
Octrooiraad



⑩ A **Terinzagelegging** ⑪ **7905292**

Nederland

⑲ NL

- ⑤4 **Werkwijze voor de bereiding van poedervormige, gemakkelijk te fluidiseren ontzwavelingsmengsels.**
- ⑤1 Int.Cl³.: C21C1/02, C21C7/064.
- ⑦1 **Aanvrager: SKW Trostberg Aktiengesellschaft te Trostberg, Bondsrepubliek Duitsland.**
- ⑦4 **Gem.: Ir. C.M.R. Davidson c.s.
Octrooibureau Vriesendorp & Gaade
Dr. Kuyperstraat 6
2514 BB 's-Gravenhage.**
-

- ②1 **Aanvraag Nr. 7905292.**
- ②2 **Ingediend 6 juli 1979.**
- ③2 **Voorrang vanaf 4 augustus 1978.**
- ③3 **Land van voorrang: Bondsrepubliek Duitsland (DE).**
- ③1 **Nummer van de voorrangsaanvraag: P 2834216 .**
- ②3 --
- ⑥1 --
- ⑥2 --
-

- ④3 **Ter inzage gelegd 6 februari 1980.**

De aan dit blad gehechte stukken zijn een afdruk van de oorspronkelijk ingediende beschrijving met conclusie(s) en eventuele tekening(en).

SKW TROSTBERG AKTIENGESELLSCHAFT, Trostberg, Bondsrepubliek Duitsland

Werkwijze voor de bereiding van poedervormige, gemakkelijk te fluidiseren ontzwavelingsmengsels.

De uitvinding heeft betrekking op de bereiding van poedervormige, gemakkelijk te fluidiseren ontzwavelingsmiddelen voor ruw ijzer- en staalsmelten.

5 De ontzwaveling van ijzersmelten door inblazen van fijn gemalen
verbindingen respectievelijk geschikte mengsels wordt in de ijzer- en
staalindustrie veel toegepast. Dergelijke ontzwavelend werkende midde-
len bevatten calciumcarbide, calciumoxyde, basische slakken of magnesium,
als zodanig of gemengd. Zo wordt bij-voorbeeld calciumoxyde tezamen
met reducerend werkende toevoegingen zoals aluminiumpoeder ingeblazen.
10 Bij toepassen van magnesium als ontzwavelingsmiddel worden daaraan bij de
temperatuur van de ruw ijzersmelt niet vervloeiende oxyden zoals
calciumoxyde of aluminiumoxyde toegevoegd. Verder heeft het niet aan
pogingen ontbroken het ontzwavelingseffect door toevoegen van verdere
verbindingen te verbeteren. Zo werd bijvoorbeeld voorgesteld aan calcium-
15 carbide gas afsplitsende componenten bij te mengen om in de ruw ijzer-
smelt een betere doormenging te krijgen. Als hiervoor geschikte verbin-
dingen bleken geschikt aardalkalicarbonaten, diamidekalk, kalkhydraat,
hoogmoleculaire koolwaterstoffen en andere water- respectievelijk water-
stof afsplitsende toevoegingen. Ook het toevoegen van koolstof in ver-
20 schillende vormen werd reeds aanbevolen. Dit moet o.a. het uit de
aardalkalicarbonaten door thermische ontleding vrijkomende kooldioxyde
reduceren tot koolmonoxyde en in het algemeen zorgen voor reducerende
omstandigheden ter plaatse van de ontzwavelingsreactie.

25 Ondanks alle verbeteringen met betrekking tot de werkzaamheid
van het ontzwavelingsmiddel door veranderen van de samenstelling daarvan
werden steeds weer foute charges verkregen, d.w.z. ruw ijzersmelten,
die ondanks gelijke mengselsamenstelling van het ontzwavelingsmiddel
en onveranderde inblaasomstandigheden na de behandeling veel te hoge

eindzwavelgehalten vertoonden.

