



⑫ **FASCICULE DE BREVET EUROPEEN**

④⑤ Date de publication du fascicule du brevet :
29.09.93 Bulletin 93/39

⑤① Int. Cl.⁵ : **C21C 7/064, C21C 1/02**

②① Numéro de dépôt : **91420388.0**

②② Date de dépôt : **30.10.91**

⑤④ **Produit pour désulfuration des fontes ou aciers liquides à base de magnésium enrobé.**

③⑩ Priorité : **05.11.90 FR 9014092**

⑦③ Titulaire : **PECHINEY ELECTROMETALLURGIE**
Tour Manhattan La Défense 2 6 Place de l'Iris
F-92400 Courbevoie (FR)

④③ Date de publication de la demande :
13.05.92 Bulletin 92/20

⑦② Inventeur : **Galvin, Paul Henri**
43, Impasse du Clos Bouan, Chedde
F-74190 Le Fayet (FR)

④⑤ Mention de la délivrance du brevet :
29.09.93 Bulletin 93/39

⑦④ Mandataire : **Vanlaer, Marcel et al**
PECHINEY 28, rue de Bonnel
F-69433 Lyon Cédex 3 (FR)

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

⑤⑥ Documents cités :
EP-A- 0 292 205
EP-A- 0 328 270
FR-A- 2 331 618
US-A- 4 533 572

EP 0 485 309 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**DOMAINE TECHNIQUE**

5 L'invention concerne un produit pour désulfuration des fontes ou aciers liquides, à base de particules de magnésium enrobées.

ETAT DE LA TECHNIQUE

10 L'emploi du magnésium en poudre est bien connu pour la désulfuration de la fonte et de l'acier. Toutefois, de par sa tension de vapeur élevée à la température des bains de fonte ou d'acier liquides, le magnésium présente des difficultés d'emploi que l'on tente de surmonter en enrobant les particules de magnésium, dont le diamètre est en général inférieur à 2 mm, d'une couche de produit minéral en poudre fine constituée de grains dont le diamètre est en général inférieur à 150 microns.

15 Différents moyens ont été proposés pour faire adhérer les grains du produit minéral sur les particules de magnésium. Par exemple l'adhérence peut être effectuée à l'aide de liants organiques ce qui présente certains avantages.

Ainsi dans le brevet FR 2 331 618 (AIKOH) le magnésium est d'abord mouillé par un liant organique, la poudre minérale est ensuite ajoutée pour obtenir finalement des grains de Mg entourés d'une pellicule organique elle-même recouverte d'une couche de produit minéral qui adhère donc au magnésium par l'intermédiaire de ladite pellicule organique.

Les produits organiques plus particulièrement cités dans ce brevet sont:

20 . l'amidon, la dextrine, les mélasses, qui sont des sucres, la carboxyméthylcellulose, les résines phénoliques, les résines à base d'urée, les résines mélamine, les résines furanne, les résines epoxy, les résines polyester, la poix et le goudron.

De même la demande EP 292 205 décrit un enrobage similaire où le magnésium est d'abord recouvert d'une première couche d'un produit hydrophobe puis d'une deuxième couche d'un produit réfractaire particulière. Ces produits hydrophobes qui sont également des produits organiques, sont sélectionnés parmi les huiles liquides aliphatiques ou aromatiques avec une basse viscosité à 25°C, ou solides à température ambiante mais liquides à des températures peu élevées (par exemple cires ou paraffine).

30 Le produit minéral réfractaire utilisé est en général constitué par les oxydes métalliques, des mélanges ou des complexes d'oxydes (par exemple: MgO, Al₂O₃, SiO₂, TiO₂, vermiculite,...), par des fluorures, par du carbone...

Mais selon le brevet US 4 533 572 on peut également enrober les particules de magnésium uniquement d'un vernis ou d'une couche de carbone, par enrobage préalable desdites particules à l'aide d'huiles polymérisables qui sont ensuite traitées et décomposées thermiquement plus ou moins totalement pour obtenir finalement ledit vernis ou ladite couche de carbone ; les huiles utilisées peuvent être les graisses animales, les huiles de pétrole à haut point d'ébullition, les acides gras, etc ...

40 Les produits désulfurants, à base de magnésium enrobé, obtenus à l'aide de produits réfractaires et de liants organiques présentent cependant des inconvénients.

