

(19)



SUOMI - FINLAND

(FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS
PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN
FINNISH PATENT AND REGISTRATION OFFICE

(10) **FI 852501 A7**

(12) **JULKISEKSI TULLUT PATENTTIHAKEMUS
PATENTANSÖKAN SOM BLIVIT OFFENTLIG
PATENT APPLICATION MADE AVAILABLE TO THE
PUBLIC**

(21) Patentihakemus - Patentansökan - Patent application 852501

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation -
International patent classification
C21C 1/04
C21C 7/064

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date 25.06.1985

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date 25.06.1985

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public 28.12.1985

(43) Julkaisupäivä - Publiceringsdag - Publication date 12.06.2019

(32) (33) (31) Etu oikeus - Prioritet - Priority

27.06.1984 US 624867

(71) Hakija - Sökande - Applicant

1 • The Boc Group Inc., 85 Chestnut Ridge Road, Montvale New Jersey 07645, United States, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 • Robinson, Stewart, USA, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

2 • Bartram, Roger W., United States, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

3 • DeHuff, John A., United States, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Ruska & Co Oy, Runeberginkatu 5, 00100 Helsinki

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning - Title of the invention

Aine epäpuhtauksien poistamiseksi sulastametalista ja menetelmä sen valmistamiseksi.

Ämne för att avlägsna orenheter ur smält metall och förfarande för dess producentering.

Aine epäpuhtauksien poistamiseksi sulasta metallista ja menetelmä sen valmistamiseksi

Keksinnön ala

- 5 Tämän keksinnön kohteena on aine, jota käytetään hyödyksi poistettaessa ei-haluttuja epäpuhtauksia sulasta metallista ja menetelmä tällaisen aineen valmistamiseksi sekä erityisesti rikinpoisto-, fosforinpoisto-, piinpoisto- ja hapenpoistoaineet sulan raudan, teräksen, kuparin tai muiden metallien rikin, fosforin, hapen poistamiseksi sulasta raudasta, teräksestä, kuparista tai muista metalleista.

Tekniikan taso

- 15 Alkuaineiden, kuten rikin, fosforin, piin ja hapen on todettu olevan ei-haluttuja alkuaineita, joita aina on läsnä raudassa, kuparissa ja muissa metalleissa. Tällaiset alkuaineet ovat peräisin ensi sijassa malmista, metalliromusta ja panosta täydentävistä sulatusaineista sekä käytetystä polttoaineesta. Esimerkiksi nykyään on olemassa suuri tarve rauta- ja terästeollisuudessa tuotteista, joilla on verraten pieni rikki- ja fosforipitoisuus, joten tämän alkuaineen poisto on tullut erittäin tärkeäksi.

- 25 Muihin alkuaineisiin nähden fosforin poisto sulasta metallista tai valuraudasta on kriittinen, koska on todettu, että niukka fosforipitoisuus parantaa teräs- ja rautavalukappaleiden mekaanisia ominaisuuksia, kuten sitkeyttä. Piin poisto masuunin sulasta metallista on tärkeää, koska alhaisesta piipitoisuutta tarvitaan tehokasta fosforin poistoa varten ja myöskin happikonvertterin kuonatilavuuden ja sulatusaineen kulutuksen vähentämiseksi, siten paremman happikonvertterin metallisaannon ja tulenkestävien aineiden kestävyiden parantamiseksi. Hapen poisto sulista metalleista on välttämätöntä, koska alhaisia happitiloja tarvitaan valumetallien yhtenäisyyden takaamiseksi. Hapen poistoa tarvitaan myöskin valmistettaessa juoksevaa rautaa ja terästä ei ainoastaan tarkoituksella lisätä rikin poiston tehokkuutta, vaan myöskin teräksen valmistuksen seosmetallisaannon parantamiseksi ja epämetallisisäilytyksen sulkeumien kontrolloimi-

seksi valmiin teräksen mekaanisten ominaisuuksien ja pinta-
ominaisuuksien parantamista varten. Lopuksi, mitä tulee ku-
parisulatteisiin, hapen poisto on kriittinen parannettaessa
mekaanisia ominaisuuksia, kuten sitkeyttä, ja sähkönjohtoky-
5 kyä.

Aineet, joita käytetään hyödyksi näiden epäpuhtauksien
poistamiseksi, viedään tavallisesti sulaan metalliin seokse-
na, joka sisältää ainetta, jota käytetään hyödyksi sulan me-
tallin käsittelyä varten, ei-haluttujen epäpuhtauksien pois-
10 tamiseksi, sekoitettuna muiden komponenttien kanssa, jotka
lisätään tällaisia tarkoituksia varten seoksen valuvuuden
lisäämistä, aineen sulatteeseen jakaantumista ja yleensä
tällaisten aineiden vaikutuksen parantamista varten ei-
halutun epäpuhtauden poistamiseksi.

15 Ongelmat, jotka liittyvät tällaisten aineiden huonoon
hyödyksi käyttöön epäpuhtauksien poistamiseksi sulasta me-
tallista, aiheutuvat tehokkuuden tasaisuuden puutteesta,
johtuen ainakin osittain vaikeuksista aineen tasaisessa kos-
ketuksessa sulan metallin kanssa. On todettu, että on ole-
20 massa aineen epätäydellinen käyttö, koska aine on taipuvai-
nen kulkemaan sulatteen läpi osittain reagoimatta.

Niinpä esimerkiksi kalsiumkarbidi pystyy helposti yhty-
mään sulissa metalleissa läsnäolevan rikin kanssa. Kuitenkin
kalsiumkarbidin käytöllä on useita vaikeuksia, erityisesti
25 koska kalsiumkarbidin ominaispaino on noin 2,4, kun taas
raudan ominaispaino on 7. Sen vuoksi kalsiumkarbidi pyrkii
kellumaan sulan metallin pinnalla ja siten lyhenee aika, jo-
na kalsiumkarbidi suspendoituu sulaan metalliin tarkoituk-
sella reagoida siinä olevan rikin kanssa. Lisäksi kalsium-
30 karbidi ei sula sulan raudan eikä teräksen lämpötiloissa.
Niinpä reaktio täytyy aikaansaada kiinteän reagenssi ja
juoksevan sulan metallin välillä. Siten reaktio riippuu
välittömästi tai mitä läheisimmästä kosketuksesta kiinteän
kalsiumkarbidin ja sulan metallin välillä ja sen vuoksi kal-
35 siumkarbidihukkasten erottumisesta ja tunkeutumisesta kaa-
su/metalli -jakopinnan poikki itse sulaan metalliin.

