



SECCION TECNICA	
CLASIFICACION I. P. G.	
CLASE	C 21
SUBCLASE	C

Nº 361.266

P A T E N T E D E I N V E N C I O N

por VEINTE años

cuyo privilegio se solicita para España,
sus territorios y plazas de soberanía, a
favor de:

NEDERLANDSE ORGANISATIE VOOR TOEGEPAST-
NATUURWETENSCHAPPELIJK ONDERZOEK TEN
BEHOEVE VAN NIJVERHEID, HANDEL EN VERKEER

entidad holandesa, domiciliada en 148
Juliana van Stolberglaan, La Haya, Holan-
da, relativa a:

"METODO PARA LA PREPARACION DE FUNDICION
CON BAJO CONTENIDO DE AZUFRE"

=====

Inventores: Hermanus Bakkerus y Bernardus Joseph
Jeroen Van der Holst

Prioridades: Solicitudes de patente en Holanda nº
6716522, de fecha 5 diciembre 1967 y
en Alemania, de fecha 6 noviembre 1968.

**POOR
QUALITY**



MEMORIA DESCRIPTIVA

La presente invención se refiere a un método para la preparación de fundición de hierro con bajo contenido de azufre. Muchos minerales de hierro y combustibles usados para fundirlos

5. tienen un alto contenido de azufre y ya se hacen intentos en el horno para reducir el contenido de azufre añadiendo sustancias durante la carga. Sin embargo, parte de dichas sustancias añadidas producen efectos secundarios sobre otros constituyentes de la fundición, y también pueden presentarse muchas dificultades con el revestimiento del horno y con la escoria. - - - - -
10.

Por lo tanto se concede preferencia a la desulfuración fuera del horno, ya sea añadiendo agentes especiales a la corriente de fundición, o recogiendo la fundición en dispositivos especiales y desulfurándola en ellos, como por ejemplo
15. cucharas vibrantes o cucharas con lanzas de inyección, dispositivos agitadores o cucharones. Estos dispositivos especiales son costosos e inadecuados para un funcionamiento continuo, y el tratamiento debe prolongarse durante un tiempo bastante largo para obtener la desulfuración deseada. - - - - -

20. Ejemplos de agentes desulfurantes para fundición bruta de hierro son el CaO y CaC_2 . Esta desulfuración no es demasiado eficaz o bien lleva mucho tiempo ya que la temperatura de fundición es bastante baja. - - - - -

También se usa Na_2CO_3 como agente desulfurante, pero es
25. muy corrosivo y ataca todos los revestimientos. - - - - -



5. Un método conocido es usar una mezcla de CaO y Na_2CO_3 que se sopla con una lanza en una cuchara, en forma de finos gránulos suspendidos en nitrógeno o en aire, en cantidades desde 10 a 25 kg por tonelada de fundición. En mayores cantidades hace intrabajable la escoria, y un gran porcentaje de Na_2CO_3 en la mezcla origina que el revestimiento quede atacado seriamente. - - - - -

10. Se conoce otro método según el cual, además de unos 17 kg de compuestos de calcio, como por ejemplo CaO y CaF_2 , se añaden también de 2 a 7 kg de Na_2CO_3 por tonelada de fundición, a un baño. Este baño se agita luego durante unos minutos con ayuda de una corriente eléctrica de baja frecuencia. - - - -

15. Para el acero Thomas se conoce un método de desulfuración según el cual se añade, además de CaC_2 , aproximadamente 5 kg de Na_2CO_3 y 2 kg de $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$. Esta reacción produce muy grandes cantidades de gas y es peligrosa. - - - - -

