

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets

(11) Numéro de publication:

**0 029 038
B1**

(12)

FASCICULE DE BREVET EUROPEEN(45) Date de publication du fascicule du brevet:
30.11.83(51) Int. Cl.³: **C 21 C 1/02, C 21 C 7/064,
C 21 C 1/10**(21) Numéro de dépôt: **80900923.6**(22) Date de dépôt: **12.05.80**(86) Numéro de dépôt international:
PCT/FR 80/00073(87) Numéro de publication internationale:
WO 80/02565 (27.11.80 Gazette 80/27)(54) **PRODUIT POUR LA DESULFURATION DES FONTES ET ACIERS.**(30) Priorité: **15.05.79 FR 7913279**(43) Date de publication de la demande:
27.05.81 Bulletin 81/21(45) Mention de la délivrance du brevet:
30.11.83 Bulletin 83/48(84) Etats contractants désignés:
DE GB LU SE(56) Documents cités:
**FR - A - 1 116 581
FR - A - 1 166 661
FR - A - 2 331 621**(73) Titulaire: **Société Française d'Electrometallurgie
SOFREM, 10, rue Général Foy, F-75008 Paris (FR).**
Titulaire: **UNION SIDERURGIQUE DU NORD ET DE
L'EST DE LA FRANCE** par abréviation "**USINOR**", La
Défense 9, 4, place de la Pyramide, F-92800 Puteaux
(FR)(72) Inventeur: **CORDIER, Jean, 28, rue de Tourcoing, Malo
les Bains F-59240 Dunkerque (FR)**
Inventeur: **DEMANGE, Michel, La Combe, Mattrey
F-74190 Le Fayet (FR)**
Inventeur: **IDIER, Jean, Cité Sofrem Marignac,
F-31440 St. Beat (FR)**(74) Mandataire: **Pascaud, Claude et al, PECHINEY UGINE
KUHLMANN 28, rue de Bonnel, F-69433 Lyon
Cedex 3 (FR)****EP 0 029 038 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).

Produit pour la désulfuration des fontes et aciers

La présente invention concerne un nouveau produit pour la désulfuration des fontes d'affinage et de moulage, et des aciers, et pour la nodulisation des fontes de moulage, produit particulièrement bien adapté à l'injection directe, à la lance, en courant de gaz porteur dans la fonte ou l'acier liquide, et constitué par de la grenaille à base de magnésium associée à des granules de laitier.

Il est bien connu de traiter la fonte et l'acier par le magnésium ou par des compositions à base de magnésium, en vue, notamment, de les désulfurer. Mais, ce traitement est rendu difficile par la faible température d'ébullition et la faible densité de ce métal: lorsque l'on ajoute à la fonte ou à l'acier liquide du magnésium massif sous différentes formes, on observe une volatilisation brutale de ce métal qui vient brûler à la surface en donnant lieu à des projections de fonte liquide; la réaction peut être très violente. La technique d'insufflation de magnésium dans le métal liquide dans laquelle le magnésium, réduit en poudre ou en particules suffisamment fines, est véhiculé par un courant de gaz porteur, est également bien connue. Elle présente l'avantage de réduire la violence de la réaction et les projections, en permettant d'accroître la durée de l'addition autant qu'il est nécessaire. Elle présente, toutefois, des difficultés qui en limitent l'emploi:

- le réglage très constant du très faible débit du magnésium en poudre est techniquement difficile à réaliser,
- la manipulation de poudre de magnésium, soit dans le transport, soit surtout dans l'appareil d'injection manque de sécurité du fait du risque d'inflammation brutale,
- enfin, le rendement de l'addition dans le métal liquide est peu stable: on observe qu'il est difficile, par cette technique, de réaliser une dissolution régulière du magnésium.

Pour surmonter ces inconvénients, on a proposé un certain nombre de solutions que l'on peut regrouper en trois catégories.

Dans la première catégorie, le magnésium est absorbé sur un support poreux tel que le coke (brevet français n° 1 417 474 de American Cast Iron Pipe Company) ou une céramique poreuse (brevet français n° 1 357 511 de Foseco Trading A.G.), ou sur une éponge de fer (brevet français n° 1 568 576 de Jarnforadling).