Tunkeutumisen lisäämiseksi niiden aineiden sulatteeseen,
joita käytetään poistettaessa epäpuhtauksia sulasta metal-

lista ja siten koettaa lisätä viipymisaikaa ja suurinta pintakosketusta aineiden ja metallin välillä, on ehdotettu useita menetelmiä, kuten aineen lisättyä sekoitusta metalliin, aineiden esimerkiksi koksilla kyllästetyn magnesiumin, upottamista sulan metallin pinnan alle tai tiettyjen rikinpoistoaineiden, esimerkiksi kalkin, kalsiumkarbidin tai kalsiumsilisidin suihkuttamista paineen alaisena metalliin, sen pinnan alapuolelle. Suihkutetut aineet voivat olla sekoitettu kaasua vapauttavien yhdisteiden, kuten maa-alkalikarbonaattien ja diamidikalkin kanssa (saostettu hiiltä sisältävä kalsiumkarbonaatti, joka on muodostunut sivutuotteena di-

5 upottamista sulan metallin pinnan alle tai tiettyjen rikinpoistoaineiden, esimerkiksi kalkin, kalsiumkarbidin tai kalsiumsilisidin suihkuttamista paineen alaisena metalliin, sen pinnan alapuolelle. Suihkutetut aineet voivat olla sekoitettu kaasua vapauttavien yhdisteiden, kuten maa-alkalikarbonaattien ja diamidikalkin kanssa (saostettu hiiltä sisältävä kalsiumkarbonaatti, joka on muodostunut sivutuotteena di-

10 syandiamidin valmistuksesta), jotka hajoavat kaasun vapautumiseksi sulan metallin lämpötilaolosuhteissa aineen paremman sekoituksen saavuttamiseksi sulan metallin kanssa sekoittamalla.

15 malla.

Kuitenkin paljon hiiltä sisältävä rauta kostuttaa huonosti esimerkiksi kalsiumkarbidia. Huonosti kostutetut rikinpoistoaineet kaasussa tai mekaanisesti sekoitettu rauta pyrkivät vastustamaan tunkeutumista sulatteen pinnan alapuolelle, johtuen suuresta jakopintajännityksestä kiinteiden osasten ja sulatteen tai sulate/ilma -jakopinnan välillä. Kaasun suihkutussuhteissa, joissa kaasukuplia voi olla läsnä, jotka ovat peräisin reagenssikantokaasusta tai kaasua kehittävien sekoitusaineiden, kuten maa-alkalikarbonaattien kuumennuksesta, suuri sulatteen pintajännitys torjuu kiinteät osaset kaasun ja sulan metallin jakopinnassa, niin että suihkutettujen osasten suuri osa kuljetetaan sulatteen pintaan kaasukuplien sisällä reagoimatta sulan metallin sisältämän rikin kanssa. Kostuvuusaste kiinteiden aineiden, joita

20 le, johtuen suuresta jakopintajännityksestä kiinteiden osasten ja sulatteen tai sulate/ilma -jakopinnan välillä. Kaasun suihkutussuhteissa, joissa kaasukuplia voi olla läsnä, jotka ovat peräisin reagenssikantokaasusta tai kaasua kehittävien sekoitusaineiden, kuten maa-alkalikarbonaattien kuumennuksesta, suuri sulatteen pintajännitys torjuu kiinteät osaset kaasun ja sulan metallin jakopinnassa, niin että suihkutettujen osasten suuri osa kuljetetaan sulatteen pintaan kaasukuplien sisällä reagoimatta sulan metallin sisältämän rikin kanssa. Kostuvuusaste kiinteiden aineiden, joita

25 käyttetään epäpuhtauksien poistamiseksi sulasta metallista, ja sulan metallin välillä yhdistää rajapintajännityksen käsitteen nesteen kanssa kosketuksessa olevan kiinteän aineen tai nesteen ja kaasun jakopinnan välillä.

30 käyttetään epäpuhtauksien poistamiseksi sulasta metallista, ja sulan metallin välillä yhdistää rajapintajännityksen käsitteen nesteen kanssa kosketuksessa olevan kiinteän aineen tai nesteen ja kaasun jakopinnan välillä.

Eräs toinen menetelmä aineen tehokkuuden parantamista varten epäpuhtauden poistamiseksi sulasta metallista on esitetty U.S. patenttissa 3 885 956, jossa kalsiumkarbidiosaset päällystetään magnesiumilla, tarkoituksella suojata kalsiumkarbidi joutumasta alttiiksi ilmakehälle, mikä tällöin estää

35 varten epäpuhtauden poistamiseksi sulasta metallista on esitetty U.S. patenttissa 3 885 956, jossa kalsiumkarbidiosaset päällystetään magnesiumilla, tarkoituksella suojata kalsiumkarbidi joutumasta alttiiksi ilmakehälle, mikä tällöin estää

kalsiumkarbidin reaktion asetyleenin muodostumiseksi ennen kalsiumkarbidin viemistä sulatteeseen. Kuitenkin tämä päällyste ei lisää aineen kykyä tunkeutua kaasun ja nesteen jakopintaan.

- 5 Aineen päällysteen toinen esimerkki on esitetty, kun käytetään hyväksi magnesiumia rikinpoistoaineena, jolloin on todettu, mitä tulee rikin poistamiseen magnesiumilla, että magnesium tai magnesiumperusteiset rikinpoistoaineet pyrkivät "leimahtamaan" tai höyrystymään lisättynä sulaan metalliin, johtuen siitä, että magnesiumin kiehumapiste on alhaisempi kuin sulan metallin, kuten raudan tai teräksen kiehumapiste. Niinpä magnesiumin höyrystyminen saattaa sen kohoamaan sulan metallin läpi reagoimatta täydellisesti rikin kanssa. Tällöin tämä lyhentää viipymisaikaa ja rajoittaa magnesiumin tehokkuutta rikinpoistoaineena. Tästä ongelmasta suoriutumiseksi japanilaisessa patenttijulkaisussa 136 199 on esitetty menetelmä magnesiumin päällystämiseksi sirkoniumoksidilla ja titaanioksidilla magnesiumin eristämiseksi, siten pienentäen sen höyrystymisastetta sulassa kylvyssä ja aikaansaaden pidemmän viipymisajan kylvyssä, reagoimiseksi sen sisältämän rikin kanssa.

- Huolimatta näistä erilaisista ehdotetuista parannuksista rikinpoistoaineen tai menetelmän tehollisuus ja tehokkuus yhä jättää suuren toivomisvaran. Niinpä teollisuus on käyttänyt hyödyksi aineen suurempaa määrää epäpuhtauksien poistamiseksi sulasta metallista suurin kustannuksin haluttujen tulosten saavuttamiseksi.

Keksinnön yhteenveto

- 30 Nyt on keksitty patenttivaatimuksen 1 mukainen aine epäpuhtauksien poistamiseksi sulasta metallista sekä vaatimuksen 5 mukainen menetelmä aineen valmistamiseksi. Keksinnön eräitä suoritusmuotoja on esitetty epäitsenäisissä vaatimuksissa 2, 3, 4, 6 ja 7.

