



-6

412374

P - 53.618

BO 4237 Mdr

Memoria descriptiva

Int. Cl.³: C21C

F.P. 7-4-75

para solicitar PATENTE DE INTRODUCCION por 10 años

a nombre de HOOGOVENS IJMUIDEN B.V.

entidad holandesa

con domicilio en Ijmuiden, Holanda.

por: "PROCEDIMIENTO PARA LA DESULFURACION DE
HIERRO LIQUIDO" (Clase Internacional G21b)

28.2.73



412374

El invento concierne a un agente de desulfuración para masas fundidas de hierro constituido a base de cianamida cálcica, así como a un procedimiento para la desulfuración de masas fundidas de hierro con un agente de desulfuración que contiene cianamida cálcica.

La utilización de cianamida cálcica en calidad de agente de desulfuración, que es sumergido en la masa fundida especialmente en forma de briquetas o cuerpos moldeados similares, es conocida de la memoria de patente alemana 837.705. A la cianamida cálcica, con el fin de disminuir el punto de fusión para la utilización en masas fundidas metálicas con bajo punto de fusión, pueden añadirse agentes fundentes.

No obstante, en la desulfuración de arrabio y de hierro colado funde la cianamida cálcica, de manera que se hace innecesaria la utilización de agentes fundentes.

J. N. Hornach y E. J. Whittenberger (Journal of Metals (1956), páginas 425-429) han comparado entre sí varios agentes de desulfuración en forma de partículas finas, entre ellos también la cianamida cálcica, los cuales son inyectados en la masa fundida metálica por medio de una lanza.

A causa de las exigencias cada vez mayores que se establecen en cuanto a muchos materiales de construcción, se plantea la necesidad de disminuir aún más el con-



412374

tenido de azufre considerado como admisible en el hierro y en el acero, ya que el consumo de hierro y acero con bajos contenidos de azufre aumenta continuamente. Por lo tanto, es necesaria la desulfuración de hierro en grado creciente.

5 La desulfuración se lleva a cabo en la factoría de fundición de hierro fuera del alto horno, dado que en atención a las oscilaciones que algunas veces se presentan del contenido de azufre del hierro obtenido en el alto horno, se desea la regulación de la misma.

10 La cianamida cálcica técnica usual en el comercio puede ser utilizada para la desulfuración sin ser sometida previamente a purificación. La cianamida cálcica técnica contiene en general al menos 60% de cianamida cálcica (CaNCN), alrededor de 12% de carbono, así como óxido de calcio en cantidades de 15 hasta por encima de 20%, y carbonato de calcio en cantidades desde por debajo de 1% hasta por encima de 6%, así como vestigios de otras impurezas. En comparación con otros agentes de desulfuración conocidos la cianamida cálcica técnica se ha acreditado como especialmente ventajosa.

20 Desde luego, el óxido de calcio es un agente de desulfuración barato; no obstante el rendimiento de la desulfuración es tan malo que son necesarias grandes cantidades de óxido de calcio para dar lugar a una intensa formación de escoria.

25



412374

En la desulfuración de recipientes desplazables con forma de torpedo, tal como se utilizan hoy día con frecuencia cada vez mayor, no se puede desescoriar o sólo puede desescoriarse con mucha dificultad. Una intensa formación de escoria es especialmente desventajosa en tal caso. Además, es considerable la carga con polvo en el caso de la desulfuración con óxido de calcio con lo cual también, como consecuencia de las exigencias cada vez mayores que se establecen en cuanto a la contaminación admisible del aire, son necesarias instalaciones de desempolvado especialmente costosas.

En el caso de la utilización de carbonato de sodio como agente de desulfuración son suficientes cantidades menores que en el caso del óxido de calcio. No obstante, también se manifiestan grandes defectos en la utilización de carbonato de sodio. La carga con polvo es todavía considerablemente mayor que cuando se utiliza óxido de calcio y además la escoria es muy poco densa, por lo cual es difícil de eliminar y es muy agresiva, a saber con respecto al revestimiento refractario usual del recipiente.

El carburo de calcio se considera como agente de desulfuración satisfactorio. No obstante, su almacenamiento y su transporte plantean considerables dificultades, que hacen necesarias muchas medidas de precaución y seguridad.

