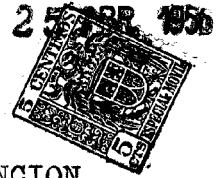


22 81 42



PATENTE DE INVENCION

M E M O R I A D E S C R I P T I V A

sobre:

"Procedimiento para desulfurar los metales en fusión y particularmente el hierro".

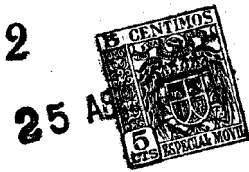
=====

Solicitantes : INSTITUT DE RECHERCHES DE LA SIDERURGIE,
entidad francesa, residente en 185, rue
Président Roosevelt, SAINT GERMAIN EN LAYE,
(Seine & Oise), Francia.

=====

Las propiedades desulfurantes de la cal son perfectamente conocidas, puesto que se utilizan con gran frecuencia para desulfurar el hierro o el acero.

- Ya se ha intentado proceder a la desulfuración
5. del hierro por medio de cal triturada, con adición de polvo de carbón de coque, en un horno giratorio calentado por gas de horno de coque o por carbón pulverizado, pero, a pesar de los lapsos de duración del movimiento de rotación durante varias horas, no ha sido posible llegar a obtener
 10. porcentajes de azufre suficientemente bajos.



25 AS

También se conoce un procedimiento por el cual se obtienen mejores resultados, por el cual se puede tratar el hierro dentro de un recipiente cilíndrico que gira a gran velocidad, por medio de polvo de cal adicionada o no de polvo de coque, introducido previamente en el baño metálico, y limitando la introducción de productos oxidantes antes y durante la operación.

Asimismo, se conoce un procedimiento por el cual, la mezcla de la cal, con una adición de espatofluoro e introducida en el baño metálico, se realiza gracias a una corriente alterna de baja frecuencia.

Además, se conocen procedimientos en los cuales la mezcla de la cal, adicionada o no de espatofluoro e introducida en el baño metálico, ha sido realizada por inyección de un gas en el baño metálico que ha de tratarse.

Por otra parte, y mediante reacciones de oxidación o desoxidación, existen procedimientos que preconizan la puesta en suspensión de materias pulverulentas en un gas, y su insuflación dentro del baño metálico.

En cuanto a las reacciones de desulfuración, se conocen, por último, procedimientos en los cuales el agente desulfurante ha sido puesto en suspensión en una corriente gaseosa, siendo inyectado acto seguido por medio de una lanza dentro del baño metálico contenido, ya sea en un caldero o bien en un horno eléctrico.

Todo lo que hasta ahora antecede constituye un resumen de los numerosos procedimientos de desulfuración que han sido imaginados hasta la fecha. Todos estos procedimientos presentan ventajas e inconvenientes y proporcionan resultados más o menos satisfactorios, pero



ninguno llega a dar entera satisfacción para poder ser aplicado a un funcionamiento industrial.

- Los motivos de este mal resultado son muy numerosos, ya sea que el gas de soporte utilizado con-
45. tenga elementos oxidantes en relación con el metal a tratar, ya sea que las materias que se ha previsto insuflar sean, asimismo, más o menos oxidantes, ya sea que las condiciones operatorias dejen que el aire situado encima del metal tenga la posibilidad de entrar en reac-
50. ción con este último, o bien que todas las condiciones necesarias para limitar en todo lo posible la presencia de elementos oxidantes no hayan sido previstas, e incluso que el empleo de una gran cantidad de gas de soporte dé lugar a un enfriamiento demasiado considerable del metal.
55. Cuando se emplea la lanza a que hemos hecho mención anteriormente, las complicaciones operatorias para mantener las condiciones antedichas son tales que la explotación industrial se hace muy difícil. Además, la acción de una lanza resulta demasiado localizada, y da
60. lugar a una duración de tratamiento demasiado larga, imposible de aplicar a un funcionamiento industrial, sin contar las dificultades de empleo: vibraciones, desgaste, etc.
- Orientada por los trabajos anteriores del Sr.
65. Marc Allard, el presente invento tiene por objeto la obtención de un procedimiento industrial que no presente ninguno de los inconvenientes antedichos, debido a una combinación de medios que permitan desulfurar con toda rapidez, económicamente y con eficacia, las materias
70. en fusión y, particularmente el hierro.