- 35 Tämän keksinnön mukaan on havaittu, että edellä mainituilta epäkohdilta voidaan välttyä käyttämällä epäpuhtauksien poistamiseksi ainetta, joka sisältää kalsiumkarbidia, joka pystyy reagoimaan sulan metallin sisältämien mainittu-

jen epäpuhtauksien kanssa ja poistamaan ne, sekä kalsiumkarbidin päälle päällystettyä yhdistettä, jonka kosketuskulma sulan metallin kanssa on pienempi kuin kalsiumkarbidin kosketuskulma. Näin koostumus on kostuvampi kuin kalsiumkarbidi, mikä sallii koostumuksen tunkeutua sulaan metalliin, minkä seurauksena kalsiumkarbidi pystyy reagoimaan sulan metallin epäpuhtauksien kanssa.

Erään sovellutusmuodon mukaan koostumuksessa käytetään lisäksi sideainetta, joka sekoitetaan kalsiumkarbidiin tai
10 päällystysyhdisteeseen ennen päällystystä.

Piirustusten lyhyt selostus

Tämän keksinnön muut tarkoitukset ja edut käyvät selville erään sovellutusmuodon seuraavasta yksityiskohtaisesta selityksestä, viitaten oheisiin piirustuksiin, joissa
15

kuvio 1 havainnollistaa nesteessä olevan kiinteän reagenssin kostuvuutta ja

kuvio 2 on graafinen esitys, esittäen tämän keksinnön tehokkuutta.

20

Keksinnön yksityiskohtainen selitys

Kuten aikaisemmin on esitetty, alkuaineita, kuten rikkiä, fosforia, piitä ja happea, pidetään tavallisesti ei-haluttuina alkuaineina, joita on aina läsnä raudassa ja muissa metalleissa. Tällaisten alkuaineiden läsnäolo on peräisin
25 ensisijassa malmista, romuraudasta ja sulatusaineista, jotka täydentävät panoksen, sekä käytetystä polttoaineesta. Teknologisten vaatimusten vuoksi metallituotteita varten, joilla on alhainen rikki-, fosfori-, pii- ja happipitoisuus, on välttämätön käytännöllinen ja taloudellinen menetelmä metallin sisältämien tällaisten alkuaineiden pitoisuuden alentamista varten.

Yrityksissä raudan, teräksen, kuparin ja muiden metallien sisältämien näiden alkuaineiden vähentämiseksi teollisuus on
35 pannut toimeen lukuisten aineiden kallista käyttöä. Niinpä esimerkiksi, mitä tulee sulan raudan tai teräksen rikin poistamiseen, on käytetty seuraavia rikinpoistoaineita: kalsiumkarbidia, kalkkia (kalsiumoksidi), kalsiumsilisidiä,

emäksisiä kuonia, magnesiumia ja niiden seoksia. Eräs aine, jota on käytetty hyödyksi piin poistamiseksi sulasta ferrometallista, on valssihilse tai malmi (rautaoksideja). Fosforin poistaminen sulasta metallista voidaan aikaansaada käyttämällä hyödyksi kalsinoitua soodaa ja kalkkiperusteista sulatusainetta. Lopuksi, sulassa raudassa olevan hapen poistamiseksi on käytetty alumiinia; sulassa teräksessä piin, mangaanin tai alumiinin on todettu olevan parhaita aineita ja sulassa kuparissa voidaan käyttää fosforia tai kalsiumin ja boorin seosta.

Sulan metallin, kuten raudan, teräksen tai kuparin valmistuksen aikana käsittely aineella, niiden sisältämien epäpuhtauksien poistamiseksi voi tapahtua samalla kun sula metalli on kuljetusvalu- tai pidätyssangossa, sekoitussäiliössä, joka sisältää masuunin sulaa metallia, kuten rautaa ennen sen teräkseksi muuttamista tai torpedosangossa. Kuten myöskin on tunnettua, sulan metallin käsittely epäpuhtauksien poistamiseksi voidaan suorittaa myöskin lisäämällä aine sulaan metalliin, kuten sulan metallin virratessa astiasta toiseen tai sulattimossa sekoittamalla aine sulaan metalliin tai lopuksi, kuten ensi sijassa käytetään terässulatoissa, paineruiskuttamalla aine kuljetusväliaineessa olevaan sulaan metalliin.

Rikinpoistoaineiden, kuten kalsiumkarbidin tai kalkin tapauksessa, joiden sulamispiste on raudan sulamispistettä korkeampi, alkuongelma esiintyy siinä, että rikin poiston mekanismi riippuu kiinteän aineen ja nesteen jakopinnasta, ts. reaktiokykyisen kalsiumkarbidin tai kalkin ja rikkiä sisältävän sulan metallin välisestä jakopinnasta. Milloinkaan ei ole kysymys höyrystymisestä ja haihduttamisesta, kuten aikaisemmin on selitetty magnesiumilla. Sen vuoksi rikin poistamiskäsittelyn tehokkuus kalsiumkarbidilla tai kalkilla tulee riippumaan rikinpoistoaineen osasten lukumäärästä, jotka tulevat erottamaan kaasun ja nesteen välisen jakopinnan ja tunkeutumaan siihen. Kiinteän osasaineen tämän tunkeutumisen kaasun ja nesteen väliseen jakopintaan määrää aineen, kuten kalsiumkarbidin tai kalkin kosketuskulma kaasun ja sulan metallin välillä.

Toisena ongelmana, joka johtuu kalsiumkarbidin ja kalkin käytöstä, on se, että näiden yhdisteiden ominaispaine on pienempi kuin raudan ja teräksen ominaispaine, ja niinpä on todettu, että rikinpoistoaineen tehokkuus ei riipu ainoastaan aineen tunkeutumisesta sulaan metalliin, vaan lisäksi myöskin reagenssin viipymisajasta sulassa kylvyssä. (Kalsiumkarbidin ominaispaine on 2,4, kalkin 3,3, raudan 7 ja teräksen noin 7,2.) Näillä rikinpoistoaineilla on pyrkimys olla kelluvuusominaisuus, ts. reagenssi, joka on sijoitettu sulaan metalliin, on altis kulkemaan metallin läpi reagoimatta tai reagoiden osittain ja olla sulan metallin pinnalla kuonana. Tällöin tämä vähentää rikinpoistoaineen tehokkuutta.