Dans la deuxième catégorie, le magnésium est mélangé avec un diluant, qui peut également jouer un rôle dans le processus de désulfuration, tel que la chaux, en particulier dans les FR-A-1 125 154, 1 168 646, 1 168 750 de l'Institut de Recherches de la Sidérurgie, et dans le brevet français FR-A-2 331 621 de Jones et Laughlin Steel Co. Dans ce dernier document, la chaux et le magnésium sont stockés dans deux conteneurs séparés, et sont mélangés au moment de l'emploi, par expédition simultanée en proportion prédéterminée, dans la canalisation d'injection.

Enfin, dans la troisième catégorie, on procède à l'enrobage du magnésium par une substance inerte (oxydes métalliques, sels halogénés).

Ces différents procédés ne sont pas considérés comme entièrement satisfaisants par les sidérurgistes.

Leurs inconvénients peuvent se résumer de la façon suivante:

- irrégularité et non reproductibilité des résultats,
- bouchages fréquents des lances d'injection,
- réactions violentes, parfois mal contrôlées, si le magnésium est mal mélangé,
- nuisances pour l'environnement dans le cas où la grenaille de magnésium est enrobée de chlorures,
- manipulation difficile des poudres fines de magnésium (risques d'explosions),
- très mauvais rendement, dans le cas de grenailles enrobées, car, le plus souvent, l'enrobage n'achève de disparaître qu'au moment où le magnésium revient en surface de la fonte où il brûle sans avoir réagi.

La présente invention résout de façon tout à fait satisfaisante le problème de l'injection de magnésium dans un bain de fonte ou d'acier liquide, et assure à la fois la sécurité du personnel, la régularité de l'opération, l'obtention d'une teneur en soufre minimale et, simplifie les manutentions.

Elle concerne un produit pour la désulfuration des fontes et aciers à l'état liquide, par injection à la lance dans un courant de gaz porteur, caractérisé en ce qu'il comporte, en poids, de 10 à 90% de préférence 20 à 80%, de laitier granulé, le reste étant de la grenaille de magnésium. Le laitier granulé est obtenu par granulation de laitiers de composition particulière, soit par coulée du laitier fondu dans de l'eau, soit par granulation dans un jet de gaz ou de vapeur, suivies d'un séchage et d'un tamisage.

Ces laitiers granulés ont les propriétés suivantes:

- ils sont compatibles avec les fontes, aciers et laitiers métallurgiques
- ils ont un léger effet abrasif qui permet le décapage interne de la lance d'injection et évite ainsi le

- collage des grains de magnésium, sans provoquer une érosion excessive.
- ils ont un effet désulfurant variable selon leur composition.
- ils ont, en outre, des propriétés spécifiques remarquables, dues à l'état granulé qui leur donnent leur originalité.
- la granulation permet d'obtenir une structure poreuse qui confère à ces granulés un excellent pouvoir d'isolation thermique. Cette caractéristique permet d'éviter une fusion prématurée des grenailles de magnésium à l'intérieur de la lance d'injection même dans le cas de mélanges contenant une faible proportion de laitier (80 à 90% de grenailles de magnésium et 10 à 20% de granulés par exemple). Ils évitent aussi un échauffement excessif des parois internes de la lance et augmentent ainsi considérablement leur durée de vie. La fusion prématurée du magnésium dans la lance est une cause fréquente de bouchage. Les propriétés d'isolation thermique associées à l'effet abrasif de ces granulés de laitier assurent une très bonne fiabilité de l'injection.
- leur structure poreuse permet d'avoir de faibles densités apparentes. On prépare ainsi des produits de granulométrie précise et de densité apparente très voisine de celle des grenailles de magnésium. Cela permet la constitution de mélanges de grenailles granulés de laitier particulièrement stables et exempts de classement au cours de toutes les opérations de manutention, de stockage et d'injection, même en lit fluidisé; cette propriété garantit une très bonne homogénéité du mélange et par conséquent une très bonne régularité des résultats de désulfuration,
- la granulation confère aussi aux granulés de laitier une très bonne inertie physique et chimique au stockage. Les granulés ne se délitent pas et ne sont pas hygroscopiques. La conservation est grandement facilitée par rapport aux mélanges contenant de la chaux.
- les granulés ont également une bonne solidité qui garantit leur stabilité granulométrique jusqu'au moment de leur utilisation,
- les granulés, dont la masse individuelle est très supérieure à celle des particules d'additifs en poudre fine, tels que la chaux, permettent d'augmenter la quantité de mouvement — donc de l'énergie cinétique — du produit injecté et d'augmenter ainsi la pénétration du jet dans le bain de fonte ou d'acier.
- les propriétés énoncées ci-dessus permettent d'autre part de stocker et de manutentionner les mélanges dans de meilleures conditions de sécurité que la grenaille de magnésium pure.
- les laitiers fusibles utilisés facilitent la décantation des inclusions et des sulfures provenant de l'action du magnésium. Ils facilitent également le décrassage de la scorie qui a capté le sulfure de magnésium et protègent de l'oxydation la surface du métal et le magnésium dissous.