20. El agente desulfurante usado para fundición de hierro de segunda fusión, que tiene una temperatura más alta que la fundición bruta, es principalmente CaC_2 . Es cara y no trabaja rápidamente. Además, hay el riesgo de que aumente el contenido de carbono de la fundición. Se conoce un método según el cual se funden bloques de CaC_2 en el baño de fundición en una cuchara mediante un arco eléctrico y se usa NaCl como fundente en la escoria. Finalmente, se conoce una mezcla de CaC_2 y NaCl que se introduce en forma de una briqueta en la cuchara mediante un cucharón. Las cantidades que suelen usarse no sobrepasan los 25 kg por tonelada de fundición, mientras que el tiempo de reacción es bastante largo. - - - - -

25. El propósito de la invención es un método por el que pue-



de usarse una mezcla económica con un tiempo de reacción muy breve, de modo que puede introducirse la mezcla en la fundición sin ningún efecto adverso, por ejemplo añadiéndola sobre o en la corriente de fundición, a la vez que no tiene efecto corrosivo sobre el revestimiento. - - - - -

5.

A este fin, se introduce en la masa fundida un desulfurante que comprende Na_2CO_3 y compuestos de calcio tales como CaC_2 y eventualmente CaO , al que se añade, según la invención, una cantidad en peso de NaCl de por lo menos un tercio y como máximo tres veces la cantidad de Na_2CO_3 . Preferiblemente se añaden cantidades iguales de NaCl y de Na_2CO_3 , pero de ninguna de estas sustancias más que de la cantidad de compuestos de calcio. - - - - -

10.

A fin de evitar el desprendimiento de gas en la medida de lo posible, se recomienda usar menos de $1/4$ de NaCl y menos de $1/4$ de Na_2CO_3 en la mezcla a fin de poder sacar adecuadamente la escoria formada y evitar los inconvenientes de la corrosividad. - - - - -

15.

Se obtienen excelentes resultados si la suma de las cantidades de NaCl y Na_2CO_3 no sobrepasa $1/3$ de la cantidad de compuestos de calcio. A diferencia del CaC_2 , dicha mezcla produce mejor desulfuración a una temperatura de fundición baja que a temperatura más alta, y por tanto también puede usarse para desulfurar la fundición en bruto. - - - - -

20.

Estas mezclas permiten una adición continua sin caros dispositivos adicionales, siendo relativamente pequeña la cantidad de la mezcla, y sin que dé origen al ataque o a producción peligrosa de gas, a la vez que también es fácil de sacar la escoria. - - - - -

25.



Preferiblemente se añade no más de 20 kg de mezcla por tonelada de fundición porque esta cantidad puede llevar ya a una desulfuración de más de 40% tanto con un contenido inicial de azufre de 0,2 como de 0,04%. - - - - -

- 5. La mezcla de acción rápida puede añadirse también a la fundición con la ayuda de dispositivos convencionales, como por ejemplo en una cuchara con una lanza, un agitador, o un cucharón o en una cuchara vibrante. La desulfuración tiene lugar de modo más rápido que lo que es usual, y es posible un más alto porcentaje de desulfuración. - - - - -
- 10. En las tablas siguientes se dan algunos ejemplos de mezclas añadidas a una corriente de fundición y los resultados obtenidos con las mismas. - - - - -

En las tablas siguientes se dan algunos ejemplos de mezclas añadidas a una corriente de fundición y los resultados obtenidos con las mismas. - - - - -

TABLA A

Total de kg/ton de fundición	kg/tonelada de fundición			Azufre inicial %	Azufre final %	Desulfuración %	Notas
	CaO ₂	Na ₂ CO ₃	NaCl				
20	20	-	-	0,094	0,079	16	1a
20	15	5	-	0,096	0,057	40,7	2a
20	10	7,5	2,5	0,084	0,045	42	2c
20	10	5	5	0,100	0,045	55	3c
20	15	3,5	1,5	0,107	0,051	52,3	2b
20	15	2,5	2,5	0,100	0,042	58	2b
20	10	2,5	7,5	0,104	0,043	58,6	3d
20	15	1,5	3,5	0,100	0,046	54	3b
20	10	-	10	0,096	0,056	42	4d