Niinpä yrityksessä lisätä rajapintakosketusta epäpuhtautta sisältävän metallin ja aineen välillä, jota käytetään epäpuhtauden poistamiseksi ja edelleen lisätä aineen viipymisaikaa sulassa metallissa, on kehitetty menetelmiä, jotka vaativat aineen kallista sekoitusta sulassa metallissa tai vaihtoehtoisesti sulan kylvyn hämmentämistä sekoittamalla aine, jota käytetään epäpuhtauden poistamiseksi, kaasua vaputtavien yhdisteiden kanssa, yrityksenä rajoittaa rikinpoistoaineen määrää, joka kohoo pintaan reagoimattomana tai ainoastaan osittain reagoineena.

Vaikka sekoitusmenetelmät mukana kulkevien osasten suspensiota varten ovat lisänneet jossakin määrin aineen tehokkuutta, jota käytetään epäpuhtauksien poistamiseksi, käytännössä aineen yksinkertainen ravistaminen tai sekoitus sulassa metallissa ei vielä lisää reagenssin tehokkuuksia optimitasolle.

Sen tähden on todettu, että epäpuhtauden poistamisen sulasta metallista halutun kemiallisen vaikutuksen saavuttamiseksi joko tai ei rikinpoistoaine, kuten kalsiumkarbidi tai kalkki, mitä tulee rikin poistoon raudasta tai muista aineista, mitä tulee fosforin poistoon, piin poistoon tai hapen poistoon raudasta, teräksestä tai kuparista, ruiskutetaan tai sekoitetaan, jolloin täytyy tapahtua parannettu kosketus kiinteän aineen pinnan ja sulan metallin välillä ja että kosketusta täytyy jatkaa kohtuullinen aika. Tämän kos-

ketuksen aikaansaamiseksi ja siten aineen tunkeutumisen lisäämiseksi kineettistä energiaa täytyy toimittaa kiinteisiin reagenssiosasiin esimerkiksi sulatesekoituksella tai kaasuosas- pneumaattisella suihkutuksella, jotta voitetaan seuraavat vastusvaikutukset: (1) kelluvuus, joka johtuu suuresta ominaispainoerosta sulan metallin ja reagenssin välillä, (2) liikemäärän hukka, joka johtuu nestevastuksesta osaseen tai kaasuosas -suihkun tunkeutumisesta ja (3) vastus, joka johtuu rajapintajännityksestä kiinteä aine/neste ja kiinteä aine/kaasu/neste -jakopinnoilla.

Tämä keksintö kohdistuu viimeksi mainitun vastusvaikutuksen, nimittäin rajapintajännityksen pienentämiseen, jota kutsutaan myös kostutustyöksi, joka täytyy voittaa osasten kiinteä aine/kaasu/neste -jakopintojen läpi tunkeutumisen saavuttamiseksi ja nesteen leviämisen aikaansaamiseksi kiinteän aineen pinnan yli, osaskosketuksen saavuttamiseksi sulatteen kanssa. Sekoitettun sulatteen käsittelymenetelmissä, jotka ovat yleisiä sulattimokäytännössä, kiinteä aine/kaasu/ juokseva metalli -jakopinnat esiintyvät sulatteen pinnalla, jossa kaasuvaihe on ilmakehä sulatteen pinnan yläpuolella. Suihkutusmenetelmissä, jotka ovat yleisiä terästehtaissa, tällaisia jakopintoja voi esiintyä kaasuvaipoitettuina osasina sulatteen pinnan alapuolella.

Aineet, joita sula metalli kostuttaa huonosti, pyrkivät vastustamaan tunkeutumista sulaan metalliin ja juoksevan metallin leviämistä osasten pintojen yli, tulevat olemaan rajoitetut, johtuen suuresta rajapintajännityksestä osasten ja sulatteen välillä. Sen tähden metallin käsittelymenetelmän tehokkuus tulee olemaan rajoitettu. Sekoitusjärjestelmissä huonosti kostutettujen osasten tunkeutuminen sulatteen pintaan tulee olemaan epätäydellinen ja suihkutuskäsittelyssä suihkutettujen osasten suuri osa tulee pyyhkäistyksi sulatteen yläpintaan reagoimattomana.

Rajapintajännityksen käsite ja sitä varten kostuvuuden aste on esitetty kuviossa 1. Alhaiset rajapintajännitysjärjestelmät edistävät hyvää kostutusta ja sitä varten nesteen itsestään tapahtuvaa leviämistä kiinteän aineen koko pinnalle yhdessä myötävaikuttavan suuren neste/kiinteäaine -koske-

tuksen kanssa, mikä auttaa edistämään kemiallista reaktiota, esimerkiksi rikin siirtymistä raudasta kiinteisiin rikinpoistoaineisiin. Rajapintajännitys voidaan mitata kiinteäaineen pinnalla olevan nestepisaran välisellä kosketuskulmalla ohjatun kaasuatmosfäärin alaisena, kuten on esitetty kuviossa 1. Mitä pienempi kosketuskulma on, sitä suurempi on osasen kostuvuusaste ja sitä varten pienempi energia, joka tarvitaan osasen tunkeutumiseksi nesteeseen.

On todettu, että kostuvuusaste sulan metallin ja kiinteän reagenssin välillä vaikuttaa suurella määrällä kiinteän reagenssin hyödyksi käytön tehokkuuteen sulan metallin käsittelytoiminnoissa, kuten rikin poistossa. Vaikeuksien voittamiseksi, saavutettaessa tehokas reagenssin höydyksikäyttö, teollisuuden on täytynyt käyttää suuria määriä rikinpoistoaineita suurin kustannuksin haluttujen tulosten saavuttamiseksi. Lisäreagenssiaineen käyttö johtaa pidempiin sulatuskäsittelyaikoihin ja kohtuuttomiin kuonatilavuuksiin yhdessä niihin liittyvine valmistuskustannuksineen.

Rikinpoistoaineilla, joilla on suuret kosketuskulmat sulien metallien kanssa, kuten kalsiumkarbidilla valuraudan tai masuuniraudan kanssa, sen vuoksi on pienempi pyrkimys rikinpoistoaineosasten tunkeutua kaasu/neste-metallijakopintaan, vastakohtana rikinpoistoaineille, joilla on pienet kosketuskulmat sulien metallien kanssa. Siksi rikinpoistoaineen määrä, joka varsinaisesti joutuu alttiiksi sulalle metallille ja sen vuoksi reagoimaan sen sisältämän rikin kanssa, ei tule tasapuolisesti tai tasaisesti suljetuksi sulatukseen lisätyn aineen kokonaismäärään nähden. On saatu aikaan, että jos osanen voidaan tehdä kostuvammaksi ja sen vuoksi tarvitaan vähemmän energiaa kulkemiseksi kaasu/nestejakopinnan yli, pakostakin enemmän ainetta tulee alttiiksi sulan metallin kanssa ja siten lisää rikinpoistoaineen tehokkuutta, koska suurempi määrä ainetta joutuu alttiiksi siinä olevalle rikille.

