

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11)

EP 0 511 121 B1

(12)

FASCICULE DE BREVET EUROPEEN

(45) Date de publication et mention
de la délivrance du brevet:
11.09.1996 Bulletin 1996/37

(51) Int Cl.⁶: **C21C 1/02**

(21) Numéro de dépôt: **92420097.5**

(22) Date de dépôt: **31.03.1992**

(54) **Désulfurant pour fonte constitué de carbure de calcium et de liant organique**

Entschwefelungsmittel für Roheisen, aus Calciumkarbid und organisches Bindemittel

Desulfurisation agent for pig iron, comprising calcium carbide and an organic binder

(84) Etats contractants désignés:
AT BE CH DE ES FR GB IT LI LU SE

(30) Priorité: **02.04.1991 FR 9104452**
18.07.1991 FR 9109557

(43) Date de publication de la demande:
28.10.1992 Bulletin 1992/44

(73) Titulaire: **PECHINEY ELECTROMETALLURGIE**
92400 Courbevoie (FR)

(72) Inventeurs:
• **Rebiere, Michel**
F-74190 Le Fayet (FR)
• **Nussbaum, Gilles**
F-74190 Passy (FR)

(74) Mandataire: **Mougeot, Jean-Claude et al**
PECHINEY
28, rue de Bonnel
69433 Lyon Cedex 03 (FR)

(56) Documents cités:
EP-A- 0 005 124 **EP-A- 0 164 592**
EP-A- 0 184 723 **EP-A- 0 220 522**
EP-A- 0 279 894 **EP-A- 0 360 223**
EP-A- 0 485 309 **FR-A- 1 194 778**
FR-A- 2 280 710 **US-A- 4 533 572**

- **PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 4, no. 46**
(C-006)10 Avril 1980 & JP-A-55 018 527 (IBIDEN
CO., LTD) 8 Février 1980
- **PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 14, no. 417**
(C-756)10 Septembre 1990 & JP-A-2 160 658
(MITSUBISHI MINING & CEMENT CO.) 20 Juin
1990
- **PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 3, no. 147**
(C-066)5 Décembre 1979 & JP-A-54 125 116
(TOYO SODA MFG CO., LTD) 28 Septembre 1979
- **PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 7, no. 281**
(C-200)15 Décembre 1983 & JP-A-58 161 717
(DENKI KAGAKU KOGYO K.K.) 26 Septembre
1983
- **PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 9, no. 5**
(C-260)10 Janvier 1985 & JP-A-59 159 909
(YAHASHI KOGYO K.K) 10 Septembre 1984
- **Kunststoff Handbuch, vol. IX, Polymethacrylate,**
Carl Hanser Verlag, München, 1975, page 30
- **Handbuch der Technischen Polymerchemie, A.**
Echte, VCH Verlagsgesellschaft mbH, D-6940
Weinheim (BRD), 1993, pages 494-496, 500

EP 0 511 121 B1

Il est rappelé que: Dans un délai de neuf mois à compter de la date de publication de la mention de la délivrance du brevet européen, toute personne peut faire opposition au brevet européen délivré, auprès de l'Office européen des brevets. L'opposition doit être formée par écrit et motivée. Elle n'est réputée formée qu'après paiement de la taxe d'opposition. (Art. 99(1) Convention sur le brevet européen).

Description

1°) DOMAINE TECHNIQUE

5 Le domaine technique de l'invention est celui de la désulfuration des fontes, qu'elles soient d'affinage, destinées à la fabrication de l'acier, ou de moulage, destinées en particulier à la fabrication de fontes à graphite sphéroïdal. Dans le premier cas, pour des raisons de caractéristiques mécaniques, la teneur en soufre doit être abaissée à 0,005 -0,010 %; dans le deuxième cas, la sphéroïdisation n'est possible que pour des teneurs en soufre inférieures à 0,010 %.

10 La plupart des agents désulfurants sont à base de deux alcalino-terreux : le magnésium et le calcium qui se combinent facilement avec le soufre pour donner des sulfures, en formant des scories insolubles dans la fonte. Le magnésium excédentaire s'élimine du fait de sa tension de vapeur élevée à la température de traitement; les composés du calcium (chaux, carbonate ou carbure) excédentaires sont éliminés dans les scories. Ainsi, on utilise, séparément ou en combinaison, du magnésium métallique, du carbonate de calcium, de la chaux, de la chaux diamide (mélange de carbonate de Ca et de carbone) et du carbure de calcium, additionnés éventuellement de produits destinés à améliorer

15 la coulabilité du mélange ou à dégager des gaz permettant une bonne répartition du désulfurant dans la fonte liquide. Ces désulfurants sont, en effet, pour les fontes d'affinage, injectés le plus souvent à l'aide d'une lance, en suspension dans un gaz porteur inerte. Pour les fontes de moulage, les grains de désulfurant sont simplement versés dans la poche, dans le chenal de coulée ou dans le bain.

20 L'invention concerne un nouveau produit désulfurant contenant essentiellement du carbure de calcium et un liant ainsi que son procédé de fabrication.

2°) ETAT DE LA TECHNIQUE

25 Le brevet français 1 194 778 (Union Carbide Corporation) décrit un procédé de traitement du carbure de Ca à l'huile avant son utilisation comme désulfurant. On vaporise sur le carbure, de granulométrie comprise entre 0,074 et 1,168 mm et porté à 150°C de l'huile à raison de 0,25 à 4% du poids de carbure. L'huile peut être minérale (huile de pétrole, essence, kérosène), végétale (huile de lin) ou animale (huile de poisson). Des cires synthétiques ou des paraffines peuvent également convenir.

30 Le brevet allemand DE 3 831 831 (SKW) décrit un produit désulfurant composé d'un mélange de magnésium et de carbure de calcium tous deux revêtus de fines particules d'une substance contenant de la silice et d'un moyen de mouillage de nature huileuse. Le produit est fabriqué par mélange dans un tambour ou un mélangeur tronconique, du carbure et du magnésium, de granulométrie comprise entre 0,1 et 3 mm avec 0,5% du poids total d'huile et de 2 à 10% de produit à base de silice. L'huile peut être un huile à haute viscosité d'origine végétale, mais aussi de l'huile de silicone ou minérale. Le produit à base de silice, de granulométrie inférieure à 0,01 mm est par exemple de la diatomée, de la

35 bentonite ou des poussières de fours de ferro ou de calcio-silicium. La demande de brevet européen EP 0 184 723 (Cyanamid Canada Inc.) décrit un procédé de préparation d'un désulfurant à base de carbure de calcium dans lequel le carbure de calcium préalablement concassé en morceaux de 1 à 2 inches de diamètre (25 à 50 mm) est ensuite broyé, dans un broyeur à boulets par exemple, avec addition avant ou pendant le broyage d'un liquide organique polaire à raison de 0,001 à 1 % et de préférence de 0,01 à 0,5 % du poids de carbure. Le liquide organique peut être un composé contenant jusqu'à 10 atomes de carbone et de préférence un alcool, un ester, une cétone, un éther, un aldéhyde ou un alcane halogéné.

40 Le brevet US 4 533 572 (Neelameggham) décrit un procédé dans lequel des granulés métalliques, en particulier de magnésium et d'aluminium sont revêtus par mélange par des moyens mécaniques d'une huile polymérisable, sont chauffés pour polymériser l'huile en vernis et enfin chauffés à plus haute température pour transformer, au moins partiellement le vernis en carbone. Le revêtement peut contenir de fines particules d'au moins un composé du calcium. Ces granulés revêtus de carbone sont utilisés pour la désulfuration et la désoxydation des aciers.

3°) PROBLEME POSE.

50 La désulfuration de la fonte au carbure de calcium se heurte à un dilemme:

- La réaction de désulfuration se passe à l'interface CaC_2 solide-fonte liquide; elle est d'autant plus rapide que le solide est plus divisé. Pour favoriser la vitesse de réaction et éviter la présence dans les crasses d'un excès de carbure n'ayant pas réagi, on peut être tenté d'utiliser du carbure de calcium le plus fin possible. Ainsi, certains

55 produits désulfurants sont-ils à base de carbure de calcium micronisé dont la taille moyenne des grains est voisine de 30 micromètres.

