

(19) DANMARK



PATENTDIREKTORATET
KØBENHAVN

(12) FREMLÆGGELSESSKRIFT

(11) 151569 B



(21) Patentansøgning nr.: 5508/80

(51) Int.Cl.⁴ C 21 C 7/064

(22) Indleveringsdag: 23 dec 1980

(41) Alm. tilgængelig: 30 jun 1981

(44) Fremlagt: 14 dec 1987

(86) International ansøgning nr.: -

(30) Prioritet: 29 dec 1979 DE 2952686

(71) Ansøger: *HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT; Brueningstrasse 45; D 6230 Frankfurt/Main-80, DE, *KRUPP STAHL AKTIENGESELLSCHAFT; Postfach 10 13 70; D 4630 Bochum 1, DE

(72) Opfinder: Albert *Braun; DE, Willi *Portz; DE, Georg *Strauss; DE, Hans-Martin *Delhey; DE

(74) Fuldmægtig: Ingeniørfirmaet Budde, Schou & Co.

(54) Fremgangsmåde til fremstilling af afsvovlingsmidler til råjern- eller stålsmelter

(56) Fremdragne publikationer

(57) Sammendrag:

SAMMENDRAG:

5508-80

Afsvovlingsmidler med et indhold på 1 til 6 vægtprocent kemisk bundet vand på basis af calciumoxidholdigt calciumcarbid til råjern- og stålsmelter kan fremstilles, idet man fremstiller calciumcarbid-calciumoxid-smelteblandinger med et CaO-indhold på 20 til 80 vægtprocent, hvilke blandinger man lader størkne til en blok, hvorefter man, medens blokken endnu udviser en gennemsnitstemperatur på mere end 400°C, forknuser denne til kornstørrelser mindre end 150 mm, og til den pulveriserede og endnu mindst 400°C varme blanding sætter calciumoxid svarende til det i slutproduktet ønskede CaO-indhold og derefter formaler blandingen i nærværelse af luft eller nitrogen med et fugtighedsindhold på 5 til 20 g/m³ (ved 1,013 bar og 273,15 K) ved temperaturer under 100°C til kornstørrelser mindre end 10 mm.

Det fremstillede produkt er højvirksomt som afsvovlingsmiddel til råjern- og stålsmelter.

DK 151569 B

0

Den foreliggende opfindelse angår en fremgangsmåde til fremstilling af afsvovlingsmidler med et indhold på 1 til 6 vægtprocent kemisk bundet vand på basis af calciumoxidholdigt calciumcarbid til råjern- og stålsmelter.

5

Det er almindeligt kendt, at afsvovle råjern- og stålsmelter ved hjælp af calciumcarbid (i det følgende benævnt carbid), der indeholder calciumoxid (i det følgende kort betegnet som kalk), jfr. tysk patentskrift nr. 1.160.457 og nr. 2.037.758.

10

Ved fremstilling af sådanne afsvovlingsmidler er man i regelen hidtil gået frem på den måde, at man har tilført det smelteflydende carbid den nødvendige mængde findelt kalk for at frembringe en homogen blanding i smelten, som man derefter har ladet afkøle og pulverisere.

15

Ved denne fremgangsmåde satte man fortrinsvis den findelte kalk til strålen fra det fra ovnen aftappede carbid. Selv om den i carbidsmelten indførlige mængde kalk er begrænset og arbejdet med flydende carbid er forbundet med fare, har man i fagkredse hidtil været af den opfattelse, at man ikke kunne give afkald på denne metode, da man var af den mening, at kun en i smelten fremstillet blanding af CaC_2 og CaO var bedst egnet til afsvovling af metalsmelter.

20

Afsvovlingsmidler på basis af calciumcarbid, som indeholder stoffer, der fraspalter vand ved metalsmeltens temperatur, er allerede kendt fra tysk fremlæggelsesskrift nr. 2.252.795. Disse midler, som er blandinger af i handelen gængs carbid med eksempelvis Ca(OH)_2 som vandfraspaltende stof, har den ulempe, at de er blandinger fremstillet ved mekanisk sammenblanding, i hvilke carbidpartiklerne foreligger adskilte ved siden af Ca(OH)_2 -partiklerne, hvilket ved anvendelse af disse produkter fører til et højere forbrug, uensartede og voldsomme gasreaktioner og en stor spredning med hensyn til afsvovlingsvirkningen, hvorved en tilsigtet anvendelse af disse midler vanskeliggøres.