Tämän keksinnön mukaisen menetelmän vaikutuksesta on todettu, että kalsiumkarbidin kostuvuutta voidaan lisätä ja siten lisätä osasen erotuksen ja sulaan metalliin tunkeutumisen helppoutta, mikä tuloksena lisää reagenssin tehokkuut-

ta. Tämä osasen kostuvuuden lisäys saadaan aikaan päällystämällä kalsiumkarbidi aineella, jonka kosketuskulma sulan metallin kanssa on pienempi kuin kalsiumkarbidin kosketuskulma. Tämä tulee, sulaan metalliin saatettaessa joko sekoittamalla tai suihkuttamalla, saattamaan aineen osasten suuremman lukumäärän tunkeutumaan ja siten kulkemaan kaasunestejakopin läpi, siten parantaen kalsiumkarbidin tehokkuutta.

Valmistettaessa tämän keksinnön mukaista ainetta käytettäväksi valimossa pallografiittiraudan valmistamiseksi, kalsiumkarbidin osaskoko on tavallisesti 8-100 mesh. Kalsiumkarbidia tai kiinteää päällystysainetta, jonka kosketuskulma sulan metallin kanssa on pienempi kuin kalsiumkarbidin kosketuskulma, voidaan käsitellä sideaineella, kuten paloöljyllä, mineraaliöljyllä tai silikonilla sisältävällä nesteellä. Kalsiumkarbidi päällystetään sitten päällytysaineella sideaineen kanssa tai ilman. Tällaisia materiaaleja tai aineita ovat titaanidioksidi (TiO_2), ferrioksidi (Fe_2O_3), kalsiumaluminaatti ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$), kalsiumhydroksidi ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), fluorisälpä, rautajauhe, höyrytetty piidioksidi ja muut aineet, joilla on pienet kosketuskulmat ja jotka sen tähden ovat hyvin kostuvia sulan metallikylvyn kanssa. Kiinteiden päällytysaineiden lisäksi voidaan käyttää nestemäisiä päällysteitä, jotka jättävät metallin kostuttavien päällysteiden kerrostumia sulatteen lämpötilaolosuhteissa. Nestemäisten päällytysaineiden esimerkkejä ovat metallo-orgaaniset nesteet, kuten silikonilla sisältävä neste tai titaanidioksidia sisältävät nesteet, jotka saostavat päällysteet sulan metallin kiinteiden käsittelyaineiden pinnalle ja joilla on kosketuskulma, joka on pienempi kuin kalsiumkarbidin kosketuskulma.

Käyttäen kalsiumkarbidia, joka ruiskutetaan sulan metallipinnan alapuolelle, kuten käsittely tapahtuu terässulatoissa, kalsiumkarbidi on osaskooltaan pienempi kuin 100 mesh. Päällytysaineena, jota käytetään rikinpoistoaineen kostuvuuden lisäämiseksi ja siten kalsiumkarbidin kosketuskulman sulan metallin kanssa vaikutusten voittamiseksi ja osasen metalliin tunkeutumisen helppouden lisäämiseksi, voi

olla esimerkiksi titaanidioksidia sisältävä neste, silikoniasisältävä neste, höyrytetty titaanioksidi, höyrytetty piidioksidi ja mikä tahansa muu nestemäinen tai ultrahieno erityinen aine, jolla on hyvä kostuvuus juoksevan metallin kanssa.

Ilmeinen mekanismi, joka lisää päällystetyn kalsiumkarbidin tehokkuutta, perustuu siihen, että koska osaset, jotka on päällystetty reagensseilla, ovat kostuvampia kuin päällystämätön kalsiumkarbidi, jolloin tällaiset osaset voivat tunkeutua helpommin ja siten kulkea kaasuneste -jakopinnan poikki, koska vähemmän energiaa tarvitaan voittamaan osasen kostutustyö. Tämä on seurauksena osasten suuremmasta lukumäärästä, jotka menevät sulatteen sisään. Mennessään sulatukseen päällyste hajoaa rikki nestemäisen rautametallin vaikutuksesta joko reagoimalla päällysteen tai pintakerroksen kanssa tai päällysteen hajaantumisen vaikutuksesta päällysmetallin lämpötilan johdosta. Lisäksi päällyste voi hajota sulatusaineen vaikutuksesta, jolloin päällyste muodostaa nestemäisen yhdisteen substraatin kanssa, joka sitten turmeltuu tai joka reagoi sulatteen kanssa, mikä saattaa kalsiumkarbidin reagoimaan sulatteen sisältämän rikin kanssa.

On todettu, että käyttämällä hyödyksi tämän keksinnön mukaista rikkinpoistoainetta, saadaan säästöä käytetyn rikkinpoistoaineen määrässä, koska sama määrä rikkinpoistoainetta tulee poistamaan suuremman määrän rikkiä rajoitettuna ajanjaksona. Niinpä edelleen on todettu, että perustuen tähän tosiasiaan tämän keksinnön mukaan käytetyn rikkinpoistoaineen määrää voidaan merkityksellisesti vähentää samojen tulosten saavuttamiseksi kuin suuremmalla määrällä päällystämätöntä rikkinpoistoainetta. Eräänä lisäetuna on metallin pinnalla olevan kuonakerroksen tilavuuden pieneneminen, mikä vähentää valmistuskustannuksia. Seuraavat erityiset esimerkit havainnollistavat tämän keksinnön sovellutusmuotoja.

35 Esimerkki 1

Käyttäen laboratoriosulatusaggregaattia rikkinpoistoaineen tehokkuus arvioitiin mittaamalla ja vertaamalla päällystämättömän kalsiumkarbidin rikkinpoiston saavutusta, kalsium-

karbidin, joka oli päällystetty aineella, jonka kosketuskulma sulan raudan kanssa oli pienempi kuin kalsiumkarbidin ja kalsiumkarbidin, joka oli päällystetty aineella, jonka kosketuskulma oli suurempi kuin kalsiumkarbidin, rikinpoiston saavutukseen. Ennen edellä esitetyn rikinpoistoaineen luokkien lisäästä mitattiin aluksi harkkoraudan rikkipitoisuus. Päällystetyn ja päällystämättömän kalsiumkarbidin osaskoko oli 14 x 20 mesh. Päällystetty kalsiumkarbidi valmistettiin levittämällä mainittuihin osasiin raskasöljyä ja sitten päällystämällä nämä osaset useilla erilaisilla päällystysaineilla.

Seuraavaksi jokaisen valmistetun rikinpoistoaineen päällystysmäärä, joka oli noin 6,49 kg reagenssia/tonni rautaa, sekoitettiin nopeudella 400 kierrosta/min harkkorautaan lämpötilassa noin 1510 °C jäljitellen parhaiten kaupallista menettelytapaa. Laboratorioaggregaatissa käytettiin 1380 g metallia ja 9,7 g reagenssia.

