



425954

Int. Cl.:	C21C
-----------	------

MEMORIA DESCRIPTIVA
correspondiente a la solicitud de una

PATENTE DE INVENCION

Solicitante: SUDDEUTSCHE KALKSTICKTOFF-WERKE AKTIEN
GESELLSCHAFT

Domicilio: 8223 TROSTBERG/OBB ALEMANIA FEDERAL.

Enunciado: UN PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE
MEZCLAS DESULFURANTES A BASE DE CARBURO CALCI
CO Y AL MENOS UNA SUSTANCIA ACUOSA.

Prioridad: de la solicitud de patente alemana
P 23 26 539.6 del 24 de Mayo de 1.973.

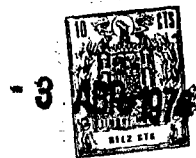
**POOR
QUALITY**



1 El presente invento se refiere a un procedimiento para la obtención de mezclas desulfurantes a base de carburo cálcico, con sustancias acuosas desprendedoras de gases a la temperatura de la fusión de arrabio.

5 Mezclas a base de carburo cálcico para desulfurar cantidades grandes de arrabio entre el alto horno y la acerería, son conocidas. Como sustancias desprendedoras de gases, estas mezclas contienen, por ejemplo, partes de cal de diamida (compárese la patente de la República Federal alemana nº 1.758.250),
10 que representa un carbonato cálcico presente en estado finamente distribuido, que contiene 8 a 12 % en peso de carbono. Otros aditivos, tales como, por ejemplo, boratos naturales en forma de la colemanita con su contenido de agua de cristalización ($2 \text{CaO} \cdot 3 \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$), hidrocarburos sólidos tales como,
15 por ejemplo, polietileno, sustancias deshidratantes como, por ejemplo, hidróxido de calcio, han sido propuestos ya para mejorar la desulfuración.

20 Problemáticos resultaban hasta ahora la obtención y el almacenamiento de mezclas del carburo cálcico con aditivos acuosos desprendedores de gases a base, por ejemplo, de cal hidratada o de colemanita con contenido de agua de cristalización, puesto que a este particular tiene lugar, después de mezclados los componentes y en condiciones ambientales, un
25 desprendimiento lento pero constante de acetileno a lo largo de varios días o respectivamente semanas. No era posible por



1 lo tanto almacenar o transportar cantidades importantes de
mezclas desulfurantes, puesto que ya cantidades mínimas de
acetileno representan un peligro extraordinario como conse-
5 cuencia de la baja temperatura de ignición, la amplia gama
de explosión y el poder rompedor de tales mezclas de aceti-
leno y otros gases.

La adición de sustancias desprendedoras de gases que
contuvieran agua de recristalización, agua fijada químicamente o agua adherida en forma hidroscópica, estaba limita-
10 da por lo tanto a un material básico que no pudiera entrar
en reacción con la adición desprendedora de agua. Ahora bien,
como el carburo cálcico es entre los agentes desulfurantes
básicos el compuesto más eficaz, y precisamente los aditivos
que contienen agua son los que aumentan su eficacia de mane-
15 ra especial, resultan tales combinaciones muy interesantes.

El invento se ha propuesto por lo tanto crear un pro-
cedimiento para la obtención de mezclas desulfurantes con
contenido de carburo cálcico como agente desulfurante bási-
co, por el que se puedan agregar sin peligro aditivos con
20 contenido de agua y que desprendan gases a la temperatura
de la fusión del arrabio, sin que en el manejo, transporte
o almacenamiento siguientes tenga lugar el desprendimiento
de acetileno.

Este problema se resuelve conforme al invento mediante
25 un procedimiento para la obtención de mezclas desulfurantes



1

a base de carburo cálcico y al menos una sustancia que contenga agua, por el hecho de que los materiales de partida que han de ser mezclados se muelen a 50 hasta 250° C bajo atmósfera de gas inerte, agregando eventualmente una o varias otras sustancias desprendedoras de gases a la temperatura de la fusión de hierro.