30

35

Det har overraskende vist sig, at man kan undgå ulemperne ved den kendte arbejdsmåde og kan få et højvirksomt

0 afsvovlingsmiddel til råjern- og stålsmelter, når man først
fremstiller en carbid-calciumoxidudgangssmelteblanding med
et vilkårligt CaO-indhold på 20 til 80% termisk ud fra kalk
og koks, hvilken blanding man lader størkne til en blok ved,
5 at man lader den afkøle. Medens den størknede blok endnu
udviser en gennemsnitstemperatur på mere end 400°C, for-
trinsvis mellem 400°C og smeltens størkningstemperatur, for-
knuser man den derpå til kornstørrelser mindre end 150 mm
og sætter en sådan mængde calciumoxid til den findelte og
10 endnu mindst 400°C varme blanding, at det i den fremkommende
blanding resulterende samlede indhold af CaO svarer til det
i slutproduktet ønskede CaO-indhold. Der tilsættes fortrins-
vis så meget CaO, at der i blandingen foreligger et samlet
indhold af CaO på over 45 til 90 vægtprocent. Derefter
15 formales denne blanding under intensiv sammenblanding og i
nærværelse af luft eller nitrogen med et fugtighedsindhold
på 5 til 20 g/m³ (ved 1,013 bar og 273,15 K) ved temperatu-
rer under 100°C, fortrinsvis ved 10 til 50°C, til korn-
størrelser mindre end 10 mm, fortrinsvis mindre end 100 µm.
20 Der anvendes fortrinsvis en calciumcarbid-calcium-
oxid-udgangssmelteblanding med et CaO-indhold på 20 til 45
vægtprocent, som på kendt måde udvindes termisk af kalk og
koks. Man kan imidlertid også gå frem på den måde, at man
først fremstiller en calciumcarbid-calciumoxidudgangssmel-
25 teblanding med et CaO-indhold på over 45 til 80 vægtprocent,
idet man sætter findelt calciumoxid indtil et CaO-indhold
på maksimalt indtil 80 vægtprocent til en foreliggende cal-
ciumcarbidsmelte, som udviser et calciumoxidindhold på indtil
45 vægtprocent, og først derefter lader hele blandingen
30 størkne til en blok, inden man forknuser denne ved tempera-
turer over 400°C.

Foruden, at man kan undgå sammenblandingen af kalken
med en carbidsmelte og de dermed forbundne vanskeligheder,
besidder fremgangsmåden ifølge opfindelsen bl.a. også de
35 yderligere fordele, at man ikke hver gang skal indstille på
en bestemt blandingssammensætning for at få carbidsmelten, og
at kalken ikke på forhånd skal finmales til en bestemt

0 kornstørrelse, men at man kan gå ud fra en carbidblok, hvis CaC_2 :CaO-vægtforhold svinger inden for et meget bredt område, dvs. kan være praktisk taget vilkårlig, og kalken også kan anvendes i grovkornet form, eksempelvis i en kornstørrelse mellem 8 og 60 mm.

5 En yderligere fordel ved det ifølge opfindelsen fremstillede middel består i, at på overfladen af hvert enkelt korn foreligger Ca(OH)_2 tæt ved siden af CaC_2 , hvorved afsvovlingsreaktionen sættes i gang meget tidligt og ensartet. Derved kræves der ved sammenlignelige afsvovlingsresultater ringere mængder afsvovlingsmiddel, og de
10 tilsigtede resultater muliggøres.

De følgende eksempler tjener til nærmere belysning af fremgangsmåden ifølge opfindelsen.

15 Eksempel 1

Ud fra en til fremstilling af teknisk carbid gængs smelte med et CaC_2 -indhold på 80 vægtprocent og et CaO-indhold på 20 vægtprocent fremstilles i en digel på kendt måde en carbidblok af tilsvarende sammensætning ved at lade denne
20 smelte afkøle.

Efter at blokken er afkølet til en gennemsnitstemperatur på ca. 600°C , forknuses den til en kornstørrelse på mindre end 150 mm, og det endnu 500°C varme carbid tilføres så meget kalk af en kornstørrelse på 8 til 60 mm, at den
25 herved fremkommende blanding har et CaO-indhold på i alt 50 vægtprocent.

Derefter formales blandingen under gennemledning af $1500 \text{ m}^3/\text{h}$ luft med et fugtighedsindhold på 10 g/m^3 (ved 15°C) i en rotationsmølle med en gennemstrømning på 500 kg/h ved 50°C til kornstørrelser mellem 0 og $100 \mu\text{m}$.
30

En råjernssmelte på 300.000 kg, som indeholder 0,03 vægtprocent svovl, afsvovles på kendt måde med 1500 kg af dette produkt. S-indholdet i det behandlede jern andrager mindre end 0,005 vægtprocent.

