



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 307 280**

51 Int. Cl.:

C03B 5/00 (2006.01)

C03B 5/12 (2006.01)

C22B 5/00 (2006.01)

C22B 5/10 (2006.01)

C22B 7/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **06701055 .3**

86 Fecha de presentación : **19.01.2006**

87 Número de publicación de la solicitud: **1841699**

87 Fecha de publicación de la solicitud: **10.10.2007**

54

Título: **Procedimiento para reducir escorias que contienen óxidos de metales o vidrios y/o desgasificar masas fundidas de minerales, y dispositivo para realizar dicho procedimiento.**

30

Prioridad: **27.01.2005 AT GM45/2005**

45

Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.11.2008

45

Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.11.2008

73

Titular/es: **Patco Engineering GmbH**
Artherstrasse 34
6300 Zug, CH

72

Inventor/es: **Edlinger, Alfred**

74

Agente: **Durán Moya, Carlos**

ES 2 307 280 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para reducir escorias que contienen óxidos de metales o vidrios y/o desgasificar masas fundidas de minerales, y dispositivo para realizar dicho procedimiento.

La invención se refiere a un procedimiento para reducir escorias que contienen óxidos de metales o vidrios y/o desgasificar masas fundidas de minerales, así como a un dispositivo para la realización de dicho procedimiento, que dispone de una abertura de alimentación para materiales sólidos o en fusión, así como de una abertura de extracción para las masas fundidas procesadas.

Los polvos y escorias, en especial las escorias de basuras, escorias siderúrgicas y escorias de la metalurgia no férrea y de procesos tecnológicos inorgánicos, contienen una serie de óxidos de metales, y en el caso de las escorias siderúrgicas, éstas contienen cantidades considerables de óxidos de metales pesados. Para la reducción de tales óxidos de metales no deseados, en especial, óxidos de cromo, vanadio, molibdeno, tungsteno, cobalto, manganeso, plomo y cinc, ya se ha propuesto introducir masa fundida sobre un correspondiente baño reductor de metal, en especial, un baño de hierro, que contiene como agente reductor carbono libre, de modo que los metales a reducir pasan a la masa de metal reducido. Sin embargo, para poder realizar un procedimiento de esta clase de modo económicamente rentable, generalmente es necesario utilizar los materiales de partida en forma de masa fundida, a fin de aprovechar el calor sensible de la masa fundida. Por otra parte, en todos los procesos redox de esta clase, la escoria se encuentra en equilibrio con el baño de metal y, debido a las condiciones de equilibrio, nunca es posible reducir totalmente los óxidos de los metales pesados de forma que la cantidad de óxidos remanentes en la escoria esté por debajo del límite de detección analítica. Esto sucede, en especial, para los óxidos de cromo, los cuales quedan en la escoria reducida en cantidades que generalmente superan 1.000 ppm.

Los vidrios, en especial, las masas fundidas de vidrio, sólo se pueden fabricar incoloros si de tales masas fundidas de vidrio también se separan cuantitativamente los restos muy pequeños de óxidos de metales pesados, ya que los óxidos de metales confieren al vidrio los colores correspondientes. Durante el proceso del vidrio o de masas fundidas de vidrio también suele ser necesario separar de modo seguro las finísimas burbujas de gas que se generan durante los procesos de reducción destinados a eliminar los óxidos de metales. Esto sólo se consigue a temperaturas correspondientemente elevadas, con masas fundidas de viscosidad correspondientemente baja, y con una altura del baño relativamente reducida que todavía permita la salida de los gases.

El objeto de la invención es crear un procedimiento del tipo descrito al principio, con el que se puedan liberar de óxidos de metales pesados, de manera cuantitativamente lo más completa posible, no sólo sustancias sólidas sino también masas fundidas, de una forma especialmente sencilla y económicamente rentable, así como, en especial, eliminar una serie de óxidos de metales pesados hasta por debajo de los límites de detección analítica, asegurando al mismo tiempo que las masas fundidas introducidas o generadas durante el proceso se desgasifican o lavan totalmente.