- Mais une granulométrie fine présente plusieurs 5 inconvénients:

- risque d'explosion due à une réactivité accrue vis-à-vis de l'humidité,
- manque de coulabilité,
- et si le carbure est utilisé en mélange avec du magnésium de plus forte granulométrie, risque de ségrégation au cours du transport.

5
Ainsi, préfère-t-on parfois, en particulier en fonderie de moulage des fontes, du carbure en grains plus grossiers, de 300 µm à 10 mm, par exemple. La réaction du carbure est alors très incomplète, ce qui se traduit par des mises au mille élevées: jusque 20 kg/t de fonte au lieu de 3 kg/t avec le carbure micronisé. Dès lors, l'utilisation de ce carbure grossier est réservée à la fonderie de moulage où les quantités traitées sont plus faibles. En sidérurgie, elle conduirait à la mise au crassier de scories contenant de fortes proportions de carbure de calcium n'ayant pas réagi, ce qui serait très préjudiciable à l'environnement.

10
Le problème posé est de même nature pour la désulfuration des fontes d'affinage et de moulage, mais le produit adapté n'a pas tout-à-fait les mêmes caractéristiques. Pour les fontes d'affinage on a besoin d'un produit de granulométrie assez fine pour qu'il se prête au transport pneumatique et ne bouche pas les lances d'injection mais ne comprenant pas trop d'ultrafines pour qu'il ait une bonne coulabilité. A titre d'exemple, un tel produit peut avoir environ 85 % et plus de ses grains compris entre 25 et 300 µm. Pour les fontes de moulage on a besoin d'un produit en grains plus grossiers, de 300 µm à 10 mm, par exemple.

4°) OBJET DE L'INVENTION.

20
L'invention a pour objet de résoudre ce problème en proposant un désulfurant ayant l'efficacité du carbure de calcium micronisé et les granulométries indiquées ci-dessus. Ce résultat est atteint en augmentant la granulométrie du produit par enrobage ou agglomération du carbure de calcium micronisé avec un liant organique bien choisi qui disparaîtra au contact avec la fonte liquide, en dispersant le carbure dans le bain. Le désulfurant est ainsi autodispersant.

25
Ce liant a également d'autres fonctions:

- il protège le carbure contre l'oxydation et contre l'humidité. Le carbure est, surtout lorsqu'il est à l'état de fines particules, susceptible de provoquer des explosions au contact de l'air (explosions de poudres). En outre, sa réaction avec l'eau et l'humidité produit, comme on le sait, de l'acétylène, gaz très inflammable.
- il permet, tout en conservant à la température de la fonte liquide les propriétés réactives du carbure de calcium finement divisé, de réagglomérer les parties les plus fines ou poudres de carbure résultant du broyage.
- il permet, ayant un point de fusion franc relativement élevé, d'éviter le ramollissement progressif du produit au contact d'une température élevée qui provoquerait des colmatages dans les dispositifs de stockage, de maintenance et de distribution du produit désulfurant.

35
Un tel produit peut être utilisé pour la désulfuration de la fonte dans différentes conditions:

- pour la fonte d'affinage, injecté sous sa forme la plus fine à l'aide d'une lance soit seul soit en co-injection avec un autre désulfurant tel le magnésium;
- pour la fonte de moulage, soit mis dans le chenal de coulée ou au fond de la poche avant qu'on y verse la fonte, soit versé simplement en chute dans la fonte, dans tous les cas sous sa forme la plus grossière;
- à la fois pour la fonte d'affinage et de moulage, conditionné à l'intérieur d'un tube continu métallique introduit progressivement dans la fonte. (fil fourré)

45
L'invention propose également le procédé de fabrication de ce produit désulfurant.

5°) DESCRIPTION DE L'INVENTION.

50
Le produit pour la désulfuration de la fonte liquide à base de carbure de calcium, objet de l'invention et plus précisément de la revendication 1, se présente sous forme de grains composés de poudre de carbure de calcium enrobée ou agglomérée à l'aide d'un liant constitué soit d'un produit organique ayant une température de fusion franche comprise entre 70°C et 100°C, soit d'une résine furfurylique dont la température de polymérisation est comprise entre 40°C et 70°C.

55
Le procédé de fabrication du produit de l'invention fait l'objet de la revendication 14.

La mise en oeuvre de l'invention comprend deux variantes selon l'application envisagée:

Pour les désulfurants les plus fins, destinés aux fontes d'affinage, on se limite à la première étape décrite plus loin. Le carbure de calcium est simplement enrobé, c'est-à-dire constitué de grains de carbure de calcium enrobés

d'une première couche interne d'un liant solide à la température ambiante et éventuellement d'une deuxième couche externe plus ou moins continue de grains plus fins de carbure de calcium, également enrobés. Le pourcentage en poids de grains compris entre 25 et 300 µm est au moins de 85 %.

5 Pour les désulfurants les plus grossiers, destinés aux fontes de moulage, le procédé est plus complexe et comprend les trois étapes décrites plus loin. Le carbure de calcium est aggloméré, c'est-à-dire constitué de grains d'un diamètre supérieur à 0,3 mm, compris par exemple entre 0,3 et 10 mm, composés de poudre de carbure de calcium micronisé agglomérée à l'aide d'un liant. Il est aussi possible en poussant le broyage, d'obtenir une granulométrie comparable à celle du carbure enrobé, mais cela complique inutilement le procédé.

10 Par "carbure de calcium", il faut entendre également le carbure de calcium technique pouvant contenir de 10 à 15 % ou plus d'impuretés, surtout de la chaux.

Par "carbure de calcium micronisé", il faut entendre de la poudre de carbure dont la totalité des particules a un diamètre compris entre quelques micromètres et 250 micromètres.

15 Le procédé de fabrication d'un tel désulfurant comprend trois étapes: la première consiste à préparer un mélange homogène de carbure de calcium micronisé et d'un liant constitué soit d'un produit organique ayant une température de fusion comprise entre 70°C et 100°C, soit d'une résine furfurylique dont la température de polymérisation est comprise entre 40°C et 70°C; la deuxième, à agglomérer le mélange ainsi obtenu; la troisième, à rebroyer le produit aggloméré pour l'amener à la granulométrie souhaitée. Comme indiqué ci-dessus, la deuxième et la troisième étapes ne sont pas toujours nécessaires et constituent un mode particulier de la mise en oeuvre de l'invention.

20 5.1 Préparation du mélange carbure-liant.

On peut choisir comme liant plusieurs types de produits:

- 25 - des liants solides à la température ambiante dont le point de fusion, de préférence franc, soit compris entre 70°C et 100°C. Cette température est légèrement supérieure à celle à laquelle le désulfurant risque d'être exposé au cours du stockage, ce qui évite ainsi le collage des grains entre eux. Elle est de l'ordre de grandeur de celle régnant dans les appareils d'agglomération, ce qui facilite cette opération.

30 Pour avoir un point de fusion franc, il est avantageux d'utiliser un produit composé majoritairement d'une seule espèce chimique, à 80 % ou mieux à 90 %, par exemple.

35 On utilisera certains brais, l'acide stéarique dont le point de fusion est de 70°C environ ou des esters gras du glycérol. Un produit commercialisé sous le nom de "RICIDROL" et résultant de l'hydrogénation de l'huile de ricin convient particulièrement bien. L'huile de ricin est constituée à plus de 80 % de tricinoléate de glycérol. L'acide ricinoléique est un acide en C₁₈ comprenant une double liaison et une fonction alcool. L'hydrogénation de l'huile de ricin conduit, par saturation de la liaison double, à un produit composé très majoritairement de trihydroxystéarate de glycérol qui a un point de fusion franc à 86°C. En revanche, les paraffines, mélanges de carbures saturés ne peuvent convenir, leur ramollissement commençant dès 40°C.

40 Les esters gras du glycérol et notamment le trihydroxystéarate de glycérol sont préférés pour la fabrication du carbure enrobé.

- des résines furfuryliques dont la polymérisation se fait à température ambiante ou modérée (de 40°C à 70°C).

Cette résine, en se polymérisant au cours du traitement d'agglomération, durcit et permet d'éviter le ramollissement du produit désulfurant pendant le stockage.