Tout d'abord ils ne sont pas totalement étanches à l'humidité ce qui provoque un dégagement d'hydrogène en cas de contact avec de l'eau (liquide ou vapeur); ce dégagement d'hydrogène présente évidemment un risque qui doit être évité.

45 De plus une faible élévation de température peut provoquer le ramollissement de la matière organique et entraîner ainsi une détérioration du revêtement réfractaire des grains de magnésium; il en résulte un risque de collage et d'agglomération des grains entre eux entraînant des difficultés et irrégularités de mise en oeuvre lors de l'introduction de l'agent désulfurant dans le métal liquide. Ces élévations de température néfastes se produisent généralement lors du stockage des produits dans des lieux exposés, par exemple proximité de fours, rayonnement du soleil...

50 Compte tenu de ces inconvénients, la demanderesse a recherché un produit organique suffisamment résistant à la température, tout en étant de mise en oeuvre facile et garantissant une parfaite protection contre l'humidité.

DESCRIPTION DE L'INVENTION

55

L'invention est un produit pour désulfuration des fontes ou aciers liquides à base de grains de magnésium enrobés à l'aide d'un produit organique solide à température ambiante et d'une poudre réfractaire caractérisé en ce que le produit organique est à base d'acides aliphatiques saturés ou de leurs esters.

On utilise habituellement des acides ou esters solides à basse température, de préférence en-dessous de 60°C ou mieux de 80°C, le point de fusion n'excédant pas généralement 110°C, avec une fusion franche, sans passer par une phase de ramollissement.

5 Les esters habituellement utilisés sont les triesters de la glycérine ou leurs mélanges, en particulier les triesters saturés obtenus par hydrogénation de l'huile de ricin, qui conduit essentiellement à du trihydroxystéarate de glycérol. L'huile de tournesol hydrogénée, le tristéarate de glycérol et parfois l'acide stéarique sont également utilisables.

10 Ces produits ont un poids moléculaire élevé, avec un nombre d'atome de C en général égal ou supérieur à 16 pour les acides, à 51 pour leurs triesters.

On voit que les produits d'enrobage solides de l'invention permettent d'une part de confectionner un revêtement de Mg stable à température élevée, sans qu'il soit nécessaire de procéder à des transformations chimiques de produits de départ pour l'obtenir. On peut rappeler d'autre part qu'avec ce revêtement stable une poudre de Mg peut supporter des conditions de stockage sévères en température (proximité de fours, soleil...) sans que sa coulabilité soit détériorée.

15 Les esters de l'invention constituent généralement la majeure partie ou de préférence la totalité du produit organique servant à l'enrobage du magnésium. Ainsi ledit produit organique peut contenir d'autres produits organiques que les esters de l'invention, en particulier des résidus non transformés des produits ayant servi à l'obtention desdits esters.

20 Ils conviennent particulièrement à l'enrobage du magnésium sur lequel ils adhèrent remarquablement grâce à leur acidité non nulle, mais faible qui permet de réagir très superficiellement avec les particules de Mg. Par exemple l'huile de ricin hydrogénée a un indice d'acidité de 4 (qui représente le poids de KOH en mg pour neutraliser 1 g de produit) et fond à 86°C.

25 Comme produit réfractaire de revêtement, on peut utiliser tous oxydes métalliques infusibles ou autres réfractaires en poudre connus de l'art antérieur, mais également des agents désulfurants comme C_2Ca , CO_3Ca , $CaO...$ ou d'autres minéraux comme les carbonés... ou leurs mélanges.

Dans le cas où le produit réfractaire est sensible à l'humidité, comme par exemple C_2Ca , il est avantageux de l'enrober préalablement par un produit organique, de préférence ceux déjà cités, avant d'en revêtir Mg selon l'invention.

30 Mais la demanderesse a trouvé qu'il était avantageux d'utiliser comme produit réfractaire, servant donc à revêtir les grains d'agents magnésium à l'aide des esters selon l'invention, un laitier sous forme de grains ayant la composition suivante (en % poids):

CaO	54 à 60%
MgO	3 à 7%
35 SiO ₂	24 à 30%
Al ₂ O ₃	9 à 13%

Un tel laitier électrofondu en poudre présente les avantages suivants:

- à la température des bains de fonte ou d'acier en fusion, il est à peu près en équilibre thermodynamique avec le magnésium avec lequel il ne réagit donc pratiquement pas; on évite ainsi une consommation parasite de magnésium;
- 40 · si on le fabrique par fusion, il donne lieu, après coulée, à une transformation allotropique qui, au cours du refroidissement, le transforme naturellement en une poudre fine constituée de grains de diamètre moyen 40 µm environ.
- il a une conductibilité thermique d'environ $0,5 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ significativement plus faible que celle des oxydes habituels dans les mêmes conditions et donc favorise un effet retard dans l'action du magnésium dont les réactions sont jugées trop rapides et trop violentes.

