



**Ausschlusspatent**

Erteilt gemäß § 5 Absatz 1 des Änderungsgesetzes zum Patentgesetz

ISSN 0433-6461

(11)

**155 527**

Int.Cl.<sup>3</sup> 3(51) C 21 C 1/02  
C 01 B 31/32

**AMT FUER ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN**

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) AP C 21 C/ 226 699  
(31) P2952686.1

(22) 29.12.80  
(32) 29.12.79

(44) 16.06.82  
(33) DE

(71) siehe (73)  
(72) BRAUN, ALBERT; PORTZ, WILLI, DR. DIPL.-CHEM.; STRAUSS, GEORG, DR. DIPL.-CHEM.;  
DELHEY, HANS-MARTIN, DIPL.-CHEM.; DE;  
(73) HOECHST AG, FRANKFURT; KRUPP STAHL AG, BOCHUM 1; DE;  
(74) INTERNATIONALES PATENTBUERO BERLIN, 1020 BERLIN, WALLSTRASSE 23/24

**(54) VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON ENTSCHWEFELUNGSMITTELN FUER ROEISEN-ODER STAHLSCHELMZEN**

(57) 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 fuer Roheisen- und Stahlschmelzen, indem man Calciumcarbid-Calciumoxid-Schmelzgemische mit einem CaO-Gehalt von 20 bis 80 Gew.-% erzeugt, welche man zu einem Block erstarren laßt; dann, waehrend der 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 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/m<sup>3</sup> (bei 1,013 bar und 273,15 K) bei Temperaturen unterhalb 100 °C auf Korngrößen kleiner als 10 mm mahlt.

Berlin, den 10.4.1981

AP C 21 C/226 699

(58 593 / 18)

Verfahren zur Herstellung von Entschwefelungsmitteln für  
Roheisen- oder Stahlschmelzen

Anwendungsgebiet der Erfindung

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

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

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-PS 20 37 758).

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

Bevorzugt trug man dabei den feinteiligen Kalk in den  
Strahl des aus dem Ofen abgestochenen Carbids 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

22 66 99

-2-

10.4.1981

AP C 21 C/226 699

(58 593 / 18)

diese Methode nicht verzichten zu können, da man der Meinung war, nur eine in der Schmelze hergestellte Mischung von  $\text{CaC}_2$  und  $\text{CaO}$  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  $\text{Ca(OH)}_2$  als wasserabspaltendem Stoff darstellen, haben den Nachteil, daß sie durch mechanisches Vermischen hergestellte Gemenge sind, in denen Carbidteilchen getrennt neben  $\text{Ca(OH)}_2$ -Teilchen vorliegen, was bei Einsatz dieser Produkte zu einem höheren Verbrauch, ungleichmäßigen und heftigen Gasreaktionen und einer großen Streubreite der Entschwefelungswirkung führt, wodurch ein gezielter Einsatz dieser Mittel erschwert wird.

#### Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist die Bereitstellung von verbesserten Entschwefelungsmitteln, mit denen die Nachteile der bekannten Mittel vermieden werden.

#### Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, die Nachteile der bekannten Arbeitsweisen zu vermeiden und eine neue Technologie für die Herstellung eines hochwirksamen Entschwefelungsmittels für Roheisen- und Stahlschmelzen aufzufinden. Erfindungsgemäß wird in der Weise verfahren, daß man zunächst auf thermischem Wege aus Kalk und Koks ein

226699

-3-

10.4.1981

AP C 21 C/226 699

(58 593 / 18)

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<sup>3</sup> (bei 1,013 bar und 273,15 K) bei Temperaturen unterhalb 100 °C, vorzugsweise bei 10 bis 50 °C, auf Korngrößen kleiner als 10 mm, vorzugsweise kleiner als 100 µm, gemahlen.

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 zunächst ein 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 das Ganze zu einem Block erstarren läßt, bevor man diesen bei Temperaturen oberhalb 400 °C vorbricht.

22 66 99

-4-

10.4.1981

AP C 21 C/226 699

(58 593 / 18)

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 Carbid-  
schmelze nicht jeweils eine bestimmte Möllierzusammensetzung  
eingestellt, und daß der Kalk vorher nicht auf eine be-  
stimmte Korngröße feingemahlen werden muß, sondern daß von  
einem Carbidblock ausgegangen werden kann, dessen  $\text{CaC}_2$  :  $\text{CaO}$ -  
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.

Ein weiterer Vorteil des erfindungsgemäß hergestellten  
Mittels besteht darin, daß auf der Oberfläche jedes ein-  
zelnen Kornes  $\text{Ca(OH)}_2$  dicht neben  $\text{CaC}_2$  vorliegt, wodurch  
die Entschwefelungsreaktion sehr früh und gleichmäßig in Gang  
gesetzt wird. Dadurch werden bei vergleichbaren Entschwefe-  
lungsergebnissen geringere Mengen des Entschwefelungsmittels  
benötigt und gezieltere Ergebnisse ermöglicht.