45 Si l'on utilise des liants autres que des résines (brais, huile de ricin hydrogénée, acide stéarique...), le mélange carbure-liant peut se faire soit préalablement dans un mélangeur, un malaxeur ou même dans le broyeur de réduction du carbure qui constitue un excellent malaxeur, soit directement dans l'appareil d'agglomération sans pression tel que tambour granulateur, plateau bouleteur, cône de bouletage. Dans les deux cas, les constituants du mélange sont portés généralement à une température légèrement supérieure à celle de fusion du liant de telle sorte que celui-ci soit liquide, mais que, à la sortie de l'appareil d'agglomération, le liant soit solidifié. Ce chauffage est indispensable lorsque l'on utilise du carbure micronisé. On peut l'éviter par l'utilisation d'une presse à cylindres qui a à la fois une fonction de broyage et d'agglomération et que l'on peut alimenter directement avec du carbure grossier et du liant à température ambiante.

55 Si l'on utilise comme liants des résines furfuryliques le mélange de carbure et de liant se fait préalablement dans un mélangeur, malaxeur ou broyeur, à la température ambiante. Il est possible aussi de mélanger la résine et le carbure en tête du broyeur servant à la micronisation du carbure et d'ajouter le catalyseur de polymérisation dans le mélangeur. Le mélange est ensuite introduit dans l'appareil d'agglomération où il peut être légèrement chauffé pour accélérer la polymérisation de la résine.

EP 0 511 121 B1

Il est également possible, dans le cadre de cette invention, d'ajouter au carbure de calcium d'autres additions destinées:

- ou bien à provoquer un dégagement gazeux dans le bain de fonte: produits carbonés (houille, anthracite, coke de pétrole etc...), dans une proportion de 4 à 10 % du poids de carbure, carbonate de calcium, chaux diamide, dans des proportions plus importantes,
- ou bien à modifier la composition du laitier: chaux, alumine, magnésie,
- ou bien à contrôler l'activité de l'oxygène dans la fonte: noir de fumée, aluminium, magnésium, calcium.

Ces additions dont le total peut être de l'ordre de 100 % du poids de carbure, se font soit dans le broyeur, soit sous forme de poudre, dans un mélangeur à la sortie du broyeur.

La quantité de liant à mettre en oeuvre est comprise entre 0,2 et 15 % du poids de carbure ou de mélange carbure-additions et, de préférence, entre 0,2 et 10 %.

5.2 Agglomération du mélange carbure-liant.

L'opération d'agglomération met en oeuvre des techniques classiques qui seront choisies en fonction de la nature du liant et de la taille et des caractéristiques mécaniques de l'aggloméré que l'on veut fabriquer.

Deux groupes de techniques peuvent être utilisées:

a) des techniques par malaxage ou sans pression. Les appareils utilisés sont:

- le tambour granulateur (ou de bouletage): il s'agit d'un cylindre tournant, incliné sur l'horizontale de quelques degrés et entraîné par un moteur à vitesse variable. Le produit à agglomérer est introduit à l'extrémité haute du cylindre, le produit aggloméré est extrait à son extrémité basse. Les dimensions du cylindre et sa vitesse de rotation conditionnent le temps de séjour du produit et, par conséquent, sa granulométrie finale. Si nécessaire, on procède, à la sortie du tambour, à un tamisage pour éliminer les particules ou trop fines ou trop grossières. Les premières et les deuxièmes, après rebroyage, sont recyclées en tête du tambour.

- le plateau bouleteur: il s'agit d'un plateau circulaire situé dans un plan incliné de 30 à 65 ° sur l'horizontale tournant autour d'un axe perpendiculaire à ce plan. Ce plateau est muni sur sa circonférence d'un rebord. Le produit à agglomérer est alimenté vers le centre du plateau; les boulettes les plus grosses migrent vers le haut et sont évacuées par-dessus le rebord, à la partie basse du plateau. Comme précédemment, on procède à un tamisage du produit aggloméré avec recyclage des fines et des grosses particules rebroyées.

- le cône de bouletage: le principe est assez voisin de celui du plateau bouleteur: il s'agit d'un tronc de cône d'angle d'ouverture compris entre 5 et 30°, ouvert du côté de sa grande base et tournant autour de son axe sensiblement horizontal. Le produit à agglomérer est introduit vers le fond du tronc de cône (côté de sa petite base); le produit aggloméré sort au voisinage de la génératrice inférieure du tronc de cône par sa grande base. Comme précédemment, on procède à un tamisage du produit aggloméré avec recyclage des fines et des grosses particules rebroyées.

- d'autres appareils plus récents, tels par exemple les malaxeurs granulateurs à hélices.

b) des techniques d'agglomération sous pression. Les appareils utilisés sont:

- la presse à cylindres constituée de deux rouleaux d'axes horizontaux tournant en sens inverse, sensiblement tangents ou à faible distance et présentant éventuellement des cavités de formes variées, boulets, coussins, oeufs etc... Dans ce cas, on peut éviter le broyage-malaxage à chaud préalable et alimenter directement la presse avec du carbure grossier tout venant (de 0 à 12 mm) et du liant en paillettes, la presse se comportant comme un broyeur à cylindres.

- la pastilleuse dont il existe plusieurs versions, le principe restant le même: une cavité, de forme correspondant à celle de la pastille à fabriquer est constituée par une matrice cylindrique d'axe vertical, obturée à sa partie inférieure par un piston. La poudre est versée dans cette cavité, arasée, puis comprimée par la descente d'un piston supérieur au taux de compression souhaité. Après remontée du piston supérieur, le piston inférieur se déplace vers le haut pour éjecter la pastille.

EP 0 511 121 B1

- l'extrudeuse dans laquelle le mélange pâteux est forcé au travers d'un orifice, la filière, par un système de vis tournant dans un fourreau qui peut être chauffé.

5 Dans le cas de l'agglomération sous pression, et quelle que soit la nature du liant utilisé, le mélange liant-carbure doit être préparé préalablement à son introduction dans l'appareil d'agglomération, dans un mélangeur, malaxeur ou broyeur.

Le choix entre les deux groupes de techniques d'agglomération est orienté par des considérations à la fois techniques et économiques:

- 10 - au point de vue technique, les avantages sont du côté des machines d'agglomération sous pression car les produits agglomérés sous pression présentent une meilleure tenue mécanique. En outre, les presses à bouleter et les pastilleuses donnent des produits parfaitement calibrés.
- 15 - au point de vue économique, la situation est plus nuancée: Le coût d'exploitation des appareils sous pression est plus bas, mais leur coût d'investissement est sensiblement plus élevé que celui des appareils sans pression.

5.3 Rebroyage du produit aggloméré.

20 Les boulettes, boulets, pastilles ou extrudés obtenus au cours de l'opération d'agglomération sont souvent plus grossiers que la granulométrie souhaitée pour le désulfurant. Il est dès lors nécessaire de procéder à un rebroyage, en général sommaire, suivi d'un tamisage, pour les amener à cette granulométrie. A l'issue de ce tamisage, les parties trop fines sont recyclées à l'agglomération, les parties trop grossières sont recyclées en tête du broyeur.

25 En outre, il peut être avantageux, pour améliorer encore la coulabilité du désulfurant obtenu, d'ajouter le désulfurant rebroyé et tamisé d'une très faible quantité, de l'ordre de 1 %, de noir de fumée, intimement mélangé au désulfurant.

6°) EXEMPLES

30 Les exemples 1, 2, 3, 4 et 5 illustrent le mélange par malaxage de carbure de calcium avec différents liants.

Exemple 1.

35 A) On a broyé dans un broyeur à barres et dans des conditions opératoires identiques, à la même température de 115°C, deux lots de carbure de calcium de même provenance, l'un avec addition de 1 % d'huile de ricin hydrogénée, l'autre sans.

On a fait, sur chacun de ces deux lots, une analyse granulométrique qui a donné les résultats suivants:

Maille (µm)	Sans ricin hydrogénée		Avec ricin hydrogénée	
	Refus	Refus cumulé	Refus	Refus cumulé
100	11,2	11,2	5,6	5,6
75	11,6	22,8	10,1	15,7
50	19,6	42,4	24,5	40,2
25	31,7	74,1	46,4	86,7
passant	25,6		13,3	

40 Sur chaque ligne de ce tableau, successivement pour le lot sans huile de ricin hydrogénée et avec, on a porté, dans la première colonne, les dimensions, en micromètres, de tamis à maille carrée, dans la colonne suivante la fraction (en %) plus grosse que la maille correspondante mais plus fine que la maille précédente, dans la colonne suivante le cumulé (en %) des fractions plus grosses que la maille correspondante.