5 Gevonden werd nu, dat met de tot nu toe bekend geworden
technische inrichtingen de tot nu toe bekende ontzwavelingsmengsels
niet altijd met bevredigende gelijkmatigheid in de ruw ijzersmelt
worden ingebracht. Bij dergelijk stootsgewijze transport van het ont-
10 zwavelingsmiddel wordt het vloeibare ijzer stootsgewijze met het ont-
zwavelingsmiddel in contact gebracht. Daardoor komen bepaalde gebieden
van de smelt in contact met overmaat ontzwavelingsmiddel, zodat het,
zonder zijn werking te ontwikkelen, enkel het slakgedeelte vermeerdert.
10 Verder bestaat bij ongelijkmatige, onregelmatige pulserende toevoer
van de vaste stof in de ijzersmelt het gevaar, dat bij stoten met te
hoog vaste stofgehalte deze niet gereageerd in de gasblazen van het
toevoergas of in die van het uit het middel afgesplitst gas door de
smelt gevoerd en als storend stof over de smelt wordt uitgeworpen.
15 Bijzonder ongunstige transportvoorwaarden kunnen ook tot uitwerpen
van de smelt uit de pan voeren.

 Voor het succes van de ontzwavelingsbehandeling is het daarom
van beslissende betekenis, dat de ruw ijzersmelt tijdens de totale
behandelingsduur gelijkmatig in contact wordt gebracht met het ont-
20 zwavelingsmiddel, omdat alleen dan een hoge en vergaande volledige
benutting van het ontzwavelingsmiddel wordt bereikt en daardoor lage
zwaveleindwaarde van de ruw ijzersmelt worden verkregen. Met geschikte
apparatieve inrichtingen alleen, zoals bijvoorbeeld worden beschreven
in het Duitse octrooischrift 21.05.733, kan dit probleem niet worden
25 opgelost. Ook deze inrichtingen eisen een uit zich goed vloeiende vaste
stof.

 Voor het verbeteren van het vloeivermogen werd reeds voorge-
steld aan het ontzwavelingsmengsel kleine hoeveelheden siliciumdioxyde
in fijnverdeelde vorm toe te voegen, waardoor weliswaar verbeteringen
30 met betrekking tot de ontzwavelingswerking geconstateerd werden, waar-
bij echter deze toevoeging voor de praktijk niet voldoende werkzaam
bleek. Nadelig is het feit, dat bij pneumatisch lossen van het
mengsel een deel van het specifiek lichte kiezelzuur uit het mengsel
wordt gevoerd.

35 Doelstelling was daarom een werkwijze voor de bereiding van

7905292

ontzwavelingsmengsels te verschaffen, die de hiervoor vermelde nadelen niet hebben en waarvan het hoge vloeivermogen onveranderd blijft behouden.

5 Gevonden werd, dat het vloeivermogen van dergelijke ontzwavelingsmengsels aanzienlijk kan worden verhoogd en daardoor de pneumatische transporteerbaarheid veelvoudig kan worden verbeterd, wanneer deze tijdens de bereiding onder toevoeging van grafiet of steenkool worden vermalen. De deeltjes van het ontzwavelingsmiddel zijn na be-
10 eindigen van het vermalen bekleed met koolstof als vast smeermiddel en glijden met sterk verminderde wrijving langs elkaar. Hierdoor zijn de ontzwavelend werkende mengsels praktisch onbegrensd te bewaren, d.w.z. ze bakken niet tot niet of slechts moeilijk weer los te maken agglomeraten samen, kunnen zonder beïnvloeding van het vloeivermogen over grote afstanden ^{worden} getransporteerd en vormen ook geen klompen bij
15 opslaan in silo's, die blootstaan aan trillingen door bijvoorbeeld kort daaraan langslopende spoorwegrails. De ontzwavelingswerking bij toepassen van op dergelijke wijze bereide ontzwavelingsmengsels wordt duidelijk verbeterd, d.w.z. bij dezelfde toegepaste hoeveelheden worden lagere zwaveleindwaarden verkregen, of is voor het bereiken van een
20 zelfde eindzwavelgehalte een kleinere toevoeging van ontzwavelingsmengsel nodig. Daardoor worden gelijktijdig stof- en slakproblemen verminderd.

 Als grafiet kan elk in de handel gebruikelijk grafiet worden toegepast, derhalve in de natuur voorkomend of synthetisch bereid
25 grafiet, grafietconcentraten of grafiet, zoals bij chemische reacties ontstaat, bijvoorbeeld bij de omzetting van calciumcarbide met stikstof tot kalkstikstof en door flotatie van het bij de bereiding van cyaanamide-oplossingen uit kalkstikstof gevormd diamidekalk kan worden
30 gewonnen.