En el caso de la utilización de cianamida cálcica

10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60
61
62
63
64
65
66
67
68
69
70
71
72
73
74
75
76
77
78
79
80
81
82
83
84
85
86
87
88
89
90
91
92
93
94
95
96
97
98
99
100
101
102
103
104
105
106
107
108
109
110
111
112
113
114
115
116
117
118
119
120
121
122
123
124
125
126
127
128
129
130
131
132
133
134
135
136
137
138
139
140
141
142
143
144
145
146
147
148
149
150
151
152
153
154
155
156
157
158
159
160
161
162
163
164
165
166
167
168
169
170
171
172
173
174
175
176
177
178
179
180
181
182
183
184
185
186
187
188
189
190
191
192
193
194
195
196
197
198
199
200
201
202
203
204
205
206
207
208
209
210
211
212
213
214
215
216
217
218
219
220
221
222
223
224
225
226
227
228
229
230
231
232
233
234
235
236
237
238
239
240
241
242
243
244
245
246
247
248
249
250
251
252
253
254
255
256
257
258
259
260
261
262
263
264
265
266
267
268
269
270
271
272
273
274
275
276
277
278
279
280
281
282
283
284
285
286
287
288
289
290
291
292
293
294
295
296
297
298
299
300
301
302
303
304
305
306
307
308
309
310
311
312
313
314
315
316
317
318
319
320
321
322
323
324
325
326
327
328
329
330
331
332
333
334
335
336
337
338
339
340
341
342
343
344
345
346
347
348
349
350
351
352
353
354
355
356
357
358
359
360
361
362
363
364
365
366
367
368
369
370
371
372
373
374
375
376
377
378
379
380
381
382
383
384
385
386
387
388
389
390
391
392
393
394
395
396
397
398
399
400
401
402
403
404
405
406
407
408
409
410
411
412
413
414
415
416
417
418
419
420
421
422
423
424
425
426
427
428
429
430
431
432
433
434
435
436
437
438
439
440
441
442
443
444
445
446
447
448
449
450
451
452
453
454
455
456
457
458
459
460
461
462
463
464
465
466
467
468
469
470
471
472
473
474
475
476
477
478
479
480
481
482
483
484
485
486
487
488
489
490
491
492
493
494
495
496
497
498
499
500
501
502
503
504
505
506
507
508
509
510
511
512
513
514
515
516
517
518
519
520
521
522
523
524
525
526
527
528
529
530
531
532
533
534
535
536
537
538
539
540
541
542
543
544
545
546
547
548
549
550
551
552
553
554
555
556
557
558
559
560
561
562
563
564
565
566
567
568
569
570
571
572
573
574
575
576
577
578
579
580
581
582
583
584
585
586
587
588
589
590
591
592
593
594
595
596
597
598
599
600
601
602
603
604
605
606
607
608
609
610
611
612
613
614
615
616
617
618
619
620
621
622
623
624
625
626
627
628
629
630
631
632
633
634
635
636
637
638
639
640
641
642
643
644
645
646
647
648
649
650
651
652
653
654
655
656
657
658
659
660
661
662
663
664
665
666
667
668
669
670
671
672
673
674
675
676
677
678
679
680
681
682
683
684
685
686
687
688
689
690
691
692
693
694
695
696
697
698
699
700
701
702
703
704
705
706
707
708
709
710
711
712
713
714
715
716
717
718
719
720
721
722
723
724
725
726
727
728
729
730
731
732
733
734
735
736
737
738
739
740
741
742
743
744
745
746
747
748
749
750
751
752
753
754
755
756
757
758
759
760
761
762
763
764
765
766
767
768
769
770
771
772
773
774
775
776
777
778
779
780
781
782
783
784
785
786
787
788
789
790
791
792
793
794
795
796
797
798
799
800
801
802
803
804
805
806
807
808
809
810
811
812
813
814
815
816
817
818
819
820
821
822
823
824
825
826
827
828
829
830
831
832
833
834
835
836
837
838
839
840
841
842
843
844
845
846
847
848
849
850
851
852
853
854
855
856
857
858
859
860
861
862
863
864
865
866
867
868
869
870
871
872
873
874
875
876
877
878
879
880
881
882
883
884
885
886
887
888
889
890
891
892
893
894
895
896
897
898
899
900
901
902
903
904
905
906
907
908
909
910
911
912
913
914
915
916
917
918
919
920
921
922
923
924
925
926
927
928
929
930
931
932
933
934
935
936
937
938
939
940
941
942
943
944
945
946
947
948
949
950
951
952
953
954
955
956
957
958
959
960
961
962
963
964
965
966
967
968
969
970
971
972
973
974
975
976
977
978
979
980
981
982
983
984
985
986
987
988
989
990
991
992
993
994
995
996
997
998
999
1000