Ce tableau montre:

- 45 - que la granulométrie est plus resserrée avec le produit selon l'invention: il y a moins de grosses particules (supérieures à 100 micromètres), 5,6 % au lieu de 11,2 % et surtout il y a environ moitié moins de fines (inférieures à 25 micromètres): 13,3 % au lieu de 25,6 %
- que cependant, la proportion de particules de diamètre supérieur à 50 micromètres reste sensiblement identique,

EP 0 511 121 B1

environ 50 %.

B) Un test sommaire d'écoulement a été fait pour comparer la coulabilité des deux poudres. Ce test consiste à faire passer un échantillon de poudre par un orifice calibré situé au fond d'un entonnoir dont le demi-angle au sommet est de 20°. Dans des conditions de remplissage de l'entonnoir bien définies, le résultat s'exprime par le diamètre de l'orifice le plus bas pour lequel on observe un écoulement.

Dans le cas de la poudre de carbure sans huile de ricin hydrogénée, l'écoulement est observé pour un diamètre de 22 mm, alors que dans le cas de la poudre broyée avec addition d'huile de ricin hydrogénée, l'écoulement est observé pour un diamètre de 18 mm.

C) On a mesuré comparativement les seuils d'explosivité de la poudre de carbure sans et avec addition d'huile de ricin hydrogénée. Les essais sont effectués en faisant éclater une étincelle d'énergie connue au sein d'un nuage de poussière de produit de grain inférieur à 50 micromètres, en suspension dans un cylindre vertical parcouru par un courant ascendant de gaz vecteur, oxygène ou air. Les étincelles sont produites par la décharge de condensateurs préalablement chargés sous une tension continue de 260 volts. Le débit de gaz est de 6 litres/minute, la quantité de poudre, de 2 grammes. L'énergie de l'étincelle est donnée par la formule:

$$E = 1/2 CV^2$$

où C est la capacité du condensateur, V, le voltage.

On procède à une série de 20 tests consécutifs. Le seuil d'explosivité est défini comme l'énergie minimale au-dessus de laquelle la probabilité d'explosion est > 5 % (1 explosion par série de 20 tests). Plus le seuil d'explosivité est élevé, moins la poudre est explosive.

Avec la poudre de carbure sans addition, le seuil d'explosivité se situe à 31 mJ (millijoule); avec la poudre selon l'invention, le seuil s'élève à 213 mJ.

D) Pour apprécier la réactivité vis-à-vis de l'eau, on a introduit 2 g de chacune des poudres dans 30 millilitres d'eau et mesuré le volume d'acétylène dégagé par seconde. Avec le carbure sans addition, on observe un dégagement de 70 ml/s alors qu'avec la poudre selon l'invention, ce dégagement n'est que de 11 ml/s.

E) On a comparé l'efficacité, en matière de désulfuration, de trois mélanges :

- un mélange (1) de l'art antérieur constitué de:

carbure de calcium technique : 93 %
produits carbonés (houille, noir de fumée) : 7 %

- un mélange (2) selon l'invention constitué de:

carbure de calcium technique : 93 %
produits carbonés : 6 %
huile de ricin hydrogénée : 1 %

- un mélange (3) selon l'invention constitué de:

carbure de calcium technique : 99 %
huile de ricin hydrogénée: 1 %

On a traité, à raison de 3 kg de désulfurant/tonne de fonte, trois lots d'une même fonte avec une teneur en soufre initiale $S_i = 0,050$ %. Le tableau ci-après indique, pour chacun des désulfurants, la teneur finale en soufre atteinte, S_f et le taux de désulfuration T défini comme le rapport $(S_i - S_f)/S_i$.

Mélange	S_f	T
1	0,018%	64 %
2	0,013%	74 %
3	0,012%	76 %

Ces essais permettent de constater l'amélioration de l'efficacité du mélange désulfurant selon l'invention par rapport aux autres mélanges.

EP 0 511 121 B1

Exemple 2.

Mélange par malaxage de carbure de calcium avec une résine furfurylique.

On est parti de carbure de calcium micronisé additionné de 7 % en poids de houille, le mélange ayant la granulométrie suivante:

Maille (μm)	Refus (%)	Refus cumulé (%)
200	10	10
100	28	38
75	7	45
50	14	59
25	16	75
passant	25	

Ce carbure additionné de houille a été mélangé dans un malaxeur avec 10 % de son poids d'une résine furfurylique pendant 10 minutes, à température ambiante tout d'abord, puis à 100°C pour provoquer le durcissement de la résine.

L'analyse granulométrique sur le produit obtenu est la suivante:

Maille (μm)	Refus(%)	Refus cumulé(%)
200	12	12
100	34	46
75	12	58
50	22	80
25	16,5	96,5
passant		3,5

On constate que la granulométrie a évolué vers des tailles de grains plus grossières puisque les chiffres de la dernière colonne sont plus élevés que dans le produit de départ et que, en particulier, les fines inférieures à 25 μm ne représentent plus que 3,5 % au lieu de 25 %.

Exemple 3

Mélange par malaxage de carbure de calcium avec de l'huile de ricin hydrogénée.(Rigidrol).

On est parti de carbure de calcium micronisé ayant la même granulométrie et la même quantité de houille que dans l'exemple précédent.

Le Rigidrol, à raison de 5% du poids de carbure, a été introduit liquide dans le malaxeur contenant le carbure de calcium chauffé à 100°C. Un brassage énergique a été réalisé pendant 10 minutes puis le mélange a été refroidi avec poursuite du brassage.

L'analyse granulométrique sur le produit obtenu est la suivante:

EP 0 511 121 B1

Maille (μm)	Refus (%)	Refus cumulé (%)
200	11	11
100	33	44
75	11	55
50	19	74
25	21,5	95,5
passant	4,5	

La granulométrie a également évolué vers des tailles de grains plus grossières et en particulier, les fines inférieures à 25 μm ne représentent plus que 4,5 % au lieu de 25 %. La granulométrie est toutefois un peu plus fine qu'avec la résine furfurylique.

Exemple 4

Mélange par malaxage de carbure de calcium additionné de houille avec de l'huile de ricin hydrogénée.(Ricidrol). Les conditions de préparation du mélange sont les mêmes que celles de l'exemple 3 mais on utilise cette fois une quantité d'huile de ricin hydrogénée (Ricidrol) égale à 10 % du poids de carbure.

L'analyse granulométrique sur le produit obtenu est la suivante:

Maille (μm)	Refus (%)	Refus cumulé (%)
200	38,5	38,5
100	29	67,5
75	9	76,5
50	14	90,5
25	8	98,5
passant	1,5	

Dans cet exemple, la granulométrie a encore évolué vers des tailles de grains plus grossières et, en particulier, les fines inférieures à 25 μm ne représentent plus que 1,5 % au lieu de 25 %. La granulométrie est en tout cas sensiblement plus grossière qu'avec la résine furfurylique ou qu'avec seulement 5 % de Ricidrol.

Exemple 5

Mélange par malaxage de carbure de calcium avec de l'acide stéarique (Stéarine).

Les conditions de préparation du mélange sont les mêmes que celles de l'exemple 3 mais on utilise cette fois de l'acide stéarique ou stéarine à raison de 10 % du poids de carbure.

L'analyse granulométrique sur le produit obtenu est la suivante:

Maille (μm)	Refus (%)	Refus cumulé (%)
200	44	44
100	45	89
75	5,5	94,5
50	4	98,5
25	1	99,5
passant	0,5	

Ici encore, la granulométrie a évolué vers des tailles de grains encore beaucoup plus grossières et, en particulier, les fines inférieures à 25 μm ne représentent plus que 0,5 % au lieu de 25 %. La granulométrie est en tout cas sensiblement plus grossière qu'avec la résine furfurylique ou qu'avec 5 % ou même 10 % de Ricidrol.

Les cinq exemples décrits ci-dessus montrent qu'un simple mélange dans un mélangeur ou un malaxeur du carbure de calcium avec un liant approprié permet déjà d'augmenter le nombre de particules grossières et de diminuer le nombre de particules fines. Cependant dans le meilleur des cas, celui de l'exemple 5, le produit obtenu présente seulement 44 % de particules de diamètre supérieur à 200 μm .