5

10

La molienda se efectúa, por ejemplo, alimentando a un molino tubular conjuntamente los componentes de la mezcla, de manera continua o discontinua. Ahora bien, se puede emplear también cualquier otro dispositivo triturador, cuya cámara de molienda pueda ser lavada con un gas cubridor. Para reducir al máximo posible la duración de la molienda, pero al mismo tiempo eliminar por completo el agua inherente o ligada físicamente al aditivo, se carga en el molino preferentemente carburo cálcico todavía caliente, procedentes del proceso de su obtención, a una temperatura de aproximadamente 150° C. Durante la molienda tiene lugar otra subida de la temperatura de la mezcla que, según la duración de la molienda y las propiedades de trituración del material, puede ascender hasta 100° C debido a la energía cinética de los elementos de molienda, confiriendo con ello al producto una temperatura final de hasta 250° C. Si el límite inferior de la temperatura queda por debajo de 50° C, no se obtiene un producto estable durante el almacenamiento; en una temperatura sustancialmente superior a 250° C existe el peligro de que el carburo cálcico reaccione con el aditivo

15

20

25



1 acuoso desprendiéndose acetileno, con lo que disminuye el con-
tenido de carburo cálcico en la mezcla y, con ello, su compo-
nente eficaz.

5 De acuerdo con los conocimientos de hasta ahora en el cam-
po de la manipulación del carburo cálcico, no era previsible que
la molienda de carburo cálcico con sustancias acuosas a tempe-
raturas elevadas pudiera proporcionar productos de manejo se-
guro, aptos para ser almacenados a largo plazo. Este hecho re-
sulta tanto más sorprendente, en cuanto que la molienda del car-
10 buro cálcico con el aditivo acuoso, a partir de trozos del ta-
maño de un puño en que se obtiene por lo general el carburo
cálcico, se lleva a cabo hasta una finura de grano inferior a
2 mm, con preferencia inferior a 0,1 mm. En efecto, a pesar de
que de este modo se elimina del aditivo acuoso el agua adheri-
15 da físicamente, el agua de cristalización o el agua fijada quí-
micamente no entra en cambio en reacción, pese a la temperatura
elevada y la gran superficie específica de la mezcla. La mez-
cla es estable mientras sea almacenada bajo exclusión de la hu-
medad del aire; prácticamente no se desprende acetileno.

20 Mezclas especialmente apropiadas para la desulfuración de
arrabio, que conforme al invento pueden ser obtenidas en forma
estable en el almacenamiento, contienen además de carburo cálcico,
en calidad de componentes desprendedores de agua, adicio-
nes de hidrato de cal, colemanita, pandermita, mezclas de éstos
25 u otros compuestos que contengan agua de cristalización. Otras



1 adiciones apropiadas son las sustancias indicadas en la soli-
citud de patente alemana n° P 22 52 795.

5 El final del proceso de molienda se ha alcanzado cuando
ha cesado practicamente el desprendimiento de acetileno. Esto
se puede comprobar en un funcionamiento discontinuo mediante
una simple determinación analítica del contenido de acetileno
en el gas de lavado. A una breve subida vigorosa del conteni-
do de acetileno, sigue un descenso rápido de la concentración
de acetileno hasta valores inofensivos, cuya magnitud absolu-
10 ta depende de las cantidades de gas cargadas. La cantidad de
gas de lavado empleada durante la duración de la molienda, as-
ciende a este particular convenientemente a por lo menos una
vez y media, con preferencia a dos hasta diez veces el volu-
men del molino. La clase de gas de lavado o cubridor para el
15 molino puede ser distinta, según el gas de que se disponga a
precio económico. Por lo general se emplea no obstante nitró-
geno o gas de humo seco (dióxido de carbono). Una vez termi-
nada la molienda se enfría la mezcla desulfurante que contie-
ne carburo.

20 Durante la puesta en práctica del procedimiento de acuer-
do con el invento se pueden agregar a la mezcla desulfurante
otros componentes, por ejemplo, para regular la consistencia
de la escoria. La mezcla desulfurante contiene ventajosamente
sustancias reductoras, que fomentan el proceso de desulfura-
25 ción. En especial se agrega carbono en forma de grafito, ne-



1 gro de humo, coque, carbón o carbón mineral. También partes de
otras sustancias adicionales desprendedoras de gas a la tempe-
ratura de la fusión de hierro, tales como calcita, dolomita,
magnesita o cal de diamida pueden agregarse en el procedimien-
5 to del invento para aumentar la eficacia de la mezcla desulfu-
rante.

