

(12)

**EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(21) Anmeldenummer: 80101985.2

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

(22) Anmeldetag: 14.04.80

(30) Priorität: 14.05.79 DE 2919324

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

(54) **Entschwefelungsmittel für Roheisen- und Stahlschmelzen sowie ein Verfahren zu ihrer Herstellung.**

(57) Die vorliegende Erfindung betrifft Entschwefelungsmittel für Roheisen- und Stahlschmelzen auf der Basis eines Calciumoxid enthaltenden Calciumcarbides, hergestellt, indem man in eine Calciumcarbidschmelze, die einen Calciumoxid-gehalt bis zu 45 Gew% aufweist, Calciumoxid in einem Überschuß von 3 bis 15 Gew%, bezogen auf die im Endprodukt gewünschte CaO-Menge von mehr als 45 bis 80 Gew% einträgt, dann die Mischung unter Erstarren auf Temperaturen von 350 bis 400°C abkühlt und auf Korngrößen kleiner als 150 mm vorbricht. Der dabei zwangsläufig anfallende Kornanteil, kleiner als 4 mm, wird vom verbleibenden Produkt abgetrennt und letzters unter Feuchtigkeitsausschluß auf Korngrößen kleiner als 10 mm zerkleinert.

**EP 0 019 087 A1**

Hoechst Aktiengesellschaft

HCE 79/H 015

- 5           Entschwefelungsmittel für Roheisen- und Stahlschmelzen sowie ein Verfahren zu ihrer Herstellung

10           Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind Entschwefelungsmittel für Roheisen- und Stahlschmelzen auf der Basis eines Calciumoxid enthaltenden Calciumcarbids sowie Verfahren zu deren Herstellung.

15           Es ist bereits bekannt, zur Entschwefelung von Metallschmelzen Calciumcarbid (nachfolgend kurz als Carbid bezeichnet) einzusetzen, insbesondere solches Carbid, das neben Calciumoxid (nachfolgend kurz als Kalk bezeichnet) noch Flußspat enthält.

- 20           Die Herstellung eines solchen Entschwefelungsmittels ist in der DE-PS 20 37 758 beschrieben.

25           Gemäß diesem bekannten Verfahren werden der Schmelze eines relativ hochprozentigen Carbides Zuschlagstoffe in Form eines aus Kalk und Flußspat bestehenden Gemisches zugesetzt, wobei die Körnung der Zuschlagstoffe weniger als 20 mm, vorzugsweise 0,5 bis 10 mm, und deren Haft- und



Kristallwassergehalt weniger als 5 Gew%, vorzugsweise weniger als 0,5 Gew%, betragen soll.

Auf diese Weise gelingt es Carbid herzustellen, das mehr  
5 als 45 bis 65 %  $\text{CaC}_2$ , aber nur etwa 25 bis 26,5%  $\text{CaO}$  enthält. Die Praxis hat jedoch gezeigt, daß Flußspat in derartigen Mischungen die Auskleidung aller Entschwefelungsgefäße stark angreift. Daher haben diese Mischungen anwendungstechnisch keine Bedeutung erlangt.

10 Überraschenderweise hat sich jedoch gezeigt, daß sich Carbid, welches 20 bis 55 Gew%  $\text{CaC}_2$  und einen hohen  $\text{CaO}$ -Gehalt von mehr als 45 bis 80 Gew% aufweist, besser zur Entschwefelung von Roheisen- und Stahlschmelzen eignet,  
15 insbesondere dann, wenn es in einer bestimmten Weise hergestellt worden ist, und daß außerdem auf den relativ teuren Flußspat als Zuschlagstoff verzichtet werden kann.

Das erfindungsgemäße Entschwefelungsmittel erhält man dadurch, daß man in eine vorliegende und in üblicher Weise  
20 erzeugte Calciumcarbidschmelze, welche bereits einen Calciumoxidgehalt bis zu 45 Gew% aufweist, feinteiliges Calciumoxid-einträgt, in einem Überschuß von 3 bis 15 Gew%, bezogen auf die im Endprodukt gewünschte Menge.  
25 Dann wird die erhaltene Mischung unter Erstarren auf Temperaturen von 350 bis 450°C abgekühlt und bei diesen Temperaturen auf Korngrößen kleiner als 150 mm vorgebrochen. Den dabei zwangsläufig anfallenden Kornanteil kleiner als 4 mm trennt man anschließend vom verbleibenden Produkt  
30 ab und zerkleinert letzteres unter Feuchtigkeitsausschluß durch Brechen und Mahlen auf Korngrößen kleiner als 10 mm.

Zweckmäßigerweise führt man diese sogenannte "Magerung" des Carbides unter Ausnutzung dessen Wärmeinhaltes in einem  
35 Tiegel durch.