45 Les particules de magnésium ont une taille habituellement inférieure à 2 mm, de préférence comprise entre 300 et 800 µm environ et la poudre de produit réfractaire une taille de grains comprise entre 0 et 80 µm environ.

50 On utilise en général 0,5 à 1,5 parties en poids d'ester selon l'invention (par exemple d'huile de ricin hydrogénée) pour 5 parties en poids de produit réfractaire de protection, le plus souvent environ 1 partie d'ester pour 5 parties de laitier de protection. La proportion de produit d'enrobage par rapport à l'agent désulfurant peut aller de 2% à 25% (poids).

55 Le produit désulfurant à base de magnésium enrobé selon l'invention peut être mélangé avec d'autres agents désulfurants, en particulier avec le carbure de calcium, ou avec d'autres mélanges à base de carbure de calcium (par exemple mélange du type carbonate de calcium + carbure de calcium + carbone), avec ou sans chaux. Il peut également être mélangé avec des produits inertes.

Pour obtenir le produit désulfurant selon l'invention on peut procéder de la façon suivante: on introduit simultanément dans un mélangeur chauffé les particules de magnésium et l'ester selon l'invention à l'état solide de façon à produire dans un premier temps des particules uniformément recouvertes d'ester;

on introduit alors la poudre de produit réfractaire et on obtient alors des particules recouvertes de laitier que l'on sort du mélangeur puis refroidit.

- 5 Ainsi l'invention permet d'obtenir des produits désulfurants inertes à l'eau et à l'humidité, ne donnant aucun dégagement d'hydrogène et ne s'agglomérant pas même, dans des conditions sévères de stockage ou d'utilisation. Ces produits présentent une sûreté d'emploi améliorée.

EXEMPLE 1

- 10 On a préparé selon le procédé décrit ci-dessus différents produits pour désulfuration à base de magnésium, d'huile de ricin hydrogénée et de poudre de laitier comprise entre 0 et 80 μm , également décrits ci-dessus.

Ces produits ont été injectés à une dose de 0,1% dans une fonte liquide à désulfurer à 1350°C contenant 0,05% de soufre. Les caractéristiques et les résultats sont donnés dans le tableau suivant :

15

	N° PRODUIT	MAGNESIUM Granulométrie % µm	HUILE DE RICIN HYDROGENEE %	POUDRE DE LAITIER %	TENEUR EN SOUFRE DE LA FONTE TRAITEE %
20					
25					
	1	300-800 97	0,5	2,5	0,01
	2	250-800 80	3	17	0,006
30	3	250-630 71	4	25	0,007

35

Tous ces produits sont inertes à l'eau, c'est-à-dire que quand on les immerge dans l'eau à pH7 on ne constate aucun dégagement d'hydrogène, résultat confirmé après 2 heures d'immersion.

On note que l'effet retard augmente avec la quantité de produit réfractaire et tend à améliorer la qualité de la fonte obtenue, jusqu'à une certaine limite.

- 40 En comparaison, le même essai d'immersion pendant 2 h a été effectué avec des particules de magnésium revêtues selon l'art antérieur.

Ainsi, on a préparé du magnésium enrobé selon l'exemple 1 de la demande EP 292 205; on en a immergé 25 g dans de l'eau à pH 7 et 19°C, et on a observé un dégagement régulier de 50 cm³ d'hydrogène à l'heure.

- 45 Un dégagement d'hydrogène similaire a été observé dans les mêmes conditions avec du magnésium revêtu par une résine phénolique et de la magnésie selon l'enseignement du brevet FR 2331618.

EXEMPLE 2

- 50 On a préparé un produit désulfurant contenant 20% du produit N° 1 et 80% d'un mélange pulvérulent de composition (% poids):

55 poudre de carbure de Ca (inférieure à 100 μm) : 80%
 poudre de carbonate de Ca (inférieure à 100 μm) : 17%
 noir de fumée 3%

Ce produit a été injecté dans la même fonte liquide que dans l'Exemple 1, à une dose de 0,25%. La teneur finale en soufre obtenue a été de 0,012%.