1. Muy poco desprendimiento de gases (a) separación de escoria muy fácil
2. Muy poco gas (b) Separación de escoria fácil
3. Mucho gas (c) Separación de escoria difícil
4. Muchísimo gas (d) Separación de escoria muy difícil

En estos casos la mezcla se añadió a la corriente de fundición, y el porcentaje final de azufre se determinó inmediatamente después del desescoriado. - - - - -

5. La Tabla A indica que el CaO_2 por sí solo no tiene apenas ningún efecto en este corto tiempo. La adición de Na_2CO_3 aumenta considerablemente el porcentaje de desulfuración pero la escoria resulta más difícil de tratar, mientras que la corrosividad del Na_2CO_3 sigue existiendo y el revestimiento es atacado. - - - - -

10. La adición de NaCl a la mezcla según la invención origina una mejora de la desulfuración, a la vez que la escoria puede trabajarse mejor y el desprendimiento de gas permanece dentro de límites razonables. La sustitución de todo el Na_2CO_3 por NaCl hace la escoria intrabajable, y también acarrea considerable desprendimiento de gas, a la vez que se reduce considerablemente el porcentaje de desulfuración. - - - - -

15. El mejor resultado se obtiene en conjunto con cantidades aproximadamente iguales de Na_2CO_3 y NaCl . - - - - -

20. Luego se hicieron pruebas para cerciorarse de lo eficaz que era una mezcla según la invención con contenidos bajos de azufre y cuál era la cantidad aconsejable. - - - - -



TABLA B

Total de kg/ton de fundición	kg/tonelada de fundición CaO ₂	kg/tonelada de fundición Na ₂ CO ₃	kg/tonelada de fundición NaCl	Azufre inicial %	Azufre final %	Desulfuración %	Notas
17	15	1	1	0,047	0,025	47	1a
20	15	2,5	2,5	0,04	0,022	45	2b
30	22,5	3,75	3,75	0,04	0,022	45	3b
40	30	5	5	0,04	0,021	47	3c

La Tabla B muestra que una cantidad de más de 30 kg por tonelada de fundición que contenga 1/8 de Na₂CO₃ y 1/8 de NaCl proporciona poca mejora en la desulfuración, pero da origen a inconvenientes crecientes en lo que se refiere al desprendimiento de gases y con referencia a la escoria. - - - - -

Con el objeto de cerciorarse de si la mezcla era también eficaz para elevados contenidos de azufre, y cuál era la cantidad aconsejable, se realizaron las pruebas siguientes: - - - - -

TABLA C

Total de kg/ton de fundición	kg/tonelada de fundición CaO ₂	kg/tonelada de fundición Na ₂ CO ₃	kg/tonelada de fundición NaCl	Azufre inicial %	Azufre final %	Desulfuración %	Notas
20	15	2,5	2,5	0,2	0,085	57,5	2b
30	22,5	3,75	3,75	0,2	0,07	65	3b
40	30	5	5	0,2	0,065	67,5	3c

Nuevamente, una cantidad de más de 30 kg por tonelada de fundición demuestra no ofrecer ventaja. - - - - -

- 3 DIC.



5. La desulfuración con las mezclas se efectúa en un tiempo breve, y a fin de investigarlo se realizaron pruebas en las que se determinó el contenido de azufre después de 1 minuto, después de 3 minutos y después de 8 minutos. En este caso la mezcla no se introdujo en la corriente de fundición sino que se añadió a la parte inferior de la cuchara que estaba recubierta con fundición, después de lo cual la cuchara se llenó inmediatamente. No se aplicó agitación a la cuchara. - - - - -

10. Las cantidades de mezcla no causaron de hecho serios inconvenientes en lo que concierne a gas y a escoria. - - - - -

TABLA D

Total de kg/ton de fundición	kg/tonelada de fundición			Azufre inicial %	Azufre después de			Desulfuración % después	
	CaC ₂	Na ₂ CO ₃	NaCl		1 min	3 min	8 min	1 min	8 min
20	20	-	-	0,036	0,031	0,027	0,022	14	39
20	15	2,5	2,5	0,04	0,024	0,019	0,016	40	60
20	10	5	5	0,04	0,023	0,020	0,017	42,2	57,4
20	6,7	6,7	6,7	0,044	0,024	0,023	0,02	45,4	52,3