Polímeros orgánicos con contenido de agua, por ejemplo,
poliolefinas, poliamidas, poliestirol, poliacrilonitrilo, por
sí solos o mezclados, así como también urea, diciandiamida y
10 melamina, representan otros aditivos apropiados que, agregados
a la mezcla desulfurante una vez terminada la molienda y des-
pués de enfriada a temperatura ambiente hasta aproximadamente
100° C en este lugar, influyen favorablemente en su eficacia.
Tales aditivos han sido reseñados en la solicitud de patente
15 alemana P 22 52 796.

La parte del carburo cálcico en la mezcla desulfurante
asciende convenientemente a alrededor de 50 hasta aproximada-
mente 97 % en peso, con preferencia a alrededor de 60 hasta
aproximadamente 90 %. El resto consiste en el aditivo acuoso,
20 así como eventualmente en uno o varios otros aditivos como
los indicados anteriormente.

El agente desulfurante conforme al invento, terminado de
moler y mezclado, se almacena o se transporta bajo exclusión
de humedad del aire. La mezcla desulfurante obtenida de este
25 modo a base de carburo cálcico con un cierto contenido de com-



1 puestos acuosos, puede ser almacenada durante tiempo ilimita-
do, ser transportada y manejada sin peligro, siempre que se
observen las medidas de precaución para la manipulación del
carburo cálcico.

5 En los recipientes de almacenamiento no se observa el
desprendimiento de acetileno.

Los ejemplos siguientes ilustran el invento.

Ejemplo 1

10 En un molino tubular se cargó carburo cálcico caliente a
110° C (76,5 % de CaC_2) y de un tamaño de grano de hasta 50
mm, y al mismo tiempo se agregó tanto hidrato de cal preseca-
do a 150° C, que la mezcla de los componentes poseía una re-
lación de 85 : 15. Durante los 68 minutos que duró la molien-
da, la temperatura de la mezcla se elevó hasta 163° C. La can-
15 tidad de paso por el molino ascendió durante este tiempo a
5670 partes en peso de la mezcla. El molino se lavó con tan-
to nitrógeno, como corresponde aproximadamente a dos veces y
media el espacio interior del molino. Durante la duración to-
tal de la molienda se desprendieron 1000 partes volumétricas
20 de acetileno, lo que correspondió a una descomposición de
3,75 partes en peso de carburo cálcico, o bien a 0,07 % de
la cantidad de carburo empleada.

25 La mezcla desulfurante producida contuvo 65,0 % de CaC_2
y 3,5 % de agua en forma de agua ligada químicamente al hi-
dróxido de calcio.



1 La mezcla no desprende prácticamente ningún acetileno al ser almacenada en recipientes cerrados.

Ejemplo 2

5 De manera análoga al ejemplo 1 se molió en un molino tubular una mezcla constituida por 4565 partes en peso de carburo cálcico ($78,1\%$ de CaC_2) y 936 partes en peso de colemanita ($2\text{CaO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$). La proporción en peso de los dos componentes ascendió a 83 : 17. El carburo cálcico fue alimentado al molino con una temperatura de 96°C , y la colemanita se agregó al carburo a 150°C , después de secada previamente, en la proporción de peso indicada. Durante la duración de la molienda que fue de 1 hora, se lavó con una cantidad de hidrógeno 3,7 veces el espacio interior del molino. El contenido de acetileno en el gas de salida bajó rápidamente a valores por debajo del 1%.

15

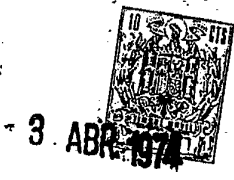
A base de la cantidad total de acetileno desprendida, 7000 partes volumétricas, se calculó una descomposición de 25,6 partes en peso de carburo cálcico, lo que correspondió a 0,56 % de la cantidad empleada.

20

La mezcla producida resultó excelentemente apropiada para la desulfuración de fusiones de arrabio; contuvo 64,5% de carburo cálcico y 3,7 % de agua en forma de agua de cristalización ligada a la colemanita.

25

Al ser almacenada bajo exclusión de humedad, no se observó que la mezcla desprendiera acetileno.