EP 0 511 121 B1

La figure 1 représente sous une autre forme, plus synthétique, les granulométries du produit de départ et des mélanges correspondant aux exemples 2 à 5. Sur cette figure sont portés en ordonnées les pourcentages cumulés des grains inférieurs aux dimensions portées en abscisses.

Les exemples suivants montrent qu'une combinaison d'une opération de mélange et d'agglomération permet d'augmenter significativement la granulométrie.

Exemple 6

Agglomération par pastillage.

On a préparé dans un malaxeur un mélange de carbure de calcium et de houille ayant la granulométrie indiquée dans l'exemple 2 additionné de 5 % d'acide stéarique. La température dans le malaxeur était réglée à environ 100°C afin de maintenir l'acide stéarique liquide.

On a obtenu un produit constitué de carbure enrobé de stéarine ayant une granulométrie intermédiaire entre celle des produits des exemples 3 et 5. Après refroidissement, ce produit a été introduit dans la trémie d'alimentation d'une pastilleuse dont la pression était réglée à 7 bars. Le produit a été mis en forme de petits cylindres de 10 mm de diamètre et de 6 mm de hauteur ayant un poids approximatif de 1 g. Ces pastilles ont ensuite été rebroyées de façon ménagée dans un broyeur à marteaux. On a obtenu des grains, tous inférieurs à 6 mm dont 64 % environ étaient compris entre 0,3 et 6 mm. Les grains < 0,3 mm ont été recyclés dans le malaxeur.

Exemple 7

Agglomération à la presse à rouleaux.

On a préparé dans un malaxeur un mélange de carbure de calcium ayant la granulométrie indiquée dans l'exemple 2 additionné de 10 % d'acide stéarique. La température dans le malaxeur était maintenue à environ 100°C afin que l'acide stéarique reste liquide.

On a obtenu un produit constitué de carbure enrobé de stéarine ayant une granulométrie analogue à celle des produits de l'exemple 5. A une température comprise entre 80°C et 100°C, (car le refroidissement n'est pas nécessaire dans ce cas), le produit a été introduit dans la trémie d'alimentation d'une presse à rouleaux. L'intervalle entre les rouleaux a varié au cours de différents essais de 0,5 à 5 mm. On a ainsi obtenu le produit final sous la forme de petites plaquettes de quelques cm de côté et de 0,5 à 5 mm d'épaisseur. Ces plaquettes ont ensuite été rebroyées de façon ménagée dans un broyeur à marteaux. On a obtenu des grains dont 60 % environ étaient compris entre 0,3 et 6 mm. Les grains < 0,3 mm ont été recyclés dans le malaxeur tandis que les grains > 6 mm ont été recyclés dans le broyeur à marteaux.

Exemple 8.

Agglomération à la presse à boulets.

On a préparé dans un malaxeur un mélange de carbure de calcium ayant une granulométrie comprise entre 0 et 12 mm additionné de 5 % d'acide stéarique. La température dans le malaxeur était maintenue à l'ambiante.

Le mélange obtenu a été introduit dans la trémie d'alimentation d'une presse à boulets, presse dont les cylindres portent des alvéoles en forme de boulets. Dans la partie supérieure où les deux cylindres de la presse se rapprochent, la presse se comporte comme un broyeur dans lequel les grains de carbure sont réduits. Les grains broyés sont, au voisinage du plan contenant les axes des cylindres, agglomérés à l'aide du liant sous forme de boulets. Ces boulets ont ensuite été rebroyés de façon ménagée dans un broyeur à marteaux. On a obtenu des grains dont 60 % environ étaient compris entre 0,3 et 10 mm. Les grains < 0,3 mm ont été recyclés dans le malaxeur tandis que les grains > 10 mm ont été recyclés dans le broyeur à marteaux.

Exemple 9.

On a traité en parallèle quatre lots d'une même fonte de moulage d'une part avec un désulfurant selon l'invention, préparé dans les conditions de l'exemple 7 et d'autre part avec un désulfurant de l'art antérieur constitué par du carbure de calcium technique contenant environ 10 % de chaux et broyé grossièrement, de sorte que la taille des grains soit comprise entre 0,3 et 4 mm. Les quantités de désulfurant utilisé ont été de 3,5 kg/tonne pour le désulfurant selon l'invention (essai n° 1) et de 3,5, 10 et 20 kg/tonne pour le désulfurant de l'art antérieur (essais n° 2, 3, 4). Les résultats obtenus figurent dans le tableau ci-après, dans lequel les teneurs en soufre initiales S_i et finales S_f sont exprimées en %, de même que le taux T de désulfuration, égal au rapport $(S_i - S_f) / S_i$:

EP 0 511 121 B1

N° de l'essai:	1	2	3	4
Soufre initial:	0,05	0,05	0,05	0,05
Soufre final:	0,013	0,032	0,02	0,012
Taux T:	74	36	60	76

5

10

On constate que l'utilisation du désulfurant à base de carbure de calcium aggloméré suivant l'invention a une efficacité de désulfuration presque équivalente à celle d'une quantité de carbure en grains de 0,3 à 4 mm plus de cinq fois supérieure.

Revendications

15

20

25

30

35

40

45

50

55

1. Produit pour la désulfuration de la fonte liquide constitué de carbure de calcium, éventuellement d'un ou plusieurs produits appartenant au groupe constitué par la chaux, le carbonate de calcium, la chaux diamide, la magnésie l'alumine, le noir de fumée, l'aluminium, le magnésium et le calcium, en quantité pondérale au plus égale à celle du carbure de calcium, et d'un liant, ce produit se présentant sous forme de poudre enrobée ou agglomérée à l'aide du liant, ce liant étant soit un produit organique ayant une température de fusion franche comprise entre 70°C et 100°C, soit une résine furfurylique dont la température de polymérisation est comprise entre 40°C et 70°C.
2. Produit pour la désulfuration de la fonte, selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il est constitué de grains de carbure de calcium enrobés d'une première couche de liant solide à la température ambiante et éventuellement d'une deuxième couche externe plus ou moins continue, de grains plus fins de carbure de calcium, eux-mêmes enrobés.
3. Produit pour la désulfuration de la fonte selon l'une des revendications 1 ou 2, caractérisé en ce que la poudre de carbure est de la poudre micronisée dont le diamètre des grains est compris entre quelques micromètres et 250 micromètres.
4. Produit pour la désulfuration de la fonte selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que le liant est un brai.
5. Produit pour la désulfuration de la fonte selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que le liant est de l'acide stéarique.
6. Produit pour la désulfuration de la fonte selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que le liant est un ester gras saturé du glycérol.
7. Produit pour la désulfuration des fontes selon la revendication 6, caractérisé en ce que la pureté chimique de l'ester gras saturé est au minimum de 90 %.
8. Produit pour la désulfuration des fontes selon l'une des revendications 6 ou 7, caractérisé en ce que l'ester gras saturé est de l'huile de ricin hydrogénée, à base de trihydroxystéarate de glycérol.
9. Produit pour la désulfuration des fontes, selon l'une des revendications 1 à 8, caractérisé en ce que la quantité de liant est comprise entre 0,2 et 10 % du poids de carbure.
10. Produit pour la désulfuration des fontes, selon l'une des revendications 1 à 9, caractérisé en ce que la poudre de carbure de calcium est additionnée de produit carboné tel la houille, l'antracite, le coke de pétrole, dans une proportion de 4 à 10 % du poids de carbure.
11. Produit pour la désulfuration des fontes, selon l'une des revendications 1 à 10, caractérisé en ce que 85 % de ses grains sont compris entre 25 et 300 micromètres.
12. Produit pour la désulfuration de la fonte selon l'une des revendications 1 à 10, caractérisé en ce que les grains ont un diamètre compris entre 0,3 et 10 mm.

