
für Roheisen- oder Stahlschmelzen

10

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

15

Es ist allgemein bekannt, Roheisen- und Stahlschmelzen mit Hilfe von Calciumoxid (nachfolgend kurz als Kalk bezeichnet) und ggf. noch Kohlenstoff enthaltendem Calciumcarbid (nachfolgend Carbid genannt) zu entschwefeln (DE-PS 11 60 457, DE-PS 20 37 758, DE-PS 22 36 160).

20

Bei der Herstellung solcher Entschwefelungsmittel 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.

25

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 Entschwefelung von Metallschmelzen am besten geeignet.

30
35

Entschwefelungsmittel auf der 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 und ggf. Kohlenstoff 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 Calciumcarbid-Calciumoxid-Ausgangsschmelzgemisch mit einem beliebigen CaO -Gehalt von 20 bis 80 Gew% 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 mit freiem Kohlenstoff und Carbonat

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, vorzugsweise bei 10 - 50°C, auf Korngrößen kleiner als 10 mm, vorzugsweise kleiner als 0,1 mm, gemahlen.

Bei der Vermengung mit freiem Kohlenstoff und Carbonat gibt man bevorzugt eine solche Menge davon zu, daß das Endprodukt 0,5 bis 8 Gew% freien Kohlenstoff und 0,5 bis 20 Gew% Carbonate des Calciums, Magnesiums oder Natriums enthält.

Vorzugsweise setzt man ein Calciumcarbid-Calciumoxid-Ausgangsschmelzzgemisch 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 Calciumcarbid-Calciumoxid-Ausgangsschmelzzgemisch 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 höchstens 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-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 der Kalk vorher nicht auf eine bestimmte Korngröße feingemahlen werden muß, sondern daß von einem Carbidblock ausgegangen werden kann, dessen CaC₂ : 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.

5 Ein weiterer Vorteil des erfindungsgemäß hergestellten Mittels besteht darin, daß auf der Oberfläche jedes einzelnen Kornes Ca(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.

15 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
20 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
25 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. 850 kg dieser Mischung wurden mit 100 kg Kalkstein (Körnung kleiner
30 1 mm) und 50 kg Koksgrus (Körnung kleiner 3 mm) vermischt und unter Durchleiten von $1500 \text{ m}^3/\text{h}$ Luft mit einem Feuchtigkeitsgehalt von 10 g/m^3 (bei 15°C) in einer Rotationsmühle mit einem Durchsatz von 500 kg/h bei 50°C auf Korngrößen zwischen 0 und 0,1 mm gemahlen. Das erhaltene Produkt enthielt 2 Gew% chemisch gebundenes Wasser.

Mit 1500 kg dieses Produktes wurden 300 000 kg einer Roh-eisenschmelze, die 0,03 Gew% Schwefel enthielt, in be-
kannter Weise entschwefelt. Der S-Gehalt des behandelten
Eisens betrug weniger als 0,005 Gew%.

5

Beispiel 2

- In bekannter Weise wird aus Kalk und Koks Calciumcarbid
10 thermisch hergestellt, wobei die Kalk-Koks-Mischung im ge-
samten Möller auf ein Gewichtsverhältnis von etwa 110 : 40
eingestellt wird, was einem Carbid mit einem CaO-Gehalt
von etwa 45 Gew% entspricht.
- 15 Dem Abstichstrahl dieses Carbides wird CaO der Körnung
3-8 mm in einer solchen Menge zudosiert, daß sich im Ab-
stichtiegel ein Durchschnittsgehalt von ca. 80 Gew% CaO er-
gibt (auf 1 Tonne Abstichstrahl etwa 1,2 - 1,3 t CaO).
- 20 Nach dem Abkühlen des Tiegels auf eine Durchschnittstem-
peratur von nicht unter 600°C, was bereits nach 4 Stun-
den der Fall ist, wird der Block auf eine Korngröße klei-
ner als 150 mm vorgebrochen und auf das heiße Gemisch so-
viel Kalk der Körnung 8 bis 60 mm geschichtet, daß der
25 Durchschnitts-CaO-Gehalt 90 Gew% beträgt. 875 kg dieser
Mischung werden mit 100 kg Kalkstein (Körnung kleiner 1 mm)
und 25 kg Koksgrus (Körnung kleiner 3 mm) vermischt und
unter Durchleiten von 1500 m³/h Luft mit einem Feuchtig-
keitsgehalt von 10 g/m³ (bei 15°C) in einer Rotations-
30 mühle mit einem Durchsatz von 500 kg/h bei 50°C auf eine
Korngröße kleiner als 0,1 mm gemahlen. Das erhaltene Pro-
dukt enthält 2,5 Gew% chemisch gebundenes Wasser.