Seuraavaksi vietiin sisään rikinpoistoaine ja rikkiprosentti mitattiin 1 minuutin ja sen jälkeen seitsemän minuutin kuluttua. Perustuen näihin mittauksiin määrättiin rikinpoistoaineen stökiometrisen tehokkuuden prosentti.

Laboratoriokoetulokset on esitetty taulukossa 1. Ylhäällä esitetyillä päällystysaineilla "ei-päällystetyn" merkillä osoituksella taulukossa on kosketuskulmat sulan raudan kanssa suuremmat kuin kalsiumkarbidilla, kun taas alhaalla olevilla aineilla on pienemmät kosketuskulmat kuin kalsiumkarbidilla.

Taulukko I

Päällystetty 14 x 20 meshin kalsiumkarbidi

Laboratoriossa riikin poisto raudasta

Päällystysaine	Alkusulatteen riikki-%	Rikki-% 1 min ku- luttua	ΔS (kohdat) 1 min	Stökiom. tehokkuus % 1 min kulutt. luttua	Rikki-% 7 min ku- luttua	ΔS (kohdat) 7 min	Stökiom. tehokkuus % 7 min kuluttua
Aluminium- oksidi	.106	.095	11	3.9	.073	33	11.6
Grafiitti	.113	.099	14	5.0	.060	53	18.9
Ei mitään (päällystämätön)	.109	.091	18	6.3	.052	57	19.8
Portland- sementti	.098	.078	20	7.2	.042	56	20.1
Kalkki	.114	.090	24	8.9	.053	61	22.5
Kalsiumlami- naattisementti	.101	.074	27	9.5	.036	65	22.8
Fluorisälpä	.105	.077	28	9.6	.035	70	24.0
Rautajauhe	.115	.084	31	10.5	.047	68	22.9
Silikonineste	.109	.076	33	11.1	.022	87	29.0
Kalsium- hydroksidi	.112	.076	36	12.2	.045	67	22.5
Ferrioksidi	.107	.069	38	13.1	.043	64	19.5
Tri-kalsium- aluminaatti	.117	.079	38	13.6	.031	86	30.6
Titanaatti- neste	.108	.067	41	14.0	.024	84	28.6
Höyrytetty titaanioksidi	.108	.066	42	14.4	.032	76	25.9
Titaani- dioksidi jauhe	.104	.062	42	15.1	.027	77	27.5

Kuten taulukosta käy selville, ne yhdisteet, jotka on päällystetty kalsiumkarbidilla, kosketuskulmien ollessa pienemmät kuin kalsiumkarbidilla, osoittavat stökiometrisen tehokkuuden huomattavaa lisäystä rikin poistamiseksi yhden minuutin jälkeen, verrattuna päällystämättömään kalsiumkarbidiin ja päällystettyyn kalsiumkarbidiin aineilla, joiden kosketuskulmat ovat suuremmat kuin kalsiumkarbidilla. Tämä sama pätee seitsemän minuutin kuluttua.

10 Esimerkki 2

Samoissa olosuhteissa kuin on esitetty esimerkissä 1, suoritettiin vielä uudelleen koe päällystämättömällä kalsiumkarbidilla ja päällystettynä aineilla, joilla on korkeammat ja alemmat jakopintaenergiat, kuten on osoitettu kosketuskulmalla.

Kuten on esitetty kuviossa 2, reagenssi, jossa on kostuva pinta, kuten titaanidioksididioksidiin päällystetty karbidi, parantaa rikin poiston määrää rikin poistokäsittelyn ensimmäisten minuuttien aikana ja parantaa reagenssin hyödyksikäytön tehokkuutta taloudellisesti käyttökelpoisen sulatteen käsittelyjaksoa 7-15 min verrattuna päällystämättömään reagenssiin. 90-180 min pidempinä ajanjaksoina laboratoriossa suoritetusta rikin poistosta on seurauksena noin 0,002 % sulan raudan sisältämästä rikistä. Edelleen havainnollistamiseksi kostuvuuden merkitys metallin käsittelytoiminnoissa kuvio 2 osoittaa myöskin alenemista reagenssin käyttötehokkuuksissa, kun reagenssilla, joka on päällystetty grafiitilla, on sulan harkkoraudan kanssa kosketuskulma, joka on suurempi kuin käytetyn kalsiumkarbidin kosketuskulma.

Sen vuoksi tämä havainnollistaa kiinteän reagenssin kostuvuutta alkusulatekosketuksella tehokkaan reagenssin käytön aikaansaamiseksi teollisuudessa tavallisten 7-15 minuutin käsittelyaikoina. Edelleen tämä osoittaa sen rikinpoistoaikojen lisääntyneitä tunkeutumista, joka on päällystetty kostuvammalla yhdisteellä, koska enemmän ainetta tulee läpäisemään kaasu/neste -jakopinnan menemiseksi sulaan sulatteeseen rikin poistamiseksi.

Esimerkki 3

Käyttäen jälleen esimerkissä 1 esitettyä laboratoriosulatusaggregaattia osaskooltaan alle 150 meshin suihkutuskarbi-
di päällystettiin useilla aineilla, joiden kosketuskulmat
5 olivat pienemmät kuin kalsiumkarbidin kosketuskulma. Huolimatta suihkutusasteesta päällystetyt rikinpoistoaineet ja
päällystämätön rikinpoistoaine sekoitettiin laboratoriosu-
latteisiin. Sulatteiden lämpötila oli noin 1370 °C. Labora-
toriokokeiden tulokset on esitetty taulukossa II. Näistä tu-
10 loksista käy hyvin selville, että stökiometrinen tehokkuus
rikin poistamiseksi sulatteesta osoittaa huomattavaa paran-
nusta päällystetylle aineelle kuin päällystämättömälle ai-
neelle.

Taulukko II

Päällystetty 150 meshin kalsiumkarbidi
Laboratoriossa riikin poisto raudasta

Päällystysaine	Alkusulatteen rikki-%	Rikki-% 1 min ku- luttua	ΔS (kohdat) 1 min	Stökiom. tehokkuus % 1 min kulutt. luttua	Rikki-% 7 min ku- luttua	ΔS (kohdat) 7 min	Stökiom. tehokkuus % 7 min kuluttua
Ei mitään (päällystämätön)	.072	.061	11	6.6	.039	33	19.6
Höyrytetty titaanioksidi	.076	.056	20	12.3	.026	50	30.4
Silikonineste	.075	.038	37	22.4	.017	58	34.8
Titanaatti- neste	.068	.021	47	28.3	.010	58	34.8

Esimerkki 4

Kupoliuunissa valmistetusta raudasta kaupallisessa sulat-
timossa poistettiin rikki -16+80 meshin kalsiumkarbidilla,
käyttäen tavallista huokostulppamenetelmää. Keskimääräinen
5 raudan lämpötila oli noin 1563 °C ja esirikinpoistorauta-
kemiallinen analyysi oli: 3,7 % hiiltä, 0,4 % Mn, 2,0 % Si
ja 0,120 % rikkiä.

