

NORGE



**STYRET
FOR DET INDUSTRIELLE
RETTSVERN**

Utlegningskrift nr. 120527

Int. Cl. C 21 c 1/02 Kl. 18b-1/02

Patentsøknad nr. 5191/68 Inngitt 27.XII 1968

Løpedag -

Søknaden alment tilgjengelig fra 1.VII 1969

Søknaden utlagt og utlegningskrift utgitt 2.XI 1970

Prioritet begjært fra: 29.XII-67 Tyskland,
nr. P 1583268

Koninklijke Nederlandsche Hoogovens en Staalfabrieken N.V.,
Ijmuiden, Nederland.

Oppfinner: Jan Schokkenbroek, 14, Beatrixlaan,
Alkmaar, Nederland.

Fullmektig: Siv.ing. Erling Quande.

Fremgangsmåte ved avsvovling av smeltet jern og avsvovlings-
middel for utførelse av fremgangsmåten.

Oppfinnelsen angår et avsvovlingsmiddel for behandling av jernsmelter og som er basert på et kalsiumcyanamidprodukt som vil bli nærmere beskrevet, og en fremgangsmåte ved avsvovling av smeltet jern ved anvendelse av avsvovlingsmidlet. Kalsiumcyanamidproduktet er forkortet med CCP.

Anvendelsen av CCP som avsvovlingsmiddel neddykket i smelten, og mer spesielt i form av briketter eller lignende formede gjenstander, er kjent fra tysk patentspesifikasjon nr. 837.705. Flussmidler kan settes til dette CCP for å senke smeltepunktet og for anvendelse i metallsmelter med lavt smeltepunkt.

Ved avsvovlingen av støpejern og rujern smelter imidlertid CCP, og bruk av flussmidler er da overflødig.

J.N. Hornach og E.J. Whittenberger har i Journal of Metals

120527

2

(1956), s. 425-429, sammenlignet flere pulverformede avsvovlingsmidler, omfattende CCP, med hverandre idet avsvovlingsmidlene ble blåst inn i metallsmelten gjennom en lanse.

På grunn av de stadig økende krav som settes til en rekke konstruksjonsmaterialer, er det nødvendig ytterligere å senke det svovelinhold som ansees som tillatelig i jern og stål da behovet for jern og stål med lavt svovelinhold er økende. Det er derfor nødvendig at jernet avsvovles i ennu sterkere grad. Avsvovlingen utføres som regel i jernsmelteverket utenfor masovnen da det på grunn av de ofte forekommende svingninger i svovelinholdet til jern fremstilt i masovn er ønskelig å regulere dette.

Det tekniske og i handelen forekommende vanlige CCP kan anvendes for avsvovling uten på forhånd å renses. Med CCP som heri anvendt, er ment et produkt inneholdende minst 60 vekt% kalsiumcyanamid (CaNCN), 10-12 vekt% carbon, 15 til over 20 vekt% kalsiumoxyd og 1 til over 6 vekt% kalsiumcarbonat og dessuten spor av andre forurensninger. CCP har vist seg å være spesielt fordelaktig sammenlignet med andre kjente avsvovlingsmidler.

Det er riktignok så at kalsiumoxyd er et rimelig avsvovlingsmiddel, men utbyttet når det anvendes for avsvovling er imidlertid så dårlig at det er nødvendig med store mengder kalsiumoxyd som forårsaker en sterk slaggdannelse.

Ved avsvovling i torpedoformede, transporterbare beholdere, som av den type som for tiden finner stadig økende bruk, kan slagg ikke fjernes eller det kan bare fjernes med store vanskeligheter. En sterk slaggdannelse er spesielt ufordelaktig i dette tilfelle. Dessuten er støvplagen betraktelig ved avsvovling med kalsiumoxyd, og dette gjør det også nødvendig med spesielt kostbare støvfjernelsesanlegg på grunn av de stadig stigende krav som stilles hva gjelder den tillatelige luftforurensning.