BAD ORIGINAL

Wenn das Calciumoxid, welches in die Schmelze eingetragen wird, vorher auf Temperaturen bis zu  $2000^{\circ}\text{C}$ , vorzugsweise bis zu  $1400^{\circ}\text{C}$ , vorerhitzt und mit diesen Temperaturen heiß in die Schmelze eingebracht wird, so ist es möglich, den  
5 CaO-Gehalt im Carbid bis auf 80 Gew% zu erhöhen, wobei die Vorerhitzung um so höher gewählt wird, je höher der gewünschte Anteil an zusätzlich gelöstem Calciumoxid zwischen 45 und 80 Gew% liegen soll. Dadurch wird die Anwendung in kohlenstoffarmen Roheisen- und Stahlschmelzen  
10 ermöglicht und außerdem die Entschwefelungsausbeute bezogen auf Calciumcarbid erhöht.

Vorzugsweise wird von einer Calciumcarbidschmelze ausgegangen, welche zwischen 20 und 45 Gew% CaO enthält.  
15

Die nach dem Vorbrechen abgesiebten Anteile kleiner als 4 mm bestehen im wesentlichen aus CaO und können als feinteiliges Calciumoxid wieder in den Prozeß zurückgeführt werden, wo sie, zusammen mit frischen CaO, als Ausgangs-  
20 produkt dienen.

Es empfiehlt sich, das Calciumoxid mit einer Korngröße von 1 bis 8 mm einzusetzen und darauf zu achten, daß es Gehalte von jeweils weniger als 1 Gew% an  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  und  $\text{CaCO}_3$   
25 aufweist.

Nicht vorhersehbar war für den Fachmann, daß durch das Absieben der nach dem Vorbrechen anfallenden Anteile kleiner als 4 mm aus dem Produkt die Anteile entfernt werden,  
30 welche keine oder nur eine geringe Entschweflungswirkung besitzen und so die Wirksamkeit des Endproduktes erheblich gesteigert wird. Überraschend war ferner, daß sich das erfindungsgemäß hergestellte Produkt auch wesentlich besser mahlen läßt als nach bekannten Verfahren erhaltene  
35 Produkte. Dies ist deshalb von besonderer Wichtigkeit, weil das Produkt in zahlreichen Fällen mit einer Körnung kleiner als  $100\text{ }\mu\text{m}$  eingesetzt werden muß.



## Beispiel 1

In bekannter Weise wird aus Kalk und Koks Calciumcarbid, z.B. elektrothermisch, hergestellt, wobei die Kalk-Koks-Mischung im Möller auf ein Gewichtsverhältnis von 100 : 40 eingestellt wird, was einem Carbid mit einem CaO-Gehalt von ca. 40 Gew% entspricht.

In den Strahl des aus dem Ofen in einen Tiegel abgestochenen schmelzflüssigen Carbides wird CaO mit einer Körnung von 3 bis 8 mm und einem  $\text{Ca(OH)}_2$ - und  $\text{CaCO}_3$ -Gehalt von jeweils weniger als 1 Gew% mit einer solchen Geschwindigkeit und in solchen Mengen eingetragen, daß, bis der Tiegel gefüllt ist, insgesamt ein  $\text{CaC}_2$  : CaO Gewichtsverhältnis von 43 : 57 vorliegt, was einem Überschuß von 14 Gew% CaO, bezogen auf den im Endprodukt gewünschten CaO-Gehalt von 50 Gew% entspricht. Dann wird abgekühlt, bis die Durchschnittstemperatur des dabei erstarrten Carbidblockes etwa  $400^\circ\text{C}$  beträgt und der Block auf Größen kleiner als 150 mm vorgebrochen ist.

Die beim Vorgebrochen anfallenden Anteile kleiner als 4 mm enthalten im wesentlichen das im Überschuß eingesetzte CaO, während das zurückbleibende Produkt mit Korngrößen größer als 4 mm ein intensives Gemisch von 50 Gew%  $\text{CaC}_2$  und 50 Gew% CaO darstellt, das anschließend in üblicher Weise auf Korngrößen kleiner als 10 mm gemahlen wird. Die abgesiebte Kornfraktion kleiner als 4 mm wird zusammen mit frischem Kalk wieder als Ausgangsprodukt eingesetzt.

Durch Einblasen von 1500 kg des erfindungsgemäß erhaltenen Produktes in 300 000 kg einer Roheisenschmelze mit einem Schwefelgehalt von 0,03 Gew% bei Temperaturen von  $1400^\circ\text{C}$  wird der Schwefelgehalt der Eisenschmelze auf weniger als 0,005 Gew% gesenkt.

## Beispiel 2

Es wird wie im Beispiel 1 verfahren, mit den Änderungen, daß das CaO vor dem Eintragen auf eine Temperatur von  
5 etwa 1100°C vorerhitzt und die Menge an CaO so erhöht wird, daß sich insgesamt im Tiegel ein CaO-Gehalt von 62,5 Gew% ergibt, was einem Überschuß von 4 Gew% entspricht, bezogen auf den im fertigen Endprodukt gewünschten Gehalt von 60 Gew% CaO.