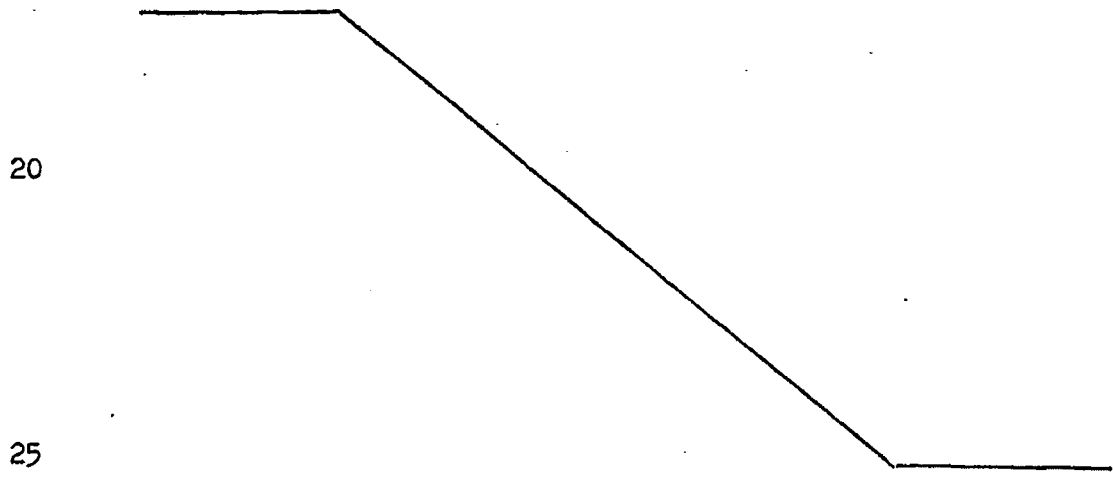


1 Ejemplo 3

5 Se operó de manera análoga al ejemplo 1. Ahora bien, en el molino se cargó una mezcla a base de 4625 partes en peso de carburo cálcico (76,5 % de CaC_2) y 660 partes en peso de hidróxido cálcico secado a 150^o C. Después de una trituración previa durante aproximadamente 20 minutos, se agregan 25 partes en peso de coque menudo.

10 El molino fue lavado con nitrógeno durante los 60 minutos que duró toda la molienda, comprobándose en el gas de escape un contenido máximo de acetileno de 2,8 % 14 minutos después del comienzo del proceso de la molienda.

15 La mezcla desulfurante producida contuvo 64,9 % de CaC_2 y 3,1 % de agua en forma de agua fijada químicamente, por el hidróxido de calcio. Al ser almacenada en recipientes cerrados, no se comprobó ningún desprendimiento de acetileno.



425954



REIVINDICACIONES

- 1
- 5
- 10
- 15
- 20
- 25
1. Un procedimiento para la obtención de mezclas desulfurantes a base de carburo cálcico y al menos una sustancia acuosa, caracterizado porque los materiales de partida que han de ser mezclados se muelen a 50 hasta 250°C bajo atmósfera de gas inerte, agregándose eventualmente una o varias otras sustancias desprendedoras de gas a la temperatura de la fusión de hierro.
 2. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque se emplea un carburo cálcico en estado todavía caliente por provenir del proceso de su obtención, con una temperatura de hasta aproximadamente 150°C.
 3. Un procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizado porque para la molienda se emplea una mezcla de 50 a 97, con preferencia de 60 a 90 % de carburo cálcico y 3 a 50, con preferencia 10 a 40 % de una o varias sustancias acuosas, que eventualmente desprendan gases.
 4. Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque como aditivo acuoso se emplea hidróxido cálcico o/y colemanita.
 5. Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque como otras sustancias desprendedoras de gases a la temperatura de la fusión de hierro, se emplean carbono o/y carbonato cálcico o/y un hidrocarburo sólido.
- K/*

- 3 ABR



1 6. Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de
las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el
volumen de gas de lavado asciende por lo menos a vez y me-
dia, con preferencia a 2 hasta 10 veces el volumen del molino.

5 7. Se reivindica por último como objeto sobre el que
ha de recaer la Patente de Invención que se solicita:
UN PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE MEZCLAS DESULFURANTES A
BASE DE CARBURO CALCICO Y AL MENOS UNA SUSTANCIA ACUOSA/

10 Todo conforme queda descrito y reivindicado en la pre-
sente memoria descriptiva que consta de doce páginas mecano-
grafiadas.

Madrid 3 Mayo 1.974

BERNARDO UNGRIA

P.P.

15

20

25