Ved anvendelse av natriumcarbonat som avsvovlingsmiddel er det tilstrekkelig med mindre mengder enn ved anvendelse av kalsiumoxyd. Bruk av natriumcarbonat medfører likevel alvorlige ulemper. Støvplagen er betraktelig større enn ved bruk av kalsiumoxyd, og slaggen er dessuten meget tynn, og derfor vanskelig å fjerne, og meget aggressiv spesielt overfor den vanlige ildfaste foring i beholderen.

Kalsiumcarbid betraktes som et tilfredsstillende avsvovlingsmiddel, men lagringen og transporten av dette byr på betraktelige vanskeligheter som nødvendiggjør en lang rekke forholdsregler av hensyn til sikkerheten.

Ved anvendelse av CCP som avsvovlingsmiddel er utbyttet langt gunstigere enn med kalsiumoxyd, og dessuten er støvplagen langt mindre.

Det er ikke nødvendig med noen spesielle forholdsregler for lagring og transport av CCP, i motsetning til hva som gjelder for kalsiumcarbid. Utviklingen av gass ved spaltningen av CCP i jernsmelten gir en meget gunstig badbevegelse slik at det fåes en intim blanding av smelten og avsvovlingsmidlet. CCP er imidlertid betraktelig mer kostbart, spesielt sammenlignet med kalsiumoxyd og natriumcarbonat. Den høyere pris kompenseres imidlertid ikke av det forbedrede utbytte, d.v.s. ved at det kan anvendes mindre mengder.

Det har nu vist seg at avsvovlingen av jern kan utføres på en spesielt fordelaktig måte ved å anvende et avsvovlingsmiddel ifølge oppfinnelsen og som omfatter et kalsiumcyanamidprodukt (CCP) og et kalsiumdiamidprodukt som vil bli betegnet med CDP.

Det har overraskende vist seg at samme avsvovlingsvirkning som fåes med CCP kan oppnåes ved å anvende midlet ifølge oppfinnelsen, men i betraktelig mindre mengder.

CDP fremstilles som følger: Ved overføringen av CCP til melamin dannes cyanamid på et første trinn i et vandig medium av kalsiumcyanamid, og ved å ledes gjennom carbondioxyd reagerer det dannede kalsiumhydroxyd med carbondioxydet under dannelsen av findelt kalsiumcarbonat som utfelles. Dette utfelte produkt er CDP som består av findelt kalsiumcarbonat og ca. 10 vekt% carbon som skriver seg fra det anvendte CCP.

Det bør bemerkes at hverken kalsiumcarbonat eller CDP alene er virksomme som avsvovlingsmiddel. Det er nødvendig med reduserende betingelser for å oppnå en effektiv avsvovling. Kalsiumcarbonat og CDP spaltes ved jernsmeltenes temperaturer i kalsiumoxyd og carbondioxyd som i det minste delvis reagerer med carboninnholdet i jernet og/eller CDP under dannelsen av carbonmonoxyd. Det er riktignok så at gassvolumet derved økes vesentlig, men på den annen side er betingelsene ikke i vesentlig grad reduserende.

Dette kan også være grunnen til at avsvovling ikke kan gjennomføres med kalsiumcarbonat eller CDP alene selv om det kalsiumoxyd som dannes, i seg selv har en avsvovlende virkning. Det er derfor ennå mer overraskende at det ved avsvovling med en blanding av CCP og CDP bare behöves å anvende en mindre mengde av midlet ifölge oppfinnelsen sammenlignet med den mengde CCP alene som ellers ville ha måttet anvendes, for å få en viss senkning av svovelinnholdet.

Det er en ytterligere fordel ved avsvovlingsmidlet ifölge oppfinnelsen at den stövplage som oppstår ved anvendelse av CCP, men som allerede har et gunstig lavt nivå, minsker ytterligere ved anvendelse av midlene ifölge oppfinnelsen. Det var ellers rimelig å anta at det motsatte resultat ville fåes ved å tilsette CDP til CCP.

Minskningen av den nödvendige mengde avsvovlingsmiddel gir en meget gunstig ytterligere nedsettelse av slaggdannelsen.