- Así, pues, el presente invento tiene por objeto un procedimiento destinado a desulfurar con toda rapidez los metales en fusión, y, particularmente el hierro consistente en poner en suspensión el elemento desulfurante bajo la forma de polvo muy dividido y concentrado en fuerte proporción dentro de una atmósfera de gas neutro o reductor, con objeto de moderar el efecto de enfriamiento causado por el gas que conduce a dicho elemento, y, asimismo, reducir la duración de la operación
75. insuflando la mezcla en el baño metálico por medio de orificios situados en el fondo o en las paredes del recipiente metalúrgico que contiene el metal que se ha de tratar, que desemboca bajo la superficie del baño, e impidiendo al máximo la introducción de elementos oxidantes tal y como lo indica la reacción clásica de desulfuración.
- 80.
- 85.

El invento puede, además, comprender una o varias de las características siguientes:

- a) Todo o parte del elemento desulfurante empleado para la operación queda insuflado por los orificios antedichos.
- 90.
- b) El elemento desulfurante tiene una granulometría muy fina, y corresponde al tamizado de la malla de 1 milímetro, con objeto de que la puesta en suspensión sea homogénea y las superficies de contacto con el metal a desulfurar queden aumentadas.
- 95.
- c) El elemento desulfurante puede estar compuesto por cal en polvo.

La cal es una substancia que, cuando se encuentra triturada de modo que pase por la malla de 1 milímetro, se encuentra en su mayor parte en estado de harina suelta,

100.



del orden de 0,1 milímetro.

d) Con mayor frecuencia, el elemento desulfurante consiste en un óxido o un compuesto del grupo de los metales alcalinos o alcalino-terrosos.

105. e) El elemento desulfurante puede estar compuesto por magnesia.

f) El elemento desulfurante puede estar compuesto por una mezcla de los compuestos mencionados anteriormente.

110. Puede utilizarse, particularmente, dolomia calcinada.

g) El elemento desulfurante queda adicionado de un elemento reductor, presentado asimismo en forma de polvo, con objeto de neutralizar las trazas de oxígeno o de elementos oxidantes en relación con el metal que se ha de tratar y que hayan podido quedar introducidos accidentalmente.

115. Este elemento reductor puede presentar una naturaleza muy variada, por ejemplo, carbono, aluminio, magnesio, etc. debiendo encontrarse, bajo la forma de polvo, mezclado con el elemento desulfurante.

120. h) El elemento desulfurante puede constituir, simultáneamente, un reductor.

i) El elemento desulfurante y reductor está formado por carburo de calcio o cianamida cálcica.

125. j) El gas que transporta el elemento desulfurante puede ser el nitrógeno.

k) El gas que transporta el elemento desulfurante contiene un gas reductor con objeto de neutralizar las trazas de oxígeno o de elementos oxidantes que hubieran

130.



podido quedar introducidos accidentalmente.

1) El gas reductor contenido en el gas de transporte puede ser el hidrógeno o el monóxido de carbono.

De este modo puede ser empleado el amoníaco desintegrado o cualquier otra mezcla gaseosa industrial de la cual se han eliminado los elementos oxidantes en relación con el hierro, como por ejemplo el gas de alto horno del cual se haya eliminado su gas carbónico.

135. m) El gas que transporta el elemento desulfurante y el elemento desulfurante propiamente dicho, pueden, conjunta o separadamente, quedar calentados previamente, lo cual presenta la ventaja de limitar el enfriamiento del metal originado por el tratamiento de desulfuración.

140. n) El recipiente metálico empleado puede presentar un gran volumen útil en relación con el volumen del metal tratado, con objeto de que pueda producirse la agitación derivada de la insuflación de la mezcla desulfurante.

145. o) Los orificios de soplado contenidos en el recipiente metálico desembocan bajo la superficie del baño debido al movimiento basculante del aparato, como ocurre cuando se trata de un convertidor de acería, o un caldero basculante.