Para alcanzar este objetivo, el procedimiento según la invención consiste básicamente en introducir partículas sólidas o una masa fundida sobre un lecho o columna de coque troceado calentado, como mínimo en parte, por inducción, y recoger la masa fundida reducida y/o desgasificada saliente. Gracias a que la columna o el lecho de material carbonoso en trozos se calienta, como mínimo, en parte, por inducción, con el coque se pueden alcanzar temperaturas mucho más elevadas que las generadas durante la combustión de materiales carbonosos. Por otra parte, una columna incandescente o lecho de coque incandescente de este tipo se caracteriza por tener un potencial redox considerablemente más elevado, ya que el carbono no está en el correspondiente equilibrio térmico con productos de combustión, en especial CO y CO₂. Cuando se introducen partículas sólidas sobre una columna o lecho de esta clase con coque troceado calentado a alta temperatura, se produce inmediatamente un proceso de fusión, durante el que simultáneamente tiene lugar la deseada reducción de los óxidos de metales. Naturalmente, cuando se introduce material ya fundido sucede algo análogo, y la circunstancia de que la masa fundida generada *in situ* o introducida, al envolver los trozos de coque, entra en contacto con el coque incandescente en capas relativamente finas, permite que al mismo tiempo se produzcan reacciones tales como las que sólo se observan en reactores de capa fina. Esto se aplica, en especial, a la desgasificación o lavado rápido y seguro de masas fundidas, del modo deseable cuando se procesan masas fundidas de vidrio.

Por ello, para el procedimiento según la invención, es fundamental la utilización de coque en trozos, incandescente, calentado a temperatura muy alta, cuyo calentamiento se realiza, como mínimo en parte, por inducción. Cuando se insuflan gases dentro de un lecho o columna de coque de este tipo, calentada por inducción, del modo correspondiente a una forma preferente de realización del procedimiento, el potencial redox del lecho se puede regular en un amplio intervalo. Cuando se insuflan gases que contienen oxígeno, se produce una combustión parcial de los materiales carbonosos y, con ello, se forman CO y CO₂, con lo que se reduce correspondientemente el potencial redox y se regula el proceso de forma que solamente se reduzcan los metales más nobles, mientras que los metales menos nobles permanecen en la masa fundida. Al mismo tiempo, con una adición de gases de esta clase, además de ajustar el potencial redox, también se puede conseguir una variación de la temperatura, a fin de volver a condensar, en determinadas zonas de la columna o del lecho, las sustancias volatilizadas. La temperatura del lecho se puede regular de modo especialmente sencillo mediante la variación de la potencia eléctrica consumida por la calefacción por inducción, de modo que con un reactor sencillo y relativamente pequeño es posible conseguir un control total del proceso, en el que se tienen en cuenta muchos parámetros diferentes. A temperaturas suficientemente elevadas se consigue reducir el cromo y el vanadio de modo especialmente sencillo, de modo que los carburos eventualmente formados debido a las materias

carbonosas incandescentes, pasan a la masa metálica formada mediante reducción y, con ello, a la masa fundida de metal. En general, se ha podido demostrar que durante la reducción sobre una columna incandescente de coque cuya temperatura ha sido regulada mediante calentamiento por inducción, se pueden reducir tanto el cromo como el vanadio contenidos en masas fundidas de minerales, de forma que en las masas fundidas de minerales solamente queden cantidades inferiores al límite de detección. El monóxido de carbono formado en la reducción se puede someter, en la cabeza de la columna, a una postcombustión, la cual también ocasiona que el cinc eventualmente formado se oxide a óxido de cinc en la mezcla en equilibrio CO/CO_2 formada por la combustión de CO , con lo que se obtiene de modo directo un producto de más fácil aprovechamiento económico. Cuando se extrae vapor de cinc con CO , a temperaturas superiores al punto de condensación del cinc, si el coque se precalienta en un depósito, el cinc se puede extraer en forma de masa fundida saliente del depósito por encima de la tolva de alimentación.

Para debilitar el potencial redox, tal como se describe en un perfeccionamiento preferente del procedimiento según la invención, de modo preferente, se pueden insuflar gases que contienen oxígeno. Alternativamente, cuando ante todo se desea influir sobre la temperatura del lecho o de la columna, se pueden introducir gases básicamente inertes, CO_2 y/o vapor de H_2O y/o vapores de hidrocarburos (C_xH_y). Preferentemente, las partículas de vidrio o masas fundidas de vidrio se pueden introducir directamente sobre el coque incandescente, con lo que, durante el procedimiento según la invención, a temperaturas correspondientemente elevadas, se consigue una rápida desgasificación o lavado de las masas fundidas de vidrio, gracias a que la capa es relativamente delgada. En general, con un lecho o columna de material carbonoso calentado por inducción, se pueden alcanzar fácilmente temperaturas de 2000°C y superiores, ya que se evita el efecto de enfriamiento debido a la disociación térmica de los productos de oxidación. La utilización de material troceado sirve en primer lugar para asegurar la permeabilidad deseada del gas y de las masas fundidas fluidas.