Parmi les différents laitiers entrant dans le cadre de l'invention, sont particulièrement bien adaptés les laitiers de caractère basique, avec un indice de basicité supérieur à 1 et, de préférence supérieur à 2, pouvant contenir, outre de la chaux, de l'alumine, de la silice et de la magnésie, un ou plusieurs constituant(s) supplémentaire(s) tels que les fluorures de calcium (spath fluor) ou de sodium, les oxydes de métaux alcalins, les borates de métaux alcalins et alcalino-terreux qui permettent d'ajuster le point de fusion ou la viscosité ou tout autre caractéristique physico-chimique. La basicité peut être repérée par l'indice pondéral

$$(MgO + CaO + Na_2O)/(SiO_2 + Al_2O_3).$$

La grenaille de magnésium peut être obtenue par tout moyen connu permettant de conférer aux particules une forme aux contours arrondis, exempte d'arêtes vives, qui est indispensable pour assurer au produit, objet de l'invention, de bonnes caractéristiques d'écoulement dans les canalisations et dans la lance d'injection. Parmi les moyens permettant d'obtenir ces formes, on peut citer le broyage de copeaux ou de tournure, ou de tout autre produit de l'enlèvement de matière, la pulvérisation ou l'atomisation de métal liquide par projection ou centrifugation.

La granulométrie peut être choisie dans des limites relativement larges. En pratique, une granulométrie comprise entre 0,1 et 3 mm, et, de préférence entre 0,3 et 2 mm, donne au niveau de l'utilisation du produit désulfurant ou inoculant les meilleurs résultats.

Dans la majorité des cas, la grenaille est constituée de magnésium non allié, contenant les impuretés habituelles; mais on peut également, en fonction des résultats recherchés, soit pour faciliter la mise en forme du magnésium à l'état de grenaille, soit pour conférer à la fonte ou à l'acier des propriétés particulières, utiliser des grenailles pouvant contenir, outre le magnésium, au moins un élément supplémentaire choisi parmi l'aluminium, jusqu'à 25% en poids, le calcium jusqu'à 25% en poids, le silicium jusqu'à 10% en poids, et un ou plusieurs métaux du groupe des terres rares ou de leur mélange appelé mischmetal, de 0,1 à 10% en poids.

Le produit désulfurant ou nodulisant, objet de l'invention, comporte des proportions de granulés et de laitier variables, selon les applications. Si l'on se réfère, par exemple, à la désulfuration d'une fonte d'affinage «hématite», on sait que l'opération, pour différentes raisons, ne doit pas durer plus de 6 à 8 minutes. Compte tenu de la teneur initiale et de la teneur finale en soufre visée et du rendement en magnésium et du débit de la lance d'injection, il est facile de calculer la quantité théorique de

magnésium nécessaire, et d'ajuster le mélange en conséquence. On peut ainsi, en ajustant le rapport magnésium/laitier, régler le débit, la durée et l'efficacité de l'injection désulfurante. En pratique, on a constaté que des intervalles de composition allant de 10 à 90% (en poids) de grenaille de magnésium, et de 90 à 10% de laitier granulé permettaient de résoudre tous les cas qui se présentent, les composition préférentielles se situant dans l'intervalle allant de 20 à 80% de grenaille de magnésium et de 80 à 20% de laitier granulé.

Les exemples qui suivent permettent de préciser, de façon non limitative, quelques possibilités de mise en oeuvre de l'invention:

On a utilisé des granulés de laitier de 0,3 à 1,6 mm ayant la composition pondérale suivante:

- SiO₂ : 25%
- CaO : 57%
- Al₂O₃ : 12%
- MgO : 6%

ayant un indice de basicité de 2,52.

Ce laitier provient de la fabrication de magnésium par le procédé »Magnétherm«, tel qu'il est décrit dans les brevets français n° 1 194 556, 2 204 697 et 2 395 319. Il a été granulé par coulée, à l'état fondu, dans une grande masse d'eau, puis séché et calibré par tamisage.