412374

como agente de desulfuración el rendimiento es esencialmente más favorable que en el caso del óxido de calcio, y además es mucho menor la carga con polvo.

5 Para el almacenamiento y el transporte no es necesaria en el caso de la cianamida cálcica ninguna medida especial, tal como lo es con el carburo de calcio. El desprendimiento de gases en la descomposición de la cianamida cálcica dentro de la masa fundida de hierro provoca un movimiento muy ventajoso del baño, que proporciona un mezclado íntimo entre la masa fundida y el agente de desulfuración. No obstante, la cianamida cálcica es esencialmente más cara, especialmente en comparación con el óxido de calcio y el carbonato de sodio. No obstante, el mayor precio no es compensado por el mejor rendimiento, es decir por las menores cantidades que se necesitan utilizar.

20 Se ha encontrado ahora que la desulfuración de hierro se puede llevar a cabo de manera especialmente ventajosa con el agente de desulfuración de acuerdo con el invento, que consta de cianamida cálcica técnica y de la llamada diamida cálcica, habiéndose mostrado de modo sorprendente que para lograr un determinado grado de desulfuración es suficiente una cantidad esencialmente menor de la mezcla a base de diamida cálcica y cianamida cálcica que cuando se utiliza solamente cianamida cálcica.

25 En el agente de desulfuración de acuerdo con el



412374

invento existe por lo tanto un contenido de diamida cálcica. Durante la transformación de la cianamida cálcica en melamina se forma en un medio acuoso, a partir de cianamida cálcica y haciendo pasar dióxido de carbono, en una primera etapa cianamida, reaccionando el hidróxido de calcio resultante con el dióxido de carbono para formar carbonato cálcico finamente dividido, que precipita. Este producto residual consiste en la llamada diamida cálcica, que consta de carbonato de calcio finamente dividido y en alrededor de 10% del carbono que procede de la cianamida cálcica.

Es digno de mención que ni el carbonato cálcico ni la diamida cálcica son activos como agentes de desulfuración. Para una desulfuración eficaz son necesarias condiciones reductoras. El carbonato de calcio y la diamida cálcica son descompuestos, a las temperaturas de las masas fundidas de hierro, en óxido de calcio y dióxido de carbono, reaccionando el dióxido de carbono al menos en parte con el carbono contenido en el hierro y/o en la diamida cálcica para formar óxido de carbono. De este modo, se aumenta por un lado esencialmente el volumen de gases, pero por otro lado las condiciones no son esencialmente reductoras. Esta debería ser también la razón de que sólo con carbonato cálcico o sólo con diamida cálcica no pudiera desulfurarse, a pesar de que el óxido de calcio que se forma posea de por sí un efecto desulfurador. Por consiguiente es tanto más sor-



412374

prendente el hecho de que en el caso de la desulfuración con una mezcla de cianamida cálcica y diamida cálcica, para lograr una determinada disminución del contenido de azufre se necesite una menor cantidad de la mezcla en comparación con la cantidad de cianamida cálcica como tal, que en caso contrario se hubiera tenido que utilizar. Evidentemente, se produce un efecto sinérgico.

Otra ventaja más del agente de desulfuración de acuerdo con el invento ha de ser vista en el hecho de que la pequeña carga con polvo, de por sí ya favorable cuando se utiliza cianamida cálcica, es mejorada aún más cuando se utilizan las mezclas, a pesar de que debido a la adición de la diamida cálcica a la cianamida cálcica se hubiera podido esperar más bien lo contrario.