 Naast de toevoeging van grafiet kan ook de toevoeging en het vermalen van het ontzwavelingsmiddel met bepaalde koolsoorten het vloeivermogen van het middel aanzienlijk vergroten. Daarvoor zijn
35 bijvoorbeeld geschikt vetkolen, steenkolen en anthraciet. Het voordeel van de geprefereerde toepassing van grafiet is echter daarin gelegen, dat deze in fijngemalen toestand nauwelijks zelf ontbrandt en derhalve

bij fluidisering en transport van het ontzwavelingsmiddel met lucht geen problemen optreden.

De toe te passen hoeveelheid van de grafiettoevoeging voor het verkrijgen van een optimaal vloeivermogen hangt af van de samenstelling van het ontzwavelingsmiddel. Zo eisen mengsels uit calciumcarbide en aardalkalicarbonaten iets hogere grafiettoevoegingen als bijvoorbeeld mengsels uit calciumcarbide en diamidekalk, die reeds een bepaalde koolstofhoeveelheid bevatten. In het algemeen is voor een voldoende vloeivermogen een toevoeging van ongedveer 3-20 gew.% koolstof voldoende. Bij voorkeur worden 5-10 gew.% koolstof toegevoegd. De toevoeging heeft plaats in de molen, waarbij bij voorkeur een buismolen wordt toegepast, die met gebruikelijke maallichamen, bijvoorbeeld stangen, kogels enz. kan zijn voorzien, tezamen of aansluitend aan de toevoeging van de overige bestanddelen, zodat een volledige omhulling van de voorgevormde korrels wordt verkregen.

De werkzaamheid van het op deze wijze bereide ontzwavelingsmiddel hangt niet alleen af van het gedeelte toegevoegde grafiet, maar ook van de korrelgrootte van de gemalen deeltjes en de duur van het malen. Enkel mengen van grafiet zonder gelijktijdig vermalen vergroot de ontzwavelingswerking nauwelijks, omdat hierbij ook nauwelijks een verbetering van het vloeivermogen wordt verkregen. Optimale ontzwavelingswerking wordt verkregen, wanneer de korrels van het mengsel ver- gaand met grafiet zijn omhuld en daardoor een uitstekend vloeivermogen verkrijgen. Natuurlijk hangt de tijdsduur van het malen tot het verkrijgen van het optimale vloeivermogen van het mengsel ook af van de technische uitrusting van de molen. Voorwaarde is echter een minimale maalduur van ongeveer 5 minuten om een effect te constateren, terwijl bij 10-30 minuten maalduur het optimum van het vloeivermogen en daardoor het maximum van de werkzaamheid van het mengsel wordt verkregen.

Volgens een geprefereerde uitvoeringsvorm worden aan het ontzwavelingsmengsel 5-10 gew.% grafiet toegevoegd en dit mengsel wordt 10-20 minuten in een buismolen vermalen.

Door een grafiettoevoeging bij daaropvolgend of gelijktijdig malen kan de werking van alle gebruikelijke ontzwavelingsmiddelen worden verbeterd, bijvoorbeeld van mengsels van calciumcarbide en

aardalkalicarbonaten of aardalkalihydroxyden zoals calciumcarbonaat of calciumhydroxyde, dolomiet en desgewenst verdere toevoegingen als bijvoorbeeld alkalicarbonaat, vloeispaat, hoogmoleculaire organische koolwaterstoffen of mengsels uit calciumcarbide en diamidekalk met een
 5 gehalte van ongeveer 10% koolstof in de vorm van grafiet. Natuurlijk is de graad van de verbetering met betrekking tot de werkzaamheid van de mengsels bij diamidekalk bevattende mengsels zwakker dan bij mengsels, die vanaf het begin geen koolstof bevatten.

De werking van de grafiet- of steenkooltoevoeging en gemeenschappelijk malen met de ontzwavelend werkende componenten is niet
 10 beperkt tot calciumcarbide bevattende mengsels. Ook bij voor het diepst ontzwavelen in open pannen bijzonder geschikte mengsels van calcium- of aluminiumoxyde met of zonder toevoeging van metalen als magnesium, aluminium en desgewenst verdere componenten geeft het malen met
 15 koolstof niet slechts een bijzonder hoog vloeivermogen, maar vermijdt de door het malen aangebrachte koolstofbekleding op de korrels de gebruikelijke snel plaatshebbende scheiding in metallische en niet metallische bestanddelen. Het kan in vele gevallen doelmatig zijn eerst de niet metallische componenten met grafiet te malen en vervolgens het
 20 vergaand gepoederde metaal bij te mengen.