Sulaa rautaa määrässä 30 tonni/h annettiin virrata jatku-
vasti 5 tonnin huokoiseen tulppakäsittelyvalusankoon ja noin
10 10 kg/tonni kalsiumkarbidia samanaikaisesti lisättiin typel-
lä sekoitetun senkan pinnalle sulan raudan rikkipitoisuuden
alentamiseksi määrään 0,008 %. Menetelmän, joka perustuu
kalsiumkarbidiin kalsiumkarbidina, stökiometrinen rikkiä
poistava kemiallinen tehokkuus oli 26,1 %. Silikonineste-
15 päällystetty kalsiumkarbidi korvattiin päällystämättömällä
kalsiumkarbidilla edellä esitetyssä huokoisessa tulpparikin-
poistomenetelmässä, raudan rikkipitoisuuden alentamiseksi
0,120 prosentista 0,008 prosenttiin, jolloin tarvittiin noin
4,8 kg kalsiumkarbidia tonnia kohti. Reagenssin kulutus oli
20 54,2 %:n stökiometristä rikinpoistotehokkuutta. Näin pääl-
lystetyn kalsiumkarbidin käyttö teki mahdolliseksi vähentää
tarvittavaa reagenssimäärää 52 %.

Luonnollisestikaan keksintö ei ole rajoitettu ainoastaan
edellä selitettyyn sovellutusmuotoon, vaan voi vaihdella
25 seuraavien patenttivaatimusten puitteissa.

Patenttivaatimukset

1. Kalsiumkarbidia sisältävä aine epäpuhtauksien poistamiseksi sulasta metallista, kuten raudasta tai teräksestä t u n n e t t u siitä, että aine sisältää koostumuksen muodostamiseksi kalsiumkarbidin päälle päällystettyä yhdistettä, jonka kosketuskulma sulan metallin kanssa on pienempi kuin kalsiumkarbidin kosketuskulma, siten aikaansaaden sen, että koostumus on kostuvampi kuin kalsiumkarbidi sulassa metallissa.
2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen aine t u n n e t t u siitä, että päällystysyhdiste on valittu ryhmästä, joka käsittää titaanioksidiperustaisen aineen, ferrioksidin, kalsiumaluminaattiperustaisen aineen, kalsiumhydroksidin, fluorisälvän, rautajauheen, höyrytetyn piidioksidin ja niiden seokset.
3. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen aine t u n n e t t u siitä, että se lisäksi sisältää sideainetta, joka on levitetty kalsiumkarbidiin tai päällystysyhdisteeseen ennen kalsiumkarbidin päällystystä.
4. Patenttivaatimuksen 3 mukainen aine t u n n e t t u siitä, että sideaine on valittu ryhmästä, joka käsittää paloöljyn, silikoninesteen, titanaattinesteen, mineraaliöljyn ja niiden seokset.
5. Menetelmä kalsiumkarbidia sisältävän aineen valmistamiseksi, jota käytetään epäpuhtauksien poistamiseksi sulasta metallista, kuten raudasta tai teräksestä t u n n e t t u siitä, että muodostetaan koostumus päällystämällä kalsiumkarbidi yhdisteellä, jonka kosketuskulma sulan metallin kanssa on pienempi kuin kalsiumkarbidin kosketuskulma, ja että ennen päällystystä kalsiumkarbidiin ja/tai päällytysyhdisteeseen levitetään sideainetta.
6. Patenttivaatimuksen 5 mukainen menetelmä t u n n e t t u siitä, että päällystysyhdiste valitaan ryhmästä, joka käsittää titaanioksidiperustaisen aineen, ferrioksidin, kalsiumaluminaattiperustaisen aineen, kalsiumhydroksidin, fluorisälvän, rautajauheen, höyrytetyn piidioksidin ja niiden seokset.
7. Patenttivaatimuksen 5 tai 6 mukainen menetelmä

t u n n e t t u siitä, että sideaine valitaan ryhmästä, joka käsittää paloöljyn, silikoninesteen, mineraaliöljyn, titaanaattinesteen ja niiden seokset.

Patentkrav

1. Ett kalciumkarbid innehållande ämne för avlägsnande av ^orenheter från smält metall, såsom järn eller stål, k ä n n e - t e c k n a t av att ämnet innehåller för bildande av en komposition en på kalciumkarbiden ⁸⁰lagd förening vars kontaktvinkel med den smälta metallen är mindre än kalciumkarbidens kontaktvinkel, ^{Vinkel}varvid den åstadkommer att kompositionen är mera vätkbar än kalciumkarbiden i den smälta metallen.

2. Ett ^Aämne enligt patentkrav 1, k ä n n e t e c k n a t av att belägningsföreningen har valts ur en grupp som innefattar ⁸⁰titanoxidbaserat ämne, ferrioxid, ⁸⁰ kalciumaluminatbaserat ämne, kalciumhydroxid, fluorspat, järnpulver, förångad kiseldioxid och deras blandningar. ⁸⁰ D 6882

3. Ett ämne enligt patentkrav 1 eller 2, k ä n n e - t e c k n a t av att det dessutom innehåller ett bind⁸⁰ämne, som ^{APPLICERATS PÅ}har spridits i kalciumkarbiden eller belägningsföreningen före beläggningen av kalciumkarbiden.

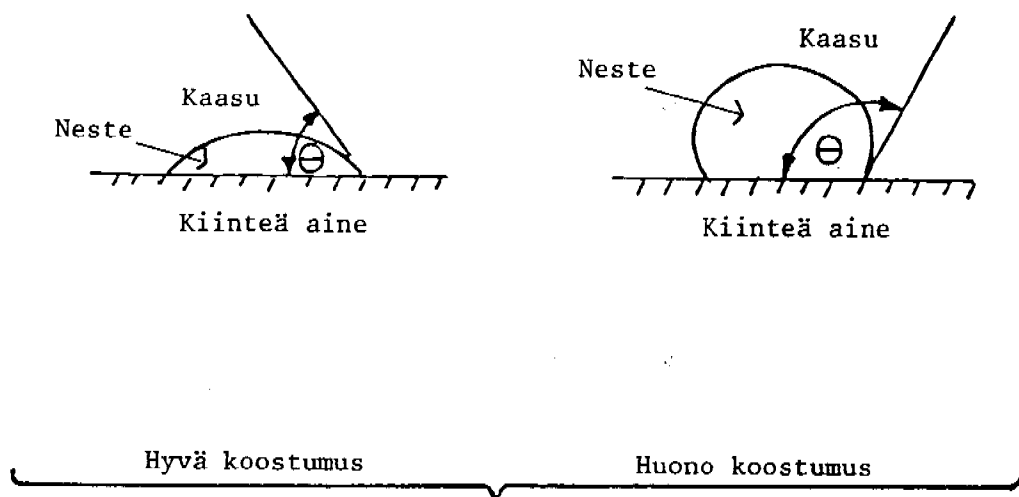
4. Ett ämne enligt patentkrav 3, k ä n n e t e c k n a t av att bind⁸⁰ämnet har valts ur en grupp som innefattar petroleum, silikonvätska, titanatvätska, mineralolja och deras blandningar. ⁸⁰ D 6882