La disminución de la cantidad necesaria del agente de desulfuración tiene como consecuencia una disminución adicional muy deseable de la formación de escorias.

Los agentes de desulfuración de acuerdo con el invento contienen favorablemente de 40 a 90% en peso, preferiblemente alrededor de 70% en peso, de cianamida cálcica, y de modo correspondiente alrededor de 60 a 10% en peso, preferiblemente alrededor de 30% en peso, de diamida cálcica. Los porcentajes se refieren al peso total de la mezcla. Es además especialmente ventajoso el hecho de que con los agentes de desulfuración de acuerdo con el invento pueda



412374

desulfurarse muy a fondo, incluso desulfurarse totalmente, es decir lograr con facilidad y de modo bien reproducible un contenido muy bajo de azufre, por ejemplo de algunas milésimas %.

5 En la producción de acero se necesita hierro líquido con un contenido de azufre que oscile en pequeño grado y preferiblemente no sea mayor de 0,030%. Por utilización del agente de desulfuración de acuerdo con el invento tales pequeños contenidos pueden lograrse con mucha facilidad y de modo especialmente bien reproducible.

10 La desulfuración de hierro líquido con los agentes de desulfuración de acuerdo con el invento, que contienen diamida cálcica y cianamida cálcica, se lleva a cabo preferiblemente inyectando el agente de desulfuración por medio de una lanza en el hierro fundido que ha de ser desulfurado, con lo cual se produce un contacto íntimo y más largo del agente de desulfuración con el hierro fundido y se favorece un alto grado de desulfuración. Pueden aplicarse también otras medidas apropiadas para mezclar a fondo el hierro y los agentes de desulfuración.

15 El invento es explicado mediante los siguientes Ejemplos, sin quedar limitado por ellos.

Ejemplo 1.

Comparación A:

25 Arrabio con un contenido de azufre de 0,094% fue



412374

desulfurado con cianamida cálcica de manera de por sí conocida. Utilizando 13,5 kg de cianamida cálcica por tonelada de arrabio líquido pudo disminuirse hasta 0,027% el contenido de azufre.

5 De acuerdo con el invento.

Un arrabio similar con un contenido de azufre de 0,098% fue desulfurado de acuerdo con el invento con una mezcla de 70% de cianamida cálcica y 30% de diamida cálcica. Para la desulfuración hasta el mismo contenido de azufre que en la comparación A eran necesarios sólo 11 kg de la mezcla por cada tonelada de arrabio.

Ejemplo 2.

Comparación B.

15 Arrabio con un contenido de azufre de 0,085% fue desulfurado con cianamida cálcica. Con utilización de 14,2 kg de cianamida cálcica por tonelada de arrabio líquido se pudo disminuir el contenido de azufre hasta 0,035%.

De acuerdo con el invento:

20 Un arrabio similar con un contenido de azufre de 0,086% fue desulfurado de acuerdo con el invento con una mezcla de 70% de cianamida cálcica y 30% de diamida cálcica. De esta mezcla se utilizó una cantidad lo más igual posible a la cantidad de la comparación B por cada tonelada de arrabio líquido. En realidad la cantidad fue en este caso de 13,8 kg por tonelada. No obstante, con ello se desul

412374



furó hasta un contenido de azufre de 0,017%.

5

REIVINDICACIONES

10 Los puntos de invención propia, no nueva, pero no establecida, practicada ni divulgada en España, que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Introducción, por DIEZ años, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

15 1ª.- Procedimiento para la desulfuración de hierro líquido con una mezcla de cianamida cálcica y un carbonato de metal alcalino-térreo, caracterizado porque en el hierro fundido se incorpora una mezcla de cianamida cálcica y diamida cálcica.

20 2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque se utiliza una mezcla que contiene 10 a 60% en peso de diamida cálcica.

3ª.- Procedimiento para la desulfuración de hierro líquido.

25 Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y con los fines que se han especificado.

Rg

412374



Esta Memoria consta de once hojas escritas a
máquina por una sola cara.

Madrid,

P.A.

Arta

5

10

15

20

25

LN/

3.9.73

Rg