De uitvinding wordt verder toegelicht in de volgende voorbeelden, die echter geen beperking inhouden.

Voorbeeld I

In een torpedopan van ongeveer 190 ton werd ruw ijzer ontzwaveld
 25 door inblazen van een mengsel van 65 gew.% fijngemalen carbied en 35 gew.% eveneens fijngemalen onderhydratiseerd kalkhydraat. Onderhydratiseerd kalkhydraat bevat minder water dan overeenkomt met de formule $\text{Ca}(\text{OH})_2$; er is nog calciumoxyde aanwezig. Door de toepassing daarvan wordt acetyleenontwikkeling bij contact van carbied en kalkhydraat
 30 vermeden. Het mengsel bevat geen koolstoftoevoeging. Aan de drukwisselingen in het pneumatische systeem was afleesbaar, dat het mengen slecht, d.w.z. ongelijkmatig verliep. Uit het ruw ijzerbad werden gewoon sterke witte stofwolken uitgestoten. Dit stof was kennelijk ontzwavelingsmiddel, dat ingesloten in gasblazen door de smelt werd gevoerd.
 35 Dit deel van het ontzwavelingsmengsel kon derhalve slechts ten dele

voor de ontzwaveling werkzaam zijn.

Er werden gemiddeld 4,2 kg ontzwavelingsmiddel/ton ruw ijzer verbruikt om het S-gehalte van gemiddeld 0,033% te verlagen tot 0,016%.

Voor een tweede proefserie werden 65 gew.% carbide met 30 gew.% kalkhydraat en 5 gew.% natuurgrafiet intensief vermalen en gemengd in een buismolen. De korrelgrootte na de bereiding was 80% kleiner dan 63 μ m en was daardoor dezelfde als bij de hiervoor beschreven menging. Reeds bij het malen en bij pneumatisch ontladen van dit mengsel werd vastgesteld, dat het veel beter te transporteren was. Ook bij de ontzwavelingsbehandeling kon aan de drukmeettoestellen een duidelijk verbeterde gelijkmatigheid van de dosering en het transport naar de lans worden geconstateerd. De oppervlakte van het metaalbad werd gelijkmatig en zonder plotseling uitbreken tot golven gebracht. Er was ook geen ongewone stofuitvoer boven de smelt te zien. Het ontzwavelingsmiddel werd derhalve kennelijk gelijkmatig met ruw ijzersmelt verwerveld. Het resultaat van de behandeling was een ongeveer 20% verminderde ontzwavelingshoeveelheid bij ongeveer dezelfde ontzwavelingsgraad van het ruw ijzer. Omvang ongeveer 0,035% zwavel of 0,017% zwavel te ontzwavelen waren nu 3,4 kg ontzwavelingsmiddel/ton ruw ijzer nodig, hoewel het gehalte aan de eigenlijk ontzwavelende stof calciumcarbide in beide mengsels even groot was.

Voorbeeld II

Onder dezelfde proefomstandigheden als in voorbeeld I werd een mengsel uit 65 gew.% carbide en 35 gew.% diamidekalk, bij de bereiding waarvan beide componenten tezamen in een buisoven fijn zijn gemalen, voor het ontzwavelen geblazen in ruw ijzer. Dit mengsel is in de handel verkrijgbaar. Het wordt in grote hoeveelheden bereid en toegepast voor het ontzwavelen van ruw ijzer in torpedopannen. In diamidekalk zijn ongeveer 10 gew.% grafiet aanwezig. Dit grafiet zorgt, zoals hiervoor beschreven, naast het handhaven van de reducerende omstandigheden ook voor een uitstekend vloeivermogen van het bereide mengsel. Dienovereenkomstig gelijkmatig kan het pneumatisch worden getransporteerd en gedoseerd. Ook het ontzwavelingseffect is uitstekend. Bij de hier beschreven vergelijkingsproeven werden gemiddeld 3,5 kg ontzwavelingsmiddel toegepast voor het ontzwavelen van 1 ton ruw ijzer van 0,045% zwavel tot 0,015% zwavel.