Mit diesem Gemisch werden, bezogen auf den Calciumcarbid-
35 gehalt, die gleichen Entschwefelungsergebnisse erzielt,
wie im Beispiel 1 geschildert.

5

Verfahren zur Herstellung von Entschwefelungsmitteln
für Roheisen- oder Stahlschmelzen

10

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Entschwefelungsmitteln
mit einem Gehalt von 1 - 6 Gew% chemisch gebundenem
15 Wasser auf Basis von Calciumoxid und Kohlenstoff ent-
haltendem Calciumcarbid für Roheisen- und Stahlschmel-
zen, dadurch gekennzeichnet, daß man zunächst aus Kalk
und Koks ein Calciumcarbid-Calciumoxid-Schmelzgemisch
mit einem CaO-Gehalt von 20 bis 80 Gew% erzeugt, wel-
20 ches man durch Abkühlenlassen zu einem Block erstar-
ren 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
25 400°C heiße Gemisch Calciumoxid entsprechend dem im
Endprodukt gewünschten CaO-Gehalt aufgibt, anschlie-
ßend die Mischung unter intensiver Vermengung mit
freiem Kohlenstoff und Carbonat in Gegenwart von Luft
oder Stickstoff mit einem Feuchtigkeitsgehalt von 5
30 bis 20 g/m³ (bei 1,013 bar und 273,15 K) bei Tempera-
turen unterhalb 100°C auf Korngrößen kleiner als 10 mm
mahlt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß
35 das Endprodukt 0,5 bis 8 Gew% freien Kohlenstoff und
0,5 bis 20 Gew% Carbonate des Calciums, Magnesiums
oder Natriums enthält.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man auf das vorgebrochene Gemisch grobkörniges CaO mit einer Korngröße von 8 bis 60 mm aufgibt.
- 5 4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man auf das vorgebrochene Gemisch soviel CaO aufgibt, daß die entstehende Mischung über 45 bis 90 Gew% CaO enthält.
- 10 5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man das Vorbrechen bei Temperaturen zwischen 400°C und der Erstarrungstemperatur vornimmt.
- 15 6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man auf thermischem Wege aus Kalk und Koks ein Calciumcarbid-Calciumoxid-Ausgangsschmelzgemisch mit einem CaO-Gehalt von 20 - 45 Gew% erzeugt.
- 20 7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, 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 höchstens 80 Gew% einträgt und erst dann zu einem Block erstarren läßt.
- 25 8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß man die Mischung bei 10 - 50°C auf Korngrößen kleiner als 10 mm mahlt.
- 30 9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß man die Mischung auf Korngrößen kleiner als 0,1 mm mahlt.
- 35



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0061011

Nummer der Anmeldung

EP 82 10 1427.1

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.)
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	betrifft Anspruch	
A,D	DE - C - 1 160 457 (KNAPSACK-GRIES-HEIM) --		C 21 C 1/02 C 21 C 7/064
A,D	DE - C3 - 2 037 758 (HOECHST) --		
A,D	DE - C3 - 2 236 160 (ARBED et al.) --		
A,D	DE - B2 - 2 252 795 (SÜDDEUTSCHE KALKSTICKSTOFF-WERKE) --		
A	DE - A - 2 326 539 (SÜDDEUTSCHE KALKSTICKSTOFF-WERKE) --		
A	DE - A1 - 2 741 588 (SKW TROSTBERG) --		C 21 C 1/02 C 21 C 7/064
A	EP - A2 - 0 019 086 (HOECHST) --		
A	EP - A1 - 0 019 087 (HOECHST) --		
A,P	EP - A1 - 0 031 534 (HOECHST et al.) --		
A,P	EP - A1 - 0 031 552 (HOECHST et al.) ----		
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.)
			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: mündliche Offenbarung P: Zwischenliteratur T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E: älteres Patentedokument, 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
☒ Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer	
Berlin	08-06-1982	SUTOR	