Otra forma especialmente ventajosa con la que se puede influir en la temperatura del lecho de coque o de la columna de coque, es disminuir, dentro del intervalo de efectividad de las bobinas de inducción, la frecuencia de la corriente de inducción a medida que aumenta la cantidad de material fundido fluido y reducido. De esta manera se tiene en cuenta la circunstancia de que las masas fundidas de escoria se disocian, o que durante la reducción presentan una creciente conductividad eléctrica y, por ello, presentan acoplamiento térmico a frecuencias decrecientes. Por ejemplo, partiendo de 50 kHz, se puede reducir la frecuencia a aproximadamente 20 kHz cuando la escoria está disociada, y en la zona del baño de metal a menos de 10 kHz, a fin de conservar la disipación de potencia o el calor de la masa fundida.

El dispositivo según la invención, destinado a reducir óxidos de metales y/o desgasificar masas fundidas, está dotado de una abertura de alimentación para materiales sólidos o en fusión, y de una abertura de extracción para el material fundido procesado. Según la invención, un dispositivo de este tipo está básicamente caracterizado porque dispone de una carcasa con forma de canal o de tubo destinada a alojar coque, y un dispositivo de calentamiento con, como mínimo, una bobina de inducción, el cual rodea dicha carcasa. Para regular el potencial redox o para enfriar por zonas, la configuración preferente es conectar a la carcasa tuberías destinadas a introducir gases. Se puede configurar de manera sencilla el dispositivo conformando la carcasa en forma de tubo con un material eléctricamente aislante, por ejemplo, Al_2O_3 , o bien, como mínimo, una lámina eléctricamente aislante, y rodeada de una bobina de inducción refrigerada. Por ejemplo, una lámina eléctricamente aislante de este tipo se puede realizar con hojas de papel resistentes a temperaturas altas, y el soporte mecánico inicial generalmente se consigue mediante la bobina de inducción enfriada por agua. Cuando se introduce un material fundido fluido, o cuando se forma material fundido, la lámina eléctricamente aislante se recubre rápidamente con una capa de material fundido o de escoria, dado que la bobina de inducción está refrigerada, con lo que aumenta considerablemente la estabilidad mecánica de la columna, y al mismo tiempo se eliminan totalmente los problemas que presentan los materiales refractarios.

El coque en trozos se puede precalentar antes de introducirlo en la carcasa en forma de tubo y, si el consumo es elevado, también se puede ir reponiendo de modo continuo. En esta configuración ventajosa, la carcasa en forma de tubo desemboca en una tolva de alimentación para coque en trozos.

Para poder modificar la temperatura del lecho o de la columna por secciones de manera sencilla, el dispositivo está configurado ventajosamente de modo que la bobina de inducción está dividida en varios tramos a lo largo del eje de la carcasa en forma de tubo, de modo que, preferentemente, se prevén dispositivos separados de medición de la temperatura y/o de medición del consumo eléctrico para los sucesivos tramos axiales, y de manera que se puede regular la temperatura en determinados tramos mediante el ajuste de la potencia eléctrica y/o de los gases a introducir y/o del caudal de los gases.

A fin de aprovechar los gases de combustión calientes generados durante la introducción de masas fundidas y, en especial, el calor perceptible del CO empleado para el precalentamiento del coque y, en su caso, condensar los vapores metálicos gaseosos formados, es ventajoso configurar una zona de precalentamiento. A este fin, la configuración se ha realizado ventajosamente de manera que en el interior de la carcasa en forma de tubo, rodeado de coque y sumergido en el lecho o columna de coque, se ha dispuesto un tubo conectado a la entrada de alimentación de las partículas sólidas o las masas fundidas de escorias o vidrios.

A continuación, se explica con más detalle la presente invención, sobre la base de los ejemplos de realización del dispositivo según la invención que muestran esquemáticamente los dibujos. La figura 1 muestra una configuración de un reactor con una columna de coque, la figura 2 muestra una configuración modificada del reactor, como canal con un lecho de coque calentado, y la figura 3 muestra otro reactor modificado, en una sección transversal correspondiente a la figura 1.