150. p) Primeramente, se lleva a cabo una desulfuración previa del hierro en fusión por medio de un elemento desulfurante, operando según el procedimiento antedicho y utilizando un elemento desulfurante poco costoso para hacer bajar la desulfuración hasta un porcentaje de azufre

155. previamente determinado, y, acto seguido se procede a

160.



insuflar mediante el mismo método un elemento o una mezcla desulfurante muy enérgicos, generalmente más costoso, para eliminar el azufre restante hasta alcanzar porcentajes muy bajos, por ejemplo de 0,004 %, o aún menores.

165. q) El elemento desulfurante enérgico se emplea para obtener porcentajes de azufre muy bajos de tal modo que el hierro derivado del tratamiento sea un hierro nodular.

170. r) El elemento desulfurante enérgico puede estar compuesto por magnesio o una mezcla de cal y de magnesio.

s) El elemento desulfurante enérgico puede ser una mezcla de cal y aluminio o, mas frecuentemente, de una mezcla de cal y un reductor enérgico sólido o gaseoso.

175. Con objeto de dar a comprender mejor aún el invento^y/a título de ejemplo, sin que éste constituya limitación alguna, se describirá a continuación un modo de ejecución relacionado con el diseño que se adjunta, y en cuya figura única se representa de forma muy

180. esquemática una instalación experimental utilizada para la elaboración del procedimiento:

Esta instalación está compuesta esencialmente, por un aparato 1 cuya forma es semejante al de un convertidor de acería, y que puede volcarse por un movi-

185. miento basculante llevado a cabo por un motor eléctrico, que actúa sobre su eje 2, con una capacidad de metal a tratar equivalente a unos 300 kg. un aparato distribuidor de polvo 3 construido de forma determinada con objeto de permitir obtener con caudales de paso regulares, sus-

190. pensiones muy concentradas de polvo muy fino, un conjunto



de botellas de nitrógeno comprimido 4, una canalización 5 que conduce el nitrógeno y el elemento desulfurante hasta las toberas, representadas en 6, que van montadas en el fondo del pequeño convertidor, y un cuadro de maniobra 7 mediante el cual se efectúa el control y graduación de la operación.

195. En el cuadro de maniobra representado en 7 de forma muy esquemática, quedan reunidos los manómetros, indicadores de caudal y las distintas válvulas que permiten llevar a cabo el control y graduación del fluido de transporte, así como el polvo empleado. En el diseño han quedado representadas las canalizaciones de fluido 8 que unen entre sí las válvulas y los aparatos de medida del cuadro a los aparatos o elementos correspondientes del conjunto del dispositivo de insuflación. En 9 se ha indicado la graduación que permite actuar según se desee sobre la apertura del aparato distribuidor de polvo. Por último, se ha representado en 10 el manorreductor de la batería de botellas de gas, dos de las cuales se encuentran representadas en el diseño.

200. A las paredes 11 del refractario del convertidor queda montado el fondo 12 con sus correspondientes toberas de insuflación 6. Estas últimas llevan su extremidad rosca-
205. da 13 sobre la cual se empalma, por medio de una abrazadera 14, los tubos 15 de distribución de la cal. El producto pasa a través de un tubo flexible 16, conectado a la canalización 5, y empalmado a su vez por un racor rosca-
210. do 17 a los tubos de distribución. Puede advertirse que este dispositivo de insuflación no lleva consigo el
215. empleo de una caja de viento.
220.



225. Por último, una pequeña tolva 18, que puede contener polvo de magnesio, por ejemplo, y está provista de una llave de paso 19 en su parte inferior, se encuentra situada tal y como figura en el diseño adjunto y el gas a presión de las botellas 4 permite la salida del polvo.

En el caso preciso de los ejemplos que hemos de describir a continuación, el convertidor queda provisto de un revestimiento básico y el fondo dotado de 4 toberas metálicas de 10 milímetros de diámetro .

230. 1^a) Una masa de 300 kg de hierro, con la composición siguiente:

C	3,7 %
Mn	0,70 %
Si	0,75 %
P	1,70 %

235. queda introducida en el convertidor experimental en posición horizontal.