0

Eksempel 2

5

På kendt måde fremstilles ad termisk vej calciumcarbid ud fra kalk og koks, hvor kalk-koks-blandingen i den samlede blanding indstilles på et vægtforhold på ca. 110:40, hvilket svarer til et carbid med et CaO-indhold på ca. 45 vægtprocent.

10

Aftapningsstrålen fra dette carbid tildoseres CaO med en kornstørrelse på 3 til 8 mm i en sådan mængde, at der i aftapningsdigelen foreligger et gennemsnitligt indhold på ca. 80 vægtprocent CaO (pr. 1 ton aftapningsstråle ca. 1,2 til 1,3 ton CaO).

15

Efter afkøling af digelen til en gennemsnitstemperatur på ikke under 600°C , hvilket allerede er tilfældet efter 4 timer, forknuses blokken til en kornstørrelse på mindre end 150 mm, og den varme blanding tilføres så meget kalk med en kornstørrelse på 8 til 60 mm, at det gennemsnitlige CaO-indhold andrager 90 vægtprocent. Derefter formales blandingen under gennemledning af $1500\text{ m}^3/\text{h}$ luft med et fugtighedsindhold på 10 g/m^3 (ved 15°C) i en rotationsmølle med en gennemstrømning på 500 kg/h ved 50°C til en kornstørrelse mindre end $100\text{ }\mu\text{m}$.

20

Med denne blanding, baseret på calciumcarbidindholdet, opnås de samme afsvovlingsresultater som beskrevet i eksempel 1.

25

30

35

0 P a t e n t k r a v .

1. Fremgangsmåde til fremstilling af afsvovlingsmidler med et indhold på 1 til 6 vægtprocent kemisk bundet vand på basis af calciumoxidholdigt calciumcarbid til rå-
5 jern- og stålsmelter, k e n d e t e g n e t ved, at man ud fra kalk og koks først fremstiller en calciumcarbid-calciumoxid-smelteblanding med et CaO-indhold på 20 til 80 vægtprocent, hvilken blanding man lader størkne til en blok ved, at man lader den afkøle, og at man derpå, medens den størk-
10 nede blok endnu udviser en gennemsnitstemperatur på mere end 400°C, forknuser denne til kornstørrelser på mindre end 150 mm og sætter calciumoxid i en sådan mængde til den pulveriserede og endnu mindst 400°C varme blanding, at det i den fremkom-
mende blanding resulterende samlede indhold af CaO svarer
15 til det i slutproduktet ønskede CaO-indhold, og derefter formaler blandingen under intensiv sammenblanding og i nærværelse af luft eller nitrogen med et fugtighedsindhold på 5 til 20 g/m³ (ved 1,013 bar og 273,15 K) ved temperaturer under 100°C til kornstørrelser mindre end 10 mm.

20 2. Fremgangsmåde ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at man til den forknuste blanding sætter grovkornet CaO med en kornstørrelse på 8 til 60 mm.

3. Fremgangsmåde ifølge krav 1 eller 2, k e n d e t e g n e t ved, at man til den forknuste blanding sætter så
25 meget CaO, at den fremkommende blanding indeholder 45 til 90 vægtprocent CaO.

4. Fremgangsmåde ifølge ethvert af kravene 1 til 3, k e n d e t e g n e t ved, at man foretager forknusningen ved temperaturer mellem 400°C og størkningstemperaturen.

30 5. Fremgangsmåde ifølge ethvert af kravene 1 til 4, k e n d e t e g n e t ved, at man på kendt måde ud fra kalk og koks termisk udvinder en calciumcarbid-calciumoxid-udgangssmelteblanding med et CaO-indhold på 20 til 45 vægtprocent.

35 6. Fremgangsmåde ifølge ethvert af kravene 1 til 4, k e n d e t e g n e t ved, at man fremstiller en calciumcarbid-calciumoxid-udgangssmelteblanding med et CaO-indhold på over

0 45 til 80 vægtprocent, idet man til en foreliggende calcium-
carbidsmelte, som udviser et calciumoxidindhold på indtil
45 vægtprocent, sætter findelt calciumoxid indtil et CaO-ind-
hold på maksimalt indtil 80 vægtprocent, og først derpå la-
5 der størkne til en blok.

7. Fremgangsmåde ifølge ethvert af kravene 1 til 6,
k e n d e t e g n e t ved, at man formaler blandingen ved
10 til 50°C til kornstørrelser mindre end 10 mm.

8. Fremgangsmåde ifølge ethvert af kravene 1 til 7,
10 k e n d e t e g n e t ved, at man formaler blandingen til
kornstørrelser mindre end 100 μm .

15

20

25

30

35