ES 2 307 280 T3

En la figura 1 se designa con (1) una tolva para coque, desde la cual, mediante un empujador de dosificación, se empuja coque hacia un reactor (3), cuyo eje está designado con el numeral (4). En el lugar del empuje o tolva de alimentación se observan bobinas de inducción (5), mediante las cuales se precalienta el coque. En esta zona el coque también se puede precalentar mediante combustión con oxígeno con formación de gases. El lecho (6) de coque amontonado se calienta mediante las bobinas de inducción (7), (8) y (9), y la escoria previa o la masa fundida de escoria se introducen por el canal de alimentación (10). Por medio de este canal (10) se puede introducir sobre el lecho de coque, cuando el lecho ha sido calentado lo suficiente, un material en trozos adecuados, el cual se funde posteriormente en el lecho de coque o bien dentro de los materiales vertidos. Cuando se introducen masas fundidas de escoria previa, tales como las que se producen en muchos procesos en los que quedan escorias fundidas fluidas, la temperatura de la columna de coque básicamente se corresponde con la temperatura de la masa fundida de escoria. Mediante los canales anulares (11) se pueden introducir gases, en especial oxígeno, con lo que, por una parte, se puede modificar el potencial redox y, por otra parte, se puede modificar la temperatura. A lo largo de la longitud axial, es decir, del eje (4) del reactor se puede, por lo tanto, ajustar tanto el gradiente redox como el gradiente de temperatura, para asegurar que en la zona (12) de sangría de la escoria se obtiene una sangría de metal y escoria libre de óxido de hierro y de óxidos de metales pesados, de modo que tampoco en este sitio ya no se presenten problemas de resistencia a la temperatura. La pared (13) de la carcasa del reactor (3) puede estar conformada con láminas ignífugas sencillas, las cuales, durante la fusión y el descenso de la masa fundida, se impregnan con masa fundida formando un correspondiente manto de escoria y masa fundida. Las bobinas (7), (8) y (9) están configuradas como conductores eléctricos enfriados por agua, y aseguran el enfriamiento de la pared y la consecuente formación del manto de recubrimiento con escoria o masa fundida. El material extraído por la abertura de sangría (12) pasa a un antehorno (18), en el que se puede separar la escoria del metal mediante sedimentación, habiéndose designado con el numeral (14) la fracción de escoria y con el numeral (15) la fracción de metal.

Básicamente, el eje (4) del reactor puede estar dispuesto verticalmente, de modo que configura una columna de reacción o una columna de coque incandescente. No obstante, tal como se muestra en el dibujo de la figura 2, el reactor de coque también puede tener un eje inclinado, de modo que, en este caso, sobre el coque vertido (16) queda un correspondiente espacio de gases (17). También con esta configuración, por medio de los canales anulares (11) se pueden introducir gases en diferentes planos transversales, de modo que, conjuntamente con la regulación de potencia de las bobinas (7), (8) y (9), se pueden ajustar el gradiente redox y el gradiente de temperatura a lo largo del eje axial del reactor. Como se ha indicado antes, cuando el reactor está inclinado existe un correspondiente espacio de gases (17), de modo que una configuración de este tipo se puede utilizar ventajosamente en especial cuando existen grandes cantidades de metales pesados serófilos, es decir, metales que subliman cuando están reducidos.

En la figura 3 se muestra otro reactor (3) con su eje (4) en posición vertical. Mediante un husillo (19), el coque se extrae del depósito (20) y se empuja dentro del reactor (3). Dentro del lecho de coque (6) hay un tubo (21), mediante el cual se alimenta una masa fundida (22) desde el embudo refractario (23). El material vaporizado en la cavidad (24) se condensa en la zona superior de la columna de coque que rodea el tubo (21), o bien, si queda en forma de gas, por ejemplo CO, sirve para precalentar el coque. Las bobinas de inducción se han designado otra vez con el numeral (9), y se ha acoplado un antehorno (18), del que se pueden sangrar por separado la masa de metal reducido y la escoria. Los vapores de metales se pueden extraer mediante la chimenea (25).