240. Una vez terminada la introducción del hierro en fusión, se toma una muestra que da al análisis 0,190 % de azufre; La temperatura del hierro en fusión se eleva a

1.300^o C. Se procede entonces a la admisión del nitrógeno, y, pocos segundos después, se gradúa el aparato distribuidor de polvo en la posición que corresponde al caudal de paso que se desea. El elemento desulfurante empleado está compuesto por cal industrial, triturada, en el caso

245. que nos ocupa, con una granulometría inferior a 0,8 mm. Cuando se presenta una nube en la boca del convertidor, esto significa que es necesario alzarle hasta recuperar su posición vertical. El soplado tiene lugar entonces

250. normalmente, sin proyecciones apreciables; únicamente se



comprueba la presencia de una llama en la boca del convertidor que disminuye progresivamente durante el transcurso de la operación. En el caso que nos ocupa, el caudal de nitrógeno se eleva a $0,5 \text{ m}^3$ por minuto con un consumo de cal equivalente a 2 kg por minuto, lo cual representa una concentración elevada del cal. Después de transcurridos tres minutos de soplado, se hace bajar al convertidor hasta alcanzar su posición horizontal, mientras que se cortan sucesivamente los circuitos de cal y nitrógeno. Una muestra tomada en este momento proporciona el análisis siguiente:

255.	C	3,7 %
	Mn	0,68 %
	Si	0,60 %
265.	P	1,70 %

mientras que el porcentaje de azufre queda reducido a $0,006 \%$, lo cual representa un importe de desulfuración equivalente a 97% . A continuación, el baño metálico queda colado sin dificultad alguna, mientras que la mezcla desulfurante permanece en el convertidor y puede quedar eliminada por un basculamiento completo de dicho convertidor.

275. 2ª) También habrá de mencionarse el empleo de cal del mismo origen que para el caso anterior, pero con una adición de 2% de aluminio en polvo muy fino. Con un consumo de la mezcla de 2 kg por minuto para un caudal de nitrógeno semejante, o sea de $0,5 \text{ m}^3$ por minuto, se pasa desde un porcentaje de azufre de $0,300 \%$ en el hierro, en el momento de iniciarse la operación, a $0,004 \%$ al cabo de 4 minutos y 30 segundos de insuflación.



285. 3^a.- Por último, también se mencionará el empleo de cal adicionada de 2% de su peso, de magnesio en polvo, y siendo soplada en condiciones análogas: En 1 minuto y 30 segundos se pasa de 0,100 % de azufre en el hierro en fusión al iniciarse la operación, hasta un porcentaje residual inferior a 0,004 %, es decir no identificable mediante los métodos normales de análisis químicos.

290. 4^a) Y, para terminar, otro modo de realización consiste en utilizar la pequeña tolva representada en el diseño adjunto para llevar a cabo una insuflación adicional de magnesio.

295. Una masa de 300 kg de hierro en fusión ha sido introducida en el convertidor en posición horizontal y desulfurada por insuflación de una cantidad equivalente al 2 % del peso del hierro, de cal en polvo, en suspensión en atmósfera de nitrógeno, mientras que la llave de paso 19 se encuentra cerrada. Después de esta operación, el convertidor queda inclinado hasta alcanzar su posición horizontal, interrumpiendo la alimentación de la cal y seguidamente del nitrógeno, tomándose una muestra del hierro que, una vez analizada proporciona un porcentaje de azufre de 0,008 %. Se procede entonces a restablecer el caudal de nitrógeno, levantando el convertidor al mismo tiempo que se abre la llave de paso 19. Acto seguido se procede a insuflar 200 gramos de cal, que contengan 10 % de su peso de magnesio en polvo, a través de las toberas del fondo, produciéndose una reacción instantánea en el baño metálico, que da lugar a una reducción del

300. azufre hasta un porcentaje inferior a 0,004 % no identificable mediante los métodos normales de análisis químicos.

305.

310.



Esta operación dura tan solo unos pocos segundos, despues de los cuales se procede al colado del hierro en fusión, comprobándose que éste contiene 100 % de grafito esferoidal.

315.

Puede hacerse observar, de paso, que, en la práctica industrial normal, los hierros de grafito esferoidal son producidos mediante la introducción en el hierro en fusión, de ciertos metales o aleaciones, que con frecuencia están compuestos pormagnesio o aleaciones de magnesio. Desdichadamente, estos productos alcanzan un precio muy elevado, y, su rendimiento, débil y frecuentemente irregular, da lugar a un aumento del precio de costo de la operación. De todo lo expuesto anteriormente se deriva que, uno de los caracteres nuevos del invento consiste en no insuflar el producto nodulizante, generalmente costoso, sino para eliminar las cantidades residuales de azufre muy reducidas a las que se ha llegado con motivo de la primera desulfuración. Esto permite obtener una importante economía.