Avsvovlingsmidlene ifölge oppfinnelsen inneholder fortrinnsvis 40-90 vekt%, f.eks. 60-80 vekt%, og helst ca. 70 vekt% CCP, og 60-10 vekt%, f.eks. 40-20 vekt%, og mest fordelaktig ca. 30 vekt% CDP. De prosentuelle mengder er basert på avsvovlingsmidlets samlede vekt. Det er dessuten spesielt fordelaktig at det kan oppnåes en meget sterk eller praktisk talt fullstendig avsvovling ved å anvende avsvovlingsmidlet ifölge oppfinnelsen, d.v.s. at et meget lavt svovelinnhold av f.eks. et par tusendeler av en vektprosent lett kan oppnåes på en tilfredsstillende reproduserbar måte.

Ved fremstilling av stål kreves det et flytende jern med et svovelinnhold som varierer meget lite og som fortrinnsvis ikke er høyere enn 0,030 vekt%. Ved å anvende avsvovlingsmidlet ifölge oppfinnelsen kan slike lave innhold meget lett oppnåes på en reproduserbar måte.

Avsvovlingen av flytende jern med avsvovlingsmidlet ifölge oppfinnelsen utföres fortrinnsvis ved at avsvovlingsmidlet injiseres gjennom en lanse inn i det smeltede jern som skal avsvovles, hvorved fåes en mer intim og lengre kontakt mellom avsvovlingsmidlet og det smeltede jern og en sterk avsvovling. Det kan også anvendes andre egnede trekk for å oppnå en god blanding av smeltet jern og avsvovlingsmiddel.

EKSEMPEL 1

Sammenligning A:

Rujern med et svovelinnhold av 0,094 vekt% ble på i og for seg kjent måte avsvovlet med CCP alene. Ved anvendelse av 13,5 kg CCP pr. tonn flytende rujern kunne svovelinnholdet senkes til 0,027 vekt%.

Fremgangsmåte ifølge oppfinnelsen:

Et rujern av lignende type som anvendt under "Sammenligning A", men med et svovelinnhold av 0,098 vekt%, ble avsvovlet med en blanding av 70 vekt% CCP og 30 vekt% CDP. For oppnåelse av en avsvovling til det samme svovelinnhold som ved sammenligningsforsøket A var det bare nødvendig å anvende 11 kg av blandingen ifølge oppfinnelsen pr. tonn rujern.

EKSEMPEL 2

Sammenligning B:

Rujern med et svovelinnhold av 0,085 vekt% ble avsvovlet på i og for seg kjent måte med CCP alene. Ved å anvende 14,2 kg CCP pr. tonn flytende rujern kunne svovelinnholdet senkes til 0,035 vekt%.

Fremgangsmåte ifølge oppfinnelsen:

Et rujern av lignende type som anvendt under "Sammenligning B", men med et svovelinnhold av 0,086 vekt%, ble avsvovlet med en blanding av 70 vekt% CCP og 30 vekt% CDP. Det ble av denne blanding anvendt en mengde pr. tonn flytende rujern tilsvarende så nær som mulig den ved sammenligningsforsøket B anvendte mengde. Nærmere bestemt ble det anvendt 13,8 kg avsvovlingsmiddel ifølge oppfinnelsen pr. tonn rujern. Jernet ble derved avsvovlet til et svovelinnhold av 0,017 vekt%.

120527

6

P a t e n t k r a v

1. Fremgangsmåte ved avsvovling av smeltet jern, k a r a k-
t e r i s e r t v e d at det i smelten imføres et avsvovlings-
middel bestående av 10-60 vekt%, fortrinnsvis 20-40 vekt%, av
et kalsiumdiamidprodukt, idet resten består av et kalsium-
cyanamidprodukt og eventuelt vanlige forurensninger.
2. Avsvovlingsmiddel for utførelse av fremgangsmåten ifølge
krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at det inneholder
10-60 vekt%, fortrinnsvis 20-40 vekt%, av et kalsiumdiamidprodukt,
idet resten består av et kalsiumcyanamidprodukt og eventuelt
vanlige forurensninger.

Anførte publikasjoner: -