Los reactores descritos comparten la característica de que realizan una buena separación previa de la masa fundida de metales, y una buena impregnación de las partículas de coque con la masa fundida de metales. La masa fundida de escoria reducida queda preferentemente sobre la superficie del lecho de coque, de modo que se consigue una separación especialmente buena de la fase de escoria respecto a la masa fundida de metales, también debido a sus viscosidades muy diferentes y a sus densidades diferentes. Las masas fundidas de escoria generalmente tienen una viscosidad elevada, por lo que se adhieren mejor sobre el lecho de coque que las masas fundidas de metales, que tienen una viscosidad baja y que por ello poseen una fluidez considerablemente mayor.

En principio, es posible realizar una postcombustión en el extremo de alimentación, quemando CO para formar CO₂, lo que conduce a un aumento de la eficiencia gracias a la aportación de energía fósil. La superficie del lecho de coque está cubierta por la masa fundida de escoria, por lo que se suprime en gran medida la reacción de "Buodua". En general, con el lecho de coque incandescente se puede conseguir una reducción directa mucho mayor, en la que los óxidos de metales reaccionan con carbono para formar metales y monóxido de carbono. Al contrario que en la reducción indirecta, en esta reducción directa no se genera CO₂, lo que, debido a las correspondientes presiones parciales CO₂/CO, podría tener como consecuencia una reescorificación o reoxidación no deseadas.

Además de lo anterior, la masa fundida de metal formada en el lecho de coque recibe carbono del lecho de coque o forma carburos solubles en el baño de metal, tales como, por ejemplo, los carburos de los metales hierro, vanadio, cromo o tungsteno. En principio, se consigue reducir el cromo de las escorias a menos de 60 ppm, también con columnas de coque relativamente cortas.

En general, se pueden utilizar masas fundidas fluidas de diferente procedencia, y es posible reducir de modo sencillo principalmente óxido de hierro, óxido de fósforo, óxido de cinc, óxido de manganeso, óxido de cobre, óxido de vanadio y óxidos de cromo. La reducción de escorias es endotérmica, por lo que es necesario aportar al reactor de lecho de coque la correspondiente energía calórica o eléctrica. Gracias a la buena conductividad eléctrica del coque, se consigue una elevada eficiencia energética. Se debe tener en cuenta que, al aumentar la temperatura, aumenta el potencial de reducción del coque, mientras que la afinidad al oxígeno de los metales disminuye al aumentar la temperatura, lo que conduce al excelente rendimiento de la reacción.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para reducir escorias de óxidos de metales o vidrios y/o desgasificar masas fundidas de minerales, **caracterizado** porque se añaden partículas sólidas y/o masas fundidas de minerales a un lecho o una columna con coque en trozos, calentado, como mínimo en parte, por inducción, y se recoge la masa fundida reducida y/o desgasificada saliente.

2. Procedimiento, según la reivindicación 1, **caracterizado** porque el potencial redox del lecho o de la columna se regula insuflando gases; y la temperatura del lecho o de la columna se regula variando la potencia eléctrica absorbida e insuflando gases.

3. Procedimiento, según la reivindicación 2, **caracterizado** porque dichos gases insuflados son gases que contienen oxígeno.

4. Procedimiento, según una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado** porque sobre el coque incandescente se añaden partículas de vidrio o masas fundidas de vidrio.

5. Procedimiento, según una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado** porque se reduce la frecuencia de la corriente de inducción a medida que aumenta la cantidad de materia fundida y de materia fundida fluida reducida, dentro del intervalo de eficiencia de las bobinas de inducción.

6. Dispositivo para reducir escorias de óxidos de metales o vidrios y/o desgasificar masas fundidas de minerales, que comprende una abertura de alimentación (1) para material sólido o material fundido fluido, y una abertura de sangrado (12) para la masa fundida procesada, **caracterizado** porque dispone de una carcasa (3) en forma de tubo o de canal, que contiene un lecho o una columna (6) de coque en trozos, y un dispositivo de calentamiento que rodea a la carcasa y que comporta, como mínimo, una bobina de inducción (7, 8, 9).

7. Dispositivo, según la reivindicación 6, **caracterizado** porque dispone de tuberías (11) conectadas a la carcasa (3) destinadas a conducir gases.