15. Cantidades iguales de las tres sustancias conducen a un ahorro de CaC₂ pero la desulfuración decrece comparada con una mezcla que contenga menos Na₂CO₃ y NaCl. Sin embargo, el principal efecto de desulfuración se logra ya después de 1 minuto y es igual o mayor que la desulfuración con CaC₂ después de 8 minutos. - - - - -



Se determinaron también, para fundiciones de hierro de segunda fusión que contengan aproximadamente 0,1% de azufre, las cantidades mínimas de NaCl y de Na₂CO₃ y la cantidad máxima de mezcla de la mejor composición comparada con CaO₂

5. sólo. - - - - -

TABLA E

Total de kg/ton de fundición	kg/tonelada de fundición		Azufre inicial %	Azufre final %	Desulfuración %	Notas	
	CaO ₂	Na ₂ CO ₃					
20	20	-	-	0,094	0,079	16	1a
16,5	15	0,75	0,75	0,102	0,059	42	1a
				0,111	0,05	55	1a
17	15	1	1	0,099	0,043	56,5	1a
18	15	1,5	1,5	0,107	0,045	58	2b
20	15	2,5	2,5	0,1	0,042	58	2b
25	15	5	5	0,1	0,04	60	3c
30	22,5	3,75	3,75	0,1	0,042	58	3b
40	30	5	5	0,1	0,04	60	3c

Preferiblemente, no debe añadirse más de 10 kg de Na₂CO₃ + NaCl. Más de 25 kg de mezcla por tonelada de fundición no mejoran el resultado. Menos de 1,5 kg de Na₂CO₃ + NaCl parece ofrecer pocos resultados en cuanto al hierro de segunda fusión, y lo principal como es el ahorro de CaO₂ es entonces poco importante. - - - - -

Las pruebas antes mencionadas se realizaron todas a tempera



tura de fusión de aproximadamente 1450°C. Se sabe que cuando se emplea CaC₂ a una temperatura de fusión más alta aumenta el porcentaje de desulfuración. Con una mezcla de 3/4 de CaC₂, 1/8 de Na₂CO₃ y 1/8 de NaCl el porcentaje de desulfuración aumenta sorprendentemente a medida que se reduce la temperatura. -----

TABLA F

Total de kg/ton de fundición	kg/tonelada de fundición			Azufre inicial %	Azufre final %	Desulfuración %	Notas
	CaC ₂	Na ₂ CO ₃	NaCl				
18	18	-	-	0,082	0,059	28	1570°C
18	18	-	-	0,091	0,078	14	1450°C
20	15	2,5	2,5	0,116	0,061	48	1600°C
20	15	2,5	2,5	0,104	0,052	50	1540°C
20	15	2,5	2,5	0,097	0,041	56	1450°C

10. Dado que con una fundición de hierro de segunda fusión la mezcla preferida origina una mayor desulfuración a baja temperatura que a temperatura más alta, se realizaron algunas pruebas con fundición bruta, que tiene una temperatura mucho más baja. La mezcla se introdujo en una cuchara de 25 toneladas, cuyo fondo estaba cubierto de fundición bruta, y se llenó la cuchara con fundición bruta en dos o tres minutos. La cantidad de la mezcla fue muy pequeña, pero el desprendimiento de gases fue grande. La escoria era de disgregable a compacta pero fácil de eliminar. Con adición continua a la co-

15.



corriente, el desprendimiento de gas es mucho más pequeño. - -

TABLA G

Total de kg/ton de fundición	kg/tonelada de fundición			S inicial %	S final %	Desulfuración %	Notas Porcentaje de desulfu- ración de- terminado después de unos 25 min
	CaC ₂	Na ₂ CO ₃	NaCl				
3,6	2,7	0,45	0,45	0,066	0,04	40	
3,8	2,8	0,5	0,5	0,069	0,043	38	
5,7	4,2	0,7	0,7	0,046	0,025	46	
7,8	5,8	1	1	0,041	0,023	44	