EP 0 511 121 B1

13. Produit pour la désulfuration des fontes, selon l'une des revendications 1 à 11, caractérisé en ce que les grains de carbure de calcium agglomérés sont mélangés avec environ 1 % de noir de fumée.
- 5 14. Procédé de fabrication d'un produit se présentant sous forme de poudre enrobée ou agglomérée à l'aide d'un liant pour la désulfuration des fontes, contenant du carbure de calcium et éventuellement un ou plusieurs additifs appartenant au groupe constitué par la chaux, le carbonate de calcium, la chaux diamide, la magnésie, l'alumine, le noir de fumée, l'aluminium, le magnésium et le calcium, en quantité pondérale totale au plus égale à celle du carbure de calcium, procédé dans lequel on prépare un mélange homogène de poudre de carbure de calcium, des dits additifs éventuels et d'un liant constitué soit d'un produit organique ayant une température de fusion franche comprise entre 70°C et 100°C, soit d'une résine furfurylique dont la température de polymérisation est comprise entre 40°C et 70°C.
- 10 15. Procédé de fabrication d'un produit pour la désulfuration des fontes, selon la revendication 14, caractérisé en ce que l'on mélange à une température supérieure à celle de fusion du liant, du carbure de calcium micronisé et un liant constitué d'un produit organique ayant une température de fusion franche comprise entre 70°C et 100°C.
- 15 16. Procédé de fabrication d'un produit pour la désulfuration des fontes, selon la revendication 15, caractérisé en ce que le mélange du carbure de calcium au liant se fait dans le broyeur de micronisation du carbure à l'entrée duquel on introduit le liant.
- 20 17. Procédé de fabrication d'un produit pour la désulfuration des fontes, selon l'une des revendications 14 à 16, caractérisé en ce que la quantité de liant mélangé au carbure est comprise entre 0,2 et 10 % du poids de carbure.
- 25 18. Procédé de fabrication d'un produit pour la désulfuration des fontes, selon l'une des revendications 15 à 17, caractérisé en ce que le mélange carbure de calcium-liant est additionné de produit carboné dans la proportion de 4 à 10 % du poids de carbure soit dans le broyeur, soit à la sortie du broyeur.
- 30 19. Procédé de fabrication d'un produit pour la désulfuration des fontes selon l'une des revendications 15 à 18, dans lequel le liant utilisé est un liant organique de point de fusion franc compris entre 70 et 100°C, les opérations de mélange se font à une température supérieure à ce point de fusion, caractérisé en ce que le mélange homogène obtenu est ensuite aggloméré et mis en forme à l'aide d'appareils ou bien sans pression du type tambour granulateur, plateau bouleteur, cône de bouletage, ou bien avec pression du type presse à bouleter, presse à rouleaux, pastilleuse, extrudeuse.
- 35 20. Procédé de fabrication d'un produit pour la désulfuration des fontes selon la revendication 16, dans lequel le liant utilisé est une résine furfurylique, les opérations de mélange se font de préférence à la température ambiante, caractérisé en ce que le mélange homogène obtenu est ensuite aggloméré et mis en forme à l'aide d'appareils ou bien sans pression de type tambour granulateur, plateau bouleteur, cône de bouletage, ou bien avec pression du type presse à bouleter, presse à rouleaux, pastilleuse, extrudeuse et en ce que la résine est polymérisée.
- 40 21. Procédé de fabrication d'un produit pour la désulfuration des fontes selon l'une des revendications 19 ou 20, caractérisé en ce que le mélange homogène aggloméré et mis en forme est ensuite broyé et tamisé pour l'amener à la granulométrie souhaitée.
- 45 22. Procédé de fabrication d'un produit pour la désulfuration des fontes selon l'une des revendications 14 à 19, 21, caractérisé en ce que le liant est un brai.
- 50 23. Procédé de fabrication d'un produit pour la désulfuration des fontes selon l'une des revendications 14 à 19, 21, caractérisé en ce que le liant est de l'acide stéarique.
- 55 24. Procédé de fabrication d'un produit pour la désulfuration des fontes selon l'une des revendications 14 à 19, 21, caractérisé en ce que le liant est un ester gras du glycérol.
25. Procédé de fabrication d'un produit pour la désulfuration des fontes selon la revendication 24 caractérisé en ce que le liant est de l'huile de ricin hydrogénée, à base de trihydroxystéarate de glycérol.
26. Procédé de fabrication d'un produit pour la désulfuration des fontes selon l'une des revendications 19, 21, 22, 23, 24, 25 caractérisé en ce que le mélange de carbure de calcium éventuellement de produit carboné et de liant se

fait dans l'appareil d'agglomération : tambour granulateur, plateau bouleteur ou cône de bouletage.

27. Procédé de fabrication d'un produit pour la désulfuration des fontes selon l'une des revendications 14 à 25, caractérisé en ce que le broyage du carbure de calcium, de granulométrie comprise entre 0 et 12 mm et son mélange avec le liant solide se fait dans une presse à cylindres à température ambiante.

28. Procédé de fabrication d'un produit pour la désulfuration des fontes selon l'une des revendications 14 à 27, caractérisé en ce que le produit aggloméré, rebroyé, tamisé est mélangé avec environ 1 % de son poids de noir de fumée.

Patentansprüche

1. Erzeugnis zur Entschwefelung der Roheisenschmelze, das aus Calciumcarbid, gegebenenfalls einem oder mehreren aus der Gruppe stammenden Produkten, die aus Kalk, Calciumcarbonat, Diamidkalk, Magnesiumoxid, Aluminiumoxid, Gasruß, Aluminium, Magnesium und Calcium besteht, in einem Gewichtsanteil von höchstens gleich dem Gewichtsanteil an Calciumcarbid, und einem Bindemittel besteht, wobei dieses Erzeugnis in Form eines mit Hilfe des Bindemittels umhüllten oder agglomerierten Pulvers vorliegt, welches Bindemittel entweder ein organisches Produkt mit einem scharfen Schmelzpunkt im Bereich von 70 bis 100 °C oder ein Furfurylharz mit einer Polymerisationstemperatur im Bereich von 40 bis 70 °C ist.

2. Erzeugnis zur Entschwefelung des Roheisens nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es aus Körnern aus Calciumcarbid besteht, die mit einer ersten Schicht aus bei Raumtemperatur festem Bindemittel und gegebenenfalls einer zweiten äußeren, mehr oder weniger kontinuierlichen Schicht aus feineren Körnern aus Calciumcarbid umhüllt sind, die selbst umhüllt sind.

3. Erzeugnis zur Entschwefelung des Roheisens nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Carbidpulver feinstzerkleinertes Pulver mit einem Durchmesser der Körner im Bereich von einigen µm bis 250 µm ist.

4. Erzeugnis zur Entschwefelung des Roheisens nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Bindemittel ein Pech ist.

5. Erzeugnis zur Entschwefelung des Roheisens nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Bindemittel Stearinsäure ist.

6. Erzeugnis zur Entschwefelung des Roheisens nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Bindemittel ein gesättigter Glycerinfettsäureester ist.

7. Erzeugnis zur Entschwefelung der Roheisen nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß die chemische Reinheit des gesättigten Fettsäureesters mindestens 90 % beträgt.

8. Erzeugnis zur Entschwefelung der Roheisen nach einem der Ansprüche 6 oder 7, dadurch gekennzeichnet, daß der gesättigte Fettsäureester hydriertes Rizinusöl auf der Basis von Glycerintrihydroxystearat ist.

9. Erzeugnis zur Entschwefelung der Roheisen nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Menge des Bindemittels im Bereich von 0,2 bis 10 Gew.-% des Carbids liegt.

10. Erzeugnis zur Entschwefelung der Roheisen nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß dem Pulver aus Calciumcarbid ein kohlenstoffhaltiges Produkt wie Kohle, Anthrazit, Petrolkoks in einem Anteil von 4 bis 10 Gew.-% des Carbids zugesetzt wird.

11. Erzeugnis zur Entschwefelung der Roheisen nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Korngröße bei 85 % seiner Körner im Bereich von 25 bis 300 µm liegt.

12. Erzeugnis zur Entschwefelung des Roheisens nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Körner einen Durchmesser im Bereich von 0,3 bis 10 mm aufweisen.