Le magnésium utilisé a été obtenu par le même procédé Magnétherm avec un titre en magnésium supérieur à 99,5% et une granulométrie de 0,3 à 1,6 mm.

Les résultats sont regroupés sur le tableau I.

Ils concernent la désulfuration d'une fonte d'affinage hématite (non phosphoreuse) en poche de 120 tonnes. Dans le cas de la nodulisation de fontes de moulage, la quantité de magnésium injecté est sensiblement supérieure à celle qu'on utilise en désulfuration, et peut atteindre jusqu'à 1,5 kg/tonne de fonte.

Parmi les différents avantages procurés par le produit désulfurant ou inoculant, objet de l'invention, on peut citer:

- la suppression totale de tout risque d'inflammation du produit au stockage même en cas de projection de fonte ou d'acier incandescent, la facilité de manutention, l'absence de tout effet polluant, de tout dégagement de fumée ou de gaz nocifs.
- la très bonne fiabilité de l'injection, la suppression des risques de bouchage des lances; la très bonne reproductibilité des opérations grâce au contrôle et à la maîtrise de la durée d'injection et du brassage du métal, par ajustement des proportions relatives de grenaille de magnésium et de granulés de laitier; l'augmentation spectaculaire de la durée de vie des lances d'injection.
- d'excellentes performances métallurgiques: obtention de taux de désulfuration très bas tout en conservant de très bons rendements en magnésium introduit, donc garantie du traitement le plus économique en fonction de la teneur en soufre initiale et de la teneur en soufre dans le métal traité.

Tableau I

| Exem- ples | Teneur en soufre visée | Teneur ini- tiale en S de la fonte | Teneur en S total après traitement | Rapport Mg/laitier dans le produit injecté | Durée d'injection en minutes | Mise au mille de Mg par tonne de fonte | Rendement d'injection du Mg |
|---------------|------------------------------|--|---|--|------------------------------------|--|-----------------------------------|
| | % | % | % | % | | en kg | % |
| 1 | <0,008 | 0,030 | 0,005 | 60/40 | 6 | 0,385 | 75 |
| 2 | <0,005 | 0,025 | 0,003 | 80/20 | 8 | 0,453 | 71 |
| 3 | <0,018 | 0,035 | 0,015 | 20/80 | 6 | 0,232 | 83 |
| 4 | <0,005 | 0,035 | 0,003 | 80/20 | 8—9 | 0,527 | 76 |

N.B. Le rendement d'injection du magnésium est défini comme le rapport du magnésium effectivement dissout dans la fonte (et qui a réagi ou est resté en solution dans la fonte) sur le magnésium total injecté et mis en contact avec la fonte.

Revendications

1. Produit à base de magnésium et de laitier métallurgique pour la désulfuration des fontes d'affinage et de moulage et des aciers, et la nodulisation des fontes de moulage, destiné à être injecté au moyen d'une lance, en courant de gaz porteur, dans la fonte ou l'acier liquide, caractérisé en ce qu'il comporte en poids de 10 à 90%, du laitier métallurgique granulé par coulée à l'état fondu dans de l'eau ou dans un jet de gaz ou de vapeur, séchage et tamisage, le reste étant de la grenaille de magnésium. 5
2. Produit, selon revendication 1, caractérisé en ce que la grenaille est constituée d'un alliage à base de magnésium avec au moins un élément choisi parmi l'aluminium jusqu'à 25% en poids, le calcium jusqu'à 25% en poids, le silicium jusqu'à 10% en poids, les métaux du groupe des terres rares ou le mischmetall, de 0,1 à 10% en poids. 10
3. Produit, selon l'une quelconque des revendications 1 ou 2, caractérisé en ce que la grenaille est formée de particules à contours arrondis dont la granulométrie est comprise entre 0,1 et 3 mm.
4. Produit, selon revendication 3, caractérisé en ce que la grenaille est obtenue par broyage de copeaux ou de tournures. 15
5. Produit, selon revendication 3, caractérisé en ce que la grenaille est obtenue par pulvérisation de métal liquide.
6. Produit, selon revendication 1, caractérisé en ce que le laitier métallurgique granulé comporte de l'alumine, de la chaux, de la silice et de la magnésie.
7. Produit, selon revendication 6, caractérisé en ce que le laitier granulé comporte, en outre, au moins un constituant supplémentaire choisi parmi le fluorure de calcium, le fluorure de sodium, les oxydes de métaux alcalins, les borates de métaux alcalins et de métaux alcalinoterreux. 20
8. Produit, selon l'une des revendications 6 ou 7, caractérisé en ce que l'indice de basicité du laitier est au moins égal à 1.
9. Produit, selon l'une quelconque des revendications 6 à 8, caractérisé en ce que le laitier a une granulométrie comprise entre 0,1 et 3 mm. 25
10. Produit, selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, caractérisé en ce qu'il comporte de 20 à 80% du laitier granulé.