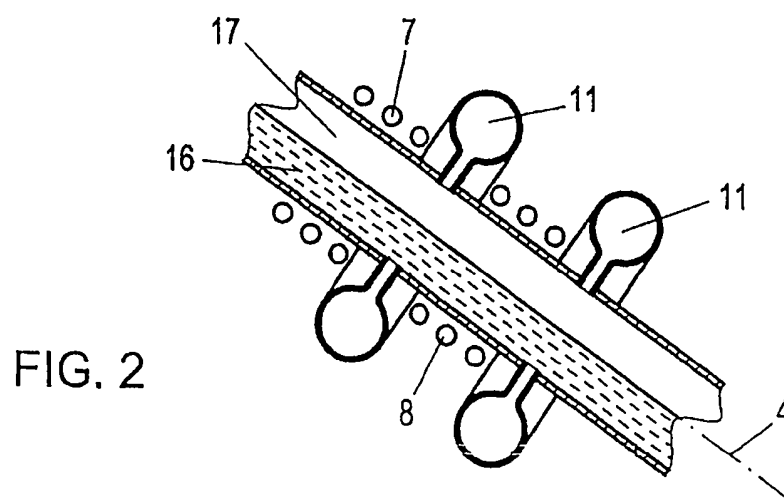
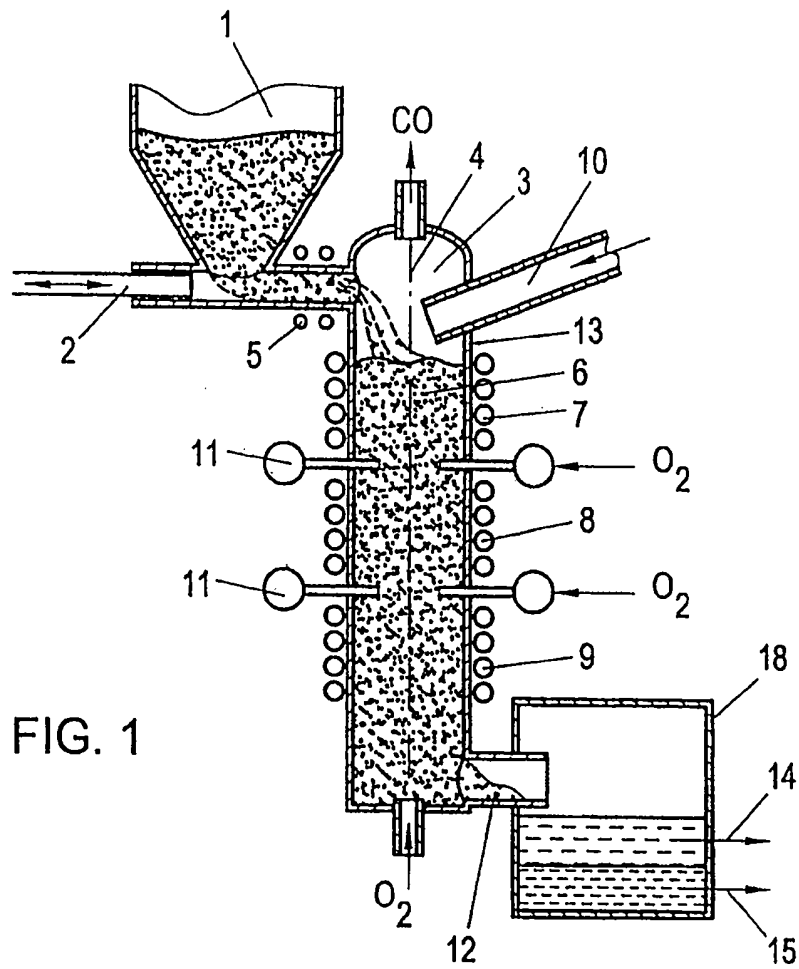
8. Dispositivo, según una de las reivindicaciones 6 ó 7, **caracterizado** porque la carcasa (3) en forma de tubo consta de un material eléctricamente aislante, por ejemplo, Al_2O_3 , o bien, como mínimo, de una lámina eléctricamente aislante, y está rodeada por una bobina de inducción (7, 8, 9) refrigerada.

9. Dispositivo, según una de las reivindicaciones 6 a 8, **caracterizado** porque en la carcasa (3) en forma de tubo desemboca una tolva para coque en trozos.

10. Dispositivo, según una de las reivindicaciones 6 a 9, **caracterizado** porque la bobina de inducción (7, 8, 9) está configurada dividida en varios tramos en la dirección del eje de la carcasa (3) en forma de tubo.

11. Dispositivo, según una de las reivindicaciones 6 a 10, **caracterizado** porque para los tramos sucesivos de la carcasa (3) en forma de tubo, se han previsto dispositivos de medición de temperatura separados y/o dispositivos de medición de la potencia eléctrica absorbida; y se puede regular la temperatura en tramos separados ajustando la potencia eléctrica y/o los gases a insuflar y/o los volúmenes de gas.