Como el CaC₂ puede dar origen a un aumento de contenido de carbono en la fundición bajo ciertas condiciones, se comprobó si habría alguna ventaja en usar una mezcla según la

5. invención también con CaO o mezclas de CaC₂ y CaO. - - - - -

Dado que el CaO actúa más lentamente que el CaC₂, la mezcla se introdujo en pruebas subsiguientes junto con la corriente de hierro de segunda fusión a la cuchara, y se determinó el contenido de azufre una vez inmediatamente y otra

10. vez después de que el contenido de la cuchara había sido agitado durante 1 minuto. - - - - -



TABLA H

Total de kg/ton de fundición	kg/tonelada fundición				S inicial %	%S inme- diato	después de 1 min agita- ción	Porcentaje de desul- furación inmediato	de desul- después de 1 min
	CaO	CaC ₂	Na ₂ CO ₃	NaCl					
15	15	-	-	-	0,094		0,085		10%
20	10	-	-	10	0,094		0,072		23%
20	15	-	2,5	2,5	0,102	0,072	0,050	30%	51%
20	10	5	2,5	2,5	0,110	0,061	0,037	45%	66%
20	5	10	2,5	2,5	0,086	0,042	0,023	51%	73%
17	5	10	1	1	0,107	0,059	0,038	45%	65%
20	-	15	2,5	2,5	0,102	0,058	0,045	43%	56%

La adición de cantidades iguales de Na₂CO₃ y NaCl da así una mejora inmediata y muy grande en todos los casos, mientras que luego se efectúa nueva mejora debido a que el CaO sigue trabajando durante algún tiempo. - - - - -

5. En este caso, desde luego, la agitación es una complicación adicional. - - - - -

N O T A

Se declaran de novedad y propiedad para España, sus territorios y plazas de soberanía, las siguientes: - - - - -

10.

R E I V I N D I C A C I O N E S

1.- Método para la preparación de fundición con bajo contenido de azufre, y más particularmente mejoras en los métodos para disminuir el contenido de azufre de una fundición férrea, carac-



5. terizadas porque a la masa fundida, que se sangra de un horno, se le incorpora un agente desulfurante en una cantidad de hasta un treinta por mil, en peso de la colada, estando formado por Na_2CO_3 y compuestos de calcio, tales como CaC_2 y/o CaO , y una cantidad de NaCl de como mínimo un tercio y como máximo tres veces la cantidad en peso de Na_2CO_3 , mientras que como mínimo un tercio de la cantidad total del agente consiste en compuestos de calcio. - - - -

10. 2.- Método según la reivindicación 1, caracterizado porque se añaden cantidades iguales de NaCl y de Na_2CO_3 .-

3.- Método según la reivindicación 1, caracterizado porque menos de una cuarta parte del total del desulfurante está formada por NaCl . - - - - -

15. 4.- Método según la reivindicación 1, caracterizado porque menos de una cuarta parte del total del desulfurante está formada por Na_2CO_3 . - - - - -

5.- Método según la reivindicación 1, caracterizado porque la suma de las cantidades de NaCl y Na_2CO_3 no es más de un tercio de la cantidad de los compuestos de calcio.-

20. 6.- Método según una o varias de las precedentes reivindicaciones, caracterizado porque el desulfurante se añade de modo continuo a la corriente de la masa fundida.- -

7.- "METODO PARA LA PREPARACION DE FUNDICION CON BAJO CONTENIDO DE AZUFRE". - - - - -

25. Todo ello conforme se describe y reivindica en la



presente memoria que consta de catorce hojas foliadas y mecanografiadas por una sola de sus caras.

BARCELONA, 3 DIC. 1968

P.A. M. CURELL SUÑOL