EXEMPLE 3

On a préparé selon le procédé décrit ci-dessus un mélange à base de magnésium, d'huile de ricin hydrogénée et de carbure de calcium micronisé, de composition:

Mg (300-800 μm)	80%
Huile de ricin hydrogénée	3%
C ₂ Ca (inférieur à 100 μm)	17%

Un tel produit selon l'invention est particulièrement adapté pour être utilisé en mélange avec une poudre également de carbure de calcium. Il présente une grande sécurité de stockage en milieu chaud, par contre, il est sensible à l'eau du fait de la présence de carbure de calcium en surface.

Ce produit a été injecté dans la même fonte liquide que dans l'exemple 1 avec une même proportion de 0,1%. La teneur finale en soufre obtenue est de 0,005%.

L'inconvénient ci-dessus a été évité, dans un essai complémentaire, sans altérer la sécurité du stockage en milieu chaud, en enrobant C₂Ca à l'aide de 1% (par rapport à C₂Ca) d'huile de ricin hydrogénée avant de l'introduire dans le mélangeur contenant Mg enrobé.

Revendications

1. Produit pour désulfuration des fontes ou aciers liquides à base de grains de magnésium enrobés à l'aide d'un produit organique solide à température ambiante et d'une poudre réfractaire caractérisé en ce que le produit organique est à base d'acides aliphatiques saturés ou de leurs esters, présentant une fusion franche sans phase de ramollissement.
2. Produit selon la revendication 1 caractérisé en ce que le produit organique à base d'acides aliphatiques saturés ou de leurs esters a un point de fusion supérieur à 60°C.
3. Produit selon l'une quelconque des revendications 1 ou 2 caractérisé en ce que le produit organique à base d'esters est choisi parmi les triesters de la glycérine ou leurs mélanges.
4. Produit selon l'une quelconque des revendications 1 à 2, caractérisé en ce que le produit organique à base d'esters est choisi parmi l'huile de ricin hydrogénée, l'huile de tournesol hydrogénée, le trihydroxystéarate de glycérol, le tristéarate de glycérol ou l'acide stéarique.
5. Produit selon l'une quelconque des revendications 1 à 4 caractérisé en ce que le produit réfractaire est une poudre d'agent désulfurant comme C₂Ca, CO₃Ca, CaO, ou d'un autre minéral comme les carbones ou de leurs mélanges.
6. Produit selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que la poudre réfractaire est une poudre de laitier électrofondu ayant la composition pondérale suivante:

CaO	54 à 60%
MgO	3 à 7%
SiO ₂	24 à 30%
Al ₂ O ₃	9 à 13%
7. Produit selon l'une quelconque des revendications 5 ou 6 caractérisé en ce que le produit réfractaire est préalablement enrobé d'un produit organique.
8. Produit selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que le magnésium a une taille inférieure à 2 mm, et la poudre réfractaire une taille inférieure à 80 μm .
9. Produit selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisé en ce qu'on utilise 0,5 à 1,5 parties (poids) dudit produit organique à base d'ester pour 1 à 5 parties de poudre de produit réfractaire, et que cet ensemble de produit d'enrobage représente 2 à 25% du poids de magnésium.
10. Procédé pour obtenir le produit de l'une quelconque des revendications 1 à 9, caractérisé en ce qu'on produit d'abord des particules sphériques d'agent désulfurant et dudit produit organique à base d'acides aliphatiques ou de leurs esters, et qu'on les recouvre ensuite par la poudre de produit réfractaire.

Claims

- 5 1. A product for the desulphurisation of molten pig iron or steel based on magnesium grains coated using a solid organic product at ambient temperature and using a refractory powder, characterised in that the organic product is based on saturated aliphatic acids or their esters, with precise melting in the absence of a softening phase.
- 10 2. A product according to Claim 1, characterised in that the organic product based on saturated aliphatic acids or their esters has a melting point above 60°C.
3. A product according to any one of Claims 1 or 2, characterised in that the organic product based on esters is selected from the triesters of glycerine or mixtures thereof.
- 15 4. A product according to any one of Claims 1 to 2, characterised in that the organic product based on esters is selected from hydrogenated castor oil, hydrogenated sunflower oil, glycerol trihydroxystearate, glycerol tristearate or stearic acid.
- 20 5. A product according to any one of Claims 1 to 4, characterised in that the refractory product is a powder of a desulphurising agent such as C_2Ca , CO_3Ca , CaO , or of another mineral such as carbons or of mixtures thereof.
- 25 6. A product according to any one of Claims 1 to 4, characterised in that the refractory powder is a powder of electric-furnace slag of the following weight composition:

