



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) Veröffentlichungsnummer:

0 019 087
A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 80101985.2

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

(22) Anmeldetag: 14.04.80

(30) Priorität: 14.05.79 DE 2919324

(71) Anmelder: HOECHST Aktiengesellschaft
WERK KNAPSACK
D-5030 Hürth(DE)

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
26.11.80 Patentblatt 80 24

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

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

(72) Erfinder: Pötz, Willi, Dr.
Zum Schlagbaum 2
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 Calciumoxidgehalt 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.

A1

EP 0 019 087

Hoechst Aktiengesellschaft

HCE 79/H 015

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

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind Entschweflungs-
10 mittel für Roheisen- und Stahlschmelzen auf der Basis
eines Calciumoxid enthaltenden Calciumcarbids sowie Ver-
fahren zu deren Herstellung.

Es ist bereits bekannt, zur Entschweflung von Metallschmel-
15 zen Calciumcarbid (nachfolgend kurz als Carbid bezeichnet)
einzusetzen, insbesondere solches Carbid, das neben Cal-
ciumoxid (nachfolgend kurz als Kalk bezeichnet) noch
Flußspat enthält.

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

Gemäß diesem bekannten Verfahren werden der Schmelze eines
relativ hochprozentigen Carbides Zuschlagstoffe in Form
25 eines aus Kalk und Flußspat bestehenden Gemisches zuge-
setzt, 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 % CaC₂, aber nur etwa 25 bis 26,5% CaO ent-
 hält. Die Praxis hat jedoch gezeigt, daß Flußspat in der-
 artigen Mischungen die Auskleidung aller Entschwefelungs-
 gefäße stark angreift. Daher haben diese Mischungen anwen-
 dungstechnisch keine Bedeutung erlangt.

Überraschenderweise hat sich jedoch gezeigt, daß sich
 Carbid, welches 20 bis 55 Gew% CaC₂ und einen hohen
 CaO-Gehalt von mehr als 45 bis 80 Gew% aufweist, besser
 zur Entschweflung von Roheisen- und Stahlschmelzen eignet,
 15 insbesondere dann, wenn es in einer bestimmten Weise her-
 gestellt worden ist, und daß außerdem auf den relativ teu-
 ren Flußspat als Zuschlagstoff verzichtet werden kann.

Das erfindungsgemäße Entschweflungsmittel erhält man da-
 20 durch, daß man in eine vorliegende und in üblicher Weise
 erzeugte Calciumcarbidschmelze, welche bereits einen
 Calciumoxidgehalt bis zu 45 Gew% aufweist, feinteiliges
 Calciumoxid-einträchtigt, in einem Überschuß von 3 bis
 15 Gew%, bezogen auf die im Endprodukt gewünschte Menge.
 25 Dann wird die erhaltene Mischung unter Erstarren auf Tem-
 peraturen von 350 bis 450°C abgekühlt und bei diesen Tem-
 peraturen 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°C , vorzugsweise bis zu 1100°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 ermöglicht und außerdem die Entschwefelungsausbeute bezogen auf Calciumcarbid erhöht.
- 10

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 Ausgangsprodukt dienen.
- 20

- 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 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 erfundungsgemäß hergestellte Produkt auch wesentlich besser mahlen läßt als nach bekannten Verfahren erhaltene Produkte.
- 35 Dies ist deshalb von besonderer Wichtigkeit, weil das Produkt in zahlreichen Fällen mit einer Körnung kleiner als 100 μm eingesetzt werden muß.



Beispiel 1

In bekannter Weise wird aus Kalk und Koks Calciumcarbid, z.B. elektrothermisch, hergestellt, wobei die Kalk-Koks-Mischung 5 im Mörler auf ein Gewichtsverhältnis von 100 : 40 eingesetzt 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 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ - und 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 CaC_2 : CaO Gewichtsverhältnis von 43 : 57 vorliegt, was einem Überschuß von 15 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°C beträgt und der Block auf Größen kleiner als 150 mm vorgebrochen ist. 20

Die beim Vorbrechen anfallenden Anteile kleiner als 4 mm enthalten im wesentlichen das im Überschuß eingesetzte CaO, während das zurückbleibende Produkt mit Korngrößen 25 größer als 4 mm ein intensives Gemisch von 50 Gew% 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. 30

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°C wird der Schwefelgehalt der Eisenschmelze auf weniger als 35 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% ent-
spricht, bezogen auf den im fertigen Endprodukt gewünsch-
ten Gehalt von 60 Gew% CaO.

10 1800 kg des erfindungsgemäß aufgearbeiteten und gemahlenen
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 Calciumcarbides, hergestellt, indem man in eine vorliegende Calciumcarbidschmelze, die einen Calciumoxidgehalt bis zu 45 Gew% aufweist, feinteiliges 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 erhaltene Mischung unter Erstarren auf Temperaturen von 350 bis 400°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.

2. Verfahren zur Herstellung eines Entschweflungsmittels 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.
- 20 3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Zugabe des Calciumoxids in einem Tiegel durchgeführt wird.
- 25 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.
- 30 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 ge kennzeichnet, daß man die nach dem Vorbrechen abgesiebten Anteile kleiner als 4 mm in den Prozeß zurückführt





EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl. 3)
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	betrifft Anspruch	RECHERCHIERTE SACHGEBiete (Int. Cl. 3)
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	<u>DE - A - 2 037 758 (KNAPSACK)</u> * Ansprüche * ---		C 21 C
P	PATENTS ABSTRACTS OF JAPAN, Band 3, Nr. 133, 7. November 1979, Seite 70 C 63 & JP - A - 54 112314 * Zusammenfassung * ---		
P	PATENTS ABSTRACTS OF JAPAN, Band 3, Nr. 75, 27. Juni 1979, Seite 63 C 50 & JP - A - 54 50415 * Zusammenfassung * ----		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	Abschlußdatum der Recherche	Prufer	
Den Haag	08-08-1980	SCHROEDER	