12. Dispositivo, según una de las reivindicaciones 6 a 11, **caracterizado** porque en el interior de la carcasa (3) en forma de tubo se ha dispuesto un tubo sumergido en el lecho de coque o en la columna de coque, que está rodeado de coque, conectado a la alimentación de partículas sólidas o masas fundidas de escorias o de vidrio.



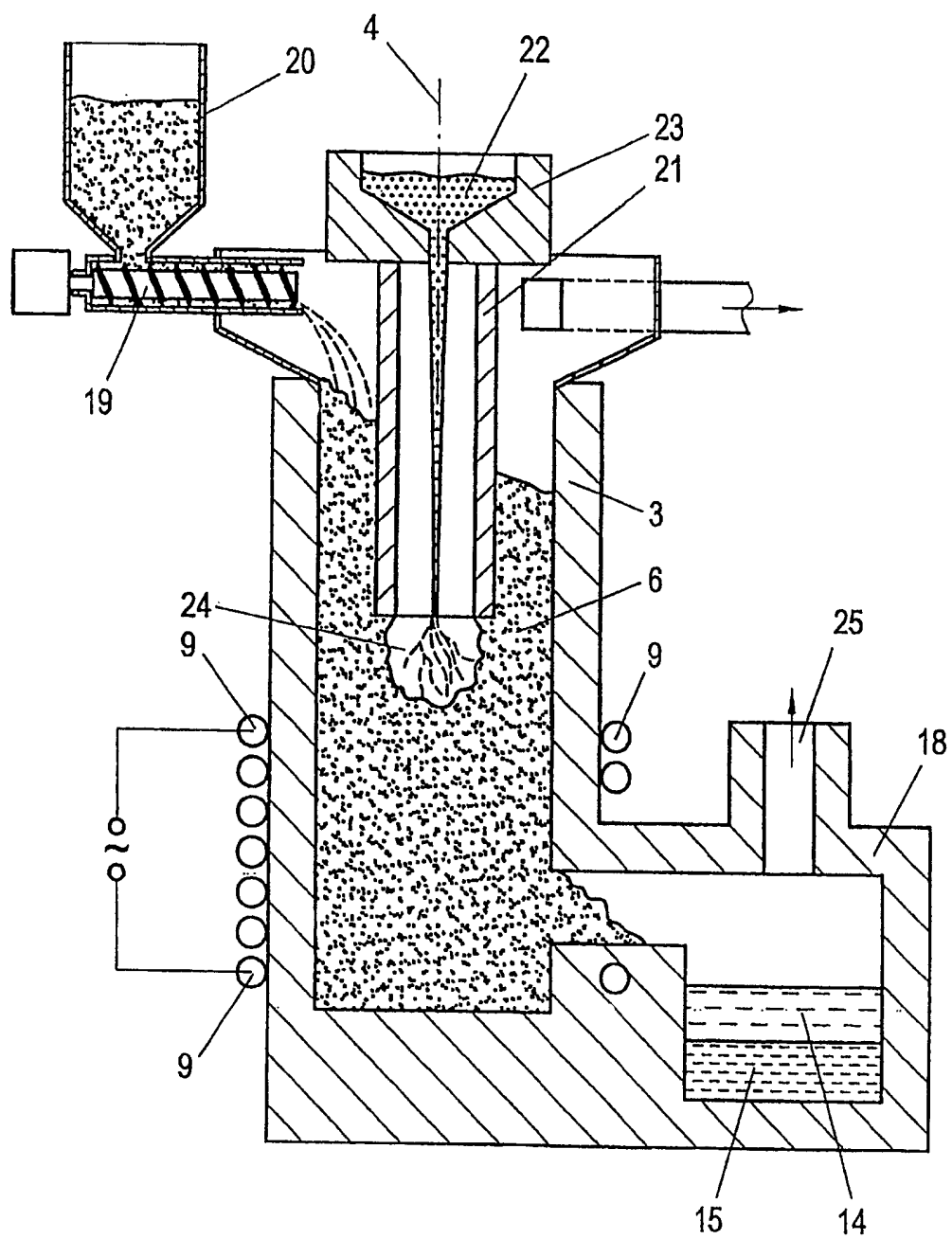


Fig. 3