5. Ett förfarande för framställning av ett kalciumkarbid innehållande ämne som används för avlägsnande av ^{FÖRBEREDNINGAR}o⁸⁰renheter från smält metall, såsom järn eller stål, k ä n n e t e c k n a t av att en komposition bildas genom att kalciumkarbiden beläggs med en förening vars kontaktvinkel med den smälta metallen är mindre än kalciumkarbidens kontaktvinkel och att före beläggningen ett bind⁸⁰ämne ⁸⁰sp⁸⁰rids i kalciumkarbiden och/eller belägningsföreningen.

6. Ett ~~förfarande~~ enligt patentkrav 5, k ä n n e - t e c k n a t av att belägningsföreningen väljs ur en grupp som innefattar ⁸⁰titanoxidbaserat ämne, ferrioxid, ⁸⁰ kalciumaluminatbaserat ämne, kalciumhydroxid, fluorspat, järnpulver, förångad kiseldioxid och deras blandningar. ⁸⁰ D 6882

7. Ett ~~förfarande~~ enligt patentkrav 5 eller 6, k ä n n e -

t e c k n a t ^{IGM 6015} av att bindämnet väljs ur en grupp som innefattar
petroleum, silikonvätska, mineralolja, titanatvätska och deras
blandningar. ^{av dessa.}

$\Theta =$ Kosketuskulma

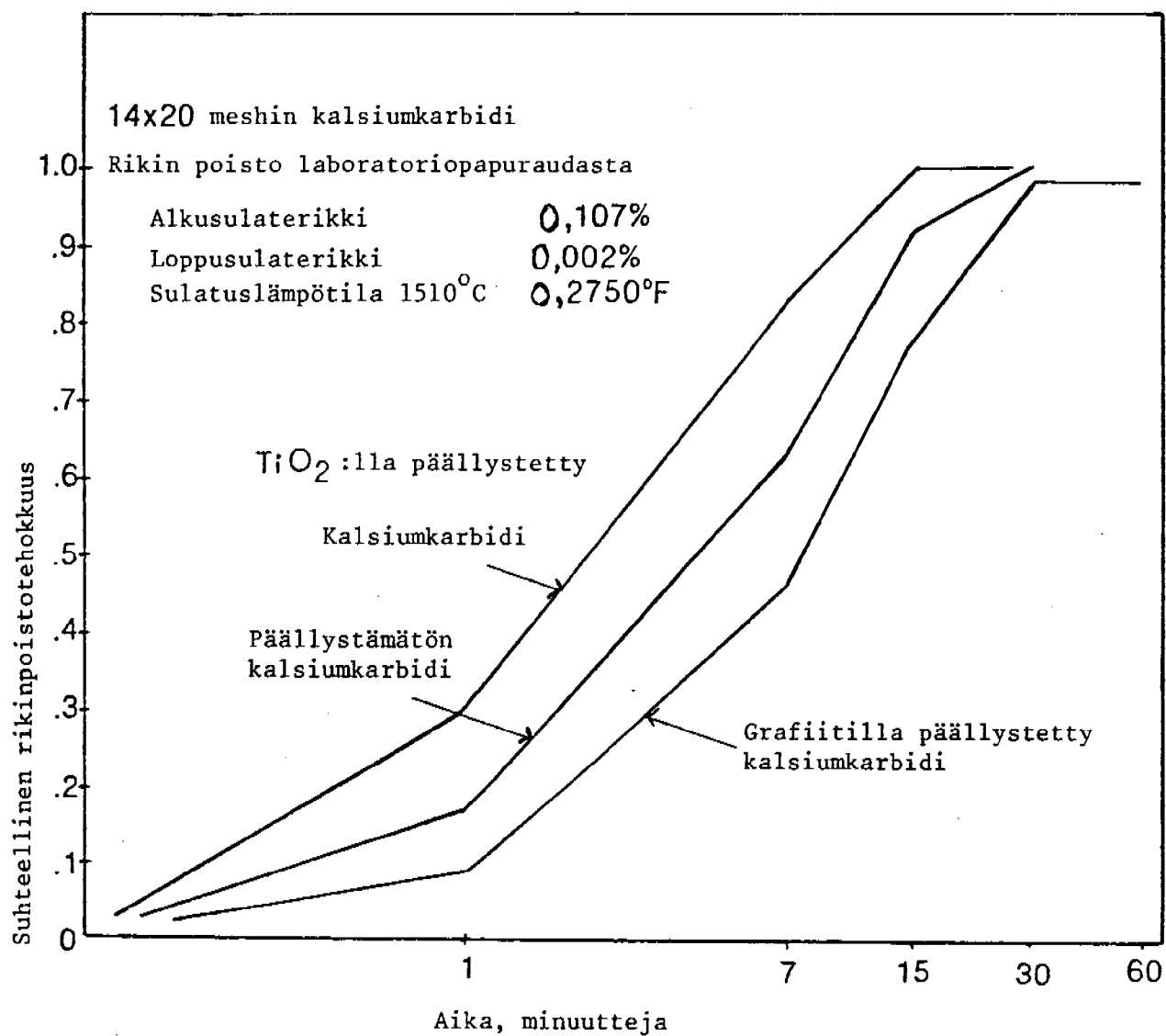


FIG. 2

Viitejulkaisuja - Anförda publikationer

HYV NAHT.

Julkisia suomalaisia patenttihakemuksia: - Offentliga finska patentansökningar:

Hakemus-, kuulutus- ja patenttijulkaisuja: - Ansökningspublikationer,
utläggnings- och patentskrifter:FI

CH

DE

DK

FR

GB 1.2156.429 (C21C 7/02)

NO

SE

US

Merkitse hakemusjulkaisun (esim. saksal. Offenlegungsschrift) numeron
eteen H ja vastaavasti kuulutus- ja patenttijulkaisun numeron eteen K ja P.

EP

WO

SU-K~~28~~2ND DISCUS NO 400627
(C 21 C 7/82)

Muita julkaisuja: - Andra publikationer:

Allekirjoitus