#### Ausführungsbeispiel

Die Erfindung wird nachstehend an einigen Beispielen näher  
erläutert.

#### Beispiel 1

Aus einer für die Herstellung von technischem Carbid üblichen  
Schmelze mit einem  $\text{CaC}_2$ -Gehalt von 80 Gew.-% und  $\text{CaO}$ -Gehalt  
von 20 Gew.-% wurde in einem Tiegel durch Abkühlenlassen  
dieser Schmelze in bekannter Weise ein Carbidblock ent-

226699

-5-

10.4.1981

AP C 21 C/226 699

(58 593 / 18)

sprechender Zusammensetzung erzeugt.

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

Anschließend wurde die Mischung unter Durchleiten von 1500 m<sup>3</sup>/h Luft mit einem Feuchtigkeitsgehalt von 10 g/m<sup>3</sup> (bei 15 °C) in einer Rotationsmühle mit einem Durchsatz von 500 kg/h bei 50 °C auf Korngrößen zwischen 0 und 100 µm gemahlen.

Mit 1500 kg von diesem Produkt wurden 300 000 kg einer 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 gesamten Møller auf ein Gewichtsverhältnis von etwa 110 : 40 eingestellt wird, was einem Carbid mit einem CaO-Gehalt von etwa 45 Gew.-% entspricht.

Dem Abstrichstrahl dieses Carbides wird CaO der Körnung 3 bis 8 mm in einer solchen Menge zudosiert, daß sich im Abstichtiegel ein Durchschnittsgehalt von ca. 80 Gew.-%

226699

-6-

10.4.1981

AP C 21 C/226 699

(58 593 / 18)

CaO ergibt (auf 1 Tonne Abstichstrahl etwa 1,2 bis 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 viel Kalk der Körnung 8 bis 60 mm geschichtet, daß der Durchschnitts-CaO-Gehalt 90 Gew.-% beträgt. Anschließend wird unter Durchleiten von 1500 m<sup>3</sup>/h Luft mit einem Feuchtigkeitsgehalt von 10 g/m<sup>3</sup> (bei 15 °C) in einer Rotationsmühle mit einem Durchsatz von 500 kg/h bei 50 °C auf einer Korngröße kleiner als 100 µm gemahlen.

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

Erfindungsanspruch

1. 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, gekennzeichnet dadurch, 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; 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 aufgibt, daß der sich in der entstehenden Mischung ergebende Gesamtgehalt an CaO dem im Endprodukt gewünschten CaO-Gehalt entspricht, anschließend die Mischung unter intensiver Vermengung und in Gegenwart von Luft oder Stickstoff mit einem Feuchtigkeitsgehalt von 5 bis 20 g/m<sup>3</sup> (bei 1,013 bar und 273,15 K) bei Temperaturen unterhalb 100 °C auf Korngrößen kleiner als 10 mm mahlt.
2. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß man auf das vorgebrochene Gemisch grobkörniges CaO mit einer Korngröße von 8 bis 60 mm aufgibt.
3. Verfahren nach Punkt 1 oder 2, gekennzeichnet dadurch, daß man auf das vorgebrochene Gemisch so viel CaO aufgibt, daß die entstehende Mischung über 45 bis 90 Gew.-% CaO enthält.

226699

-8-

10.4.1981

AP C 21 C/226 699

(58 593 / 18)

4. Verfahren nach einem der Punkte 1 bis 3, gekennzeichnet dadurch, daß man das Vorbrechen bei Temperaturen zwischen  $400\text{ }^{\circ}\text{C}$  und der Erstarrungstemperatur vornimmt.
5. Verfahren nach einem der Punkte 1 bis 4, gekennzeichnet dadurch, daß man das Calciumcarbid-Calciumoxid-Ausgangsschmelzgemisch mit einem CaO-Gehalt von 20 bis 45 Gew.-% in bekannter Weise aus Kalk und Koks auf thermischem Wege gewinnt.
6. Verfahren nach einem der Punkte 1 bis 4, gekennzeichnet dadurch, 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.
7. Verfahren nach einem der Punkte 1 bis 6, gekennzeichnet dadurch, daß man die Mischung bei 10 bis  $50\text{ }^{\circ}\text{C}$  auf Korngrößen kleiner als 10 mm mahlt.
8. Verfahren nach einem der Punkte 1 bis 7, gekennzeichnet dadurch, daß man die Mischung auf Korngrößen kleiner als  $100\text{ }\mu\text{m}$  mahlt.