10

1800 kg des erfindungsgemäß aufgearbeiteten und gemahlten Produktes werden zur Entschwefelung von 300 000 kg einer  
Stahlschmelze mit einem Schwefelgehalt von 0,02 Gew% bei  
1650°C eingesetzt. Dabei wird der Schwefelgehalt der  
15 Schmelze auf weniger als 0,005 Gew% gesenkt.



Hoechst Aktiengesellschaft

HOE 79/H 015

5        Entschweflungsmittel für Roheisen- und Stahl-  
schmelzen sowie ein Verfahren zu ihrer Herstellung

10    Patentansprüche:

1. Entschweflungsmittel für Roheisen- und Stahlschmelzen  
auf der Basis eines Calciumoxid enthaltenden Calciumcar-  
bides, hergestellt, indem man in eine vorliegende Cal-  
ciumcarbidschmelze, die einen Calciumoxidgehalt bis zu  
15    45 Gew% aufweist, feinteiliges Calciumoxid in einem  
Überschuß von 3 bis 15 Gew%, bezogen auf die im End-  
produkt gewünschte CaO-Menge von mehr als 45 bis 80  
Gew% einträgt, dann die erhaltene Mischung unter Er-  
starren auf Temperaturen von 350 bis 400°C abkühlt,  
20    bei diesen Temperaturen auf Korngrößen kleiner als  
150 mm vorbricht, den dabei zwangsläufig anfallenden  
Kornanteil kleiner als 4 mm vom verbleibenden Produkt  
abtrennt und letzteres unter Feuchtigkeitsausschluß  
25    durch Brechen und Mahlen auf Korngrößen kleiner als  
10 mm zerkleinert.

2. Verfahren zur Herstellung eines Entschwefelungsmittels für Roheisen- und Stahlschmelzen, auf der Basis eines Calciumoxid enthaltenden Calciumcarbides, dadurch gekennzeichnet, daß man zur Herstellung eines Endproduktes, das 20 bis 55 Gew% Calciumcarbid und mehr als 45 bis 80 Gew% Calciumoxid enthält, in eine vorliegende und in üblicher Weise erzeugte Calciumcarbidschmelze, welche bereits einen Calciumoxidgehalt bis zu 45 Gew% aufweist, feinteiliges Calciumoxid einträgt, in einem Überschuß von 3 bis 15 Gew%, bezogen auf die im Endprodukt gewünschte Menge, dann die erhaltene Mischung unter Erstarren auf Temperaturen von 350 bis 450°C abkühlt, bei diesen Temperaturen auf Korngrößen kleiner als 150 mm vorbricht, den dabei zwangsläufig anfallenden Kornanteil kleiner als 4 mm vom verbleibenden Produkt abtrennt und letzteres unter Feuchtigkeitsausschluß durch Brechen und Mahlen auf Korngrößen kleiner als 10 mm zerkleinert.
3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Zugabe des Calciumoxids in einem Tiegel durchgeführt wird.
4. Verfahren nach Anspruch 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß man das Calciumoxid, welches in die Calciumcarbidschmelze eingetragen wird, auf Temperaturen bis zu 2000°C vorerhitzt und heiß in die Schmelze einbringt, wobei die Vorerhitzung um so höher gewählt wird, je höher der gewünschte Anteil an zusätzlich gelöstem Calciumoxid zwischen 45 und 80 Gew% liegen soll.
5. Verfahren nach Anspruch 2, 3 oder 4, dadurch gekennzeichnet, daß von einer Calciumcarbidschmelze ausgegangen wird, welche zwischen 20 und 45 Gew% Calciumoxid enthält.





6. Verfahren nach einem der Ansprüche 2 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man die nach dem Vorbrechen abgesiebten Anteile kleiner als 4 mm in den Prozeß zurückführt





Europäisches  
Patentamt

# EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 80 10 1985

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl. <sup>3</sup> )
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	betrifft Anspruch	
A	PATENTS ABSTRACTS OF JAPAN, Band 1, Nr. 120, 12. Oktober 1977, Seite 2840 C 78 & JP - A - 53 99023 --		C 21 C 1/02 7/064
A	PATENTS ABSTRACTS OF JAPAN, Band 3, Nr. 11, 30. Januar 1979, Seite 75 C 35 & JP - A - 53 134718 --		
AD	DE - A - 2 037 758 (KNAPSACK) * Ansprüche *		RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. <sup>3</sup> )
P	PATENTS ABSTRACTS OF JAPAN, Band 3, Nr. 133, 7. November 1979, Seite 70 C 63 & JP - A - 54 112314 * Zusammenfassung *		C 21 C
P	PATENTS ABSTRACTS OF JAPAN, Band 3, Nr. 75, 27. Juni 1979, Seite 63 C 50 & JP - A - 54 50415 * Zusammenfassung *		
			KATEGORIE DER GENANNTE 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
<div style="border: 1px solid black; padding: 5px; display: inline-block;">X</div> Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort		Abschlußdatum der Recherche	Prüfer
Den Haag		08-08-1980	SCHROEDER