30

Patentansprüche

1. Produkt auf der Basis von Magnesium und Metallhüttenschlacke zur Entschwefelung von Roheisen, Gußeisen und Stahl und zur Sphärolithbildung von Gußeisen, wobei das Produkt mittels einer Lanze in einem Trägergasstrom in das flüssige Gußeisen oder den flüssigen Stahl eingespritzt wird, gekennzeichnet durch 10 bis 90 Gew.-% an Metallhüttenschlacke, die durch in geschmolzenem Zustand erfolgreiches Gießen in Wasser oder in einen Gas- oder Dampfstrahl granuliert ist bei einer Trocknung oder Siebung, wobei der Rest aus Magnesiumgranulat besteht. 35
2. Produkt nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Granulat aus einer Legierung auf der Basis von Magnesium mit wenigstens einem Element besteht, das ausgewählt ist unter: Aluminium bis 25 Gew.-%, Calcium bis 25 Gew.-%, Silicium bis 10 Gew.-%, Metallen der Gruppe der Seltenen Erden oder Mischmetall von 0,1 bis 10 Gew.-%. 40
3. Produkt nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Granulat aus Teilchen mit abgerundeten Konturen besteht, deren Körnung zwischen 0,1 und 3 mm liegt.
4. Produkt nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Granulat durch Zerkleinern von Schnitzeln oder Drehspänen hergestellt ist. 45
5. Produkt nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Granulat durch Zerstäuben von flüssigem Metall hergestellt ist.
6. Produkt nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die granulierten Metallhüttenschlacke Aluminiumoxid, Kalk, Silicium und Magnesium enthält. 50
7. Produkt nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß die granulierten Schlacke außerdem wenigstens ein zusätzliches Bestandteil enthält, das ausgewählt ist unter Calciumfluorid, Natriumfluorid, Alkalimetalloxiden, Boraten von alkalischen Metallen und von Erdalkalimetallen.
8. Produkt nach einem der Ansprüche 6 oder 7, dadurch gekennzeichnet, daß der Basizitätsgrad der Schlacke wenigstens gleich 1 ist. 55
9. Produkt nach einem der Ansprüche 6 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Schlacke eine Körnung zwischen 1 und 3 mm hat.
10. Produkt nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß es 20 bis 80% an granulierter Schlacke enthält.

60

Claims

1. A product based on magnesium and metallurgic slag for the desulphurization of conversion pigs and foundry pigs and steels, and for the nodulisation of foundry pigs, to be injected by means of a 65

lance, in a stream of carrier gas, into the liquid steel or pig, characterised in that it contains by weight from 10 to 90% of metallurgic slag granulated by casting in a molten condition in water or in a jet of gas or vapour, by drying and sieving, the remainder being granulated magnesium.

2. A product according to claim 1, characterised in that the granulated metal consists of a magnesium-based alloy with at least one element selected from up to 25% by weight of aluminium up to 25% by weight of calcium, up to 10% by weight of silicon, metals from the group of rare earths or misch metal, from 0.1 to 10% by weight.

3. A product according to either of claims 1 and 2, characterised in that the granulated metal is formed from particles having rounded contours, the granulometry of which is from 0.1 to 3 mm.

4. A product according to claim 3, characterised in that the granulated metal is obtained by grinding shavings or turnings.

5. A product according to claim 3, characterised in that the granulated metal is obtained by pulverising liquid metal.

6. A product according to claim 1, characterised in that the granulated metallurgic slag contains alumina, lime, silica and magnesia.

7. A product according to claim 6, characterised in that the granulated slag also contains at least one supplementary component selected from among calcium fluoride, sodium fluoride, alkali metal oxides, alkali metal borates and alkaline-earth metal borates.

8. A product according to one of claims 6 or 7, characterised in that the basicity index of the slag is at least equal to 1.

9. A product according to any one of claims 6 to 8, characterised in that the slag has a granulometry of from 0.1 to 3 mm.

10. A product according to any one of claims 1 to 9, characterised in that it contains from 20 to 80% of granulated slag.