CaO	54 to 60%
MgO	3 to 7%
SiO ₂	24 to 30%
Al ₂ O ₃	9 to 13%
- 30 7. A product according to any one of Claims 5 or 6, characterised in that the refractory product is coated with an organic product beforehand.
8. A product according to any one of Claims 1 to 7, characterised in that the magnesium is less than 2 mm in size, and the refractory powder is less than 80 µm in size.
- 35 9. A product according to any one of Claims 1 to 8, characterised in that 0.5 to 1.5 parts (by weight) of said organic product based on ester is used per 1 to 5 parts of powder of refractory product, and that this coating product combination represents 2 to 25% of the weight of magnesium.
- 40 10. A process for obtaining the product of any one of Claims 1 to 9, characterised in that spherical particles of desulphurising agent and of said organic product based on aliphatic acids or their esters are first of all produced, and that they are then covered with the powder of refractory product.

Patentansprüche

- 45 1. Produkt zur Entschwefelung der flüssigen Gußeisen oder Stähle auf Basis von Magnesiumkörnern, die mit Hilfe eines bei Umgebungstemperatur festen organischen Stoffs und eines feuerfesten Pulvers beschichtet sind,
dadurch gekennzeichnet,
 50 daß der organische Stoff auf Basis von gesättigten aliphatischen Säuren oder deren Estern ist, die ein freies Schmelzen ohne Erweichungsphase aufweisen.
2. Produkt nach dem Anspruch 1,
 dadurch gekennzeichnet,
 55 daß der organische Stoff auf Basis von gesättigten aliphatischen Säuren oder deren Estern einen Schmelzpunkt über 60 °C hat.
3. Produkt nach irgendeinem der Ansprüche 1 oder 2,
 dadurch gekennzeichnet,

daß der organische Stoff auf Basis von Estern unter den Triestern des Glycerins oder deren Mischungen gewählt wird.

- 5 **4.** Produkt nach irgendeinem der Ansprüche 1 oder 2,
dadurch gekennzeichnet,
daß der organische Stoff auf Basis von Estern unter dem hydrierten Rizinusöl, dem hydrierten Lackmusöl,
dem Glyceroltrihydroxystearat, dem Glyceroltristearat oder der Stearinsäure gewählt wird.
- 10 **5.** Produkt nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 4,
dadurch gekennzeichnet,
daß der feuerfeste Stoff ein Pulver eines Entschwefelungsmittels wie C_2Ca , CO_3Ca , CaO oder eines an-
deren Minerals wie der Kohlenstoffe oder deren Gemische ist.
- 15 **6.** Produkt nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 4,
dadurch gekennzeichnet,
daß das feuerfeste Pulver ein Pulver elektrogeschmolzener Schlacke mit der folgenden Gewichts-
zusammensetzung ist:
CaO 54 bis 60 %
20 MgO 3 bis 7 %
SiO₂ 24 bis 30 %
Al₂O₃ 9 bis 13 %
- 25 **7.** Produkt nach irgendeinem der Ansprüche 5 oder 6,
dadurch gekennzeichnet, daß der feuerfeste Stoff vorab mit einem organischen Stoff beschichtet wird.
- 8.** Produkt nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 7,
dadurch gekennzeichnet,
daß das Magnesium eine Größe unter 2mm und das feuerfeste Pulver eine Größe unter 80 µm haben.
- 30 **9.** Produkt nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 8,
dadurch gekennzeichnet,
daß man 0,5 bis 1,5 (Gewichts-) Teile des organischen Stoffs auf Esterbasis je 1 bis 5 Teile Pulver des
feuerfesten Stoffs verwendet und daß diese Beschichtungsstoffgruppe 2 bis 25 % des Magnesium-
gewichts darstellt.
- 35 **10.** Verfahren zum Erhalten des Produkts nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 9,
dadurch gekennzeichnet,
daß man zuerst kugelförmige Teilchen von Entschwefelungsmittel und dem organischen Stoff auf Basis
von aliphatischen Säuren oder deren Estern erzeugt und sie anschließend mit dem Pulver von feuerfe-
40 stem Stoff beschichtet.

45

50

55