EP 0 511 121 B1

13. Erzeugnis zur Entschwefelung der Roheisen nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß die agglomerierten Körner aus Calciumcarbid mit etwa 1 % Gasruß vermischt sind.
- 5 14. Verfahren zur Herstellung eines in Form eines mit einem Bindemittel umhüllten oder agglomerierten Pulvers vorliegenden Erzeugnisses, zur Entschwefelung der Roheisen, das Calciumcarbid und gegebenenfalls einen oder mehrere Zusätze, die aus der Gruppe stammen, die aus Kalk, Calciumcarbonat, Diamidkalk, Magnesiumoxid, Aluminiumoxid, Gasruß, Aluminium, Magnesium und Calcium besteht, in einem Gesamtgewichtsanteil von höchstens dem des Calciumcarbids enthält, bei welchem Verfahren ein homogenes Gemisch aus Calciumcarbidpulver, den gegebenenfalls vorhandenen Zusatzstoffen und einem Bindemittel hergestellt wird, das entweder aus einem organischen Produkt mit einer scharfen Schmelztemperatur im Bereich von 70 bis 100 °C oder einem Furfurylharz mit einer Polymerisationstemperatur im Bereich von 40 bis 70 °C besteht.
- 10 15. Verfahren zur Herstellung eines Erzeugnisses zur Entschwefelung der Roheisen nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, daß feinstzerkleinertes Calciumcarbid mit einem Bindemittel aus einem organischen Produkt mit einer scharfen Schmelztemperatur im Bereich von 70 bis 100 °C bei einer Temperatur vermischt wird, die über der Schmelztemperatur des Bindemittels liegt.
- 15 16. Verfahren zur Herstellung eines Erzeugnisses zur Entschwefelung der Roheisen nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, daß das Mischen des Calciumcarbids mit dem Bindemittel in der Mühle der Carbidzerkleinerung durchgeführt wird, an deren Eingang das Bindemittel zugesetzt wird.
- 20 17. Verfahren zur Herstellung eines Erzeugnisses zur Entschwefelung der Roheisen nach einem der Ansprüche 14 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil des mit dem Carbid vermischten Bindemittels im Bereich von 0,2 bis 10 Gew.-% des Carbids liegt.
- 25 18. Verfahren zur Herstellung eines Erzeugnisses zur Entschwefelung der Roheisen nach einem der Ansprüche 15 bis 17, dadurch gekennzeichnet, daß dem Gemisch aus Calciumcarbid-Bindemittel ein kohlenstoffhaltiges Produkt im Anteil von 4 bis 10 Gew.-% des Carbids entweder in der Mühle oder am Ausgang der Mühle zugesetzt wird.
- 30 19. Verfahren zur Herstellung eines Erzeugnisses zur Entschwefelung der Roheisen nach einem der Ansprüche 15 bis 18, in dem das verwendete Bindemittel ein organisches Bindemittel mit einem scharfen Schmelzpunkt im Bereich von 70 bis 100 °C ist und die Gemischbildung bei einer Temperatur durchgeführt wird, die höher als dieser Schmelzpunkt ist, dadurch gekennzeichnet, daß das erhaltene homogene Gemisch anschließend entweder mit einer Vorrichtung ohne Druck vom Typ Granuliertrommel, Granulierteller oder Granulierkegel oder auch mit Druck vom Typ Pelletierpresse, Walzenpresse, Tablettierpresse oder Extruder agglomeriert und geformt wird.
- 35 20. Verfahren zur Herstellung eines Erzeugnisses zur Entschwefelung der Roheisen nach Anspruch 16, in dem das verwendete Bindemittel ein Furfurylharz ist und die Gemischbildung bei Raumtemperatur durchgeführt wird, dadurch gekennzeichnet, daß das erhaltene homogene Gemisch anschließend entweder mit einer Vorrichtung ohne Druck vom Typ Granuliertrommel, Granulierteller oder Granulierkegel oder auch mit Druck vom Typ Pelletierpresse, Walzenpresse, Tablettierpresse oder Extruder agglomeriert und geformt wird, und dadurch, daß das Harz polymerisiert wird.
- 40 21. Verfahren zur Herstellung eines Erzeugnisses zur Entschwefelung der Roheisen nach einem der Ansprüche 19 oder 20, dadurch gekennzeichnet, daß das agglomerierte und geformte homogene Gemisch anschließend zerkleinert und gesiebt wird, um die gewünschte Korngröße zu erhalten.
- 45 22. Verfahren zur Herstellung eines Erzeugnisses zur Entschwefelung der Roheisen nach einem der Ansprüche 14 bis 19, 21, dadurch gekennzeichnet, daß das Bindemittel ein Pech ist.
- 50 23. Verfahren zur Herstellung eines Erzeugnisses zur Entschwefelung der Roheisen nach einem der Ansprüche 14 bis 19, 21, dadurch gekennzeichnet, daß das Bindemittel Stearinsäure ist.
- 55 24. Verfahren zur Herstellung eines Erzeugnisses zur Entschwefelung der Roheisen nach einem der Ansprüche 14 bis 19, 21, dadurch gekennzeichnet, daß das Bindemittel ein Glycerinfettsäureester ist.
25. Verfahren zur Herstellung eines Erzeugnisses zur Entschwefelung der Roheisen nach Anspruch 24, dadurch gekennzeichnet, daß das Bindemittel hydriertes Rizinusöl auf der Basis von Glycerintrihydroxystearat ist.

26. Verfahren zur Herstellung eines Erzeugnisses zur Entschwefelung der Roheisen nach einem der Ansprüche 19, 21, 22, 23, 24, 25, dadurch gekennzeichnet, daß das Gemisch aus Calciumcarbid, gegebenenfalls kohlenstoffhaltigem Produkt und Bindemittel in einer Agglomerierungsvorrichtung gebildet wird: Granuliertrommel, Granulierteller oder Granulierkegel.

5
27. Verfahren zur Herstellung eines Erzeugnisses zur Entschwefelung der Roheisen nach einem der Ansprüche 14 bis 25, dadurch gekennzeichnet, daß das Zerkleinern von Calciumcarbid mit einer Korngröße im Bereich von 0 bis 12 mm und sein Mischen mit dem festen Bindemittel in einer Zylinderpresse bei Raumtemperatur durchgeführt werden.

10
28. Verfahren zur Herstellung eines Erzeugnisses zur Entschwefelung der Roheisen nach einem der Ansprüche 14 bis 27, dadurch gekennzeichnet, daß das agglomerierte, nochmals zerkleinerte, gesiebte Produkt mit etwa 1 % Gasruß, bezogen auf sein Gewicht, vermischt wird.

15
Claims

20
1. Product for the desulphurizing of liquid cast iron consisting of calcium carbide, possibly of one or more products belonging to the group consisting of lime, calcium carbonate diamide lime, magnesium oxide, alumina, carbon black, aluminium, magnesium and calcium, in a quantity by weight at least equal to that of the calcium carbide, and of a binder, this product being in the form of a powder which is coated or agglomerated by means of a binder, this binder being either an organic product having a sharp transition temperature of between 70°C and 100°C or a furfuryl resin of which the polymerization temperature is between 40°C and 70°C.

25
2. Product for the desulphurizing of cast iron according to claim 1, characterized in that it consists of grains of calcium carbide coated with a first layer of solid binder at ambient temperature and possibly with a second more or less continuous external layer of finer grains of calcium carbide which are themselves coated.

30
3. Product for the desulphurizing of cast iron according to one of claims 1 or 2, characterized in that the carbide powder is micronized powder of which the grain diameter is between a few micrometres and 250 micrometres.

4. Product for the desulphurizing of cast iron according to one of claims 1 to 3, characterized in that the binder is a pitch.

35
5. Product for the desulphurizing of cast iron according to one of claims 1 to 3, characterized in that the binder is stearic acid.

6. Product for the desulphurizing of cast iron according to one of claims 1 to 3, characterized in that the binder is a saturated fatty ester of glycerine.

40
7. Product for the desulphurizing of cast irons according to claim 6, characterized in that the chemical purity of the saturated fatty ester is at least 90%.

8. Product for the desulphurizing of cast irons according to one of claims 6 or 7, characterized in that the saturated fatty ester is hydrogenated castor oil based on glycerine trihydroxystearate.

45
9. Product for the desulphurizing of cast irons according to one of claims 1 to 8, characterized in that the quantity of binder is between 0.2 and 10% of the weight of carbide.

50
10. Product for the desulphurizing of cast irons according to one of claims 1 to 9, characterized in that the calcium carbide powder has additions of carbonated product such as coal, anthracite, petrol coke, in a proportion of 4 to 10% by weight of carbide.