In een verdere proefserie werd een mengsel uit 65 gew.% carbide, 30 gew.% diamidekalk en 5 gew.% anthraciet toegepast. Het was weer bereid door malen van de droogcomponenten in een buismolen. Daarbij bleek, dat het vloeivermogen door het toevoegen van 5 gew.% anthraciet

5 verder was verbeterd. De ontzwavelingswerking was vergeleken bij het carbide/diamidekalkmengsel zonder kooltoevoeging 5-10% vergroot. Voor het ontzwaren van gemiddeld 0,045% zwavel tot 0,015% zwavel werd nu slechts 3,1-3,3 kg ontzwavelingsmiddel/ton ruw ijzer verbruikt.

Voorbeeld III

10 Voor het ontzwaren van ruw ijzer, in het bijzonder voor het diepst ontzwaren in open pannen, worden normaal mengsels van magnesiumpoeder met gebrande kalk of klei-aarde toegepast. Deze mengsels hebben een sterke neiging tot ontmengen. Het magnesium verrijkt zich zeer gemakkelijk in bepaalde zones en aan de oppervlakte van het mengsel.

15 Deze ontmenging is zeer nadelig, omdat het magnesium bij inblazen van het mengsel onregelmatig in de smelt komt. Een plotseling versterkte ontwikkeling van magnesiumdampen voert dan gemakkelijk tot uitwerpen van vloeibaar ijzer uit open pannen.

20 Wordt daarentegen een mengsel uit 50 gew.% magnesiumpoeder en 50 gew.% met vlamkool intensief gemalen gebrande kalk bereid, dan vertoont het een zeer goed vloeivermogen, laat zich gelijkmatig pneumatisch transporteren en neigt ook bij pneumatisch lossen niet meer tot ontmengen, maar werd door het doorblazen van gas in het voorraadvat respectievelijk in de stofverdeler verder gemengd. Het gelijkmatige pneumatische transport had een gelijkblijvende dosering en daardoor ook constant blijvende magnesiumdampontwikkeling in de smelt tot gevolg. Het uit de vlamkool in de hitte ontwijkende gas zorgde eveneens voor een gelijkmatig roereffect, omdat deze gassen niet als de magnesiumdamp door de ijzersmelt werden opgelost. Deze gassen hebben reducerende eigenschappen en werken daarom tegenover het magnesium of

30 het beschermingsgas. Zo is het te verklaren, dat bij het inblazen van magnesiumpoedermengsels met de beschreven fijngemalen koolstoftoevoeging bij proeven in een overgietspan van 140 ton een serie van ruw ijzercharges ontzwaamd kon worden van 0,022 tot minder dan 0,005% zwavel,

35 zonder dat bij het ontlaten of bij het inblazen enigerlei onregelmatigheden

7905292

werden waargenomen. Er traden ook geen uitstotingen van vloeibaar metaal op. Een verder voordeel is, dat de ontzwavelingswerking was verbeterd. Onder gelijke omstandigheden werd bijna 10% minder mengsel verbruikt - 390 g inplaats van 430 g mengsel/ton ruw ijzer - wat op de betere gelijkmatigheid van de magnesiuminvoer en op het eveneens gelijkblijvend intensief roereffect van het mengsel was terug te voeren.

C o n c l u s i e s

1. Werkwijze voor de bereiding van een poedervormig, gemakkelijk te fluidiseren ontzwavelingsmengsel voor ruw ijzer- en staal-smelten, met het kenmerk, dat het mengsel 5-30 minuten wordt vermalen met 3-20 gew.% koolstof.

2. Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat de koolstoftoevoeging 5-10 gew.% bedraagt.

3. Werkwijze volgens conclusie 1 of 2, met het kenmerk, dat slechts een deel van het mengsel met koolstof wordt vermalen en de overige bestanddelen later worden bijgemengd.

4. Werkwijze volgens conclusie 1 of 2, met het kenmerk, dat als koolstof grafiet wordt toegepast en de maalduur 10-20 minuten bedraagt.

5. Werkwijze volgens een der conclusies 1-4, met het kenmerk, dat als molen een buismolen wordt gebruikt.

6. Werkwijze voor de bereiding van een poedervormig, gemakkelijk te fluidiseren ontzwavelingsmengsel voor ruw ijzer- en staal-smelten, in hoofdzaak als beschreven in de beschrijving en/of toege-licht in de voorbeelden.

7905292