320.

325.

330.

Los ejemplos mencionados se refieren a una masa de metal tratado de 300 kg únicamente; es natural que cuando se proceda al tratamiento de masas de varias toneladas, como ocurre prácticamente, se obtengan los mismos resultados por lo que respecta a los porcentajes residuales de azufre, así como en las proporciones de desulfuración, con consumos de elementos desulfurantes apreciablemente inferiores.

335.

Naturalmente, la sucesión de operaciones anteriormente expuestas, así como los detalles de construcción

340.



presentados en el diseño adjunto, figuran únicamente a título de ejemplo, sin que esto constituya limitación alguna del procedimiento, pudiéndose modificar de cualquier forma que parezca conveniente el orden y naturaleza de las operaciones mencionadas, así como también la forma, naturaleza, concepto, disposición y montaje representados.

N O T A

350. Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental, También se hace constar que el invento corresponde a una patente presentada en Francia el 28 de Abril de 1955, N^o PV. 690.597, acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en

355. España: " Procedimiento para desulfurar los metales en fusión y particularmente el hierro"; caracterizándose por lo siguiente:

360. 1^o.- Procedimiento para desulfurar muy rápidamente los metales en fusión y, particularmente, el hierro, consistente en poner en suspensión en una atmósfera de gas neutro o reductor, el elemento desulfurante presentado bajo la forma de polvo muy dividido y en fuerte concentración con objeto de reducir el efecto de enfriamiento del gas de transporte y limitar la duración

365. de la operación, insuflando la mezcla en el baño metálico

370.



228142

- por los orificios existentes en el fondo o en las paredes del recipiente metalúrgico que contiene el metal que se ha de tratar y que desembocan bajo la superficie del baño, impidiendo al mismo tiempo en todo lo posible la introducción de elementos oxidantes, tal y como se aconseja en la reacción clásica de desulfuración.
375. 2.- Procedimiento según 1, por el cual todo o parte del elemento desulfurante empleado para la operación queda insuflado por los orificios antedichos.
380. 3.- Procedimiento según 1, por el cual el elemento desulfurante presenta una granulometría muy fina, correspondiente a un tamizado con la malla de 1 milímetro.
- 4.- Procedimiento según 1, por el cual el elemento desulfurante es la cal en polvo.
385. 5.- Procedimiento, según 1, por el cual el elemento desulfurante es un óxido o un compuesto del grupo de los metales alcalinos o alcalino-terrosos.
- 6.- Procedimiento según 1, por el cual el elemento desulfurante es la magnesia.
- 390 . 7.- Procedimiento según 1, por el cual el elemento desulfurante es una mezcla de los compuestos mencionados anteriormente.
- 8.- Procedimiento según 1, por el cual el elemento desulfurante queda adicionado de un elemento reductor que también se presenta bajo la forma de polvo.
395. 9.- Procedimiento según 1, por el cual el elemento desulfurante es, simultáneamente, un elemento reductor.
400. 10.- Procedimiento según 1, por el cual el elemento desulfurante y reductor es el carburo de calcio o



cianamida cálcica.

11.- Procedimiento según 1, por el cual el gas que transporta el elemento desulfurante es el nitrógeno.

405. 12.- Procedimiento según 1, por el cual el gas que transporta el elemento desulfurante contiene un gas reductor.

13.- Procedimiento según 1, por el cual el gas reductor contenido en el gas de transporte es el hidrógeno o el monóxido de carbono.

410. 14.- Procedimiento según 1, por el cual el gas que transporta el elemento desulfurante y/o el propio elemento desulfurante quedan calentados previamente.

415. 15.- Procedimiento según 1, por el cual el recipiente metálico utilizado presenta un gran volumen útil en relación con el volumen de metal tratado.

420. 16.- Procedimiento según 1, por el cual los orificios de soplado que lleva el recipiente metálico van a desembocar bajo la superficie del baño por basculamiento del aparato, como ocurre cuando se trata de un convertidor de acería o de un caldero basculante .