55
11. Product for the desulphurizing of cast irons according to one of claims 1 to 10, characterized in that 85% of its grains are between 25 and 300 micrometres.

12. Product for the desulphurizing of cast iron according to one of claims 1 to 10, characterized in that the grains have a diameter of between 0.3 and 10 mm.

EP 0 511 121 B1

13. Product for the desulphurizing of cast irons according to one of claims 1 to 11, characterized in that the agglomerated grains of calcium carbide are mixed with about 1% of carbon black.
- 5 14. Process for producing a product having the form of a powder which is coated or agglomerated by means of a binder for the desulphurizing of cast irons containing calcium carbide and possibly one or more additives belonging to the group consisting of lime, calcium carbonate, diamide lime, magnesium oxide, alumina, carbon black, aluminium, magnesium and calcium in a total quantity by weight at most equal to that of the calcium carbide, a process in which there is a prepared a homogeneous mixture of calcium carbide powder, said possible additives and a binder consisting either of an organic product having a sharp transition temperature between 70°C and 100°C or a furfuryl resin of which the polymerization temperature is between 40°C and 70°C.
- 10 15. Process for producing a product for the desulphurizing of cast irons according to claim 14, characterized in that a micronized calcium carbide and a binder consisting of an organic product having a sharp transition temperature between 70°C and 100°C are mixed at a temperature higher than the melting temperature of the binder.
- 15 16. Process for producing a product for the desulphurizing of cast irons according to claim 15, characterized in that the calcium carbide is mixed with the binder in the micronization grinder of the carbide at the inlet of which the binder is introduced.
- 20 17. Process for producing a product for the desulphurizing of cast irons according to one of claims 14 to 16, characterized in that the quantity of binder mixed with the carbide is between 0.2 and 10% of the weight of carbide.
- 25 18. Process for producing a product for the desulphurizing of cast irons according to one of claims 15 to 17, characterized in that the carbide mixture of calcium/binder has an addition of carbonated product in a proportion of 4 to 10% of the weight of carbide either in the grinder or at the outlet of the grinder.
- 30 19. Process for producing a product for the desulphurizing of cast irons according to one of claims 15 to 18, in which the binder used is an organic binder having a sharp transition point between 70 and 100°C, the mixing operations are carried out at a temperature higher than this melting point, characterized in that the homogeneous mixture obtained is then agglomerated and shaped by means of apparatuses either without pressure of the granulating drum, pelletizing plate or pelletizing cone type or with pressure of the pelletizing press, roller press, tablet press or extruder type.
- 35 20. Process for producing a product for the desulphurizing of cast irons according to claim 16, in which the binder used is a furfuryl resin, the mixing operations are preferably carried out at ambient temperature, characterized in that the homogeneous mixture obtained is then agglomerated and shaped by means of apparatuses either without pressure of the granulating drum, pelletizing plate or pelletizing cone type or with pressure of the pelletizing press, roller press, tablet press or extruder type and in that the resin is polymerized.
- 40 21. Process for producing a product for the desulphurizing of cast irons according to one of claims 19 to 20, characterized in that the agglomerated and shaped homogeneous mixture is then ground and screened to bring it to the desired grain size.
- 45 22. Process for producing a product for the desulphurizing of cast irons according to one of claims 14 to 19, 21, characterized in that the binder is a pitch.
23. Process for producing a product for the desulphurizing of cast irons according to one of claims 14 to 19, 21, characterized in that the binder is stearic acid.
- 50 24. Process for producing a product for the desulphurizing of cast irons according to one of claims 14 to 19, 21, characterized in that the binder is a fatty ester of glycerine.
25. Process for producing a product for the desulphurizing of cast irons according to claim 24, characterized in that the binder is hydrogenated castor oil based on glycerine trihydroxystearate.
- 55 26. Process for producing a product for the desulphurizing of cast irons according to one of claims 19, 21, 22, 23, 24, 25, characterized in that the calcium carbide, possibly carbonated product and binder are mixed in the agglomeration apparatus: granulating drum, pelletizing plate or pelletizing cone.

EP 0 511 121 B1

27. Process for producing a product for the desulphurizing of cast irons according to one of claims 14 to 25, characterized in that grinding of the calcium carbide having a grain size between 0 and 12 mm and the mixing thereof with the solid binder are carried out in a cylinder press at ambient temperature.

5 28. Process for producing a product for the desulphurizing of cast irons according to one of claims 14 to 27, characterized in that the re-ground screened agglomerated product is mixed with about 1% of its weight of carbon black.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

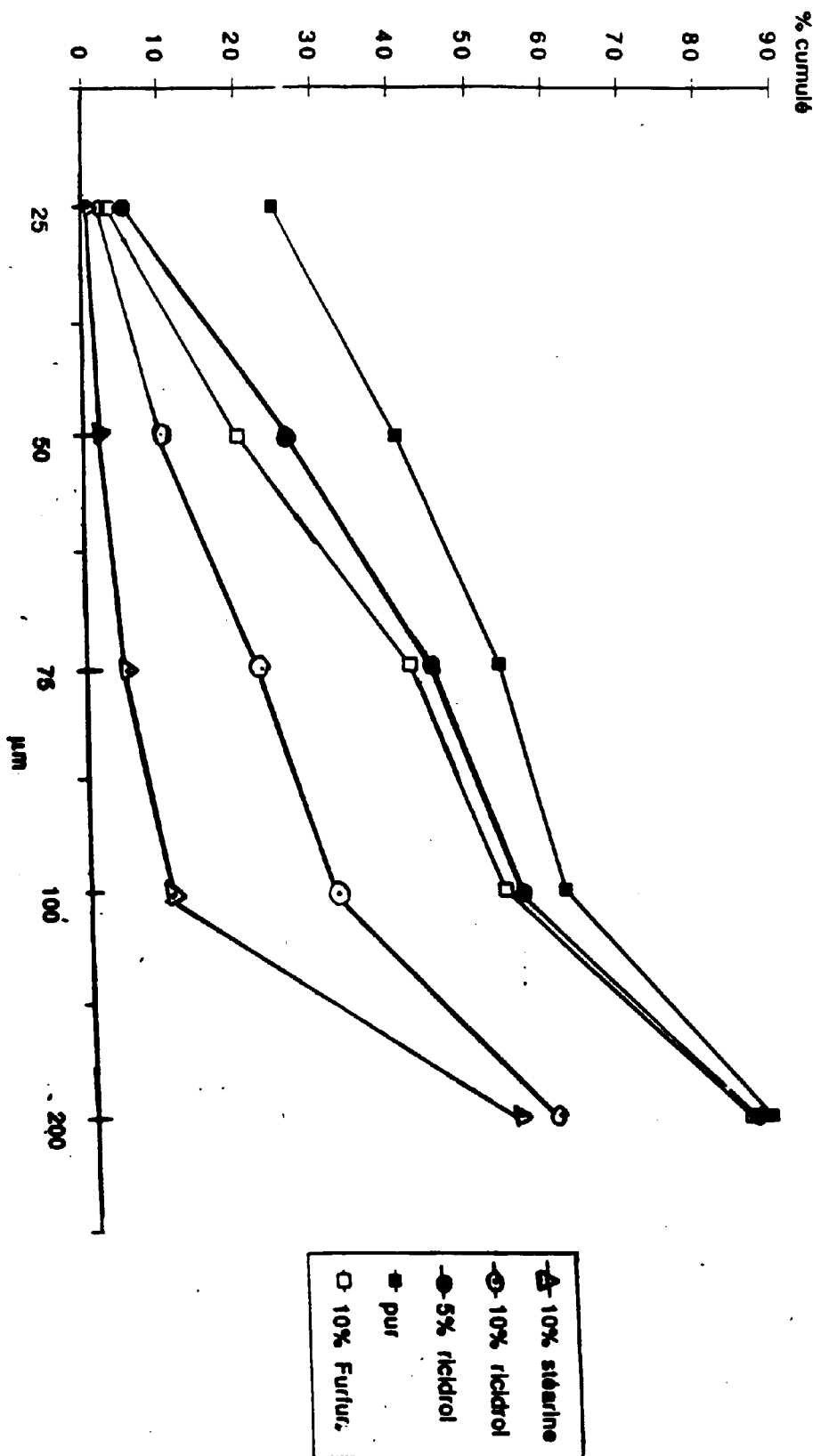


FIG. 1