425. 17.- Procedimiento según el cual se lleva a cabo, primeramente, una desulfuración previa del hierro en fusión por medio de un elemento desulfurante, operando según el procedimiento antedicho y empleando un elemento desulfurante poco costoso, para hacer bajar la desulfuración hasta un porcentaje de azufre previamente determinado, insuflando a continuación, y según el mismo método, un elemento o una mezcla de sulfurante muy enérgico, generalmente más costoso, para eliminar el azufre restante hasta
430. alcanzar porcentajes muy reducidos, por ejemplo de 0,004 %,



a aún menores.

435. 18.- Procedimiento según 17, por el cual se emplea un elemento desulfurante enérgico para obtener porcentajes de azufre muy reducidos, de modo que el hierro derivado del tratamiento sea un hierro nodular.

19.- Procedimiento según 17, por el cual el elemento desulfurante enérgico es el magnesio o una mezcla de cal y magnesio .

440. 20.- Procedimiento según 17, por el cual el agente desulfurante enérgico es una mezcla de cal y de aluminio o, con mayor frecuencia, una mezcla de cal y de un reductor enérgico, sólido o gaseoso.

445. 21.- Procedimiento para desulfurar los metales en fusión y particularmente el hierro; tal y como queda substancialmente descrito en la presente memoria e ilustrado en los adjuntos dibujos.

Esta memoria consta de dieciseis hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 25 ABR. 1956

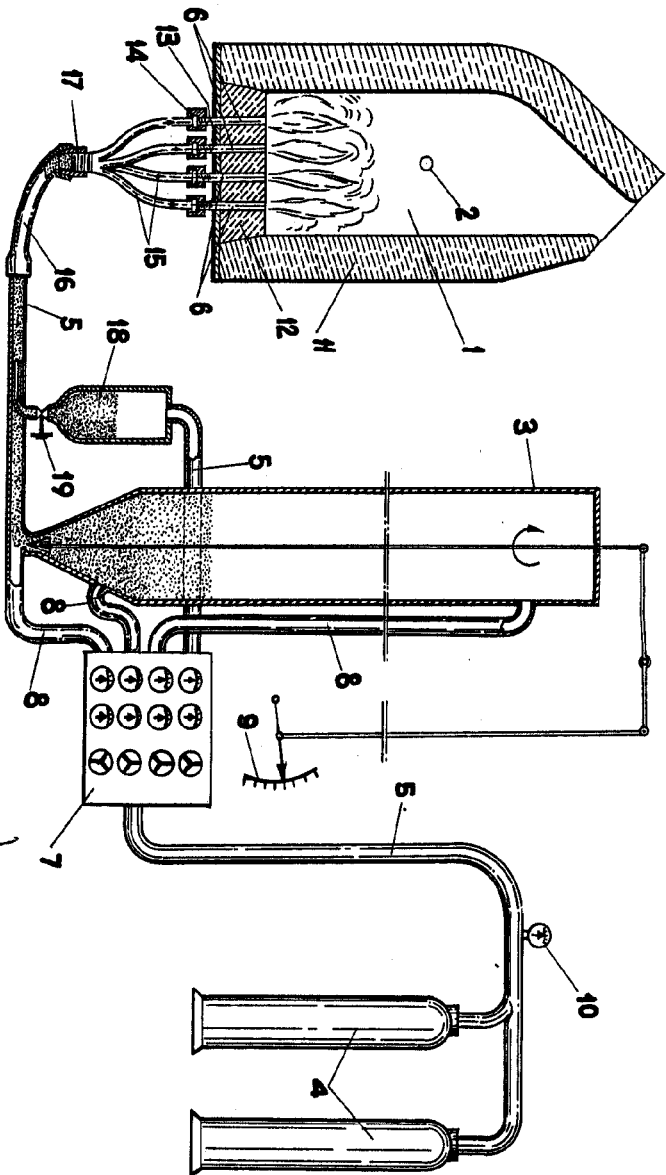
INSTITUT DE RECHERCHES DE LA SIDERURGIE.

J. GÓMEZ ABBO Y MODET
P.F

228142

HOLL UNICA.

028142



ESCALA VARIABLE

MAORID DE RECHERCHES DE LA SIDERURGIE.
P. P. DE 1966
A. SERRAZ ARANDA-NAJERA
esque